



**HAL**  
open science

# Propriétés thermodynamiques et thermophysiques des matériaux nucléaires

Stéphane Gossé

► **To cite this version:**

Stéphane Gossé. Propriétés thermodynamiques et thermophysiques des matériaux nucléaires : Données de base pour les applications à haute température. Matériaux. Sorbonne Université, 2021. tel-04547852

**HAL Id: tel-04547852**

**<https://cea.hal.science/tel-04547852>**

Submitted on 16 Apr 2024

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial 4.0 International License



Habilitation à Diriger les Recherches

Par Stéphane Gossé

**Propriétés Thermodynamiques et  
Thermophysiques des Matériaux Nucléaires  
Données de Base pour les Applications à  
Haute Température**

Soutenu le 22 Septembre 2021 devant le jury composé de :

Suzana Gomes Fries (Rapporteur)

Computational Thermodynamics: CALPHAD

Material Research Department, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Germany

Andrea Piarristegui (Rapporteur)

Maître de Conférences, Université de Montpellier

Institut Charles Gerhardt – UMR 5253, Montpellier

Michel Vilasi (Rapporteur)

Professeur des Universités, Université de Lorraine

Institut Jean Lamour, Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces, Nancy

Laurent Cormier (Examinateur)

Directeur de recherche CNRS

Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie – UMR 7590, Paris

Olivier Dezellus (Examinateur)

Maître de conférences, Université Claude Bernard

Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces – UMR CNRS 5615, Lyon

Olivier Tougait (Examinateur)

Professeur des Universités – Université de Lille

Unité de Catalyse et Chimie du Solide – UMR 8181, Lille



# Table des matières

<b>1</b>	<b>CV détaillé</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Avant-propos sur la thermodynamique des matériaux nucléaires : Contexte et spécificités</b>	<b>19</b>
2.1	Réacteurs nucléaires : de la II <sup>e</sup> à la IV <sup>e</sup> génération . . . . .	20
2.1.1	Cycle du combustible et réacteurs nucléaires de II <sup>e</sup> et III <sup>e</sup> générations . .	20
2.1.2	Nouveaux concepts nucléaires de IV <sup>e</sup> génération . . . . .	21
2.2	Activités de recherche du LM2T . . . . .	24
2.2.1	Compétences et thématiques de recherches du LM2T . . . . .	24
2.2.2	Thermodynamique des matériaux nucléaires à haute température . . . . .	26
2.2.3	Activités de modélisation au LM2T : Evolution du contexte . . . . .	28
2.3	Travaux personnels sur les matériaux nucléaires . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Développement de bases de données thermodynamiques Calphad pour les matériaux nucléaires</b>	<b>31</b>
3.1	Modélisation thermodynamique, application aux RNR–Pb . . . . .	32
3.1.1	Spécificités du caloporteur eutectique plomb–bismuth . . . . .	32
3.1.2	Thermodynamique du caloporteur eutectique plomb–bismuth . . . . .	35
3.2	Modélisation thermodynamique, application aux RNR–Na . . . . .	40
3.2.1	Généralités sur la thermochimie des matériaux combustibles . . . . .	40
3.2.2	Thermodynamique des produits de fission métalliques . . . . .	42
3.2.3	Système métallique quinaire Mo–Pd–Rh–Ru–Tc . . . . .	43
3.2.4	Thermodynamique des interactions tellure / aciers inoxydables . . . . .	49
3.3	Précipitation des éléments platinoïdes dans les matrices HAVL . . . . .	52
3.3.1	Thermodynamique des phases insolubles dans les matrices HAVL . . . . .	52
3.3.2	Interactions entre les éléments platinoïdes et chalcogènes . . . . .	52
3.3.3	Le système Pd–Rh–Ru–O . . . . .	55
3.4	Démixtion de molybdates dans les systèmes oxydes HAVL . . . . .	57
3.4.1	Modélisation thermodynamique des molybdates de calcium . . . . .	57
3.4.2	Modélisation thermodynamique des molybdates de sodium . . . . .	59
3.4.3	Modélisation thermodynamique de la phase gazeuse . . . . .	60
3.4.4	Modélisation thermodynamique des diagrammes de phases ternaires . . .	61
3.5	Thermodynamique des procédés de vitrification de déchets MAVL . . . . .	63
3.5.1	Modélisation thermodynamique du système Cu–Fe–Si–U . . . . .	63



<b>4</b>	<b>Travaux scientifiques</b>	
	<b>Développements de moyens de mesure et études expérimentales</b>	<b>65</b>
4.1	Thermodynamique expérimentale à haute température . . . . .	66
4.1.1	Analyse Thermique Différentielle . . . . .	66
4.1.2	Spectrométrie de Masse à Haute Température (SMHT) . . . . .	67
4.2	Développements de moyens innovants pour les mesures thermodynamiques et thermophysiques . . . . .	72
4.2.1	ATTILHA : Mesures d'émissivités des surfaces . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>77</b>
5.1	Bilan sur la modélisation thermodynamique . . . . .	79
5.2	Futurs développement du montage expérimental ATTILHA . . . . .	81
<b>6</b>	<b>Annexes</b>	<b>97</b>
<b>A</b>	<b>La thermodynamique des matériaux</b>	<b>98</b>
A.1	Evolution de la notion de phase . . . . .	99
A.2	Thermodynamique et méthode Calphad . . . . .	100
A.2.1	Les grands principes de la méthode Calphad . . . . .	100
A.2.2	La notion de démixtion . . . . .	101
<b>B</b>	<b>La méthode Calphad : Formalisme et définitions</b>	<b>102</b>
B.1	Les éléments purs . . . . .	102
B.2	Les phases stoechiométriques intermédiaires . . . . .	102
B.3	Les solutions solides et le liquide métallique . . . . .	103
B.4	Le liquide ionique . . . . .	104
B.5	La phase gazeuse . . . . .	105
<b>C</b>	<b>Autres systèmes chimiques modélisés</b>	<b>106</b>
C.1	Le système Mo–Te . . . . .	106
C.2	Le système Pd–Te . . . . .	107
C.3	Le système Rh–Te . . . . .	108
C.4	Le système Ru–Te . . . . .	108
C.5	Le système Se–Te . . . . .	110
C.6	Le système Te–O . . . . .	111
C.7	Le système Ag–O . . . . .	112
C.8	Le système Pd–O . . . . .	114
<b>D</b>	<b>Activités annexes</b>	<b>115</b>
D.1	Participation à la rédaction d'ouvrage . . . . .	115
D.2	Animation scientifique . . . . .	115
D.3	Review d'articles . . . . .	116
D.4	Participation à des projets scientifiques . . . . .	118
D.4.1	Le projet ANR Toughglasses . . . . .	118
D.4.2	Le projet OCDE TCOFF . . . . .	118
D.4.3	Le projet Européen INSPYRE . . . . .	119
<b>E</b>	<b>Articles scientifiques</b>	<b>120</b>



# Table des figures

2.1	Cycle du combustible REP [1] . . . . .	20
2.2	(a) Schéma de principe du réacteur rapide refroidi au sodium (RNR–Na), (b) Schéma de principe du réacteur rapide refroidi au plomb (RNR–Pb) . . . . .	23
2.3	(a) Approche de simulation multi-échelle de la mécanique des matériaux au sein du projet Européen M4F ; depuis l'échelle atomique jusqu'à la modélisation multi-physique [2], (b) Principe de simulation multi-échelle du centre interdisciplinaire ICAMS : du calcul de structure ab-initio à l'approche par éléments finis [3] . . . . .	25
2.4	(a) Comparaison entre le nombre d'articles de revues répondant aux mots-clés « Calphad » et « Calphad + Nuclear », (b) Citations des articles « Calphad + Nuclear » par année, intégrée et par année d'édition . . . . .	26
2.5	(a) Comparaison entre les articles et citations « Calphad + Nuclear », (b) Comparaison entre les articles et citations et « Calphad + Nuclear » publiés par le LM2T . . . . .	28
2.6	(a) Simulation thermomécanique/thermochimique du combustible (U,Pu)O <sub>2±x</sub> sur la plateforme Pléiades [4], (b) Simulation multi-échelle de décohésion de joints de grains [5]. . . . .	28
2.7	Tableau périodique des éléments, représentation des systèmes chimiques étudiés, phases blanches Mo–Pd–Rh–Ru–Tc, interactions eutectique Bi–Pb/matériaux de structure Al–Cr–Fe–Ni, interactions entre les métaux platinoïdes Pd–Rh–Ru et les éléments O–Se–Te . . . . .	30
3.1	(a) Diagramme de phases Bi–Pb selon Yoon & Lee [6], (b) Diagramme de phases Bi–Ni selon Seo et al. [7] . . . . .	33
3.2	(a) Diagramme de phases Bi–Fe selon Boa et al. [8], (b) Diagramme de phases Fe–Pb selon Diop et al. [9] . . . . .	33
3.3	(a) Diagramme de phases Pb–O par Risold et al. [10], (b) Diagramme de phases Bi–O par Diop et al. [9, 11] . . . . .	34
3.4	(a) Solubilité du chrome dans l'eutectique Bi–Pb, comparaison avec Courouau [12] et Rosenblatt & Wilson [13], (b) Solubilité du fer dans l'eutectique Bi–Pb par Massalski [14], Martynov & Ivanov [15] et Weeks & Romano [16] . . . . .	36
3.5	(a) Diagramme de phases Al–Bi, (b) Diagramme de phases Al–Pb. Comparaison avec les données de Girard et al. [17], Kempf & Van Horn [18], Kim & Sanders [19], Mac Alister [20], Predel & Sandig [21], Weeks & Minardi [22], Yu et al. [23], Martin–Garin & Desré [24]. . . . .	36
3.6	(a) Solubilité de l'aluminium dans le bismuth liquide, (b) Solubilité de l'aluminium dans le plomb liquide. Comparaison avec Kempf & Van Horn [18], Kim & Sanders [19], Mac Alister [20], Obenchain & Balzhiser [25], Weeks & Minardi [22], Martin–Garin & Desré [24], Shim et al. [26], Yu et al. [23] . . . . .	37

3.7	(a) Activité chimique de Bi dans le binaire Al–Bi à 1173 K, (b) Enthalpie de mélange du liquide Al–Bi à 1073 K. Comparaison avec Wilder & Elliott [27], Predel & Sandig [21], Wittig & Keil [28], Kim & Sanders [19] . . . . .	38
3.8	(a) Activité chimique de Pb dans le binaire Al–Pb à 1173 K, (b) Isotherme ternaire Al–Bi–Pb à 1173 K, les points rouges délimitent la composition LBE. Comparaison avec les données de liquidus de Wylder & Elliott [27]. . . . .	38
3.9	(a) Solubilité du nickel dans l’eutectique Bi–Pb, comparaison avec Martinelli et al. [29] et Martynov & Ivanov [15]. (b) Solubilité de l’oxygène dans l’eutectique Bi–Pb, comparaison avec Courouau [12] et l’ensemble des données de la revue de l’OCDE [30] . . . . .	39
3.10	(a) Microstructure de combustible (U,Pu)O <sub>2</sub> irradié à 60 GWd.t HM <sup>-1</sup> [31], (b) Cliché MEB de microstructure de combustible Phénix irradié à 13.3 % FIMA [32]	40
3.11	Cliché MEB de précipités de phase blanche dans une matrice combustible (a) selon Parrish et al. [33], (b) selon Geiger et al. [34] . . . . .	41
3.12	Représentation de configurations de substitution dans la solution solide hcp [35] .	42
3.13	(a) Rendement des produits de fission pour <sup>235</sup> U et <sup>239</sup> Pu calculé avec la base de données JAEA JENDL FP Fission Yields, (b) Cliché par microscopie électronique en transmission (STEM-HAADF) associée à une cartographie de précipités métalliques prélevés dans un réacteur naturel d’Oklo [36] . . . . .	43
3.14	(a) Phase $\sigma$ de groupe d’espace d’espace P4 <sub>2</sub> /mm dans Mo–Ru et Mo–Tc, (b) Prototype Cr <sub>3</sub> Si groupe d’espace Pm3n dans Mo–Tc . . . . .	43
3.15	Diagramme de phases Pd–Rh modifié de [37], comparaison avec les données de la littérature . . . . .	44
3.16	(a) Activité chimique de Rh calculé pour $x_{Rh}$ =0.097, 0.204, 0.303, 0.398, 0.502, 0.597, 0.705, 0.804 et 0.896, comparaison avec les données de Jacob et al. [38], (b) Enthalpie libre de la solution solide fcc à 800 K, contribution des termes enthalpiques et entropiques à la lacune de miscibilité fcc . . . . .	45
3.17	Diagramme de phases Mo–Pd, comparaison avec la modélisation de Ghosh & Olson [39] et les données expérimentales de la littérature [40] [41] [42] [43] [44] [45]	45
3.18	(a) Enthalpie de mélange bcc Mo–Pd, (b) Enthalpie de mélange fcc Mo–Pd, (c) Enthalpie de mélange hcp Mo–Pd . . . . .	46
3.19	Enthalpie de formation des intermétalliques MoRh (B19), MoRh <sub>2</sub> (MoPt <sub>2</sub> ) et MoRh <sub>3</sub> (D0 <sub>19</sub> ), comparaison avec les calculs DFT et les données de la littérature [46] . . . . .	46
3.20	Diagramme de phases Mo–Rh, comparaison avec la modélisation de Kaye et al. [47] et les données expérimentales de la littérature [40] [48] [49] [50] . . . . .	47
3.21	(a) Enthalpie de mélange bcc Mo–Rh, (b) Enthalpie de mélange fcc Mo–Rh, (c) Enthalpie de mélange hcp Mo–Rh . . . . .	47
3.22	Diagramme de phases Mo–Ru, comparaison avec la modélisation de Kaye et al. [47] et les données expérimentales de la littérature [49] [51] [52] . . . . .	48
3.23	(a) Enthalpie de mélange bcc Mo–Ru, (b) Enthalpie de mélange fcc Mo–Ru, (c) Enthalpie de mélange hcp Mo–Ru . . . . .	48
3.24	(a) Solubilité des éléments d’alliages Cr–Fe–Ni dans le Te liquide, (b) Enthalpies de formation des principaux intermétalliques Cr–Te, Fe–Te, Ni–Te . . . . .	51
3.25	(a) Diagramme de phases Pd–Te [53], (b) Diagramme de phases Pd–Se [54] . . .	53
3.26	(a) Diagramme de phases Pd–Ru–Te calculé à 1473 K et composition des échantillons étudiés lors de la thèse de C. Laurin [55], (b) Analyse ATD de l’échantillon 1 au chauffage et au refroidissement . . . . .	54
3.27	Analyse MEB de l’échantillon Pd–Ru–Te n°4 : (a) vue globale, (b) microstructure	54

3.28	(a) Enthalpies de formation Calphad (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) des intermétalliques binaires Pd–Ru–Te, Pd–Ru–Te et Pd–Ru–Te, comparaison avec [56] [57] [58], (b) Enthalpies de mélanges DFT (en $\text{eV}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pour les deux solutions solides fcc et hcp, comparées à [37] ainsi que pour les intermétalliques $(\text{Pd}_{1-x}\text{Ru}_x)\text{Te}$ et $(\text{Pd}_{1-x}\text{Ru}_x)_{20}\text{Te}_7$ [59] . . . . .	55
3.29	(a) Diagramme d’Ellingham des couples Rh/Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /RhO <sub>2</sub> , Ru/RO <sub>2</sub> , Pd/PdO, Te/TeO <sub>2</sub> et TeO <sub>2</sub> /Te(2)O <sub>5</sub> , (b) Enthalpies de formation à 298.15 K de RhO <sub>2</sub> et Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	56
3.30	(a) Capacité calorifique de CaMoO <sub>4</sub> , (b) Incrément enthalpique de CaMoO <sub>4</sub> . . . . .	58
3.31	(a) Enthalpie de formation de CaMoO <sub>4</sub> , (b) Pression partielle d’équilibre de CaMoO <sub>4</sub> (g) . . . . .	58
3.32	(a) Diagramme de phases CaO–MoO <sub>3</sub> , (b) Zoom sur les transitions de phases, réactions eutectiques et fusion congruente de CaMoO <sub>4</sub> . . . . .	58
3.33	(a) Capacité calorifique et (b) incrément enthalpique de Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> . . . . .	59
3.34	(a) Capacité calorifique et (b) incrément enthalpique de Na <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	59
3.35	Calculs DMol <sup>3</sup> de géométries à l’équilibre par J–L. Flèche de (a) CaMoO <sub>4</sub> (g) de symétrie C <sub>2v</sub> et (b) Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (g) de symétrie D <sub>2d</sub> . . . . .	60
3.36	Calculs DMol <sup>3</sup> et fit Calphad des C <sub>p</sub> de (a) CaMoO <sub>4</sub> (g) et (b) Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (g) . . . . .	60
3.37	Images par microscopie électronique à balayage de séparation de phase obtenues par mécanisme de nucléation et croissance dans un verre borosilicaté contenant 1, 1.8 et 3% molaire de MoO <sub>3</sub> [60] . . . . .	61
3.38	Diagramme de phases Na <sub>2</sub> O–SiO <sub>2</sub> : (a) par Zhang et al. [61] (apparition d’une lacune de miscibilité inverse dans le liquide) et (b) version du LM2T par Bordier [62] et Deshkar . . . . .	62
3.39	(a) Activités de Na <sub>2</sub> O à 1273 K, 1373 K, 1473 K, 1573 K et 1673 K, comparaison avec les mesures de Sanders & Haller [63] et de Zaitsev et al. [64], (b) Enthalpie de mélange du liquide Na <sub>2</sub> O–SiO <sub>2</sub> à 1450 K, comparaison avec les mesures de Fan [65] . . . . .	62
3.40	(a) Isotherme MoO <sub>3</sub> –Na <sub>2</sub> O–SiO <sub>2</sub> calculée à 1473 K [62], (b) Isotherme MoO <sub>3</sub> –Na <sub>2</sub> O–SiO <sub>2</sub> calculée à 1673 K [62], comparaison avec les données de Stemprok et al. [66] [67] . . . . .	62
3.41	(a) Diagramme de phases Cu–U [68], (b) Diagramme de phases Cu–Si [69], comparaison avec la modélisation de Hallstedt et al [70] . . . . .	63
3.42	(a) Coupe isotherme Cu–Fe–Si à 1523 K [69], (b) Coupe isotherme Cu–Fe–Si à 1623 K [69], comparaison les données expérimentales de Hino et al. [71] . . . . .	64
3.43	Tomographie d’absorption X d’échantillons Cu–Si : a) Vue de l’hémisphère nord b) Vue de l’hémisphère sud . . . . .	64
4.1	Traitement des signaux ATD selon les recommandations du NIST . . . . .	66
4.2	(a) Schéma du spectromètre de masse à haute température à cellules de Knudsen du LM2T, (b) Schéma du porte cellule multiple et des quatres cellules d’effusion . . . . .	67
4.3	(a) Séries de mesures de $\text{Ln}(I_{Cr}T)$ dans le chrome pur pour calibrage de la SMHT, (b) Trois séries de mesures sur un alliage Haynes 230, calcul de l’activité du chrome ( $a_{Cr}$ ) . . . . .	69
4.4	(a) Boulet de combustible et particule TRISO, (b) Effet amibe au sein d’une particule TRISO [72] . . . . .	70
4.5	(a) Rapport O/U dans UO <sub>2±x</sub> et mesure de pression de CO(g), déviation à la pression d’équilibre du domaine [UO <sub>2</sub> + U <sub>2</sub> C <sub>3</sub> + C], (b) Calcul de l’isotherme C–O–U à 1603 K . . . . .	71

4.6	Principe du montage ATTILHA pour les mesures d'émissivité (M pour miroir, L pour lentille, W pour fenêtre) . . . . .	73
4.7	(a) Schéma de la face avant d'une cellule d'émissivité : deux quartiers sont revêtus d'un dépôt $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , un quartier est Brut de Laminage (BdL) et un autre a été fraisé avec une rugosité ( $R_a$ ) de 0.5, (b) Photo avant traitement des états de surface de la face avant de la cellule d'émissivité . . . . .	75
4.8	Images thermiques de surfaces brutes de laminage (a) cellule à 886 K sous atmosphère d'azote (890 ppm $\text{O}_2$ ), (b) cellule à 857 K sous atmosphère d'azote (780 ppm $\text{O}_2$ ) . . . . .	76
4.9	(a) Etats de surface de la face avant de la cellule d'émissivité, (b) Cartographie des émissivités mesurées sur les différentes surfaces à $T=888$ K . . . . .	76
5.1	Enseignements des TP Calphad du Master 2 MET, (a) Diagramme de prédominance des équilibres du système Fe–O, (b) Diagramme d'Ellingham des couples du système Fe–O, comparaison avec les références de Backhaus–Ricoult & Dieckmann [73] . . . . .	78
5.2	(a) Calcul de l'isoplèthe HEA Cr–Fe–Ni + 5% <sub>at</sub> Mo + 5% <sub>at</sub> Ti à 1273 K avec la base de données TCHEA4, (b) Diagramme de phases $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{MoO}_3$ , comparaison avec les données de Balashov [74], Groschuff [75], Caillet [76] . . . . .	79
5.3	Métamodèles développés par P. Fossati (LM2T) : (a) Fonction d'enthalpie libre de la phase liquide $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{MoO}_3$ – $\text{SiO}_2$ à 1000 K, (b) Enthalpie de mélange B–C–Fe à 1000 K . . . . .	80
5.4	Calcul de l'optimum de la fonction de mérite $\Phi$ pour une composition de 33.2 % <sub>at</sub> Pd, 48.1 % <sub>at</sub> Rh, 18.7 % <sub>at</sub> Ru à 500 K pour laquelle les trois solutions solides fcc <sub>1</sub> , fcc <sub>2</sub> et hcp sont équimolaires . . . . .	81
5.5	Schéma du système ATTILHA par E. Lizon A Lugin (LM2T) : buse de lévitation et four parabolique (a) vue détaillée, (b) vue éclatée . . . . .	82
5.6	Modélisation multi–physique d'une bille d'alumine liquide en lévitation aérodynamique dans le dispositif ATTILHA, représentation des champs de pression . . . . .	82
5.7	Schéma du réacteur (a) en cuve profonde, (b) en cuve normale . . . . .	83
A.1	(a) Enthalpies libres des solutions liquide, bcc et fcc à 1473 K, (b) Diagramme de phase Cu–Fe, représentation des lacunes de miscibilité liquide et fcc . . . . .	101
B.1	Paramètres d'interaction de Redlich-Kister [77], (a) positifs et (b) négatifs . . . . .	104
C.1	Diagramme de phases binaire Mo–Te [78] . . . . .	106
C.2	Calculs des pressions de $\text{Te}(\text{g})$ et de $\text{Te}_2(\text{g})$ : (a) pour l'équilibre $\text{Mo} + \text{Mo}_3\text{Te}_4$ , (b) pour l'équilibre $\text{Mo}_3\text{Te}_4 + \text{MoTe}_2$ , comparaison avec les données de spectrométrie de masse en cellules de Knudsen par Viswanathan et al. [79] [80] . . . . .	107
C.3	Diagramme de phases Pd–Te . . . . .	107
C.4	Diagramme de phases Rh–Te . . . . .	108
C.5	Diagramme de phases Ru–Te . . . . .	109
C.6	(a) Capacité calorifique de $\text{RuTe}_2$ , comparaison avec les données de Svendsen [81] et la base de données SGTE [82], (b) Incrément enthalpique de $\text{RuTe}_2$ , comparaison avec les données de Svendsen [81], (c) Enthalpie libre de formation de $\text{RuTe}_2$ , comparaison avec les données de [56] [57] [58] . . . . .	109

C.7	(a) Diagramme de phases Se–Te [62], (b) Enthalpies de mélange du liquide Se–Te à 623 K et 673 K référencées au sélénium liquide et au tellure hexagonal [62], (c) Enthalpies de mélange Se–Te [62] à 298 K et 733 K référencées au sélénium et au tellure liquides . . . . .	110
C.8	Diagramme de phases Te–O . . . . .	111
C.9	Enthalpies de formation de TeO <sub>2</sub> , TeO <sub>3</sub> et Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	112
C.10	(a) Incrément enthalpique de TeO <sub>2(sol,liq)</sub> , (b) Capacité calorifique de TeO <sub>2(s)</sub> . . . . .	112
C.11	(a) Diagramme de phases Ag–O, (b) Diagramme de phases Ag–O, zoom sur la solubilité de l’oxygène dans la solution solide Ag-fcc . . . . .	113
C.12	(a) Capacité calorifique de Ag <sub>2</sub> O, comparaison avec les données de Assal et al. [83] et SGTE [82], (b) Diagramme de prédominance Ag–O, comparaison avec [83] . . . . .	113
C.13	(a) Capacité calorifique de PdO, comparaison avec les données de la base SSUB [84], (b) Enthalpie de formation de PdO, (c) Enthalpie libre de formation de PdO . . . . .	114
D.1	a) Courbes de corrosion sous contrainte de verre SBN soumis à une irradiation aux électrons, b) Compositions d’intérêt pour l’exploration des démixtions des verres SBN . . . . .	118
D.2	Estimation de la dégradation post–accidentelle des réacteurs de la centrale de Fukushima–Daïchi : (a) unité 1, (b) unité 2 : seul du liquide métal est délocalisé, (c) unité 3 : des débris solide et liquide sont délocalisés . . . . .	119







## Résumé

Ce mémoire d'Habilitation à Diriger les Recherches présente une synthèse des activités de recherches réalisées depuis 2004 au Laboratoire de Modélisation, de Thermodynamique et de Thermochimie (LM2T) affilié depuis 2011 au Service de Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME), du Département de Physico-Chimie (DPC) du CEA Saclay. Ce manuscrit intègre des résultats d'études expérimentales de propriétés thermodynamiques et thermophysiques réalisées ou encore en cours de développement sur les matériaux nucléaires pour des applications à haute température ( $1273\text{ K} \leq T \leq 3273\text{ K}$ ).

Ce document synthétise également les travaux de modélisation thermodynamique menés selon la méthode Calphad (Calculation of Phase Diagrams) — modèles thermodynamiques et comparaisons avec les valeurs de la littérature — dans le cadre du développement de bases de données thermodynamiques dédiées aux problématiques nucléaires (matériaux de structure, interactions combustible/produits de fission, aval du cycle). Il ouvre également des opportunités futures pour des nouvelles thématiques énergétiques (batteries, aimants permanents).

L'ensemble des résultats présentés dans ce document s'intéresse principalement à quelques données de base sur la thermodynamique d'alliages métalliques modèles et de matériaux céramiques, principalement oxydes, présents dans le cycle du combustible. Les applications traitées lors des différentes études et projets couvrent les majeures parties du cycle nucléaire depuis les problématiques « réacteur » sous des conditions nominales ou accidentelles et ce pour les systèmes de deuxième et troisième génération (Réacteur à Eau Pressurisée (REP), European Pressurized Reactor (EPR)) ainsi que pour différents types de réacteurs de quatrième génération : les Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au sodium (RNR-Na) ou au plomb (RNR-Pb) et les réacteurs à haute température à caloporteur gaz. Seules les applications amont — principalement liées à l'enrichissement du combustible et aux problématiques de fluoration/défluoration — ne sont pas traitées car elles n'ont pas été personnellement abordées au cours de ce parcours de recherche au LM2T.

Parmi les thématiques abordées dans ce document, les calculs thermodynamiques Calphad [85] [86] et les différentes approches expérimentales associés pour acquérir des données de base sur les matériaux à haute température seront détaillés. Les moyens expérimentaux considérés ici sont ceux disponibles au LM2T : l'Analyse Thermiques Différentielle (ATD), la Spectrométrie de Masse à Haute Température (SMHT) et le moyen expérimental ATTILHA (Advanced Thermodynamic and Thermal Investigation by Laser Heating Approach). Les données nécessaires aux modèles Calphad mettent en œuvre de nombreuses autres méthodes expérimentales. Parfois également utilisées, les résultats obtenus par des approches à l'échelle atomiques ne seront pas détaillés ici : calculs ab-initio par Density Functional Theory (DFT), détermination des énergies de configuration par Special Quasirandom Structure (SQS).

Le premier chapitre est un CV détaillé présentant le parcours et les activités de recherches depuis 2004 : expérience professionnelle, formation et compétences scientifiques, enseignements, encadrements, participations à des jurys de thèses, awards, reviews, participations à des sociétés savantes et activités extérieures.

La production scientifique intègre les articles avec comité de lecture et les actes de conférences, les communications orales et les posters, ainsi que les conférences invitées. Bien que les notes

techniques CEA n'aient pas vocation à être partagées, les titres de ces documents sont également listés car ils représentent une part importante du travail scientifique et des livrables à destination des donneurs d'ordres : direction des programmes énergies, partenaires industriels.

Le deuxième chapitre établit le contexte de R&D de la Direction des Energies (DES) — anciennement Direction de l'Energie Nucléaire (DEN) — ainsi que celui des recherches réalisées sur les matériaux nucléaires. Les différents concepts de réacteurs nucléaires étudiés de II<sup>e</sup>, III<sup>e</sup> et de IV<sup>e</sup> génération sont ensuite présentés. Cette introduction permet d'expliquer le positionnement du LM2T en termes de thématiques de recherche et de compétences — et plus spécifiquement celles de modélisation thermodynamique — pour l'étude des matériaux nucléaires dans un environnement national et international.

Le troisième chapitre aborde les études de modélisation Calphad menées dans le cadre de projets diversifiés en support aux activités de R&D : modélisation thermodynamique des caloporteurs de réacteurs RNR-Pb, modélisation des interactions entre certains produits de fission et la gaine des réacteurs RNR-Na, modélisation thermochimique d'éléments peu solubles dans les matrices de confinement HAVL, prédiction des phénomènes de démixtion de déchets métalliques MAVL.

Le quatrième chapitre traite des travaux expérimentaux menés au LM2T pour la détermination de données thermodynamiques ou de diagrammes de phases, principalement par ATD et par SMHT. Le moyen de mesure ATTILHA couplant lévitation aérodynamique et chauffage laser — en développement continu au LM2T — est également présenté. Parmi les nombreuses applications de cet instrument, un point particulier explique le fonctionnement de cet ensemble pour la réalisation de mesures d'émissivité de matériaux à haute température.

La conclusion et les perspectives de recherches sont introduites dans le cinquième et dernier chapitre. Il dresse le bilan des activités de modélisation Calphad et ouvre la voie à de nouvelles perspectives de recherches orientés vers des thématiques hors nucléaire. Cette section dévoile également les velléités de développements futurs d'ATTILHA pour continuer d'assurer l'acquisition de données thermodynamiques et thermophysiques des matériaux dédiés à des applications énergétiques.

Enfin, les annexes regroupent quelques réflexions sur la thermodynamique des matériaux et sur la méthode Calphad. Plusieurs modélisations de systèmes binaires — publiés ou en cours de finalisation — sont également présentés (Mo-Te, Pd-Te, Rh-Te, Ru-Te, Se-Te, Te-O, Ag-O, Pd-O). Cet appendice inclut également des sections sur les activités annexes ainsi que quelques articles représentatifs des publications scientifiques.





# Chapitre 1

## CV détaillé

**ADRESSE PROFESSIONNELLE**



Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives  
 Université Paris–Saclay  
 Institut des Sciences Appliquées et de la Simulation pour les énergies bas carbone  
 DES/ISAS/DIR  
 Bâtiment 523, p 123, 91191  
 Gif–sur–Yvette, France  
 ✉: stephane.gosse@cea.fr

**RÉFÉRENCES PROFESSIONNELLES**

ORCID : 0000-0002-1213-6752  
 Scopus Author ID : 8547817300  
 Researchgate : Gossé Stéphane

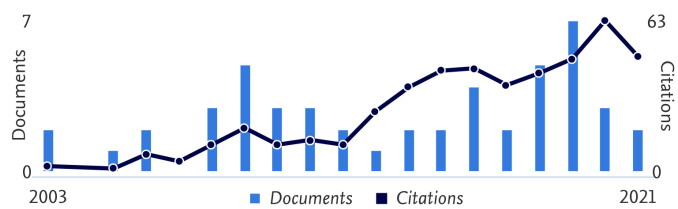
**Nombre de publications : 49 (37 articles, 12 proceedings)**

**Citations : 458**

Metrics overview



Document & citation trends

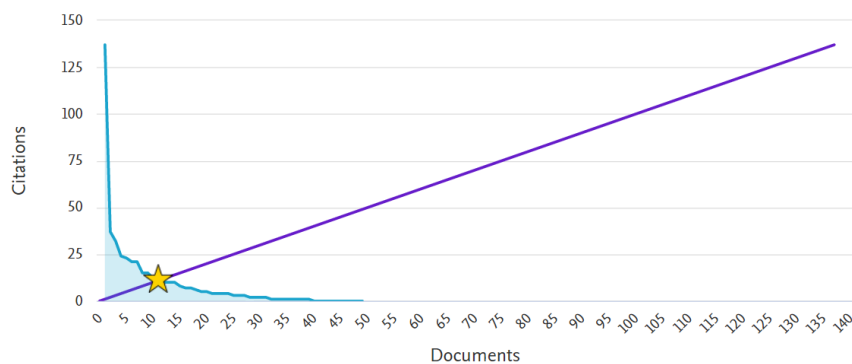


**H index : 11**

This author's *h*-index

11

The *h*-index is based upon the number of documents and number of citations.



## EXPÉRIENCE PROFESSIONNELLE

*Assistant scientifique de L'ISAS, Saclay, Fr* Depuis Mars 2021  
 Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, Institut des Sciences Appliquées à la Simulation et aux énergies bas carbone (ISAS), Université Paris–Saclay  
 Principales missions :

- Mise en place et gestion des collaborations académiques de l'ISAS
- Assistance aux départements pour le montage de partenariats
- Coordination des campagnes de thèses (sujets et candidatures), évaluation du potentiel d'innovation
- Organisation des journées scientifiques, participation aux forums, communication scientifique
- Représentant CEA auprès de la Graduate School SIS « Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes » de l'Université Paris–Saclay

*Chef de laboratoire, Saclay, Fr* Juillet 2016 – Mars 2021  
 Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, Département de Physico–Chimie, Service de Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement  
 Thématiques du laboratoire :

- Simulation et modélisation thermodynamique des matériaux nucléaires (calcul ab–initio, dynamique moléculaire, Calphad), thermochimie et procédés, modélisation de la corrosion (échelles atomique et mésoscopique, champs moyen)
- Thermodynamique expérimentale : spectrométrie de masse à haute température en cellules de Knudsen, analyse thermique différentielle, traitements thermiques, mesures thermodynamiques et thermophysiques des métaux liquides par chauffage laser
- Corrosion haute température et par les métaux liquides, modélisation de la corrosion sous contrainte et assistée par l'irradiation, thermomécanique des combustibles céramiques

*Ingénieur de recherche, Saclay, Fr* Janvier 2004 – Juin 2016  
 Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, Département de Physico–Chimie, Service de Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement, Laboratoire de Modélisation, de Thermodynamique et de Thermochimie (LM2T)  
 Compétences :

- Thermodynamique expérimentale (spectrométrie de masse à haute température, analyse thermique différentielle, traitements thermiques), modélisation Calphad

*Thèse de doctorat, Orléans/Toulouse, Fr* Janvier 2001 – Janvier 2004  
 Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA), en collaboration avec le Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température, Université d'Orléans (CRMHT maintenant CEMHTI)  
 Cadre de l'étude :

- Modélisation de la Signature Infrarouge d'un jet de missile supersonique, étude des propriétés radiatives et physico–chimiques de l'alumine à haute température, influence de l'ambiance gazeuse

---

## FORMATION SCIENTIFIQUE

*Post–Doc* Janvier 2006  
 Département de Physico–Chimie, Service de Chimie Physique, Laboratoire de Modélisation, de Thermodynamique et de Thermochimie  
 Etude du système C–O–U, mesure des pressions de CO et de CO<sub>2</sub> pour les combustibles des réacteurs à très haute température : V–HTR (Very High Temperature Reactor)  
 Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, Saclay, France



---

<i>Doctorat en Sciences</i>	Janvier 2004
Spécialité Mécanique des fluides, Energétique, Thermique, Combustion, Acoustique	
Caractérisations morphologiques et radiatives des alumines issues de la combustion de propergol, application au transfert radiatif dans les jets	
Université d'Orléans, France	
<i>DEA de cinétique chimique : Catalyse – Modélisation – Combustion</i>	Juin 1999
Université Pierre et Marie Curie, Paris, France	
<i>Maîtrise de chimie, Options : Chimie Bio–Organique, Cinétique et Catalyse</i>	Juin 1998
Université Pierre et Marie Curie, Paris, France	
<i>Licence de chimie, Option : matériaux inorganiques et polymères</i>	Juin 1997
Université Pierre et Marie Curie, Paris, France	

---

## COMPÉTENCES SCIENTIFIQUES

Thermodynamique expérimentale :

- Analyses thermiques (ATD, ATG)
- Spectrométrie de Masse à Haute Température en Cellules de Knudsen (SMHT ou KCMS)
- Mesures cinétiques par détecteurs infrarouges à corrélation de gaz
- Instrumentation de moyens de mesure : lévitation aérodynamique, chauffage laser
- Pyrométrie

Caractérisation et analyse des matériaux :

- Analyse MEB–EDS, DRX
- Mesures radiométriques infrarouges (propriétés radiatives, mesure d'émissivité)

Modélisation thermodynamique :

- Bases de données thermodynamiques Calphad, calculs d'application (Thermo–Calc©)

Thématiques dans le domaine des matériaux :

- Principaux alliages nucléaires bases Fe, Ni, Zr
- Métaux platinoides, produits de fission métalliques, intermétalliques chalcogènes
- Métaux liquides : eutectique Pb–Bi, fer et alliages 304–L, 316–L(N)
- Combustibles oxydes  $UO_{2\pm x}$  et  $(U,Pu)O_{2\pm x}$ , céramiques  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$

---

## ENSEIGNEMENT

2019 :

- Master 2 Matériaux pour l'Energie et les Transports (MET) : TP de thermodynamique selon la méthode Calphad, calculs appliqués à la corrosion
- ANF CRISallogenèse de MATériaux INorganiques (CRISMATIN) : Formation à la cristallogenèse – Aspects théoriques et pratiques. Modélisation thermodynamique des systèmes Pd–Te et  $Y_2O_3$ – $ZrO_2$  selon la méthode Calphad

2017 :

- ANF du réseau CNRS CRISTECH : Formation à la cristallogenèse – Aspects théoriques et pratiques. Modélisation thermodynamique du système  $Y_2O_3$ – $ZrO_2$  selon la méthode Calphad
- SATA School: Merging assessments and creating databases – Example of the Cu–Mg–Si ternary system
- Ecole d'été du GDR TherMatHT : Phénomènes de démixtion – Quelques exemples d'application

2016 :

- ANF Thermo (Formation sur la thermodynamique appliquée à la cristallogenèse par solidification à haute température) : Modélisation thermodynamique des liquides verriers selon la méthode Calphad (Calculation of Phase Diagrams)

2015 :

- SATA School: Merging assessments and creating databases – Example of the Cu-Mg-Si ternary system
- Ecole d'été du GDR TherMatHT : Phénomènes de démixtion – Quelques exemples d'application
- Ecole d'été du GDR VERRES : Modélisation thermodynamique des liquides verriers selon la méthode Calphad – Exemples d'application

2014 :

- SATA School: Merging assessments and creating databases – Example of the Cu-Mg-Si ternary system
- INSTN, Saclay, Master 2 - Matériaux pour les structures et l'énergie – Enseignement des TP Calcul Thermodynamique Calphad

2003 :

- Ecole Supérieure de l'énergie et des Matériaux (ESEM), Orléans – Enseignement des TP Matériaux (PM 133)

---

## ENCADREMENT

2021–2022

- Encadrant du post-doc de A. Deshkar : Projet ANR Toughglasses – Modélisation thermodynamique du système  $B_2O_3-Na_2O-SiO_2$

2020–2023

- Encadrant de la thèse de T. Croze : Modélisation thermodynamique des interactions entre les produits de fission platinoïdes Pd–Rh–Ru et l'uranium

2017–2020

- Co-encadrant de la thèse de C. Laurin : Transformations physico-chimiques du ruthénium lors de la vitrification de déchets nucléaires

2016–2019

- Encadrant de la thèse de L. Soldi : Etude thermochimique des bains liquides oxydes et métalliques pour les procédés d'incinération/vitrification, modélisation de la spéciation des actinides (U, Pu)

2015–2019

- Co-encadrant de la thèse de Carl–Magnus Arvult : Modelling the system Cr–Fe–Ni–Te via the CALPHAD method, DFT and experiments: for fast nuclear reactor applications

2015

- Encadrant du stage de J. Schorne–Pinto (Polytech Montpellier) : Etude thermochimique des bains liquides et oxydes et métalliques pour les procédés de conditionnement

2012–2015

- Encadrant de la thèse de S. Bordier : Modélisation thermodynamique des phases insolubles dans les verres nucléaires. Application à la vitrification du molybdène et des produits de fission platinoïdes
- Co-encadrant de la thèse d'A. Quaini : Étude thermodynamique du corium en cuve – Application à l'interaction corium/béton

2012

- Encadrant du stage de S. Bordier (Master 2 – ENSCP/ENSIC/INSTN : Master of Nuclear Energy, spécialité Fuel Cycle) : Study and modeling of some Selenium based systems appearing during the cold crucible vitrification process of the nuclear waste

2011

- Encadrant du stage de C. De Saint–Alary (DUT Science et génie des matériaux, Université d'Evry – Val d'Essonne) : Connaissance des phases métalliques potentielles en creuset froid, étude du système chimique Ni–Pd–Te
- Encadrant du stage de T. Albert (Master 1 Physique Fondamentale – Faculté d'Orsay) : Connaissance des phases métalliques potentielles en creuset froid : Etude des systèmes chimiques Mo–Pd, Mo–Ru et Mo–Te

2010

- Encadrant du Post-Doc de Y. Graz (projet ANR SLUGAS) : Etude thermodynamique des systèmes  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  et  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$
- Encadrant du stage de D. Roussel (ENS Chimie Lille) : Connaissances des phases métalliques potentielles dans un creuset froid, étude du système Pd-Rh-Ru

2008

- Encadrant du stage de L. Lizon A Lugin (Supméca Toulon) : Conception d'un dispositif de mesure de propriétés thermodynamiques et thermoradiatives pour les matériaux combustibles de génération IV par chauffage laser

---

## PARTICIPATION A DES JURYS DE THÈSES

2020

- Thèse de C. Laurin : Transformations physico-chimiques du ruthénium lors de la vitrification des déchets nucléaires  
Ecole doctorale I2S-Information Structures Systèmes, Université de Montpellier  
Rapporteurs : C. Rapin, E. Burov

2019

- Thèse de L. Soldi : Etude thermochimique des bains liquides oxydes et métalliques pour les procédés d'incinération/vitrification, modélisation de la spéciation des actinides (U, Pu)  
Ecole doctorale 227 du Museum National d'Histoire Naturelle, MNHN-UPMC « Sciences de la Nature et de l'Homme : Evolution et Ecologie », Université Paris Sorbonne  
Rapporteurs : P. Bénigni, F. Kargl

2017

- Thèse d'E. Boué : Etude de la réactivité chimique entre les précurseurs lors de l'élaboration de verres nucléaires enrichis en molybdène  
Ecole doctorale Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E), Université Toulouse III Paul Sabatier  
Rapporteurs : M. Allix, M. Roskosz, M. Vilasi

2015

- Thèse de S. Bordier : Modélisation thermodynamique des phases insolubles dans les verres nucléaires – Application à la vitrification du molybdène et des produits de fission platinoides  
Ecole doctorale Physique et Sciences de la Matière (ED 352), Université Aix-Marseille  
Rapporteurs : D. de Ligny, J-M. Fiorani
- Thèse d'A. Quaini : Étude thermodynamique du corium en cuve - Application à l'interaction corium-béton  
École doctorale Ingénierie – Matériaux Mécanique Énergétique Environnement Procédés Production (IMEP-2), Université Grenoble Alpes  
Rapporteurs : D. Neuville, H. J. Seifert

2014

- Thèse de F. Oudich : Contribution à l'étude thermodynamique du système Pb-Bi-(Hg)-Fe-(Al,Cr)-O – étude des systèmes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$   
Ecole doctorale EMMA – Université de Lorraine  
Rapporteurs : A. Pisch, G. Reumont

2012

- Thèse de H. Boucetta : Mécanismes de cristallisation du dioxyde de ruthénium lors de la vitrification des déchets de haute activité  
Ecole doctorale Sciences Chimiques et Biologiques pour la Santé – Université de Montpellier 2  
Rapporteurs : C. Follet, L. Galois

## AWARDS

2016

- American Ceramic Society's Spriggs Phase Equilibria Award

2010

- NuMART image competition winner

2008

- Best poster award, 37<sup>th</sup> International Conference on Phase Diagram Calculations and Computational Thermochemistry
- 

## REVIEW

2020

- Journal of Phase Equilibria and Diffusion (1 review), Calphad (1 review)

2019

- Journal of Phase Equilibria and Diffusion (1 review), Journal of Nuclear Science and Technology (1 review), Journal of Nuclear Materials (1 review)

2018

- Journal of Alloys and Compounds (1 review), Journal of Nuclear Materials (2 reviews), Journal of Mining and Metallurgy – Section B: Metallurgy (1 review)

2017

- Journal of Alloys and Compounds (1 review), Metallurgical Research & Technology (1 review)

2016

- Journal of Nuclear Materials (2 reviews)

2015

- Journal of Nuclear Materials (2 reviews)

2014

- Calphad (1 review)
- 

## SOCIÉTÉS SAVANTES

Membre de la Société Française de l'Énergie Nucléaire (SFEN)

Membre du GDR 3584 : Thermodynamique des Matériaux à Haute Température (TherMatHT)

---

## ACTIVITÉS EXTÉRIEURES

Représentant du CEA auprès de la Graduate School SIS « Science de l'Ingénieur et des Systèmes » de l'Université Paris-Saclay

CEA representative et membre du management board du projet Thermodynamic Characterisation of Fuel Debris and Fission Products Based on Scenario Analysis of Severe Accident Progression at Fukushima–Daiichi Nuclear Power Station (TCOFF) de l'OCDE/AEN (2017–2021)

Chair de la session Thermodynamics and Thermal Properties of Nuclear Fuels, NUMAT Conference, Montpellier, France (2016)

Participation à l'organisation de l'International Information Exchange Meeting on Thermodynamics of Nuclear Fuels, Saclay, France (2006)

## ARTICLES AVEC COMITÉ DE LECTURE

Stress Corrosion Cracking in Amorphous Phase Separated Oxide Glasses: A Holistic Review of Their Structures, Physical, Mechanical and Fracture Properties

W. Feng, D. Bonamy, F. Célarié, P. C. M. Fossati, **S. Gossé**, P. Houizot, C. L. Rountree  
*Corros. Mater. Degrad.*, 2(3), 412-446 (2021)

Redox behavior of ruthenium in nuclear glass melt: ruthenium dioxide reduction reaction

C. Laurin, E. Regnier, **S. Gossé**, A. Laplace, J. Agullo, S. Mure, E. Brackx, M. Toplis, O. Pinet  
*Journal of Nuclear Materials*, Vol 545, 152650 (March 2021)

TAF-ID: an international thermodynamic database for nuclear fuels applications

C. Guéneau, N. Dupin, L. Kjellqvist, E. Geiger; M. Kurata, **S. Gossé**, E. Corcoran, A. Quaini, R. Hania, A. Smith, M. Piro, T. Besmann, P. Turchi, J.C. Dumas, M. Welland, T. Ogata, B.O. Lee, J.R. Kennedy, C. Adkins; M. Bankhead

*Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Vol 72, 102212 (Mars 2021)

Early stages of  $\text{UO}_{2+x}$  Sintering by in situ High-Temperature Environmental Scanning Electron Microscopy

V. Trillaud, R.Podor, **S. Gossé**, A.Mesbah, N.Dacheux, N.Clavier  
*Journal of the European Ceramic Society*, Vol 40, Issue 15, pp. 5891–5899 (December 2020)

Thermodynamic and thermophysical properties of Cu-Si liquid alloys

L. Soldi, A. Quaini, **S. Gossé**, J. Brillo and M. Roskosz  
*High Temperatures–High Pressures*, Vol 49, Issue: 1–2, pp. 155–171 (2020)

Tracking Evaporation During Levitation Processing of Nickel-Based Superalloys on the ISS

N. Jannatun, **S. Gossé**, D. Matson  
*Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, Vol 72, Issue 9, pp. 3132–3139 (2020)

Thermodynamic assessment of the Fe–Ni–Te system

C.-M. Arvhult, C. Guéneau, **S. Gossé**, M. Selleby  
*Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Vol 67 (December 2019)

Experimental Phase Diagram Study of the Fe–Ni–Te System

C.-M. Arvhult, S. Poissonnet, D. Menut, **S. Gossé**, C. Guéneau  
*Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol 40, Issue: 4, pp. 610–622 (August 2019)

Phase diagram and thermodynamic model for the Cu–Si and the Cu–Fe–Si systems

L. Soldi, **S. Gossé**, A. Laplace, M.Roskosz  
*Journal of Alloys and Compounds*, Vol 803, pp. 61–70 (September 2019)

Experimental study and thermodynamic modelling of the Cu–Fe–Si–U sub-systems

L. Soldi, **S. Gossé**, A. Laplace, P. Bonnaillie, J. Schorne-Pinto, M. Roskosz  
*Journal of Alloys and Compounds*, Vol 799, pp. 239–246 (August 2019)

Thermodynamic Assessment of the Ni–Te System

C.-M. Arvhult, C. Guéneau, **S. Gossé**, M. Selleby  
*Journal of Materials Science*, Vol 54, Issue: 16, pp. 11304–11319 (August 2019)

Corrosion of 316–L in Liquid Tellurium at 551°C

L. Martinelli, S. Bosonnet, D. Young, **S. Gossé**  
*Corrosion Science*, Vol 151, pp. 35–43 (May 2019)

Thermodynamic Assessment of the Fe–Te System. Part II: Thermodynamic modelling

C.-M. Arvhult, C. Guéneau, **S. Gossé**, M. Selleby  
*Journal of Alloys and Compounds*, Vol 767, pp. 883–893 (October 2018)

- Laser heating investigation of the high-temperature interaction between zirconium and  $\text{UO}_2$   
A. Quaini, **S. Gossé**, C. Guéneau, L. Soldi, D. Manara  
*Journal of Nuclear Materials*, Vol 509, pp. 517-526 (October 2018)
- Thermodynamic Assessment of the Fe–Te System. Part I: Experimental study  
C.-M. Arvhult, S. Poissonnet, D. Menut, **S. Gossé**, C. Guéneau  
*Journal of Alloys and Compounds*, Vol 773, pp. 314–326 (January 2019)
- Thermodynamic assessment of the Rhodium–Ruthenium–Oxygen (Rh-Ru-O) system  
**S. Gossé**, S. Bordier, C. Guéneau, E. Brackx, R. Domenger, J. Rogez  
*Journal of Nuclear Materials*, Vol 500, pp. 252–264 (December 2017)
- Chemical compatibility between  $\text{UO}_2$  fuel and SiC cladding for LWRs. Application to Accident–Tolerant Fuels  
J. Braun, C. Guéneau, T. Alpettaz, C. Sauder, E. Brackx, R. Domenger, **S. Gossé**, F. Balbaud  
*Journal of Nuclear Materials*, Vol 487, pp. 380–395 (April 2017)
- Experimental contribution to the corium thermodynamic modelling; The U–Zr–Al–Ca–Si–O system  
A. Quaini, C. Guéneau, **S. Gossé**, T. Alpettaz, E. Brackx, R. Domenger, A. Chocard, F. Hodaj  
*Annals of Nuclear Energy*, Vol 93, pp. 43–49 (July 2016)
- Thermodynamic assessment of the Pd–Rh–Ru System using Calphad and First-Principles methods  
**S. Gossé**, N. Dupin, C. Guéneau, J-C. Crivello, J-M. Joubert  
*Journal of Nuclear Materials*, Vol 474, pp. 163–173 (June 2016)
- An Analytical Tool for Severe Accident Mitigation  
N. Marie, A. Bachrata, J.M. Seiler, F. Barjot, A. Marrel, **S. Gossé**, F. Bertrand  
*Nuclear Engineering and Design*, Vol 309, pp. 224–235, (December 2016)
- High temperature investigation of the solid/liquid transition in the  $\text{PuO}_2$ – $\text{UO}_2$ – $\text{ZrO}_2$  system  
A. Quaini, C. Guéneau, **S. Gossé**, B. Sundman, D. Manara, A.L. Smith, D. Bottomley, P. Lajarge, M. Ernstberger, F. Hodaj  
*Journal of Nuclear Materials*, Volume 467, Part 2, pp. 660–676 (December 2015)
- Thermodynamic assessment of the Cs–Te binary system  
T. Pham Thi, J. C. Dumas, V. Bouineau, N. Dupin, C. Guéneau, **S. Gossé**, P. Benigni, Ph. Maugis, J.Rogez  
*Calphad–Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Vol. 48, pp. 1–12 (Mars 2015)
- Thermodynamic assessment of the palladium–selenium (Pd–Se) system  
S. Bordier, A. Chocard, **S. Gossé**  
*Journal of Nuclear Materials*, Vol 451, Issue: 1–3, pp. 120–129 (August 2014)
- Thermodynamic assessment of solubility and activity of Fe, Cr, and Ni in lead bismuth eutectic  
**S. Gossé**  
*Journal of Nuclear Materials*, Vol 449, Issue: 1–3, pp. 122-131 (June 2014)
- Disordering and grain boundaries of  $(\text{Ni,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$  spinels from atomistic calculations  
A. Chartier, B. Golovchuk, **S. Gossé**, L. Van Brutzel  
*Journal of Chemical Physics*, Vol. 139, Issue: 13 (October 2013)
- Mechanism of  $\text{RuO}_2$  Crystallization in Borosilicate Glass: An Original in Situ ESEM Approach  
H. Boucetta, R. Podor, L. Stievano, J. Ravaux, X. Carrier, S. Casale, **S. Gossé**, A. Monteiro, S. Schuller.  
*Inorganic Chemistry*, Vol 51 (6), pp. 3478–3489 (Mars 2012)

Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels:

Description of the U–Pu–O–C systems

C. Guéneau, N. Dupin, B. Sundman, C. Martial, J-C Dumas, **S. Gossé**, S. Chatain, F. De Bruycker, D. Manara, R.J.M. Konings

*Journal of Nuclear Materials*, Vol 419, Issues 1–3, pp. 145–167, December 2011

Thermodynamic Assessment of the Palladium–Tellurium System

**S. Gossé**, C. Guéneau

*Intermetallics*, Vol 19 (5), pp. 621-629 (2011)

Thermodynamic Study of the Uranium–Vanadium System

A. Berche, T. Alpettaz, S. Chatain, C. Blanc, **S. Gossé**, C. Guéneau

*Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 43, Issue 3, pp. 458–466 (Mars 2011)

High Temperature Interaction Between UO<sub>2</sub> and Carbon: Application to TRISO Particles for Very High Temperature Reactors

**S. Gossé**, C. Guéneau, T. Alpettaz T, et al.

*Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 132, No. 1 (2010)

Chromium Activity Measurements in Nickel Based Alloys for Very High Temperature Reactors: Inconel 617, Haynes 230, and Model Alloys

**S. Gossé**, T. Alpettaz, S. Chatain, et al.

*Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 131, No. 6 (2009)

Towards the determination of the geographical origin of yellow cake samples by laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics

J-B. Sirven, A. Pailloux, Y. M'Baye, N. Coulon, T. Alpettaz, **S. Gossé**

*Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 24, Issue 4, pp. 451–459 (2009)

Thermodynamic modelling of the destruction of the surface Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Alloy 230 in the impure helium atmosphere of a Gas-cooled Reactor

F. Rouillard, C. Cabet, **S. Gossé**, et al.

*High Temperature Corrosion and Protection of Materials 7, Book Series: Materials Science Forum*, Vol. 595–598, pp. 429-438, Part 1-2 (2008)

Direct measurements of the chromium activity in complex nickel base alloys by high temperature mass spectrometry

**S. Gossé**, T. Alpettaz, F. Rouillard, et al.

*High Temperature Corrosion and Protection of Materials 7, Book Series: Materials Science Forum*, Vol. 595–598, pp. 975–985, Part 1-2 (2008)

Kinetic study of the UO<sub>2</sub>/C interaction by high-temperature mass spectrometry

**S. Gossé**, C. Guéneau, T. Alpettaz, et al.

*Nuclear Engineering and Design*, Vol. 238, Issue 11, pp. 2866–2876 (2008)

Critical Review of CO(g) Pressure Measurements in the U–C–O Ternary System

**S. Gossé**, S. Chatain, Guéneau, C. Chatillon.

*Journal of Nuclear Materials*, Vol 352, pp. 13–21 (2006)

Morphological Characterization and Particle Sizing of Alumina in a Solid Rocket Motor

**S. Gossé**, L. Hespel, P. Gossart, A. Delfour

*Journal of Propulsion and Power*, Vol 22, Issue 1 (2006)

A Thermodynamic Approach for Advanced Fuels of Gas Cooled Reactors

C. Guéneau, S. Chatain, **S. Gossé**, C. Rado, O. Rapaud, J. Lechelle, J.C. Dumas, C. Chatillon

*Journal Nuclear Materials*, Vol 344, pp 191–197 (2005)

**COMMUNICATIONS ORALES**

Thermodynamic Modelling of the Pd–Ru–Te–O for Nuclear High–Level Waste Immobilization

**S. Gossé**, C. Laurin, E. Régnier, A. Laplace

2020 Virtual MRS Spring/Fall Meeting & Exhibit, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Novembre 2020

Thermochemical and Thermophysical Investigation on the Cu–Fe–Si–U System, (From the PhD defense of Luca Soldi, the 22<sup>nd</sup> October 2019)

**S. Gossé**, L. Soldi, A. Quaini

French-German Workshop on Thermodynamics and Kinetics, Novembre 2019, ICMPE–Thiais, France

Corrosion mechanism of T91 (Fe–9Cr) alloy in Lead Bismuth Eutectic aided by thermodynamic calculations: Effect of Oxygen

**S. Gossé**, L. Martinelli, K. Ginestar

Eurocorr 2019, The annual congress of the European Federation of Corrosion, Octobre 2019, Séville, Espagne

High Temperature Experimental Contribution to the Thermodynamic Modeling of Corium Pools

**S. Gossé**, A. Quaini, C. Guéneau, T. Alpettaz, E. Lizon a Lugrin, N. Dupin, S. Poissonnet, P. Bonnaillie

45<sup>th</sup> International Conference on Phase Diagram Calculations and Computational Thermochemistry, Juin 2016, Awaji, Japon

Thermodynamic modeling of the Pd–Rh–Ru–Se–Te System High Temperature Interactions between (Pd–Rh–Ru) platinoids and (Se–Te) chalcogens nuclear fission products

**S. Gossé**, S. Bordier, C. Guéneau, J–C. Crivello, JM. Joubert, N. Dupin

2<sup>ème</sup> réunion sur la Thermodynamique des Matériaux Haute Température du GdR TherMatHT, Janvier 2015, Annecy, France

High Temperature Thermochemistry of (U–Pu)O<sub>2</sub> MOx Fuel with Hf absorbers Application to severe accidents in SFR

**S. Gossé**, S. Chatain, T. Alpettaz, C. Guéneau, N. Dupin, E. Brackx

Nuclear Materials, Octobre 2014, Clearwater Beach, Etats–Unis

A Thermodynamic Approach to predict the Metallic and Oxide Phases Precipitations in Nuclear Waste Glass Melts

**S. Gossé**, C. Guéneau, S. Bordier, S. Schuller, A. Laplace, J. Rogez

2<sup>nd</sup> International Summer School on Nuclear Glass Wasteform: Structure, Properties and Long-Term Behavior Wasteform, September 2013, Nîmes, France

High temperature interactions of MOx fuel with Fe and B<sub>4</sub>C absorber

T. Alpettaz, C. Guéneau, S. Chatain, **S. Gossé**

8<sup>ème</sup> Séminaire du Réseau de Thermodynamique Expérimentale à Haute Température, Janvier 2012, Pessac, France

High Temperature Interactions between MOx Fuel and B<sub>4</sub>C Absorber

T. Alpettaz, C. Guéneau, S. Chatain, **S. Gossé**

HiTemp 2011, September 2011, Boston, Etats–Unis

Ruthenium Thermodynamics in Nuclear Waste Glasses

**S. Gossé**, S. Schuller, C. Guéneau, H. Boucetta

MRS Spring Meeting 2011, April 2011, San Francisco, Etats–Unis



Chemical compatibility between carbide fuels and cladding materials for Gas-cooled Fast Reactors

A. Berche, T. Alpettaz, C. Guéneau, **S. Gossé**, S. Chatain, C. Blanc

Materials Science & Technology Conference, October 2010, Houston, Etats-Unis

Chemical Compatibility at High Temperature between the Carbide Fuels UC or (U,Pu)C and the SiC cladding for Gas-cooled Fast Reactors

A. Berche, T. Alpettaz, S. Chatain, **S. Gossé**, C. Blanc, A. Chénrière, N. Dupin, C. Guéneau

MRS Spring Meeting 2010, April 2010, San Francisco, Etats-Unis

Thermodynamic Study of the Palladium–Ruthenium–Tellurium System

**S. Gossé**, C. Guéneau, S. Chatain, S. Schuller

13<sup>th</sup> International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry, September 2009, Davis, Etats-Unis

Direct measurements of the chromium activity in complex nickel base alloys by high temperature mass spectrometry

**S. Gossé**, T. Alpettaz, F. Rouillard, S. Chatain, C. Guéneau, C. Cabet

7<sup>th</sup> International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, May 2008, Ile des Embiez, France

Conception d'un dispositif en milieu chaud de propriétés thermodynamiques et thermoradiatives pour les matériaux combustibles de génération IV par chauffage laser

**S. Gossé**, L. Lizon, A. Lugin, D. Manara, P. Echegut, C. Guéneau, C. Chatillon

Mécanique des Fluides Haute Température 3, Octobre 2008, Gréoux-les-bains, France

Reactivity between UO<sub>2</sub> and Carbon at high temperature – Application to TRISO particles for Very High Temperature Reactors

**S. Gossé**, C. Guéneau, S. Chatain, C. Chatillon, F. Boinski

12<sup>th</sup> International Symposium on the Thermochemistry and Thermophysics of Nuclear Materials, September 2008, Pörschach, Autriche

High temperature interaction between UO<sub>2</sub> and carbon – Application to TRISO particles for very high temperature reactors

**S. Gossé**, C. Guéneau, F. Boinski, T. Alpettaz, S. Chatain, C. Chatillon

4<sup>th</sup> International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology, October 2008, Washington DC, Etats-Unis

Étude de l'interaction entre UO<sub>2</sub> et le carbone par Spectrométrie de Masse à Haute Température

**S. Gossé**, C. Guéneau, S. Chatain, T. Alpettaz, C. Chatillon, F. Boinsky

Atelier GDR MATINEX, Mars 2008, Avignon, France

Mesures d'activité du Chrome par Spectrométrie de Masse à Haute Température dans les alliages base Nickel : Inconel 617, Haynes 230 et alliages modèles

**S. Gossé**, T. Alpettaz, C. Guéneau, S. Chatain

Séminaire de Thermodynamique Expérimentale Hautes Températures, Décembre 2007, Marseille, France

Mesures d'activité du Chrome par Spectrométrie de Masse à Haute Température dans les alliages base Nickel : Inconel 617, Haynes 230 et alliages modèles

**S. Gossé**, T. Alpettaz, C. Guéneau, S. Chatain

Séminaire de Thermodynamique Expérimentale Hautes Températures, Décembre 2007, Marseille, France

Étude de l'interaction UO<sub>2</sub>/C à Haute Température – Application aux Combustibles TRISO pour les Réacteurs HTR

**S. Gossé**, C. Guéneau, S. Chatain, T. Alpettaz, C. Chatillon, F. Le Guyadec

Matériaux 2006, Novembre 2006, Dijon, France

Kinetic Study of the  $\text{UO}_2/\text{C}$  Interaction by High Temperature Mass Spectrometry

**S. Gossé**, C. Guéneau, S. Chatain, C. Chatillon, B. Larousse, F. Le Guyadec

3<sup>rd</sup> International Topical Meeting High Temperature Reactor Technology, October 2006, Sandton, Afrique du sud

Critical Review of  $\text{CO}(\text{g})$  Pressure Measurements in the U–C–O Ternary System

**S. Gossé**, C. Guéneau, C. Chatillon, S. Chatain

E–MRS 2005 Spring Meeting, June 2005, Strasbourg, France

Characterization and Morphology of Particles in Solid Propellant Subscale Rocket Motor Plumes

**S. Gossé**, V. Sarou-Kanian, E. Véron, F. Millot, J.C. Rifflet, P. Simon

36<sup>th</sup> AIAA Thermophysics Conference, May 2003, Orlando, Etats–Unis

---

## ACTES DE CONFÉRENCES

Glass, Crystallization and Phase Separation: An Insight into Glass enriched in  $\text{MoO}_3$

S. Schuller, **S. Gossé**

*Proceeding of Joint ICTP-IAEA Workshop on Fundamentals of Vitrification and Vitreous Materials for Nuclear Waste Immobilization*, Trieste, Italie (November 2017)

Experimental contribution to the corium thermodynamic modelling

A. Quaini, C. Guéneau, **S. Gossé**, T. Alpettaz, D. Manara, P. Lajarge, D. P. Bottomley, E. Brackx, R.

Domenger, A. Chocard, F. Hodaj

*Proceeding of the 7<sup>th</sup> European Review Meeting on Severe Accident Research*, Marseille, France (2015)

High Temperature Thermochemistry of  $(\text{U–Pu})\text{O}_2$   $\text{MO}_x$  Fuel with  $\text{B}_4\text{C}$  absorber, Application to severe accidents in SFR

**S. Gossé**, T. Alpettaz, C. Guéneau, P. Allegri

*Proceeding of the Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios (FR13)* (2013)

Ruthenium Thermodynamics in Nuclear Waste Glasses

**S. Gossé**, S. Schuller, C. Guéneau, H. Boucetta

*Proceeding of the 2011 MRS Spring Meeting*, Symposium XX, Volume 1369 (2011)

Study of the Pd–Te–Ru System in Sodium Borosilicate Waste Glasses

**S. Gossé**, S. Schuller, C. Guéneau

*Proceeding of the 2010 MRS Spring Meeting*, Symposium AA, Manuscript 1265-AA03-04 (2010)

Mechanism of destruction of the protective oxide layer on Alloy 230 in the impure helium atmosphere of Very High Temperature Reactors

F. Rouillard, C. Cabet, K. Wolski, **S. Gossé**, M. Pijolat

*Proceeding of the European Corrosion Congress*, Edimbourg, Royaume–Uni (September 2008)

Direct measurements of the chromium activity in complex nickel base alloys by high temperature mass spectrometry application to the prediction of the chromia scale stability in impure helium

**S. Gossé**, T. Alpettaz, Rouillard F., S. Chatain, C. Cabet-Leflaive, C. Guéneau

*High Temperature Corrosion and Protection of Materials 7*, Materials Science Forum, 595–598 (May 2007)

Thermodynamic modelling of the destruction of the surface  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on Alloy 230 in the impure helium atmosphere of a Gas Cooled Reactor

F. Rouillard, C. Cabet, **S. Gossé**, K. Wolski, M. Pijolat

*High Temperature Corrosion and Protection of Materials 7*, Materials Science Forum, 595–598 (May 2007)

FUELBASE: A thermodynamic database for advanced nuclear fuels

C. Guéneau, S. Chatain, **S. Gossé**, J.C. Dumas, J.P. Piron, J. Lechelle, Y. Pontillon, G. Ducros, C. Rado,

F. Defoort, K. Froment, N. Dupin, B. Sundman, H. Noel, R. Konings, H. Kinoshita, C. Utton

*International Information Exchange Meeting Thermodynamics of Nuclear Fuels*, Saclay, France (November 2006)

Kinetic study of the  $\text{UO}_2/\text{C}$  Interaction by High Temperature Mass Spectrometry

**S. Gossé**, C. Guéneau, S. Chatain, B. Larousse, C. Chatillon, F. Le Guyadec

*Proceeding of the 3rd International Topical Meeting on HTR Technology*, South Africa (October 2006)

Characterization and Morphology of Particles in Solid Propellant Subscale Rocket Motor Plumes

**S. Gossé**, V. Sarou-Kanian, E. Véron, F. Millot, J.C. Rifflet, P. Simon

*36<sup>th</sup> AIAA Thermophysics Conference Proceedings*, AIAA-2003-3649, Orlando, Etats-Unis (May 2003)

---

## CONFÉRENCES INVITÉES

2018

- The white precipitates: metallic fission products phases in nuclear fuels Thermodynamic modeling of the Mo–Pd–Rh–Ru–Tc System  
**S. Gossé**, A. Quaini, C. Guéneau, N. Dupin, J-C. Crivello, J-M. Joubert  
Thermo–Calc Computational Thermodynamics and Kinetics Seminar, Nice, France (October 2018)
- Overview of safety R&D thermodynamic studies at CEA Saclay  
**S. Gossé**, A. Quaini, C. Guéneau  
2<sup>nd</sup> TITECH–CRIEPI–JAEA Joint Workshop – R&D updates on fuel debris and FP behavior during severe accidents, Tokyo, Japan (July 2018)

2016

- Influence of plutonium on the thermodynamic properties and phase equilibria in corium  
**S. Gossé**, C. Guéneau, A. Quaini, P. Bonnaillie, D. Manara  
MRS Spring Meeting, Session EE13.3: Nuclear Technology, Phoenix, Etats-Unis (April 2016)

2015

- Experimental study and thermodynamic modelling of corium mixtures – Application to severe accidents in Pressurized Water Reactors  
**S. Gossé**, A. Quaini, C. Guéneau, T. Alpettaz, D. Manara, E. Brackx, R. Domenger, A. Chocard, F. Hodaj  
Journées Annuelles du GDR 3328 Solidification des Alliages Métalliques (SAM), Paris, France (December 2015)

2012

- Prediction of the thermodynamic properties and phase equilibria in IV<sup>th</sup> generation oxide and carbide nuclear fuels  
C. Guéneau, **S. Gossé**, S. Chatain, T. Alpettaz, N. Dupin  
Ceramic and Nuclear–focused Workshop, Albuquerque, Etats-Unis (May 2012)
- FUELBASE, FPDATA databases & High Temperature Mass Spectrometry: An Overview of the Thermochemical Activities at CEA Saclay  
**S. Gossé**, C. Guéneau, S. Chatain, T. Alpettaz, B. Sundman, N. Dupin  
Invited lecture at Lawrence Livermore National Laboratory Meeting, Livermore, Etats-Unis (April 2011)

2011

- Modélisation thermodynamique de fontes verrières complexes selon la méthode Calphad : avancées et perspectives. Exemple d’application sur la compréhension du comportement des éléments platinoides dans les matrices de borosilicate élaborées en creuset froid  
**S. Gossé**, C. Guéneau, B. Sundman  
Journées thématiques du GDR VERRES, Marcoule, France (Mai 2011)

**NOTES TECHNIQUES CEA**

TAF-ID validation: Comparison with VERDON-1 and SIMFUEL experimental data

E. Geiger; C. Guéneau, E. Corcoran, B. Brusewitz-Lindahl, A. Quaini, **S. Gossé**, S. Chatain, P. Bonnaillie, Y. Pontillon

NT DPC/SCCME/LM2T 19-903-A

Synthèse sur l'effet du doublement de la quantité de Te à la vitrification

A. Laplace, L. Campayo, I. Giboire, **S. Gossé**, C. Michel

NT DE2D/SEVT/2019.39

Etude thermodynamique sur l'interaction  $UO_2$ - $B_4C$ -acier et calculs d'application sur la vaporisation du  $MO_x$

A. Quaini, **S. Gossé**, E. Lizon A Lugin, C. Bonnet

NT DPC/SCCME 18-841-A

Couplage Open Calphad-EKINOX NiCr – État d'avancement

L. Martinelli, C. Toffolon, **S. Gossé**

NT DPC/SCCME 17-820-A

Severe Accident Codes and Experiments SA6: Thermodynamic and Kinetic Studies of Core Material Mixture, DSA6-1: Database comparison and R&D Programs

A. Quaini, **S. Gossé**, C. Guéneau, H. Yamano (JAEA), M. Kurata (JAEA)

NT DPC/SCCME 17-795-A

Synthèse des études expérimentales sur le système  $UO_2$ - $B_4C$ -acier et calculs thermodynamiques pour les matériaux récupérateurs

A. Quaini, **S. Gossé**, C. Guéneau, T. Alpettaz, S. Poissonnet, P. Bonnaillie

NT DPC/SCCME 16-776-A

Avancement des études sur l'émissivité des aciers de cuve d'ASTRID

A. Quaini, **S. Gossé**, E. Lizon A Lugin, S. Poissonnet, P. Bonnaillie

NT DPC/SCCME 16-762-A

Emissivité des aciers pour les cuves de réacteur SFR Compléments bibliographiques et programme expérimental

**S. Gossé**

NT DPC/SCCME 15-726-A

Experimental results on the Fe-Pu-U-Zr-O system

A. Quaini, C. Guéneau, **S. Gossé**, T. Alpettaz, E. Brackx, F. Hodaj

RT DPC/SCCME 14-899-A

Mesures d'émissivités d'acier pour les cuves de réacteurs SFR

**S. Gossé**, E. Lizon A Lugin, T. Alpettaz, A. Quaini

NT DPC/SCCME 14-695-A

Thermodynamic study of the U-Zr-Fe-O-Si-Ca system – Application to the corium/concrete interaction

A. Quaini, C. Guéneau, **S. Gossé**, F. Hodaj

NT DPC/SCCME 13-886-A

Étude bibliographique sur les mesures d'émissivités d'acier pour les cuves de réacteurs SFR

**S. Gossé**, A. Delmas

NT DPC/SCCME 13-658-A

Modélisation des systèmes pseudo binaires  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$  et  $\text{CaO}-\text{MoO}_3$  – Étude thermodynamique du système Pd–Se

S. Bordier, J. Rogez, **S. Gossé**  
NT DPC/SCCME 13–652–A

Etude de l'interaction entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{B}_4\text{C}$  – Mesures par SMHT et calculs thermodynamiques

**S. Gossé**, T. Alpettaz, V. Marteau, P. Allegri  
NT DPC/SCCME 12–628–A

Etude Thermodynamique du Système Pd–Rh–Ru–Te – Application au comportement des phases platinoides dans les verres issues du procédé de vitrification par creuset froid

**S. Gossé**, C. Guéneau, S. Schuller, D. Roussel, E. Bracks  
NT DPC/SCP 11–392–A

Etat des développements de R&D relatifs à la technologie Pb–Bi mis en œuvre dans un concept SFR type EI/GV intégré. Vision du programme de développement et des efforts de R&D à poursuivre pour qualifier technologiquement ce concept sur un réacteur de puissance

G. Rodriguez, L. Brissonneau, L. Martinelli, F. Balbaud, M. Roy, **S. Gossé**  
NT DEN/CAD/DTN/DIR/2011–005

Synthèse bibliographique sur les systèmes binaires  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

Y. Graz, **S. Gossé**  
NT DPC/SCP 10–378–A

Synthèse et analyse des essais de thermochimie vis-à-vis du comportement du combustible RCG, orientation sur le choix des matériaux

C. Guéneau, A. Berche, T. Alpettaz, **S. Gossé**, S. Chatain, C. Blanc, E. Brackx, O. Dugne, C. Rado, J. Léchelle, F. Audubert  
NT DPC/SCP 10–369

Bilan des études de compatibilité chimique à haute température des matériaux combustibles du réacteur RCG

A. Berche, T. Alpettaz, J. Lechelle, **S. Gossé**, S. Chatain, C. Guéneau, C. Rado  
NT DPC/SCP 10–344–A

Connaissance des phases métalliques potentielles dans un creuset froid : Etude du système ternaire Palladium–Tellure–Ruthenium

**S. Gossé**, C. Guéneau  
NT DPC/SCP 09–313–A

Etude thermodynamique par spectrométrie de masse haute température d'alliages industriels à base de nickel : détermination de l'activité du nickel, du cuivre, du chrome et du fluor

S. Chatain, T. Alpettaz, **S. Gossé**  
NT DPC/SCP 08–287

Mesures de l'Activité du Chrome dans le Haynes 230, l'Inconel 617 et les alliages Modèles 1178, 1181, 1201 par Spectrométrie de Masse Haute Température

**S. Gossé**, T. Alpettaz, S. Chatain, C. Guéneau  
NT DPC/SCP 07–240 A

Bilan des essais par Spectrométrie de Masse Haute Température sur l'interaction  $\text{UO}_2/\text{C}$

**S. Gossé**, C. Guéneau, S. Chatain, C. Chatillon  
NT DPC/SCP 07–128 A

Etude de l'interaction  $\text{UO}_2/\text{Graphite}$  à haute température

**S. Gossé**, C. Guéneau, S. Chatain, C. Chatillon  
NT DPC/SCP 06–175 A

Etude Thermodynamique du système U–C–O, Analyse critique des mesures de pression de CO  
**S. Gossé**, C. Guéneau, S. Chatain, C. Chatillon  
 NT DPC/SCP 05-128 A

---

**COMMUNICATIONS PAR POSTER**

Development of ATTILHA (Advanced Temperature and Thermodynamics Investigation by a Laser Heating Approach) setup for high temperature applications

**S. Gossé**, A. Quaini, T. Alpettaz, C. Bonnet, J.-M. Borgard, L. Soldi  
 12<sup>th</sup> International Workshop on SubSecond ThermoPhysics (IWSSTP), June 2019, Cologne, Germany

Platinoid group metals thermodynamics for nuclear waste applications: The Pd–Rh–Ru–Te–O system

**S. Gossé**, C. Laurin, E. Régnier, A. Laplace, C. Bonnet, C. Guéneau, O. Pinet  
 Nuclear Materials, October 2018, Seattle, Etats–Unis

Physico–chemical transformations of ruthenium during nuclear glass manufacturing

C. Laurin, **S. Gossé**, E. Régnier, M. Toplis, A. Laplace, J. Agullo, M. Delaunay, O. Pinet  
 15<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Non–Crystalline Solids, July 2018, Saint–Malo, France

Thermodynamic modelling of key metallic sub–systems for the treatment of mid-level wastes

L. Soldi, **S. Gossé**, J. Schorne Pinto, C. Bonnet, A. Laplace, M. Roskosz  
 46<sup>th</sup> International Conference on Phase Diagram Calculations and Computational Thermochemistry, Juin 2017, Saint-Malo, France

Experimental and calculation investigation on severe accidents in PWR reactors

A. Quaini, C. Guéneau, **S. Gossé**, D. Manara  
 Materials Science & Technology 2016, October 2016, Salt Lake City, Etats–Unis

Thermodynamic assessment of platinoid and molybdate phases in nuclear waste glasses

**S. Gossé**, S. Bordier, C. Guéneau, N. Dupin, J. Rogez  
 44<sup>th</sup> International Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, May 2015, Loano, Italie

Interactions between platinoid fission products (Pd–Rh–Ru) and chalcogen elements (Se–Te)

**S. Gossé**, S. Bordier, C. Guéneau, N. Dupin  
 Materials Modeling and Simulation for Nuclear Fuels, October 2013, Chicago, Etats–Unis

Thermodynamic Study the Nickel–Palladium–Tellurium System

**S. Gossé**, C. Guéneau, E. Brackx, O. Dugne  
 Discussion Meeting on Thermodynamics Of Alloys, September 2012, Pula, Croatie

Study of the Pd–Te–Ru System in Sodium Borosilicate Waste Glasses

**S. Gossé**, H. Boucetta, C. Guéneau, S. Schuller  
 Nuclear Materials, Osaka, Japon, October 2012

Thermodynamic Study of Uranium–Silicon–Carbon System by Multiple Knudsen Cells Mass Spectrometry

S. Chatain, T. Alpettaz, **S. Gossé**, C. Guéneau, C. Chatillon  
 Knudsen Effusion Mass Spectrometry, April 2012, Juelich, Allemagne

Thermodynamics of some metallic fission products interaction of tellurium (Te) with the platinoids (Pd–Rh–Ru)

**S. Gossé**, C. Guéneau  
 Nuclear Materials, October 2010, Karlsruhe, Allemagne

Thermodynamic Study of the Palladium–Rhodium–Ruthenium–Tellurium System

**S. Gossé**, C. Guéneau  
 Discussion Meeting on Thermodynamics of Alloys, September 2010, Porto, Portugal

Etude Expérimentale du Système Uranium–Vanadium (U–V)

A. Berche, S. Chatain, T. Alpettaz, C. Blanc, **S. Gossé**, C. Guéneau

36<sup>èmes</sup> Journées d'Etudes des Equilibres entre Phases, Mars 2010, Montpellier, France

Etude thermodynamique par spectrométrie de masse haute température d'alliages industriels à base de nickel : détermination de l'activité du nickel, du cuivre, du chrome et du fer

S. Chatain, T. Alpettaz, **S. Gossé**

6<sup>e</sup> Séminaire de Thermodynamique Expérimentale à Haute Température, Novembre 2009, Nancy, France

Etude du système Pd–Te–Ru dans les verres de borosilicate de sodium

**S. Gossé**, S. Schuller, C. Guéneau

6<sup>ème</sup> Séminaire de Thermodynamique Expérimentale à Haute Température, Novembre 2009, Nancy , France

Etude du système Pd–Te–Ru dans les verres de borosilicate de sodium

**S. Gossé**, S. Schuller, C. Guéneau

Journées de l'Union pour la Science et la Technologie Verrières sur le Verre, Novembre 2009, Orléans, France

Chromium activity measurements in Nickel based alloys for Very High Temperature Reactors: Inconel 617, Haynes 230 and model alloys

**S. Gossé**, T. Alpettaz, S. Chatain, C. Guéneau, F. Rouillard, C. Cabet

4<sup>th</sup> International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology, October 2008, Washington D.C., Etats–Unis

XRD and SEM/EDS Study of the Phase Distribution in the UO<sub>2</sub> and Carbon Reactional System at High Temperature

F. Boinski, **S. Gossé**, C. Guéneau, O. Dugne, E. Brackx

4<sup>th</sup> International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology, October 2008, Washington D.C., Etats–Unis

Progress of the FUELBASE thermodynamic database for advanced nuclear reactors

C. Guéneau, **S. Gossé**, S. Chatain, N. Dupin, B. Sundman, C. Martial, J.C. Dumas, C. Rado, J. Lechelle, H. Noel, C. Utton H. Kinoshita, P. Gotcu, D. Manara, R. Konings

12<sup>th</sup> International Symposium on the Thermo–chemistry and Thermo–physics of Nuclear Materials, September 2008, Pörschach, Autriche

Analysis of uranium by Laser–Induced Breakdown Spectroscopy: from lab to field

J.B. Sirven, A. Pailloux, D. L'Hermite, N. Coulon, Y. M'Baye, T. Alpettaz, **S. Gossé**

5<sup>th</sup> International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, September 2008, Berlin, Allemagne

FUELBASE: a thermodynamic database for advanced nuclear fuels

C. Guéneau, **S. Gossé**, S. Chatain, C. Utton, B. Sundman, C. Martial, J.C. Dumas, C. Rado

37<sup>th</sup> International Conference on Phase Diagram Calculations and Computational Thermochemistry, June 2008, Saariselka , Finlande

Thermodynamic modelling of the destruction of the surface Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Alloy 230 in the impure helium atmosphere of a Gas Cooled Reactor

F. Rouillard, C. Cabet, **S. Gossé** , K. Wolski, M. Pijolat

7<sup>th</sup> International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, May 2008, Ile des Embiez, France

Thermodynamic Assessment of the Uranium–Carbon–Oxygen System – Application to the UO<sub>2</sub>/C Interaction in TRISO Particles

**S. Gossé**, C. Guéneau, S. Chatain, C. Chatillon

E–MRS Spring Meeting 2006, Mai 2006, Nice, France







## Chapitre 2

# Avant–propos sur la thermodynamique des matériaux nucléaires : Contexte et spécificités

## 2.1 Réacteurs nucléaires : de la II<sup>e</sup> à la IV<sup>e</sup> génération

### 2.1.1 Cycle du combustible et réacteurs nucléaires de II<sup>e</sup> et III<sup>e</sup> générations

Les principaux concepts nucléaires électrogènes de II<sup>e</sup> et III<sup>e</sup> générations sont des réacteurs dont la chaleur est extraite par des circuits d'échange de chaleur où l'eau joue à la fois le rôle de caloporteur et de modérateur. Cette famille représente la quasi totalité des réacteurs actuellement en fonctionnement. Hormis les réacteurs à eau bouillante — Boiling Pressurized Reactor (BWR) — qui ne sont pas exploités en France, la famille des réacteurs à eau pressurisée représente l'intégralité du parc nucléaire Français relié au réseau électrique.

Ces réacteurs à eau pressurisée de II<sup>e</sup> et III<sup>e</sup> générations — respectivement Réacteur à Eau Pressurisée (REP) et European Pressurized Reactor (EPR) — constituent aussi l'essentiel du parc électrogène mondial en exploitation et en cours de construction. Ces deux types de réacteurs mobilisent une partie importante de la R&D effectuée au sein de la Direction des Energies (DES) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA).

En parallèle de l'exploitation de ces réacteurs, la stratégie de traitement-recyclage des combustibles usés issus de ces réacteurs évolue. Mise en place par la France il y a plus de trente ans, elle constitue une première étape majeure dans la gestion durable des matières et des déchets radioactifs (Figure 2.1). Ce recyclage consiste à traiter les combustibles usés, pour en récupérer les matières valorisables (uranium et plutonium), tandis que ses autres éléments chimiques (produits de fission et actinides mineurs) sont concentrés au sein d'une matrice pour constituer les déchets ultimes [87].

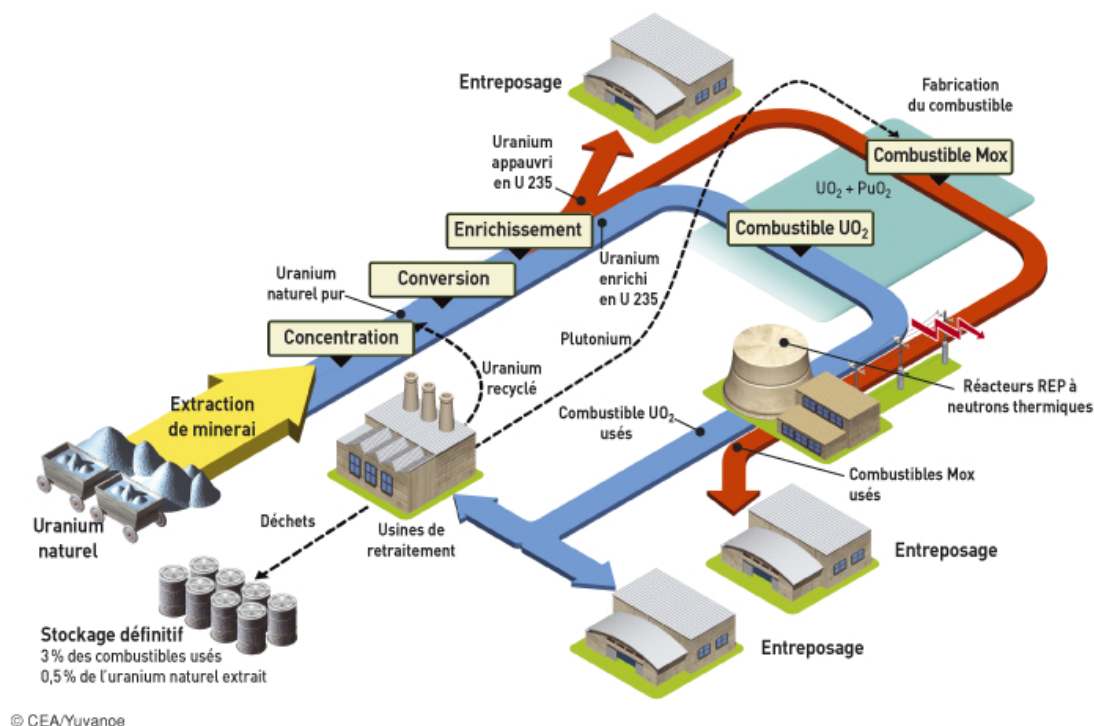


FIGURE 2.1 – Cycle du combustible REP [1]

Cette stratégie participe aux objectifs définis par la loi du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs. Le mono-recyclage actuel des actinides valorisables (uranium et plutonium) permet ainsi de recycler une dizaine de tonnes de plutonium dans les combustibles Oxyde Mixte (MOx) du parc REP français. Cependant, des limites liées à la neutronique de ces réacteurs à spectres thermiques compliquent la mise en œuvre systématique du multi-recyclage à l'échelle industrielle [88].

Une valorisation plus aboutie de ces matières nécessite d'appliquer des concepts nucléaires à cycle fermé, elle constitue un des enjeux majeurs des systèmes nucléaires futurs. Les réacteurs rapides de IV<sup>e</sup> génération répondent clairement à cette stratégie de multi-recyclage [88]. La mise en œuvre de cette gestion durable de déchets radioactifs issus des combustibles usés et d'économie des ressources fait appel à la notion de fermeture du cycle ; elle présente des atouts importants en termes de maîtrise de l'inventaire en plutonium [87]. La diminution de la quantité de déchets radioactifs produits aura aussi un impact direct sur leur retraitement, leur conditionnement, leur stockage et leur enfouissement profond<sup>1</sup>.

Bien que n'étant pas la première source de coût de production d'énergie, l'économie de matière première liée à l'exploitation de ces technologies est très significative [89]. En pratique, seuls les réacteurs à neutrons rapides sont capables de transformer efficacement les noyaux fertiles en noyaux fissiles. L'avantage de ces réacteurs surgénérateurs (par rapport au parc actuel constitué de réacteurs à spectres thermiques) réside dans cette capacité à transformer les noyaux fertiles en noyaux fissiles [87] [88]. A titre d'exemple, environ 1.4 tonnes de matière fissile sont nécessaires pour obtenir une énergie électrique de 1 GW·an. Pour produire cette électricité, un réacteur à eau pressurisée (REP ou EPR) nécessite 140 tonnes d'uranium naturel enrichi ; cent fois moins de matière fertile suffirait à un concept à neutrons rapides.

De plus, l'objectif de fermeture du cycle du combustible<sup>2</sup> pour les réacteurs de IV<sup>e</sup> génération nécessite une meilleure maîtrise de la physico-chimie du combustible. Lors des interactions avec la gaine et les produits de fission, la formation et la nature des phases secondaires (issues des réactions de fission) sont fortement dépendantes du rapport Oxyde/Métal (O/M) et du potentiel d'oxygène du milieu [51]. Ce Red/Ox global influe aussi la capacité de retraitement du combustible usagé, notamment au niveau des étapes de dissolution dans l'acide nitrique et de vitrification des déchets de Haute Activité à Vie Longue (HAVL) dans une matrice vitreuse appelée R7-T7 à l'usine de retraitement Orano La Hague.

### 2.1.2 Nouveaux concepts nucléaires de IV<sup>e</sup> génération

A la différence des énergies fossiles, le coût du minerai à l'origine du combustible reste bon marché. Il ne contribue qu'à un faible niveau (inférieur à 10 %) dans le prix global d'exploitation et de fourniture de l'énergie. Cependant, l'appauvrissement de ces ressources — du moins avec des coûts d'approvisionnement raisonnables — et les nombreux chantiers de centrales nucléaires en cours à l'international augurent d'une consommation croissante de combustible et donc d'une augmentation du coût du minerai. Ces ressources en uranium sont donc limitées et le développement actuel du parc nucléaire mondial — au travers de réacteurs à eau de III<sup>e</sup> génération — les consommera rapidement. Même en recyclant le combustible usé pour économiser au maximum les ressources naturelles, les systèmes nucléaires de II<sup>e</sup> ou de III<sup>e</sup> génération ne sauraient être durables au-delà du XXI<sup>e</sup> siècle, car ils n'exploitent pas pleinement le potentiel énergétique des noyaux lourds. Le développement des filières de réacteurs à neutrons rapides — également appelés surgénérateurs pour leur propension à produire une quantité d'isotopes fissiles supérieure à celle consommée par transmutation des isotopes fertiles — doit son essor à cette consommation croissante en uranium.

---

1. Cigéo (Centre industriel de stockage géologique) est le projet français de centre de stockage profond des déchets radioactifs. Il est conçu pour stocker les déchets hautement radioactifs et à durée de vie longue produits par l'ensemble des installations nucléaires actuelles et par le traitement des combustibles usés utilisés dans les centrales nucléaires.

2. Le « cycle du combustible nucléaire » désigne les étapes par lesquelles le combustible nucléaire est produit et géré avant (amont), pendant (exploitation) et après (aval) son passage dans le réacteur. Deux grandes options industrielles existent pour la gestion du combustible. Le cycle ouvert consiste à utiliser le combustible puis à le traiter comme un déchet qui — une fois traité — sera entreposé puis stocké. La solution du recyclage partiel permet de fermer en partie le cycle ; le combustible usé est retraité pour en récupérer l'uranium et le plutonium. Cette option diminue la quantité de combustible usé et de déchets de haute activité à stocker ainsi que les besoins en uranium naturel [90].

Dans un contexte de réduction des émissions de gaz à effet de serre et de demande énergétique croissante, la Commission Européenne considère indispensable l'étude et le lancement d'un démonstrateur de IV<sup>e</sup> génération dans un futur proche. Le déploiement de la filière finalement retenue aura pour objectif d'assurer une contribution nucléaire durable pour atteindre les objectifs de la maîtrise des émissions de gaz à effet de serre du mix énergétique européen [88]. En parallèle des études menées sur les réacteurs actuels à eau pressurisée, le « Generation IV International Forum (GIF) » a retenu plusieurs réacteurs nucléaires de IV<sup>e</sup> génération parmi les multiples options définies par le triptyque combustible/spectre neutronique/caloporteur :

- Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au sodium (RNR–Na), Sodium cooled Fast Reactors (SFR),
- Réacteurs à Très Hautes Températures (RTHT), Very High Temperature Reactors (V–HTR),
- Réacteurs aux Sels Fondus (RSF), Molten–Salt Reactors (MSR),
- Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au Gaz (RNR–G), Gas-cooled Fast Reactor (GFR),
- Réacteurs à Eau SuperCritique (RESC), SuperCritical Water cooled Reactor (SCWR),
- Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au Plomb (RNR–Pb), Lead-cooled fast reactor (LFR).

Plusieurs de ces options ont été étudiées au CEA durant la première décennie du 21<sup>e</sup> siècle, notamment dans le cadre international du GIF : RNR–Na, RNR–Pb, RNR–G pour les réacteurs à neutrons rapides et RTHT à neutrons thermiques pour un déploiement à l'étranger. Ces réacteurs de IV<sup>e</sup> génération avaient été retenus pour diverses raisons, principalement pour leur efficacité énergétique, leurs moyens de sûreté actifs et passifs optimisés, et dans le cas des réacteurs à neutrons rapides leur qualité de surgénérateur pour brûler le plutonium et les actinides mineurs. Le CEA participe encore activement au développement de ces filières nucléaires du futur dits de IV<sup>e</sup> génération dont les objectifs sont clairement identifiés :

- Assurer un développement durable de l'énergie nucléaire en optimisant les ressources en uranium naturel et en visant les plus hauts niveaux de sûreté nucléaire,
- Minimiser la production des déchets les plus radioactifs, notamment ceux de haute activité à vie longue (HAVL), et assurer une résistance maximale face au risque de prolifération,
- Développer des applications énergétiques au nucléaire au-delà de la seule production d'électricité.

Au travers de la fermeture du cycle du combustible, ces filières de IV<sup>e</sup> génération à neutrons rapides trouvent leur intérêt dans la gestion durable des déchets et de transmutation d'une majeure partie de  $^{238}\text{U}$  en  $^{239}\text{Pu}$  [88]. Cette stratégie permet d'exploiter pleinement l'uranium à des fins électrogènes : plus de 90 % de l'uranium naturel ainsi que les stocks d'uranium appauvri et de retraitement déjà disponibles. Cette fermeture du cycle du combustible apparaît comme un gage supplémentaire de sûreté face aux risques de prolifération<sup>3</sup>. Elle participe activement à la stratégie Française de traitement–recyclage des combustibles usés pour extraire des déchets les matières valorisables (uranium et plutonium) et pour limiter la production de déchets ultimes aux seuls produits de fission et actinides mineurs.

Parmi les concepts de surgénérateurs, la technologie RNR–Na (Figure 2.2 a) fut considérée comme la filière de référence, les technologies des RNR–G et des RNR–Pb (Figure 2.2 b) se présentaient alors comme des solutions alternatives pour des projections à plus long terme<sup>4</sup>.

En France, seul le RNR–Na dispose d'une base de connaissances suffisante pour pouvoir répondre aux attentes techniques et opérationnelles à court et moyen termes [88]. La maîtrise technologique de cette filière bénéficie du retour d'expérience de l'exploitation des réacteurs Phénix et Superphénix<sup>5</sup>. Pour ces raisons technologiques et économiques, ce concept a été privilégié par le CEA dans le cadre du développement du démonstrateur technologique ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration) dont la construction est aujourd'hui reportée à la seconde moitié du 21<sup>e</sup> siècle.

---

3. La loi n°2006-736 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs prolonge la loi du 30 décembre 1991 et conforte l'Andra dans ses missions de conception et d'exploitation des stockages de déchets radioactifs. L'agence est notamment chargée de concevoir et d'implanter le centre de stockage Cigeo situé à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne. Cette loi impose également que le stockage puisse être réversible pendant au moins 100 ans.

4. Lors du Comité de l'énergie atomique du 17 mars 2005 consacré aux systèmes nucléaires du futur, les ministres délégués à l'Industrie et à la Recherche ont pris acte, qu'au stade actuel des connaissances, la technologie des RNR réunit un large consensus international et ont recommandé que la priorité des recherches en France soit donnée à deux types de réacteurs : les RNR–Na et RNR–G [88].

Bien qu'aujourd'hui le programme CEA « Esquisse-Veille » contribue au développement et au suivi d'autres filières de IV<sup>e</sup> génération — notamment pour les Réacteurs aux Sels Fondus (RSF) au travers de plusieurs concepts dont un Small Modular Reactor (SMR) — les connaissances acquises sur les réacteurs RNR–Na et les études actuelles sur leurs comportements en conditions accidentelles contribuent toujours à la garantie d'un haut niveau de sûreté pour cette future filière de référence en France [91].

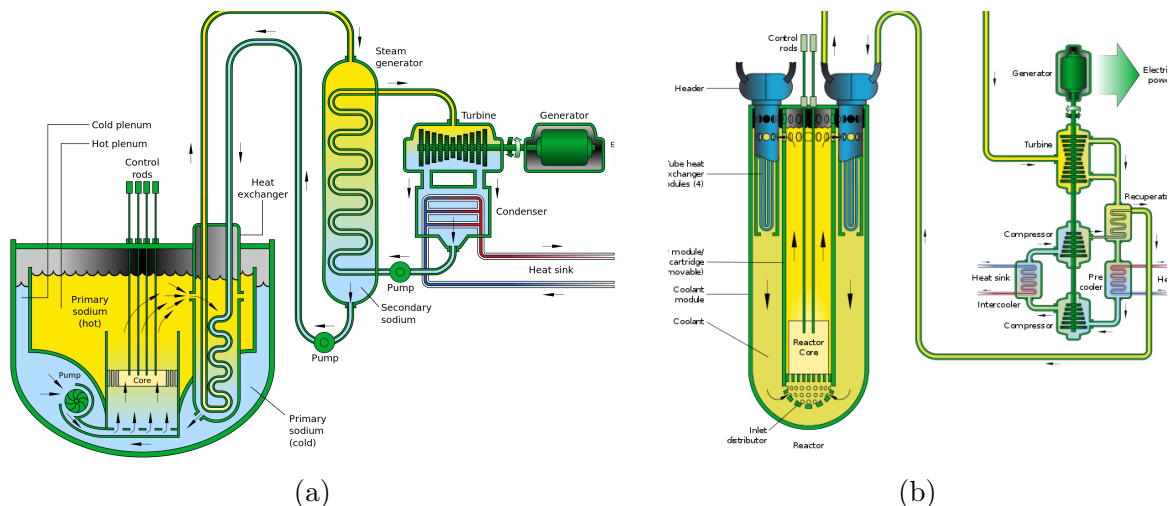


FIGURE 2.2 – (a) Schéma de principe du réacteur rapide refroidi au sodium (RNR–Na), (b) Schéma de principe du réacteur rapide refroidi au plomb (RNR–Pb)

Enfin, la neutronique de ces réacteurs impose des contraintes fortes. Pour y répondre, la conception du réacteur et du combustible intègrent des géométries compactes directement liées aux flux neutroniques et aux densités de puissance bien supérieures à ceux rencontrés dans les réacteurs à eau pressurisée. Cet important flux de neutrons rapides — supérieur à celui des réacteurs à eau pressurisée de II<sup>e</sup> et III<sup>e</sup> générations (REP et EPR) — induit des dommages conséquents aux matériaux de cœur et aux structures. De plus, les caractéristiques neutroniques du combustible mobilisent un inventaire initial en matière fissile constitué d'un combustible MOx, composé d'une solution solide de composition  $(U,Pu)O_{2\pm x}$  et non plus formé d'un oxyde simple  $UO_{2\pm x}$ .

D'un point de vue neutronique, l'exploitation d'un combustible oxyde  $(U,Pu)O_{2\pm x}$  pour les réacteurs à neutrons rapides permet d'envisager la transmutation des actinides mineurs selon plusieurs modes. Ces solutions excluent le développement des Accelerator Driven Systems (ADS) — réacteurs sous-critiques dont la source de neutrons rapides provient d'un accélérateur de particules — qui génèrent la fission d'un combustible riche en actinides mineurs et en plutonium. Deux options principales de transmutation accompagnent le développement de réacteurs rapides de IV<sup>e</sup> génération : la transmutation homogène où quelques pour cents d'actinides mineurs sont introduits en solution dans le combustible et la transmutation hétérogène, où les actinides mineurs sont plus concentrés mais dans un nombre limité d'assemblages [87]. Pour cette dernière solution, plusieurs options restent envisageables, selon une introduction des actinides mineurs :

- Au sein d'une matrice inerte, dans des assemblages cibles spécifiques du cœur RNR,
- En couvertures où les actinides mineurs sont dilués dans un combustible fertile  $UO_2$  en périphérie du cœur (Couvertures Chargées en Actinides Mineurs : CCAM, ou en américium : CCAm) .

5. Chronologie de la technologie RNR–Na [91] :

1967 : Démarrage du prototype RAPSODIE au CEA Cadarache pour développer la technologie des réacteurs à neutrons rapides.

1973 : Mise en service du réacteur PHENIX au CEA Marcoule, premier prototype de réacteur à neutrons rapides et à caloporteur sodium, d'une puissance de 250 MW en fonction jusqu'en 2010.

## 2.2 Activités de recherche du LM2T

Collaboration : Thermodynamique des matériaux, thermodynamique expérimentale et modélisation Calphad, calculs ab-initio, dynamique moléculaire, thermocinétique

Laboratoire : ISAS/DPC/SCCME/LM2T

Intervenants : T. Alpettaz, C. Bonnet, J-M. Borgard, A. Chartier, S. Chatain, J-L. Flèche, P. Fossati, C. Guéneau, E. Lizon A Lugin, A. Quaini, L. Van Brutzel, P. Zeller

### 2.2.1 Compétences et thématiques de recherches du LM2T

Les résultats présentés dans ce document sont le fruit d'études menées au Laboratoire de Modélisation, de Thermodynamique et de Thermochimie (LM2T) du Service de Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME). Ce service est un des trois représentés par le Département de Physico-Chimie (DPC) de l'Institut des Sciences Appliquées à la Simulation et aux énergies bas carbone (ISAS) du centre CEA de Saclay.

La majeure partie des activités du LM2T se positionne sur l'acquisition de données sur les matériaux dites fondamentales ou « de base » : principalement thermodynamiques et thermophysiques ainsi que leurs propriétés sous irradiation [92]. Ces données assurent le soutien de l'exploitation des systèmes nucléaires actuels mais sert aussi à la définition de matériaux innovants pour les systèmes nucléaires futurs de IV<sup>e</sup> génération. Depuis quelques mois, la réorganisation de la DES a permis la naissance d'autres thématiques énergétiques émergentes. Ainsi, de nouvelles études ont vu le jour sur les matériaux pour les batteries, pour l'Electrolyse à Haute Température (EHT) ou sur les aimants permanents Fe-Nd-B.

Au-delà de la simple fourniture de données, la modélisation et la simulation deviennent des outils majeurs dans le domaine de la R&D dédiée aux matériaux pour l'énergie. Le développement de nouvelles méthodes de calculs à des échelles variées, depuis l'échelle atomique jusqu'à l'approche multi-physique permet de coupler des méthodologies distinctes pour approvisionner des calculs réalisés à des échelles de temps et d'espace supérieures. Cette approche nouvelle transparait notamment au travers des outils de chainage et de couplage développés dans de nombreuses plateformes de simulation [89] [93] [94]. Les exigences actuelles et futures de prédiction du comportement des matériaux mettent en avant l'approche globale de modélisation du LM2T et la nécessité d'approfondir une démarche jusque-là basée sur des études bibliographiques, des essais expérimentaux et des modélisations thermodynamiques. Bien que le LM2T n'ait pas été impliqué dans ces études et qu'il ne soit pas directement question de propriétés thermodynamiques, deux exemples illustrent l'évolution des méthodologies de travail vers des études plus collaboratives entre diverses communautés scientifiques réunies par un même projet.

Le premier exemple concerne le projet Européen Multiscale Modelling for Fusion and Fission Materials (M4F). Cette étude multidisciplinaire a pour ambition de traiter conjointement la problématique des matériaux dédiés aux problématiques de fusion et de fission en rapprochant les deux communautés qui étudient les effets des irradiations (types de dommages, mécanismes de déformation) sur les aciers ferritiques et martensitiques (Figure 2.3 a).

L'origine de ce projet émane d'un constat selon lequel chaque communauté se focalise sur son échelle de temps et d'espace sans pour autant se soucier de la compatibilité de ses modèles aux frontières de sa discipline. Grâce à sa structure, le projet M4F se focalise sur deux problématiques scientifiques : l'évolution des microstructures et la localisation de la déformation plastique de ces aciers irradiés ainsi que sur la dissémination et la valorisation des données. Les avancées sur les phénomènes liés à l'irradiation des matériaux ont pour objectif de fournir des données d'entrées nécessaires aux codes phénoménologiques.

Au travers de nouveaux challenges, ce projet — dans lequel est impliqué le Département des Matériaux Nucléaires (DMN) de l'ISAS — se propose de faire le lien entre les échelles pour disposer dans un cadre scientifique cohérent de modèles multi-échelles compatibles sur de larges domaines de taille (Figure 2.3 a).

Le second exemple considère le centre multidisciplinaire Interdisciplinary Centre for Advanced Materials Simulation de Ruhr-Universität Bochum (ICAMS). Cette initiative concentre des compétences multiples

qui allie expérimentations et simulations des matériaux à des échelles complémentaires. Cet institut a pour objectif de fédérer les communautés scientifiques avec l'objectif de permettre une meilleure compréhension du comportement des matériaux au travers d'une approche multidisciplinaire alliant des compétences dans les domaines des sciences des matériaux, de la physico-chimie, de la physique et des mathématiques [3].

Le centre de recherche ICAMS propose de nouveaux challenges dans le design de matériaux avancés pour les technologies de pointe : alliages base nickel, alliages à mémoire de forme haute-température, matériaux composites. Ses équipes se distinguent par une approche multidisciplinaire et multi-échelle (Figure 2.3 b). Elles se focalisent sur le développement de méthodes pour prédire le comportement et les propriétés des matériaux depuis les échelles atomiques (calculs électroniques, dynamique moléculaire) et mésoscopiques jusqu'aux propriétés du matériaux et de l'objet fini : aube de turbine monocristalline, axe de rotor pour l'aéronautique. Du point de vue des calculs thermodynamiques et de la méthode Calphad, il héberge notamment l'initiative Open Calphad [95] [96].

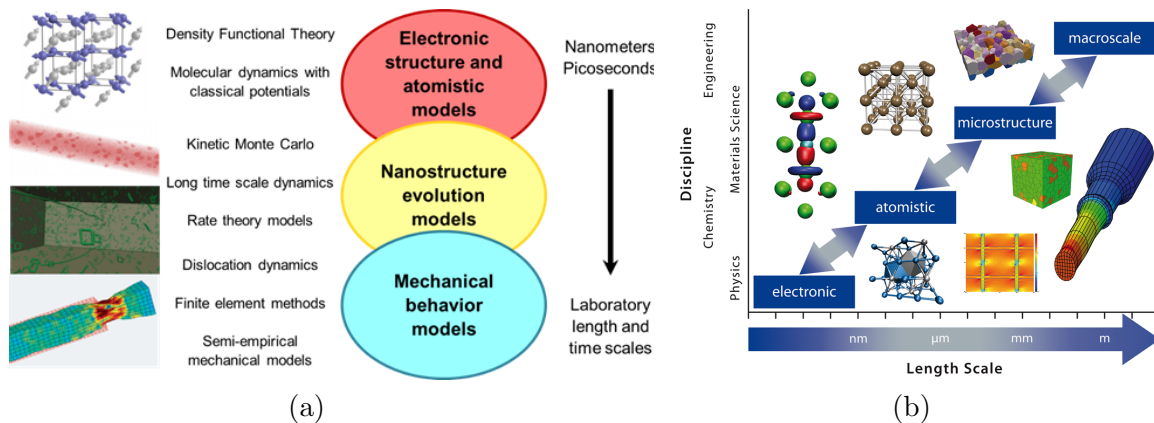


FIGURE 2.3 – (a) Approche de simulation multi-échelle de la mécanique des matériaux au sein du projet Européen M4F ; depuis l'échelle atomique jusqu'à la modélisation multi-physique [2], (b) Principe de simulation multi-échelle du centre interdisciplinaire ICAMS : du calcul de structure ab-initio à l'approche par éléments finis [3]

Bien qu'appliqués à des problématiques matériaux distinctes, ces deux exemples mettent en avant des approches novatrices basées sur des modélisations réalisées à des échelles complémentaires. Une intégration harmonieuse de ces modèles nécessite clairement de dépasser les frontières de temps et d'espace. Cette complémentarité améliore la compréhension des phénomènes mis en jeu ; elle permet une prédiction plus robuste des comportements des matériaux.

La thermodynamique des matériaux n'échappe pas à cette tendance qui cherche de plus en plus à coupler les résultats obtenus à une certaine échelle de temps et d'espace vers les phénomènes d'une autre dimension. Ces approches permettent aujourd'hui d'assurer une première continuité des simulations atomistiques (ab-initio, dynamique moléculaire) vers les bases de données thermodynamiques Calphad, méthode qui trouve aujourd'hui largement sa place dans le design des matériaux (Appendice B).



## 2.2.2 Thermodynamique des matériaux nucléaires à haute température

De manière générale et pour des questions évidentes de rendement, l'optimisation des procédés industriels s'oriente vers des températures de fonctionnement de plus en plus élevées. L'évolution de ces applications nécessite le développement de matériaux dont les propriétés thermodynamiques permettent leur utilisation dans des environnements de plus en plus sévères. Ces nouvelles orientations sont clairement exprimées dans les besoins d'innovation des industries : verrière, aéronautique, métallurgique et cimentaire (carbonates et céramiques). L'industrie nucléaire n'échappe pas à cet intérêt pour de nouveaux matériaux réfractaires, métalliques ou céramiques résiliants aux conditions extrêmes des environnements corrosifs, des hautes températures et plus spécifiquement aux dégâts d'irradiation. Ainsi, la recherche de températures de plus en plus élevées reste toujours limitée par le maintien des propriétés mécaniques parfois conditionnées par leurs interactions chimiques. La thermodynamique des matériaux se positionne alors comme une science primordiale pour définir leur tenue en température.

Les calculs Calphad apportent les informations nécessaires à la compréhension des états d'équilibre (stables) mais aussi de pseudo-équilibres (métastables) sous lesquelles la matière peut s'organiser en phases (solide, liquide, gaz). Elle permet de prédire l'état thermodynamique de systèmes chimiques [85]. A haute température, des coefficients de diffusion thermiquement activés par des loi d'Arrhenius favorisent l'obtention de ces conditions d'équilibre thermodynamique. Couplée à ces propriétés de diffusion, la méthode Calphad permet aussi la réalisation de calculs thermo-cinétiques qui ne seront pas abordés dans ce document.

De façon progressive, les calculs thermodynamiques et plus précisément l'approche Calphad, prennent une part de plus en plus importante pour définir de nouvelles nuances d'alliages et de céramiques ou pour étudier le comportement des matériaux pour des applications industrielles, notamment pour les besoins nucléaires. L'intérêt pour la thermodynamique des matériaux nucléaires réside dans les capacités croissantes des codes de calcul à intégrer ces propriétés jusque là décrites de façon grossière. Ces besoins ont notamment vu émerger le développement d'une communauté dédiée à part entière au développement de base de données thermodynamiques dans le domaine nucléaire [78] [97] [98] [99] [100].

Les ressources bibliométriques permettent de confirmer cette évolution du nombre de publications dédiées aux problématiques de matériaux — non nucléaires et nucléaires — traitées par la méthode Calphad. Ainsi, la base de données Web of Knowledge montre l'évolution des publications sur la thermodynamique des matériaux par la méthode Calphad, seules ou couplées au mot clé « nucléaire ».

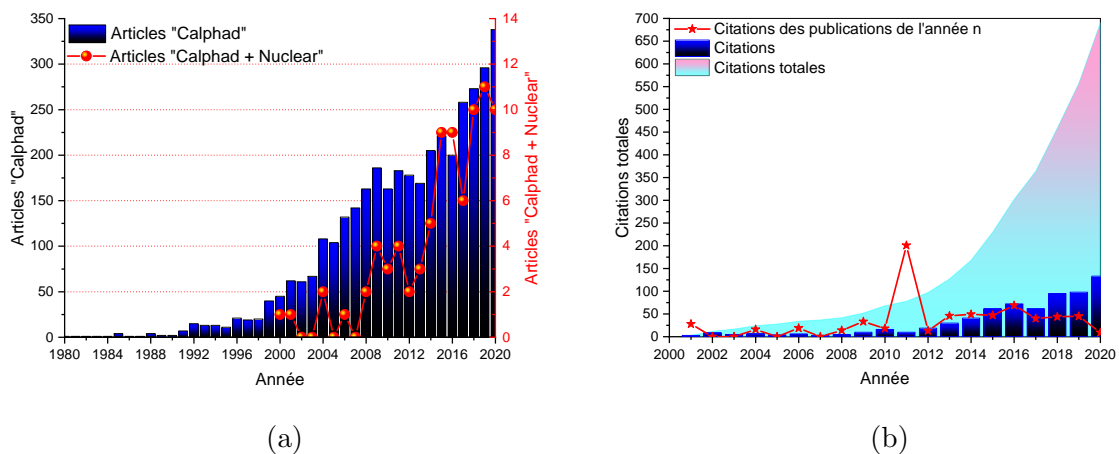


FIGURE 2.4 – (a) Comparaison entre le nombre d'articles de revues répondant aux mots-clés « Calphad » et « Calphad + Nuclear », (b) Citations des articles « Calphad + Nuclear » par année, intégrée et par année d'édition

Dans la base de données Web of Knowledge, le mot-clé « Calphad » indexe 3732 articles et 59905 citations sur la période 1980–2020. Parmi ces articles de revues à comité de lecture, 82 répondent conjointement aux deux mots-clés « Calphad + Nuclear » (Figure 2.4 a). Ces chiffres confirment l’attrait de la méthode Calphad au regard des axes de recherches actuels des différentes communautés « matériaux ». Malgré une augmentation régulière du nombre de publications dans les deux cas, la différence entre ces nombres démontre aussi la fragilité des compétences Calphad dédiées aux matériaux nucléaires.

Les citations des papiers répondant aux deux mots-clés sont également présentées (Figure 2.4 b). L’histogramme représente les citations annuelles des articles dédiés aux problématiques nucléaires, l’aire coloriée en représente l’intégrale soient 690 citations. Enfin les étoiles rouges (★) désignent les citations de ces articles par leur année de publication. Cette courbe met en avant l’année 2011 pendant laquelle trois articles ont été publiés par le LM2T [53] [101] [102] ; ils totalisent aujourd’hui 188 citations.

Cette approche thermodynamique est utilisée pour expliquer en partie la thermochimie du combustible nucléaire (métallique, oxyde, carbure). Elle permet d’interpréter des microstructures observées et des compositions analysées grâce à la représentation de diagrammes de phases complexes ou de chemins de refroidissement [103]. La méthode Calphad a aussi grandement aidé à la compréhension des interactions du combustible en conditions accidentelles [104]. A ce titre, Potter [103] rappelle la contribution historique de la thermodynamique aux nombreuses questions posées sur les interactions entre matériaux à haute température.

Dès 1962, l’Agence Internationale de l’Energie Atomique (*i.e.* IAEA) a pris conscience de l’intérêt de considérer la thermodynamique des matériaux nucléaires comme une priorité pour le développement des systèmes nucléaires en organisant la première conférence « Thermodynamics of Nuclear Materials ». Bien qu’elle n’existe plus aujourd’hui, d’autres événements hébergent cette thématique dans leur programme scientifique, notamment au sein de la conférence « Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials (STNM) ». Depuis 2010, cette rencontre est remplacée par une session spécifique à la thermodynamique des matériaux nucléaires « Thermodynamic and Thermophysical Properties of Nuclear Materials », associée à la conférence biennale « Nuclear Materials (NuMat) ». En parallèle, l’IAEA a également sponsorisé l’édition des volumes « Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds » dédiés à l’évaluation critique et la recommandation de données par un groupe d’experts internationaux.

Ces dernières années, l’utilisation des bases de données Calphad a largement évolué vers un couplage par les codes dédiés aux applications nucléaires. Ces utilisations ont été possibles par le développement de logiciels minimiseurs d’enthalpie libre open source [95] [96]. Aujourd’hui, les principales utilisations concernent le couplage thermochimique des codes de « fuel performance » du combustible nucléaire (Alcyone pour les REP, Germinal pour les réacteurs RNR-Na) [93], de thermohydraulique et de stratification du corium en cuve [105], d’oxydation haute température des alliages base Ni ou Zr [106].

Cet essor permet également de positionner les travaux du LM2T dans la communauté Calphad en comparant l’ensemble des articles « Calphad + Nuclear » (Figure 2.5 a) et « Calphad + Nuclear au LM2T » (Figure 2.5 b) sur la période 2000–2020<sup>6</sup>. Ces publications démontrent le bon positionnement des publications du laboratoire vis-à-vis de la communauté scientifique Calphad.

Sur les 82 articles cités précédemment, 20 papiers considèrent des études menées en collaboration avec le LM2T, soit approximativement 25% de l’ensemble des publications répondant au mots-clés « Calphad + Nuclear ». En parallèle, les articles du LM2T participent dans une proportion plus élevée au total des citations, de l’ordre de 30% à 40% depuis les dix dernières années.

---

6. Le choix de retenir les seuls termes « Calphad + Nuclear » ne sont pas représentatifs de l’ensemble des travaux menés au LM2T selon la méthode Calphad. Bien que parcellaires, ces données donnent une tendance significative du volume d’études réalisée pour la Direction des Programmes Energie (DPE) de la DES.

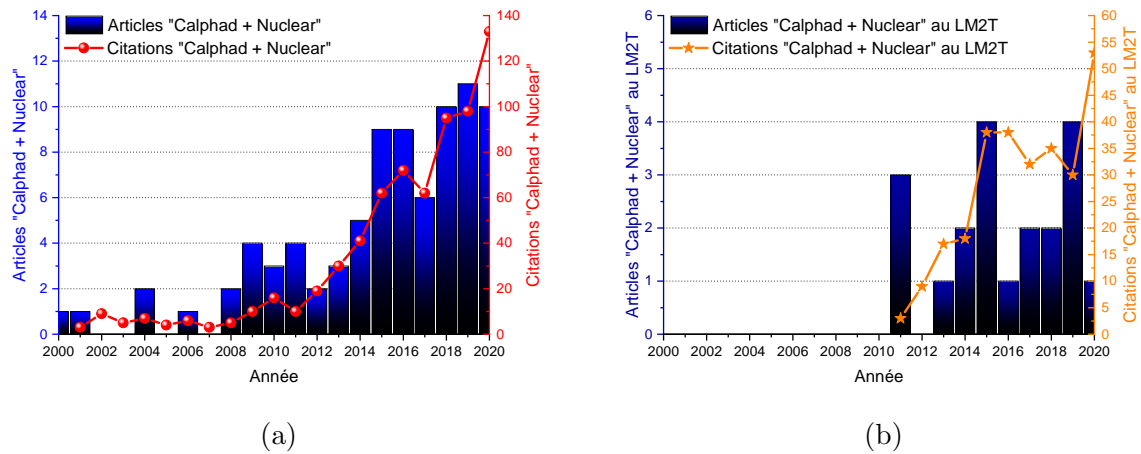


FIGURE 2.5 – (a) Comparaison entre les articles et citations « Calphad + Nuclear », (b) Comparaison entre les articles et citations et « Calphad + Nuclear » publiés par le LM2T

### 2.2.3 Activités de modélisation au LM2T : Evolution du contexte

Dans ce contexte d'innovation et de design de matériaux, la mission principale du LM2T consiste à étudier les propriétés des matériaux par des approches complémentaires (multidisciplinaires et multi-échelles) et sur un grand nombre de thématiques nucléaires : de l'amont à l'aval du cycle. Pendant la période de responsabilité et d'encadrement de ce laboratoire (juillet 2016–mars 2021), cette activité s'est accentuée par des demandes croissantes de couplage de codes de simulation avec des bases de données thermodynamiques Calphad. Parmi les travaux menés aux LM2T, ceux traitant des combustibles  $UO_2$  et  $MOx$  — interactions gaines/combustible/produits de fission et comportement des matériaux de cœur en conditions accidentelles — représentent les axes pour lesquels ces démarches de couplage avec des outils multi-échelles sont les plus fortes (Figure 2.6 a). A l'échelle atomique, d'autres activités de couplage sont aussi menées en partenariat avec le DMN. Cette collaboration a pour objectif de prédire les phénomènes de fissuration intergranulaire d'alliages austénitiques par une simulation multi-échelle puis de transférer les résultats de décohésion des joints de grains par dynamique moléculaire vers des calculs éléments finis de matériaux modèles base nickel (Figure 2.6 b).

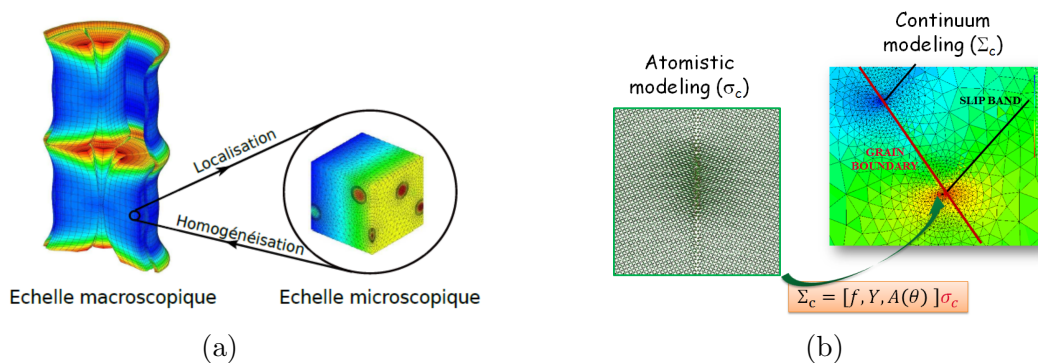


FIGURE 2.6 – (a) Simulation thermomécanique/thermochimique du combustible  $(U,Pu)O_{2\pm x}$  sur la plateforme Pléïades [4], (b) Simulation multi-échelle de décohésion de joints de grains [5].

Ces deux études ont pour point commun de traiter des matériaux soumis à des conditions extrêmes de haute température et d'irradiation, thématiques représentatives des compétences du LM2T. **La suite de ce document se focalise exclusivement sur les thématiques de recherches personnelles** de modélisation Calphad et de thermodynamique et thermophysique expérimentales à haute température.

## 2.3 Travaux personnels sur les matériaux nucléaires

Le caractère prédictif de la modélisation des matériaux repose de plus en plus sur des modèles physiques multi-échelles. Ces outils nécessitent un niveau de fiabilité qui repose en partie sur la qualité des données d'entrée. Dans le cas où leur comportement est fortement couplé à la thermochimie, la méthode Calphad permet d'établir une description fine et complexe des interactions chimiques entre matériaux. A ce titre, la modélisation de la corrosion qui repose principalement sur des résultats expérimentaux ensuite traités par des modèles semi-empiriques est de plus en plus souvent associée à une approche thermodynamique. Pour les échelles les plus fines, la modélisation à l'échelle atomique commence à apporter des informations utiles pour décrire les premières étapes des processus de corrosion [5] [107]. Dans un futur proche, les progrès réalisés sur la puissance des moyens de calcul permettront d'envisager l'émergence d'outils de simulation multi-physiques et multi-échelles pour des durées plus longues des phénomènes de corrosion [92], pour une meilleure prédiction de la thermochimie des combustibles [94] ou de l'aval du cycle [108].

Cependant, les exigences sur la compréhension des phénomènes thermochimiques évoluent vers une prédiction plus fine des vitesses d'endommagement des matériaux. Ces besoins se retrouvent dans les calculs tant pour les approches par chaînage (données d'entrée codées en dur) que par couplage (interface avec un code de thermochimie). Dans ce contexte, la modélisation Calphad apparaît comme un outil fondamental pour fournir des données de base [85]. Ces calculs sont indispensables pour définir — dans un premier temps — les conditions d'équilibre vers lesquels les matériaux vont tendre au cours d'interactions ou pour décrire des phénomènes de corrosion. Pour répondre à ces questions, l'implémentation de ces outils de calculs thermodynamiques par des interfaces dédiées (OCASI pour Open Calphad [95] [96], TQ Interface et TC Python pour Thermo-Calc©[109]) sont actuellement en cours de développement sur des thématiques diverses : simulation thermo-hydraulique des accidents graves, comportement thermo-mécanique et thermochimique du combustible, cinétique d'oxydation des alliages Ni-Cr [106]<sup>7</sup>.

Au delà des matériaux initialement présents au sein d'un réacteur, la complexité de la thermochimie provient des réactions nucléaires. La composition isotopique des combustibles dépend d'événements, où des nucléides stables et radioactifs sont sans cesse générés par des processus nucléaires. La fission des noyaux lourds produit des « produits de fission », isotopes stables ou radioactifs d'éléments de masse moyenne et aussi des neutrons. Formés au cours de la « combustion » du combustible nucléaire, ces produits de fission élargissent le nombre d'éléments chimiques à considérer. Cette complexité apparaît tout au long du cycle du combustible : en fonctionnement nominal ou accidentel, en réacteur et dans l'aval du cycle.

La plupart des systèmes chimiques binaires et ternaires modélisés l'ont été dans le cadre de projets sur les réacteurs RNR-Na et RNR-Pb portés par la Direction de l'Energie Nucléaire du CEA. Certaines de ces optimisations Calphad ont été publiées, d'autres le seront dans un avenir proche. A l'exception des systèmes chimiques en lien avec la thermodynamique du caloporteur eutectique plomb-bismuth (Lead Bismuth Eutectic) [30], une version de la majorité des systèmes présentés dans ce document a déjà été intégrée dans la base de données thermodynamique TAF-ID de l'OCDE-AEN [78].

La première technologie abordée dans ce document concerne les réacteurs RNR-Pb — systèmes concurrentiels des RNR-Na — avec l'avantage de disposer d'un caloporteur de faible réactivité. Ses domaines de fonctionnement sont plus réduits ; les risques de bouchage par précipitation du caloporteur ou de ses réactifs restent une préoccupation majeure. Le principal verrou technologique reste le développement de matériaux de structure résistant à sa corrosion. Ce point justifie le développement de bases de données thermodynamiques pour anticiper les niveaux de performances de ces matériaux.

La seconde problématique traite de la thermochimie d'interactions spécifiques aux RNR-Na. Les hauts taux de combustion envisagés pour ces réacteurs rapides de IV<sup>e</sup> génération engendreront une formation plus importante de certains produits de fissions. Leur implication sur le comportement thermomécanique du combustible et dans des étapes clés de l'aval du cycle nécessite de considérer dès maintenant leurs impacts industriels. Un premier exemple traite de la formation de produits de fission métalliques, appelés « phase blanche » ou phase  $\varepsilon$ . Cet alliage Mo-Pd-Rh-Ru-Tc se forme au cœur du combustible pour

---

7. Ces illustrations ne considèrent pas les interactions chimiques et la corrosion en milieu aqueux.

préférentiellement précipiter aux joints de grains de sa structure fluorine<sup>8</sup>. Une seconde illustration traite des interactions entre le tellure et les éléments majoritaires des gaines en acier inoxydable 316-L(N) : Cr-Fe-Mo<sup>9</sup>-Ni. Ce phénomène — appelé Joint Oxyde Gaine (JOG) — résulte de la migration radiale des produits de fission, notamment Cs-I-Mo-Te vers la périphérie de la pastille.

Le troisième cas est dédié aux insolubles des matrices de confinement HAVL. De nombreuses phases intermétalliques et/ou oxydes se forment à partir des platinoïdes Pd-Rh-Ru en interaction avec O-Te. Le développement d'une base de données dédiée à ces éléments permet de prédire les états d'équilibre des métaux de transition en fonction de la composition, du potentiel d'oxygène et de la température.

Le molybdène est aussi à l'origine de l'apparition de molybdates. Le quatrième exemple présente les propriétés thermodynamiques de molybdates de calcium et de sodium connus pour se former lors d'étapes intermédiaires des procédés de vitrification des déchets HAVL. Pour des compositions de déchets riches en molybdène, ces molybdates génèrent une nappe liquide transitoire en surface de la fonte verrière. Les calculs thermodynamiques expliquent en partie la formation de ce liquide appelé « yellow phase ».

En lien avec la problématique des produits de fission faiblement solubles dans les déchets HAVL, la cinquième partie établit quelques propriétés de liquides métalliques — principalement Cu-Fe-Si — pour le développement de procédés de vitrification de déchets MAVL. Ces études portent sur la thermodynamique (solidus/liquidus, démixtion) et sur les propriétés thermophysiques de ces alliages liquides.

Une dernière partie présente les développements, les mesures et les études expérimentales réalisées au LM2T. Cette section se focalise sur les moyens de mesures par Analyse Thermique Différentielle : Setaram Setsys Evolution et Mettler-Toledo SDTA 851 pour les échantillons uranifères. Les principes de la Spectrométrie de Masse à Haute Température (SMHT) seront illustrés dans le cas de mesures cinétiques et thermodynamiques. Enfin, quelques plans de dispositifs innovants sont présentés dans le cadre du développement du moyen de chauffage laser Advanced Temperature and Thermodynamic Investigation by Laser Heating Approach (ATTILHA).

Pour résumer, les travaux présentés se focalisent sur les « phases blanches » (Mo-Pd-Rh-Ru-Tc) représentées en rouge et sur les interactions avec les chalcogènes en pourpre (O-Se-Te). Les interactions entre l'eutectique Bi-Pb et les éléments majoritaires des structures (Al-Cr-Fe-Ni) sont en bleu tout en tenant compte de l'influence de l'oxygène (Figure 2.7).

Tableau périodique des éléments chimiques. Les éléments étudiés sont colorés : rouge (Mo, Pd, Rh, Ru, Tc), pourpre (O, Se, Te), bleu (Bi, Pb, Al, Cr, Fe, Ni), et vert (autres éléments). Le tableau inclut les symboles, les numéros atomiques (Z) et les noms des éléments.

FIGURE 2.7 – Tableau périodique des éléments, représentation des systèmes chimiques étudiés, phases blanches Mo-Pd-Rh-Ru-Tc, interactions eutectique Bi-Pb/matériaux de structure Al-Cr-Fe-Ni, interactions entre les métaux platinoïdes Pd-Rh-Ru et les éléments O-Se-Te

8. Un article récent révèle la présence de ces précipités dans la gaine en Zircaloy de combustibles usés [110].  
9. Le molybdène fait également partie des produits de fission impliqué dans les interactions JOG et ROG.





## Chapitre 3

# Développement de bases de données thermodynamiques Calphad pour les matériaux nucléaires



## 3.1 Modélisation thermodynamique, application aux RNR–Pb

### 3.1.1 Spécificités du caloporteur eutectique plomb–bismuth

La dénomination de RNR–Pb considère les concepts de réacteurs refroidis au plomb pur ou par l'eutectique plomb–bismuth (Bi–Pb) proposé pour diminuer la température de fusion du métal liquide : 327°C pour Pb *vs.* 123°C pour Bi–Pb<sup>1</sup>. En effet, le point de fusion plus élevé du Pb pur impose de maintenir les circuits du réacteur à une température de l'ordre de 400°C pendant les arrêts à froid et les opérations de maintenance pour éviter tout risque de bouchage. Un des avantages attribués au Pb liquide concerne sa température d'ébullition élevée en comparaison à celle du sodium (1737°C *vs.* 892°C). Cette propriété offre à cette filière des critères de sûreté substantiels (marge à l'ébullition en situations accidentelles) ou de performance (augmentation possible du rendement thermodynamique) [88].

Bien que les propriétés hydrauliques et thermiques du Pb liquide soient moins performantes que celles du sodium, son bas point de fusion et sa faible réactivité chimique — rapportés aux fortes interactions du sodium liquide avec l'air et l'eau — rendent ce caloporteur attractif<sup>2</sup>. Ainsi, les réacteurs à neutrons rapides au plomb (LFR pour Lead-cooled Fast Reactor) représentent un concept de réacteurs surgénérateurs alternatifs au RNR–Na. De plus, ces caloporteurs à métaux liquides bénéficient d'un retour d'expérience significatif issu d'autres filières :

- Le plomb ou l'eutectique Bi–Pb sont également envisagés pour les réacteurs hybrides sous-critiques pilotés par accélérateur — Accelerator Driven Systems (ADS) — destinés à la transmutation des déchets, en tant que fluide caloporteur et pour la production de neutrons dans la cible de spallation,
- L'eutectique Bi–Pb a également été envisagé pour un circuit intermédiaire ou pour l'évacuation de puissance résiduelle des RNR–Na. Ces options sont aujourd'hui délaissées au profit de circuits à eau ou à gaz (N<sub>2</sub>).

A l'exception de problèmes de corrosion, la physico-chimie de l'alliage Bi–Pb présente quelques avantages par rapport au sodium liquide. Ses propriétés thermodynamiques lui confèrent une bonne stabilité chimique dans un grand domaine de température et dans une gamme de potentiel d'oxygène étendu [30] :

- Les deux éléments Bi et Pb sont peu réactifs, notamment vis-à-vis de l'eau et de l'air,
- La température de l'eutectique Bi–Pb facilite la maintenance et l'inspection en service des circuits et sa capacité calorifique assure un refroidissement efficace des circuits du réacteur,
- La température d'ébullition élevée de l'alliage Bi–Pb autorise un domaine d'exploitation relativement large en conditions nominales, incidentelles et accidentelles. La tension de vapeur vaut  $2.6 \cdot 10^{-3}$  Pa à 773 K et  $2.47 \cdot 10^{-2}$  Pa à 1273 K.
- Du point de vue thermo-hydraulique, la densité élevée de l'eutectique Bi–Pb et sa faible viscosité cinématique confère une bonne circulation naturelle au fluide.

L'eutectique Bi–Pb (appelé par l'acronyme LBE pour Lead Bismuth Eutectic) résulte de la réaction : Liquide  $\rightarrow \epsilon$  + Bi-rhombo. Cette réaction eutectique forme un intermétallique — de structure hcp et noté  $\epsilon$  — du côté riche en plomb et la solution rhomboédrique (Bi,Pb) du côté riche en bismuth (Figure 3.1 a). La modélisation Calphad du diagramme de phase Bi–Pb a été réalisée par Yoon & Lee [6].

Pour ces raisons, le plomb liquide est considéré comme un caloporteur qui présente beaucoup d'intérêt dans le domaine nucléaire (plomb pur, eutectique Bi–Pb et eutectique Li–Pb comme matériau de couverture fertile pour les réacteurs à fusion) mais aussi pour d'autres applications de centrales thermiques. De plus, le coût de ce caloporteur reste bien moins élevé que celui du sodium : le plomb est abondant bien que le bismuth le soit moins et pour un coût légèrement plus élevé.

Cependant, le plomb et son alliage eutectique Bi–Pb liquides sont très corrosifs vis-à-vis des matériaux de structure et ce indépendamment du type d'alliage considéré : austénitique, ferritique ou martensitique. Les diagrammes de phases Bi–Fe (Figure 3.2 a) et Pb–Fe (Figure 3.2 b) montrent la lacune de miscibilité liquide entre le liquide riche en fer et un second riche en bismuth ou en plomb, respectivement. Cependant, ces interactions répulsives ne suffisent pas à limiter une faible solubilité du fer dans ces liquides.

1. La température de fusion du sodium pur est de 98°C.

2. A ce titre, l'eutectique plomb bismuth a également été envisagé comme caloporteur de boucles intermédiaires

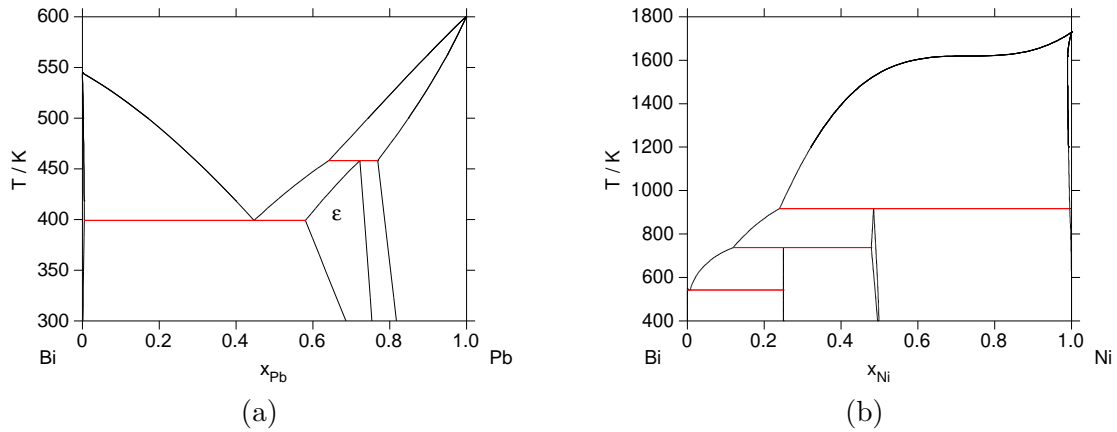


FIGURE 3.1 – (a) Diagramme de phases Bi–Pb selon Yoon & Lee [6], (b) Diagramme de phases Bi–Ni selon Seo et al. [7]

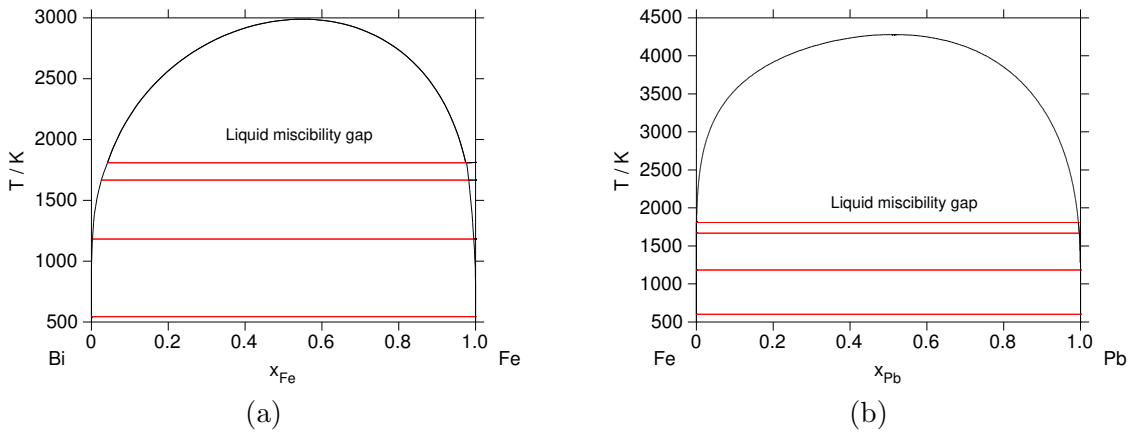


FIGURE 3.2 – (a) Diagramme de phases Bi–Fe selon Boa et al. [8], (b) Diagramme de phases Fe–Pb selon Diop et al. [9]

Du point de vue thermodynamique, deux problématiques sont à l'origine de ce comportement corrosif. Les éléments majeurs des matériaux de structure (Al–Cr–Fe–Ni) sont partiellement miscibles dans les liquides — bismuth et plomb — mais aussi au niveau de l'eutectique. Parmi ces métaux, l'aluminium et le nickel sont les éléments les plus critiques car ils présentent de fortes solubilités dans les métaux liquides. A titre d'exemple, cette tendance est représentée par le liquidus du binaire Bi–Ni (Figure 3.1 b). La solubilité de ces éléments et notamment de ceux impliqués dans la formation d'une couche de passivation (Al–Cr) sont donc des données fondamentales. Pour développer des solutions de mitigation innovantes et pour prédire les phénomènes de corrosion, la modélisation des interactions thermochimiques entre les structures et les métaux liquides est donc nécessaire. De plus, le plomb et l'eutectique Bi–Pb sont sensibles à la teneur en oxygène dans les circuits. Le diagramme binaire Pb–O modélisé par Risold et al. [10] montre les domaines d'existence de l'oxyde PbO de structures massicot et litharge en équilibre avec le Pb liquide (Figure 3.3 a).

En parallèle de cette problématique d'oxydation du plomb, le système binaire Bi–O — ici modélisé par Diop et al. [9] — montre également la propension du bismuth à former  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Figure 3.3 b). Cet oxyde binaire se forme pour des potentiels d'oxygène supérieurs à ceux nécessaires pour former PbO et les autres oxydes de plomb. Au premier ordre, il n'intervient dans les phénomènes de précipitation liés à une augmentation du potentiel d'oxygène.

ou de circuits d'évacuation de puissance en conditions incidentelles ou accidentelles avec pour avantage l'absence de contact direct entre le sodium et l'eau du circuit secondaire [89, 111].

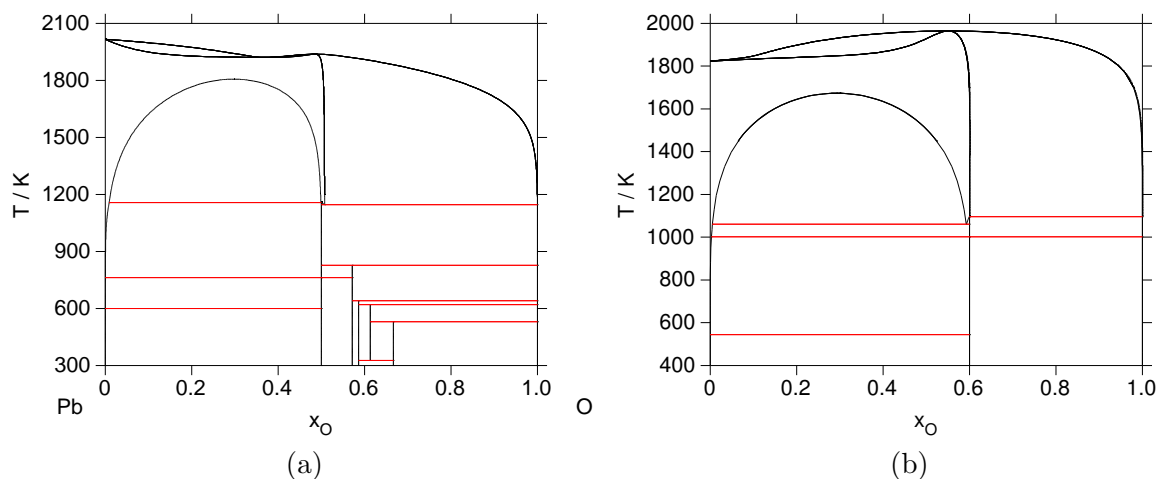


FIGURE 3.3 – (a) Diagramme de phases Pb–O par Risold et al. [10], (b) Diagramme de phases Bi–O par Diop et al. [9, 11]

Du point de vue applicatif, les gradients thermiques engendrent des phénomènes de dissolution (zone chaude) et de formation de dépôts (zone froide). Ce transfert de matière au sein du circuit caloporteur peut — lui aussi — générer une forte corrosion des matériaux en zone chaude, ainsi que des bouchages du circuit aux points froids. Dans le cas de réacteurs nucléaires, les transferts de contamination par dépôt ou diffusion ne peuvent non plus être exclus. Au niveau thermodynamique, l'activité chimique en espèces dissoutes pilote alors de manière prépondérante les cinétiques des transferts. Ces phénomènes peuvent aussi être influencés par la présence d'impuretés : oxygène en premier lieu, mais aussi carbone et azote.

Cette synthèse rapide justifie d'une activité de recherche sur la modélisation thermodynamique par le plomb liquide et ses alliages (principalement Bi–Pb, Li–Pb) afin de déterminer les conditions des deux principaux mécanismes d'altération : la dissolution du matériau de structure et pénétration intergranulaire par le métal liquide et la formation d'intermétalliques fragilisants. Ces risques d'origines thermochimiques sont aussi couplés à d'autres problèmes d'érosion et à des phénomènes de colmatage par d'autres oxydes complexes. Ces réactions peuvent également induire des risques de fragilisation complémentaires de ceux issus de la simple formation d'intermétalliques.

L'ensemble de ces contraintes délimite les conditions de fonctionnement d'un circuit en températures et en potentiel d'oxygène ; la maîtrise de la corrosion par l'eutectique Bi–Pb dépend donc partiellement du contrôle de ces deux paramètres. Dans le cas d'un milieu trop réducteur, les éléments d'alliage se dissolvent dans le liquide métallique. Sous des conditions trop oxydantes, le plomb s'oxyde en PbO (du point de vue thermodynamique, d'autres oxydes ternaires Fe–Pb–O et Bi–Fe–O peuvent également apparaître). Les valeurs basses de ces deux variables déterminent les zones de dissolution et les limites hautes délimitent les conditions de précipitation de l'oxyde PbO (Figure 3.3 a). Il est donc nécessaire de piloter le circuit caloporteur à l'intérieur de ces intervalles de température et de potentiel d'oxygène.

### 3.1.2 Thermodynamique du caloporteur eutectique plomb–bismuth

Collaboration : Modélisation thermodynamique des interactions entre l'eutectique Plomb–Bismuth et les matériaux de structure (système Cr–Fe–Ni)  
Laboratoire : ISAS/DPC/SCCME, Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Acqueuse  
Intervenants : L. Martinelli, M. Roy

La formation d'une couche d'oxyde continue à la surface de l'alliage — notamment à base d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  — apparaît comme la solution pour protéger le métal de la dissolution. La maîtrise de la quantité d'oxygène dissoute dans l'alliage liquide par injection contrôlée [112] permet de maintenir les conditions de formation d'une couche d'oxydes protecteurs à l'interface avec les structures<sup>3</sup>. Cette technique se doit d'être pleinement maîtrisée ; un mauvais contrôle de la quantité d'oxygène peut induire une formation d'oxydes de plomb insolubles si elle devient localement trop élevée.

Cependant, les aciers inoxydables (304–L, 316–L(N)) — souvent utilisés pour les applications nucléaires et dont les teneurs respectives en Ni sont d'environ 10% à 12% massique — présentent des problématiques de tenue à la corrosion principalement à cause de la forte solubilité du Ni dans le Bi liquide (Figure 3.1 b) mais aussi au niveau de l'eutectique Bi–Pb. Pour cette raison, ces alliages austénitiques riches en nickel présentent une moins bonne tenue à la corrosion par dissolution que les aciers martensitiques. Ils ne peuvent alors pas être retenus comme matériau de structure. Dans le cas des réacteurs sous-critiques, la « fenêtre » du module de spallation — partie chaude et soumise à de fortes irradiations neutroniques — ne peut pas être composée d'alliages en nickel susceptible de former des précipités intermétalliques.

La solution pour répondre à ces contraintes réside dans la connaissance des solubilités des principaux éléments constitutifs des matériaux dans le métal liquide pour anticiper ces niveaux de dissolution. En parallèle, les activités chimiques sont utiles à la prédiction des gradients de potentiels chimiques pour établir les phénomènes de diffusion. De plus, ces propriétés sont sensibles à l'oxygène ; elles peuvent toutes être calculées par le développement de bases de données thermodynamiques Calphad dédiées.

Les descriptions réalisées lors de ces études considèrent les systèmes binaires métalliques Al–Bi, Al–Pb, Bi–Cr, Cr–Pb, Bi–Fe, Fe–Pb, Bi–Ni et Ni–Pb et de celles des ternaires Al–Bi–Pb, Bi–Cr–Pb, Bi–Fe–Pb et Bi–Ni–Pb. La solubilité de l'oxygène à la composition eutectique Bi–Pb a été introduite dans le ternaire Bi–Pb–O. Ces descriptions multiples permettent de disposer d'un modèle thermodynamique global pour fournir des données fondamentales dans le cadre des études sur la thermochimie des interactions entre les matériaux de structure et les caloporteurs métalliques. La description du système Cr–Fe–Ni–O est issue du travail de Kjellkvist et al. [114], celle des systèmes Bi–O et Pb–O proviennent de Yoon & Lee [6] et de Risold et al. [10]. Les coupes pseudo-binaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ –PbO et PbO– $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont respectivement modélisées par Diop et al. [115] et par Diop et al. [9].

#### Solubilité du chrome et du fer dans le caloporteur eutectique plomb–bismuth

Pour mieux appréhender les interactions entre l'eutectique plomb bismuth et les matériaux de structures, une base de données Calphad a été développée pour le système Al–Bi–Cr–Fe–Ni–Pb. Afin de considérer les problématiques de précipitation entre l'eutectique plomb bismuth et ces métaux de transition, l'oxygène a également été introduit dans cette base de données. A l'exception de la solubilité de l'oxygène dans l'eutectique Bi–Pb, les systèmes oxydes ne sont pas présentés dans ce manuscrit (Figure 3.9 b).

L'ensemble des données utilisées pour réaliser cette modélisation thermodynamique est compilée dans le LBE handbook de l'OCDE [30] dédié à l'eutectique plomb bismuth. Les oxydes ternaires issus des interactions des éléments de structure avec le bismuth ou le plomb ne sont pas considérés [116] [117] à l'exception des systèmes Fe–Pb–O [118] et Bi–Pb–O [11] [9]. A titre d'exemple, les solubilités du chrome et du fer calculées sont représentées à la composition de l'eutectique plomb bismuth en fonction de l'inverse de la température (Figure 3.4 a et b). Ces calculs sont comparés aux données expérimentales de Courouau

3. Les matériaux références des structures pour les caloporteurs à base de plomb (Bi–Pb, Li–Pb, Pb) sont principalement des aciers austénitiques du type 316–L(N) et des aciers martensitiques du type T–91 [29, 113].

[12] et Rosenblatt & Wilson [13] pour le chrome et de Massalski [14], Martynov & Ivanov [15] et Weeks & Romano [16] pour le fer.

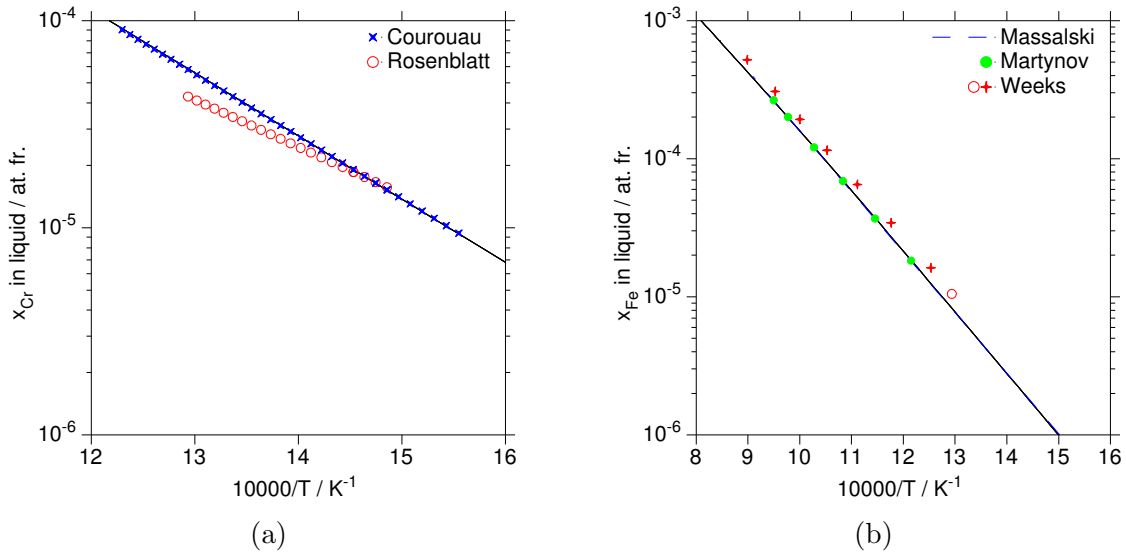


FIGURE 3.4 – (a) Solubilité du chrome dans l'eutectique Bi–Pb, comparaison avec Courouau [12] et Rosenblatt & Wilson [13], (b) Solubilité du fer dans l'eutectique Bi–Pb par Massalski [14], Martynov & Ivanov [15] et Weeks & Romano [16]

### Solubilité de l'aluminium dans le caloporteur eutectique plomb–bismuth

Trois descriptions Calphad ont été proposé pour traiter des interactions chimiques du système ternaire Al–Bi–Pb. Le premier modèle Al–Bi a été proposé par Girard et al. [17]. Shim et al. [26] ont également modélisé le ternaire Al–Pb–Sn et la dernière étude a été publiée par Pilote et al. [119], appuyée par des calculs DFT pour décrire la solution solide fcc des binaires Al–Bi et Al–Pb du quaternaire Al–Bi–Pb–Sn. Pour différentes raisons, aucun de ces modèles n'a été utilisé : les deux premiers pour des problèmes de compatibilité avec les données expérimentales et le dernier à cause du formalisme quasi-chimique utilisé pour décrire la solution liquide, modèle différent de celui utilisé au LM2T (ionique à deux sous-réseaux).

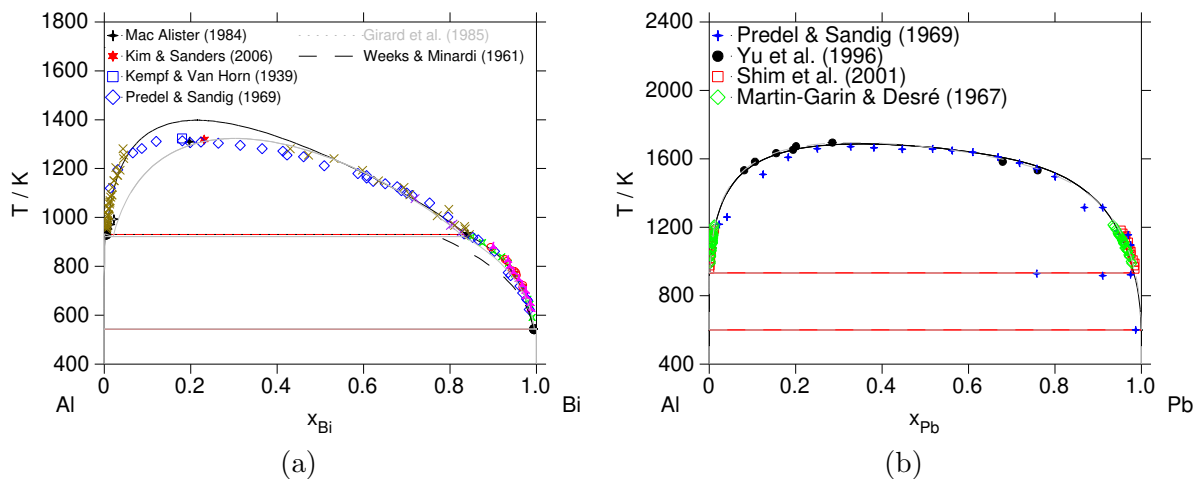


FIGURE 3.5 – (a) Diagramme de phases Al–Bi, (b) Diagramme de phases Al–Pb. Comparaison avec les données de Girard et al. [17], Kempf & Van Horn [18], Kim & Sanders [19], Mac Alister [20], Predel & Sandig [21], Weeks & Minardi [22], Yu et al. [23], Martin–Garin & Desré [24].

Le diagramme de phases Al–Bi présente une réaction monotectique associée à une large lacune de miscibilité liquide (Figure 3.5 a). Du côté riche en Al, la lacune de miscibilité présente une réaction monotectique quasi verticale qu'il a été possible de reproduire jusqu'à environ 10 at% Bi.

Du côté riche en Bi, le liquidus reproduit correctement les mesures de Kim & Sanders [19]. Les trois paramètres utilisés pour décrire la phase liquide (2 pour  ${}^0L$  et 1 pour  ${}^1L$ ) n'ont pas permis de modéliser le point convolute proposé dans les études expérimentales de Kempf & Van Horn [18], de Kim & Sanders [19] et de Mac Alister [20]. Cependant, l'ajout de paramètres pour modéliser la lacune de miscibilité permettrait de corriger les écarts entre les calculs et les mesures de la binode. La représentation de la solubilité de l'aluminium dans le bismuth liquide (Figure 3.6 a) confirme le bon accord avec le diagramme de phases, notamment à basses températures avec les données de Obenchain & Balzhiser [25]. Elle reste très inférieure à la loi de Weeks & Minardi [22] ; ces résultats ont été écartés.

De manière identique, une réaction monotectique caractérise le diagramme Al–Pb (Figure 3.5 b). La lacune de miscibilité liquide est très large et plus symétrique que dans Al–Bi. Les compositions calculées au niveau des deux apex en très bon accord avec les données de Martin–Garin & Desré [24]. Du côté riche en Pb, la solubilité calculée est légèrement supérieure à celle mesurée par Shim et al. [26]. Au centre du diagramme, la ligne monotectique est symétrique, en accord avec les résultats expérimentaux bien que légèrement plus élevée que les mesures de Yu et al. [23]. La solubilité de l'aluminium dans le plomb liquide (Figure 3.6 b) est en très bon accord avec les données de Martin–Garin & Desré [24].

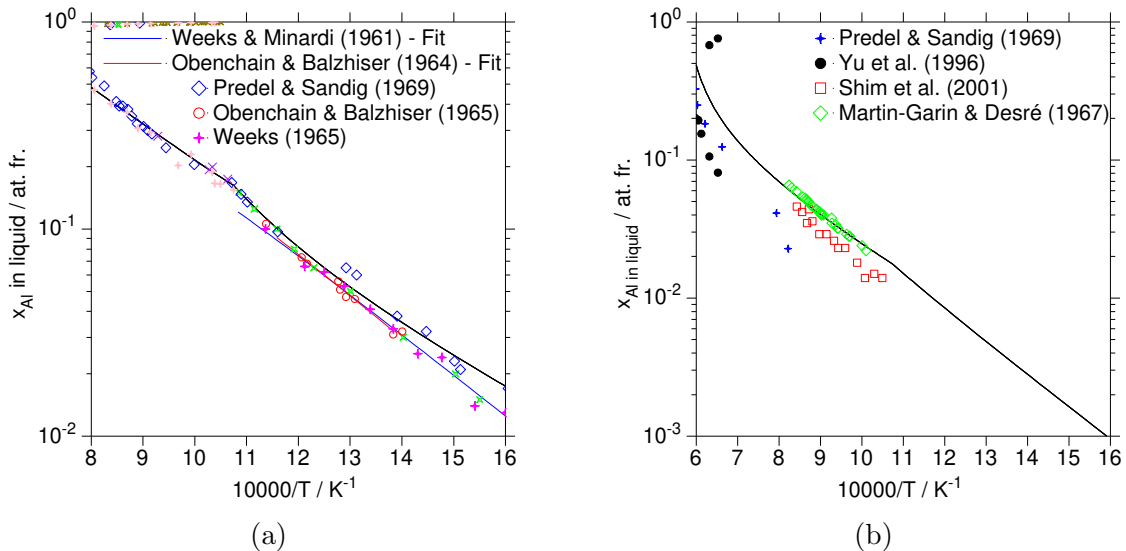


FIGURE 3.6 – (a) Solubilité de l'aluminium dans le bismuth liquide, (b) Solubilité de l'aluminium dans le plomb liquide. Comparaison avec Kempf & Van Horn [18], Kim & Sanders [19], Mac Alister [20], Obenchain & Balzhiser [25], Weeks & Minardi [22], Martin–Garin & Desré [24], Shim et al. [26], Yu et al. [23]

Concernant les propriétés thermodynamiques du binaire Al–Bi, les mesures d'activité chimique de Bi dans Al sont calculées à 1173 K (Figure 3.7 a) et comparées aux résultats de Wilder & Elliott [27]. La figure (Figure 3.7 b) représente l'enthalpie de mélange du liquide à 1073 K, comparée aux données de Predel & Sandig [120], Wittig & Keil [28] et du modèle de Kim & Sanders [19].

Dans le binaire Al–Pb, les mesures d'activité chimique de Pb dans Al sont également calculées à 1173 K (Figure 3.8a) et comparées aux résultats de Wilder & Elliott [27] ; la modélisation est en très bon accord avec les mesures. La figure (Figure 3.8 b) représente la coupe isotherme Al–Bi–Pb calculé à partir du modèle ternaire. A 1173 K, la lacune de miscibilité liquide occupe une grande partie du diagramme ; l'orientation des conodes démontre que l'origine de la démixtion provient du binaire Al–Pb. La courbe binodale est également en accord avec les résultats de Wilder & Elliott [27].

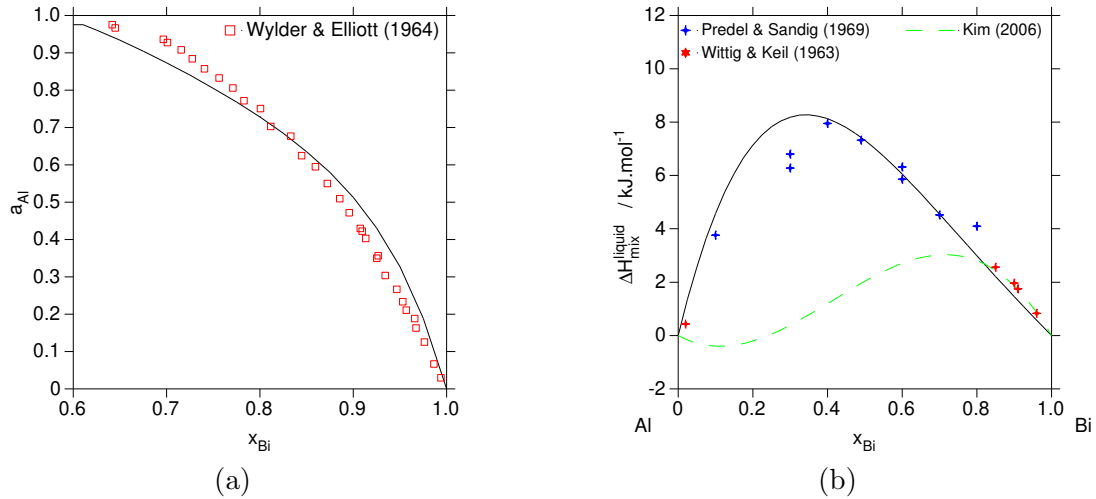


FIGURE 3.7 – (a) Activité chimique de Bi dans le binaire Al–Bi à 1173 K, (b) Enthalpie de mélange du liquide Al–Bi à 1073 K. Comparaison avec Wilder & Elliott [27], Predel & Sandig [21], Wittig & Keil [28], Kim & Sanders [19]

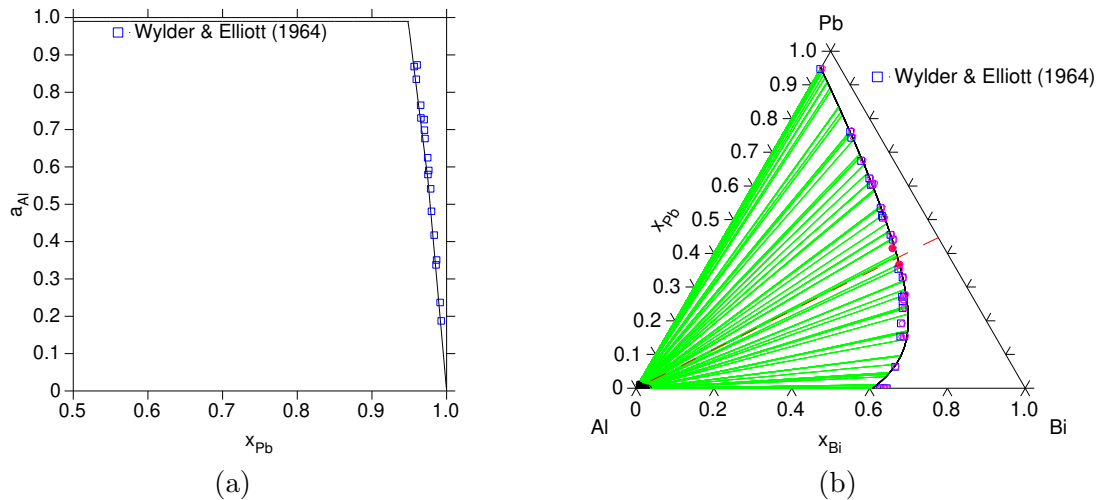


FIGURE 3.8 – (a) Activité chimique de Pb dans le binaire Al–Pb à 1173 K, (b) Isotherme ternaire Al–Bi–Pb à 1173 K, les points rouges délimitent la composition LBE. Comparaison avec les données de liquidus de Wylder & Elliott [27].

### Solubilité du nickel et de l’oxygène dans le caloporteur eutectique plomb–bismuth

Comme pour l’aluminium, la solubilité du nickel (Figure 3.9 a) présente des valeurs supérieures de plusieurs ordres de grandeurs à celles de Cr et Fe. Elle est très proche de celle de l’aluminium avec pour principale différence, la formation de phases intermétalliques qui proviennent des interactions Bi–Ni.

Cette forte solubilité se caractérise par une rupture de pente et une très forte sensibilité à basse température lorsque le liquide est en équilibre avec l’intermétallique  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  [29] [15]. Cette modélisation, couplée à celles de Cr et Fe, permet de prédire la thermochimie — notamment la dissolution — de matériaux plus complexes (Cr–Fe–Ni) en interaction avec des caloporteurs métalliques Pb ou Bi–Pb. Cependant, dans un contexte de modélisation de la corrosion, ces données ne permettent pas encore de considérer l’influence de la teneur en oxygène dans le caloporteur liquide.

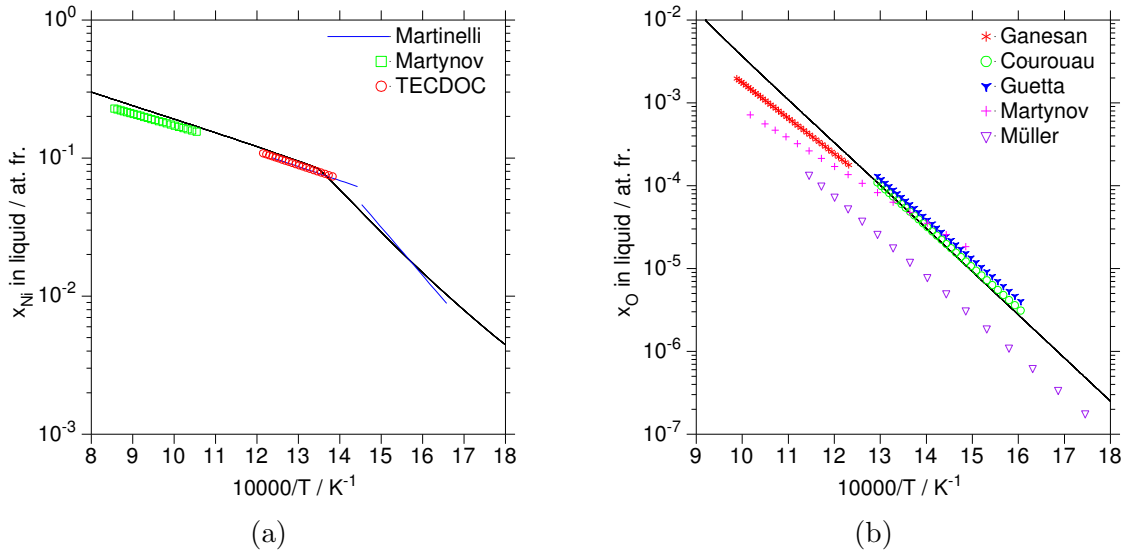


FIGURE 3.9 – (a) Solubilité du nickel dans l’eutectique Bi–Pb, comparaison avec Martinelli et al. [29] et Martynov & Ivanov [15]. (b) Solubilité de l’oxygène dans l’eutectique Bi–Pb, comparaison avec Courouau [12] et l’ensemble des données de la revue de l’OCDE [30]

En fonction de la teneur en oxygène, les deux mécanismes précédemment cités se distinguent : dissolution et précipitation par les métaux liquides. Pour des concentrations en oxygène inférieures à une teneur minimale critique définie par celle nécessaire à la formation d’une couche d’oxyde protectrice, la dégradation des matériaux de structure procède par dissolution des éléments d’alliage dans le métal liquide.

Par contre, pour des teneurs supérieures à cette même teneur critique, une couche d’oxyde peut se former à la surface de l’acier. Les propriétés de cette couche dépendent du type d’oxyde formé, de la température du milieu et de paramètres liés à l’hydrodynamique des écoulements. Sous certaines conditions, cette couche peut assurer un rôle protecteur à l’encontre des phénomènes de corrosion [30]. Au-delà de cette limite de solubilité [12], le milieu précipite de l’oxyde de plomb  $PbO$ .

Ces particularités ont motivé la modélisation de la solubilité de l’oxygène (Figure 3.9 b) en complément de celles des métaux Al–Cr–Ni–Fe. **Parmi ces systèmes, seules les interactions Cr–Fe–Ni ont été publiées [121].**

L’ensemble de ces données sont disponibles pour prédire les conditions thermodynamiques — composition, température et potentiel d’oxygène — dans lesquelles les phénomènes de dissolution et de précipitation peuvent être évités.



## 3.2 Modélisation thermodynamique, application aux RNR–Na

### 3.2.1 Généralités sur la thermochimie des matériaux combustibles

Au cours du cycle en réacteur mais aussi après irradiation, les combustibles nucléaires oxydes –  $\text{UO}_2$  pour les réacteurs à neutrons thermiques (Figure 3.10 a) ou  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  pour les combustibles (mono)-recyclés pour les réacteurs à neutrons rapides d'importantes modifications de microstructure et de propriétés mécaniques mais aussi de composition chimique. Plusieurs phénomènes sont conjointement responsables de cette évolution, notamment ceux liés à la production de produits de fission. Cette évolution continue – production, décroissance – de l'inventaire en produits de fission complexifie le suivi de la thermochimie du combustible irradié [122]. Sa description repose sur de multiples phénomènes, souvent étroitement liés :

- La quantité de produits de fission formés augmente au cours de l'irradiation, cette évolution tend à augmenter le rapport O/M et à modifier le potentiel d'oxygène du combustible,
- Des gradients de températures radiaux et axiaux génèrent des phénomènes de migration des éléments (actinides, oxygène et produits de fission) à l'origine de l'hétérogénéité de composition des pastilles combustibles. Ce comportement très spécifique n'est pas reproduit lors d'expériences menées hors pile,
- L'évolution de l'isotopie des produits de fission modifie continuellement l'interprétation de cette thermochimie au cours du cycle du combustible.

Ces dernières années, la modélisation de la thermochimie du combustible irradié a énormément progressé, bien que les mécanismes d'interactions avec certains des produits de fission volatils — principalement Cs–I–Te — soient encore mal connus [94]. Les incertitudes sur la chimie du combustible proviennent principalement de l'absence de données fines sur la diffusion des produits de fission, sur le manque d'observations des microstructures et de mesures quantitatives par microsonde des phases formées en bordure de pastille combustible et dans l'espace pastille–gaine mais aussi de données thermodynamiques.

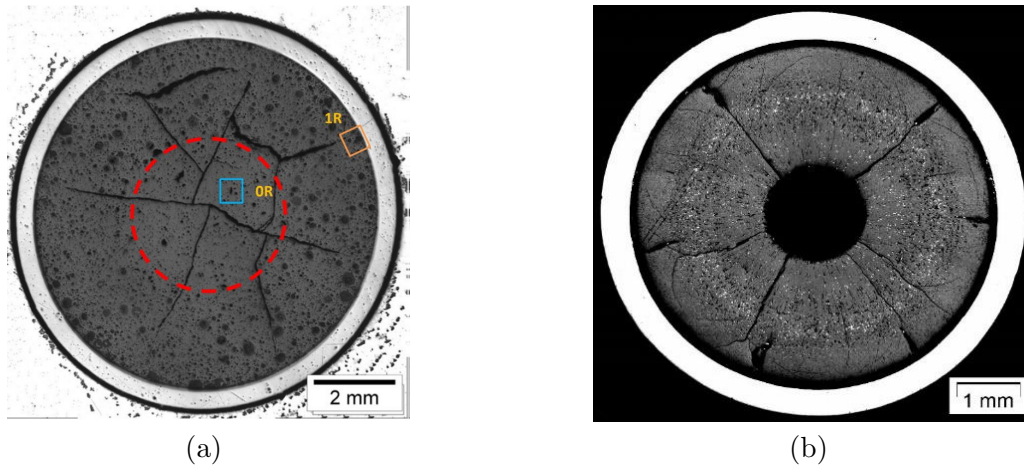


FIGURE 3.10 – (a) Microstructure de combustible  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  irradié à  $60 \text{ GWd}\cdot\text{t HM}^{-1}$  [31], (b) Cliché MEB de microstructure de combustible Phénix irradié à 13.3 % FIMA [32]

Du point de vue thermodynamique, ces phénomènes engendrent une évolution du potentiel d'oxygène et donc de la stœchiométrie du combustible, souvent exprimée selon le rapport O/M entre les atomes métalliques (actinides et produits de fission) et l'oxygène. Au cours du burn-up, cette augmentation du potentiel d'oxygène modifie la composition et la nature des phases oxydes binaires ou plus complexes.

Dans le cas des réacteurs rapides refroidis au sodium (RNR–Na), la gaine combustible n'est plus en alliage de zirconium mais en acier inoxydable ; les taux de combustion envisagés pour les combustibles de type MOx (Mixed Oxide fuel) sont supérieurs à ceux subis par les combustibles  $\text{UO}_2$  ou MOx des réacteurs à eau légère (Pressurized Water Reactor et Boiling Water Reactor).

Dans ce large panel de produits de fission, une vingtaine d'éléments présentent des rendements suffisamment importants pour qu'ils soient considérés du point de vue physico-chimique [122]. Indépendamment du type de combustible ou de réacteur, ces produits de fission sont classés par familles en fonction de leur comportement physico-chimique (phases formées, Red/Ox, volatilité). Cette classification établit l'état chimique dans lequel se trouve majoritairement chaque produit de fission en conditions nominales :

- les produits de fission totalement ou partiellement dissous dans la matrice combustible  $(U,Pu)O_2$  : respectivement les Terres Rares (TR) Ce, Eu, La, Nd, Pm, Pr, Sm, Y et les métaux Nb, Sr, Zr,
- les produits de fission précipités dans des oxydes complexes, appelés « phases grises » : Ba, Cs, Mo, Nb, Rb, Te, Zr,
- les produits de fission gazeux : les gaz nobles Kr, Xe et les éléments volatils Br, Cs, I, Te,
- les produits de fission métalliques, appelés « phases blanches » : principalement Mo, Pd, Rh, Ru, Tc avec également la présence d'éléments moins réfractaires : Ag, Cd, In, Sn, Sb.

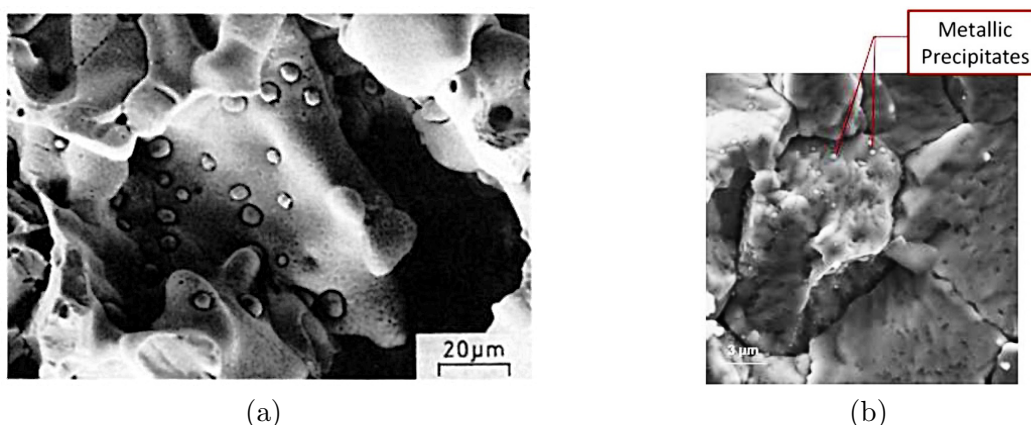


FIGURE 3.11 – Cliché MEB de précipités de phase blanche dans une matrice combustible (a) selon Parrish et al. [33], (b) selon Geiger et al. [34]

Certains éléments chimiques apparaissent dans plusieurs de ces groupes car leur comportement au sein de cette classification n'est pas figé. Les compositions évoluent constamment en fonction des rendements et des taux de combustion. Les conditions physico-chimiques qui en dépendent — notamment le potentiel d'oxygène au sein de la matrice combustible et l'augmentation du rapport O/M — peuvent amener à dépasser des limites de solubilité et à retrouver un élément parmi plusieurs des familles précitées. Dans cette classification, les « phases blanches » sont communément formées dans les combustibles  $UO_2$  ou  $(U,Pu)O_2$ . Ces précipités sont composés de Mo–Pd–Rh–Ru–Tc, éléments qui restent à l'état métallique sous les potentiels d'oxygène du combustible en fonctionnement nominal. Les structures cristallines de ces éléments dans leur état de référence sont Mo<sup>4</sup> (bcc), Pd–Rh (fcc) et Ru–Tc (hcp), respectivement.

Durant la phase en réacteur, la thermochimie du combustible implique qu'il n'y a pas ou peu d'interactions entre la phase  $\epsilon$  et le tellure. Plus tard, au cours des étapes de retraitement et spécifiquement de vitrification, des intermétalliques peuvent se former au cours d'interactions entre le tellure et les PGMs (Platinoid Group Metals) Pd et Rh, les autres éléments (Mo,Ru,Tc) n'interagissent pas directement avec le tellure. Parmi les produits de fission majoritaires, les rapports entre les éléments volatils Cs–I–Te valent approximativement : Cs/I=10 et Cs/Te=4. Le rendement du césium est important et le tellure est un précurseur de l'iode. De ce fait, les domaines de compositions dans les systèmes Cs–I et Cs–Te rendent possibles les formations des phases CsI and  $Cs_2Te$  [123] tout en maintenant un excès de césium dans l'aiguille combustible. De ce fait, les quantités de produits de fission volatils — extrêmement réactifs — se trouve être bien supérieur. Ce comportement complexifie la thermochimie du combustible irradié et multiplie les interactions chimiques entre les matériaux du coeur. Il motive également les efforts déployés pour modéliser la phase  $\epsilon$  [37, 124] et les interactions entre les matériaux de structure et le tellure [125, 126].

4. Souvent qualifié de tampon du combustible, la spéciation du molybdène — entre les précipités métalliques et oxydes (phases grises et molybdates) — permet d'établir le potentiel d'oxygène du combustible.

### 3.2.2 Thermodynamique des produits de fission métalliques

Collaborations : Modélisation thermodynamique du système Mo–Pd–Rh–Ru–Tc. Calculs d’enthalpies de mélange dans les solutions bcc, fcc, hcp par la méthode Special Quasirandom Structures.

Laboratoires : Calcul Thermodynamique – Orcet, Institut de Chimie et Minéralogie de Paris Est–UMR 7182 – Thiais

Intervenants : Nathalie Dupin, Jean–Claude Crivello, Jean–Marc Joubert

**Encadrement : Thèse de Théo Croze (2020–2023)**

Formés au sein du combustible nucléaire, les précipités Mo–Pd–Rh–Ru–Tc sont riches en éléments platinoïdes (principalement en ruthénium), en molybdène et en technetium. Comme déjà mentionné, ils sont peu sensibles au potentiel d’oxygène et forment de solutions solides métalliques<sup>5</sup> précipitées dans le combustible nucléaire [127]. Dans le cycle du combustible, ces « phases blanches » peuvent aussi être appelées « five element phase » ou encore phase  $\varepsilon$  à cause de cette forte teneur en Ru et des larges solubilités dans les solutions solides hexagonales (hcp) (Figure 3.12).

La différence de spectre neutronique et de taux de combustion entre les réacteurs à eau pressurisée (REP et EPR) et RNR–Na (Figure 3.13 a) conditionne des compositions de ces précipités légèrement différentes dans les réacteurs à eau pressurisée de celle dans les réacteurs rapides [122]. L’abondance plus forte de ces phases dans les combustibles à spectre rapide impose de considérer leur thermochimie avec attention.

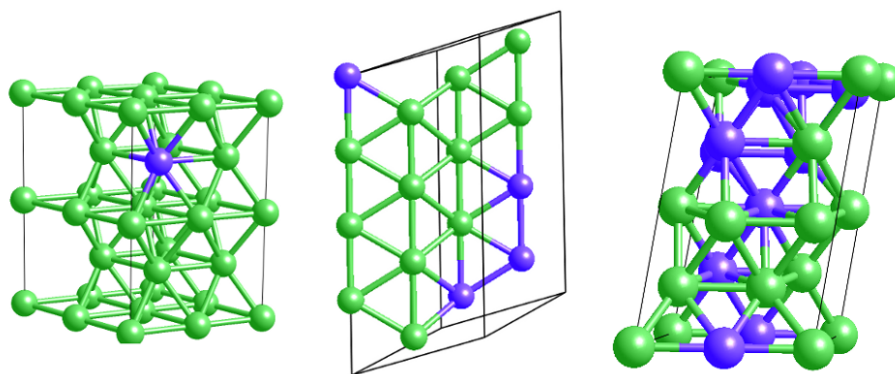


FIGURE 3.12 – Représentation de configurations de substitution dans la solution solide hcp [35]

L’intérêt porté à ces « phases blanches » est double. Dans un premier temps, ces phases modifient le comportement du combustible en réacteur : conductivité thermique, diffusivité thermique et les interactions avec la gaine. Lors du recyclage des combustibles usés, ces phases ne sont que très peu solubles dans les procédés de dissolution en bain nitrique. Une fois insérée avec la solution de produits de fission dans le bain de verre, ces phases présentent une fois de plus un comportement singulier [128].

A titre d’illustration, les précipités  $\varepsilon$  des réacteurs naturels de la région d’Oklo au Gabon — vieux de deux milliards d’années — révèlent une grande diversité d’éléments et d’intermétalliques au sein de ces phases :  $(\text{Pd,Rh})_2\text{As}$ ,  $\text{Pd}(\text{Bi,Pb})_2$  ou  $(\text{Ni,Ru})\text{As}$  (Figure 3.13 b). En réacteur, les platinoïdes sont formés avec des rendements suffisamment importants pour influencer la thermochimie du combustible. Ces trois métaux (Pd–Rh–Ru) sont préférentiellement alliés aux produits de fission : Mo et Tc. Après quatre ans, un combustible brûlé à  $33 \text{ G}\cdot\text{W}\cdot\text{J}\cdot\text{t}^{-1}$  présente des quantités de Pd, Rh et Ru respectivement égales à 1245 g, 487 g et 2157 g par tonne d’uranium [129].

Malgré ces différences, quelques spécificités restent constantes, particulièrement la formation d’alliages contenant les trois éléments platinoïdes. Ainsi, bien que la composition de ces précipités puisse être très complexe, seul le système Mo–Pd–Rh–Ru–Tc est retenu dans l’étude thermodynamique de la phase  $\varepsilon$ .

5. Ces phases ont pour particularité de former des larges solutions solides — sans composé intermétallique — identiques à celles impliquées dans les alliages à haute entropie.

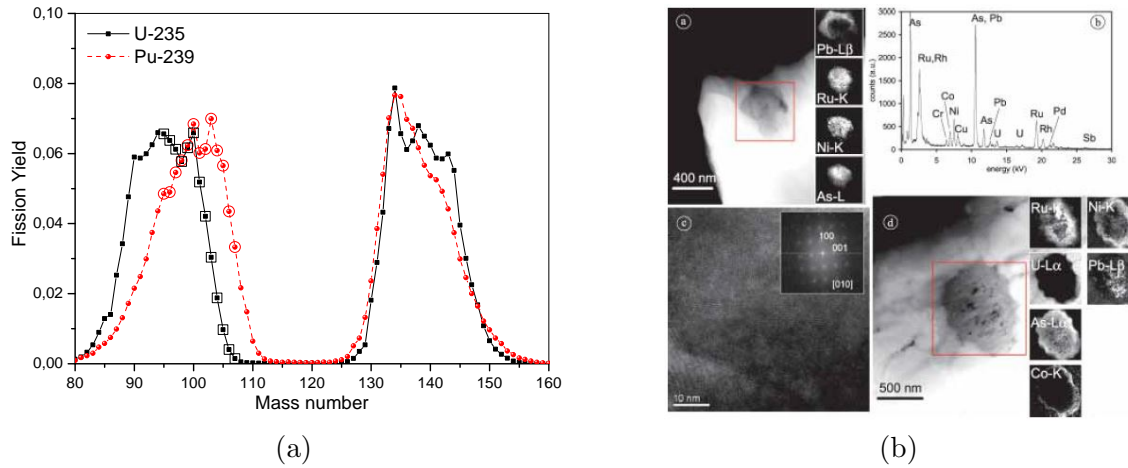


FIGURE 3.13 – (a) Rendement des produits de fission pour  $^{235}\text{U}$  et  $^{239}\text{Pu}$  calculé avec la base de données JAEA JENDL FP Fission Yields, (b) Cliché par microscopie électronique en transmission (STEM-HAADF) associée à une cartographie de précipités métalliques prélevés dans un réacteur naturel d’Oklo [36]

### 3.2.3 Système métallique quinaire Mo–Pd–Rh–Ru–Tc

A l’exception de quelques éléments minoritaires, le système chimique Mo–Pd–Rh–Ru–Tc est représentatif des compositions des « phases blanches » présentes sous la forme de précipités dans les combustibles irradiés [130]. Ce système se distingue du système purement platinoïde (Pd–Rh–Ru) par la présence de phases intermétalliques dans certains des systèmes binaires à base de molybdène, soient Mo–Pd, Mo–Rh, Mo–Ru, Mo–Tc<sup>6</sup> et par la très faible quantité de données disponibles liées (i) au caractère très réfractaire du molybdène, seul élément de structure bcc et (ii) dans le cas du technétium, à l’activité  $\beta^-$  du  $^{99}\text{Tc}$ .

A titre d’exemples, les systèmes Mo–Ru et Mo–Tc présentent une phase de structure  $\sigma$ <sup>7</sup> de groupe d’espace  $P4_2/mnm$  (Figure 3.14 a). Le système Mo–Tc possède également une phase nommée  $\text{Mo}_{16}\text{Tc}_{24}$  de prototype  $\text{Cr}_3\text{Si}$  et de groupe d’espace  $Pm\bar{3}n$  (Figure 3.14 b) [131].

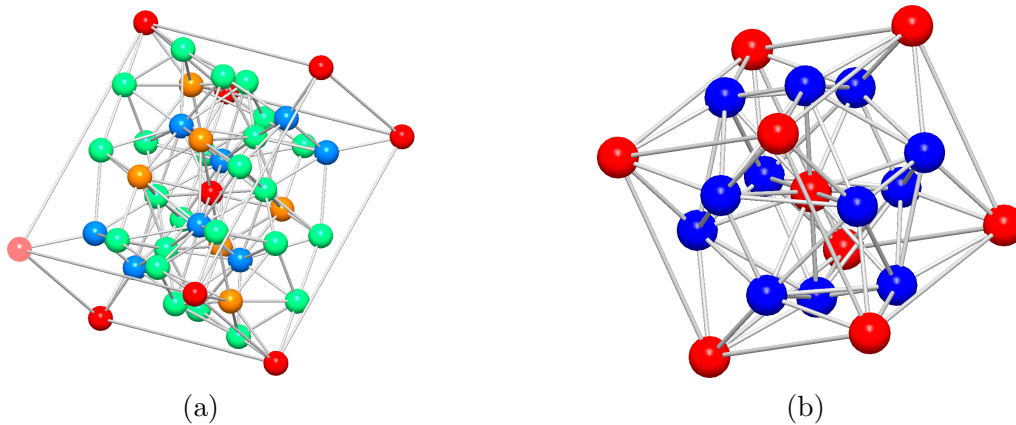


FIGURE 3.14 – (a) Phase  $\sigma$  de groupe d’espace d’espace  $P4_2/mnm$  dans Mo–Ru et Mo–Tc, (b) Prototype  $\text{Cr}_3\text{Si}$  groupe d’espace  $Pm\bar{3}n$  dans Mo–Tc

6. Seuls les systèmes binaires Mo–Pd, Mo–Rh et Mo–Ru sont présentés dans ce manuscrit.

7. Les occupations de site de la structure cristalline de la phase  $\sigma$  correspondent aux positions de Wyckoff 2a, 4f, 8i1, 8i2 and 8j, représentées par des couleurs distinctes.

Au delà de ce système quinaire, très peu de données de diagrammes de phases et de données thermodynamiques sont disponibles sur les alliages de ces métaux de transition [47] [128]. Cette remarque est particulièrement justifiée dans le cas des systèmes au technétium ; aucune donnée ternaire n'ayant été trouvée malgré une recherche exhaustive. Concernant les systèmes binaires, très peu de données existent. Les diagrammes de phases peuvent être construits par analogie entre le technétium (groupe 7, période 5) et le rhénium présent dans la même colonne du tableau périodique (groupe 7, période 6).

### Système platinoïde ternaire Pd–Rh–Ru

L'étude du système ternaire Pd–Rh–Ru a été principalement réalisée à partir des données de diagramme de phase en provenance de la bibliographie [47]. Cependant, trop peu de données thermodynamiques étaient disponibles pour construire une base de données fiable. La collaboration avec l'ICMPE a permis de bénéficier de résultats thermodynamiques par une approche ab-initio couplée avec la méthode Special Quasirandom Structure (SQS). Ces calculs à l'échelle atomique — réalisés dans les solutions solides métalliques fcc et hcp — ont fourni les enthalpies de mélange dans ces deux phases. Ces calculs ont particulièrement permis de mieux définir la lacune de miscibilité de la solution solide fcc dans le système Pd–Rh. Cette démixtion peut potentiellement se propager dans des systèmes plus complexes et mener à la formation de plusieurs jeux de compositions dans la solution fcc.

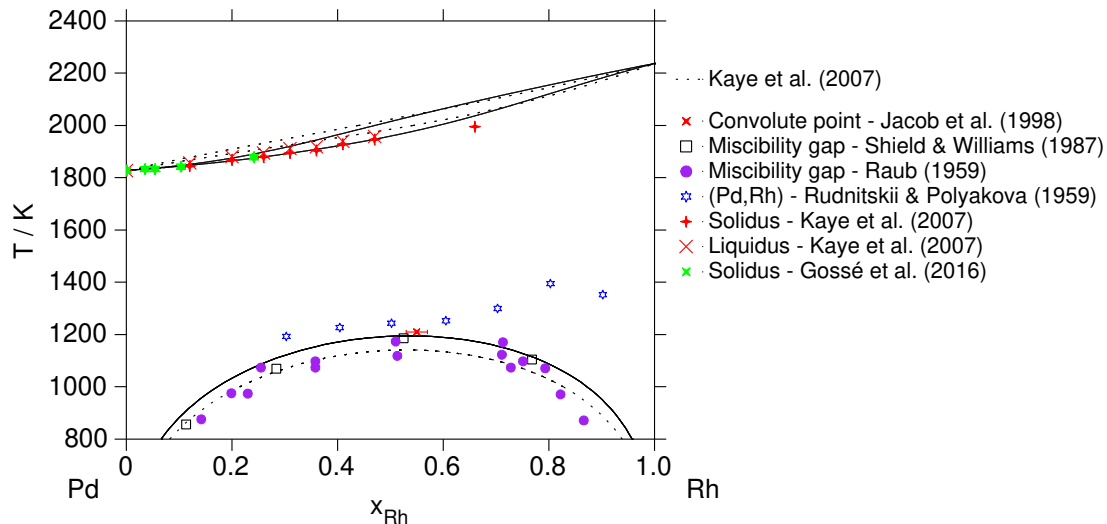


FIGURE 3.15 – Diagramme de phases Pd-Rh modifié de [37], comparaison avec les données de la littérature

Ce modèle ternaire — présenté en Appendice E — a été publié dans *Journal of Nuclear Materials*. Cette description thermodynamique a démontré toute l'utilité de bénéficier de calculs à l'échelle atomique (ab-initio + SQS) en support au développement de bases de données thermodynamiques Calphad : les détails techniques de ces méthodes peuvent être consultés dans l'article [37] ainsi que dans ceux cités en référence de ce papier.

Depuis l'article publié en 2016 [37], la version du binaire Pd–Rh a été améliorée en considérant les résultats de Jacob et al. [38]. Ce nouveau modèle permet de mieux reproduire les activités chimiques de Rh (Figure 3.16 a) à partir de mesures de force électromotrice (e.m.f.). Le diagramme de phases n'est pas impacté par les nouveaux paramètres associés à la solution fcc ; la lacune de miscibilité reste très symétrique (Figure 3.16 b).



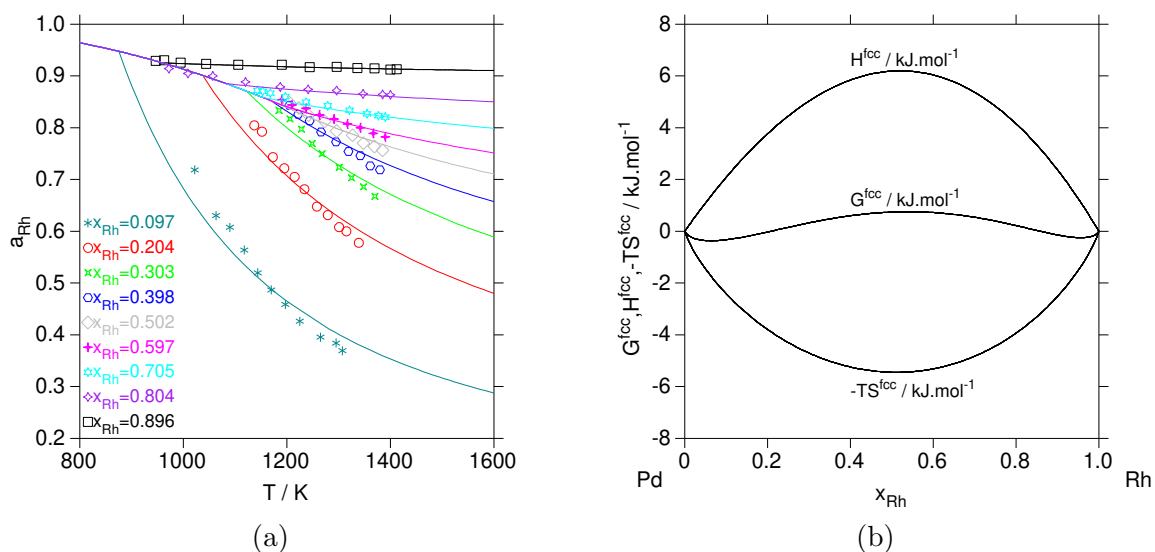


FIGURE 3.16 – (a) Activité chimique de Rh calculé pour  $x_{Rh}=0.097, 0.204, 0.303, 0.398, 0.502, 0.597, 0.705, 0.804$  et  $0.896$ , comparaison avec les données de Jacob et al. [38], (b) Enthalpie libre de la solution solide fcc à 800 K, contribution des termes enthalpiques et entropiques à la lacune de miscibilité fcc

### Système Mo–Pd

Le système Mo–Pd est en cours de modélisation dans le cadre de la thèse de Théo Croze. Ce système binaire présente une phase basse température stœchiométrique de composition  $\text{MoPd}_2$  ainsi qu’une solution solide haute température de structure hcp. Au refroidissement, le liquidus du côté riche en Mo tend vers une réaction invariante de composition très proche de la composition hcp. Le type de réaction — eutectique ou péritectique — n’est pas clairement déterminé. Le modèle de Ghosh & Olson [39] prédit une réaction péritectique ainsi qu’une fusion congruente de la solution solide fcc du côté riche en Pd. Le modèle actuellement proposé tend préférentiellement vers une seconde réaction péritectique impliquant à la fois la solution fcc et la phase hcp haute température.

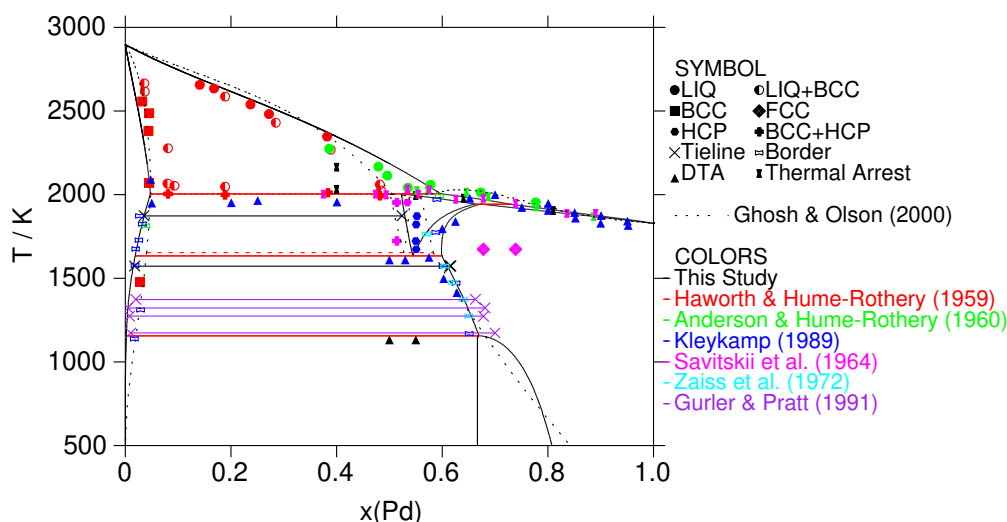


FIGURE 3.17 – Diagramme de phases Mo–Pd, comparaison avec la modélisation de Ghosh & Olson [39] et les données expérimentales de la littérature [40] [41] [42] [43] [44] [45]

En parallèle des données de diagramme, les calculs ab-initio + SQS réalisés à l'ICMPE permettent de déterminer les enthalpies de mélange des trois solutions solides bcc, fcc et hcp. Les légers désaccords entre les simulations atomistiques et le modèle Calphad (Figure 3.18) seront retravaillés dans le cadre de la thèse de Théo Croze.

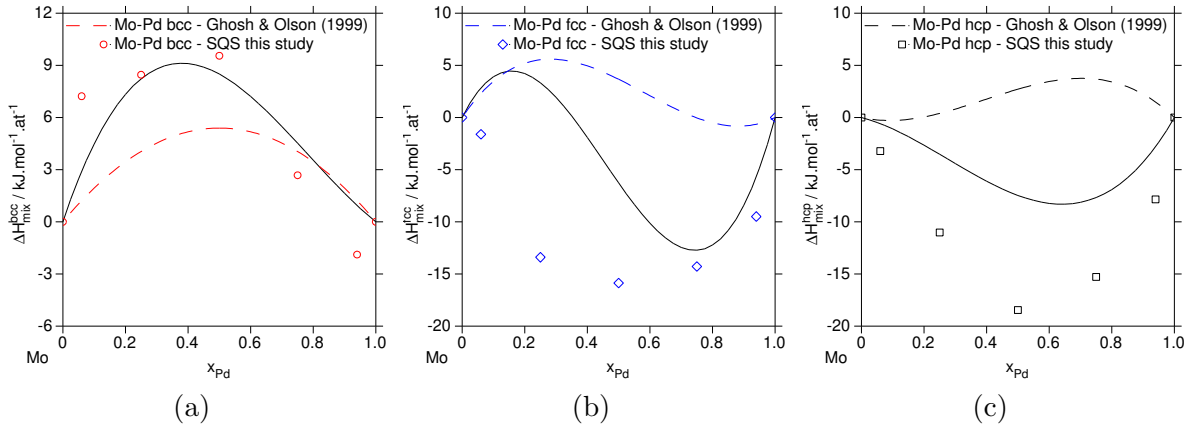


FIGURE 3.18 – (a) Enthalpie de mélange bcc Mo–Pd, (b) Enthalpie de mélange fcc Mo–Pd, (c) Enthalpie de mélange hcp Mo–Pd

### Système Mo–Rh

Selon les calculs ab-initio, le système Mo–Rh présente plusieurs phases stœchiométriques : MoRh (B19), MoRh<sub>2</sub> (MoPt<sub>2</sub>) et MoRh<sub>3</sub> (D0<sub>19</sub>). Les enthalpies de formation de ces phases sont calculées et comparées à des données ab-initio issues de la littérature et à celles calculées à l'ICMPE ; ces deux jeux de résultats sont cohérentes [46]. Cependant, la stabilité de MoRh<sub>2</sub> n'est pas établie expérimentalement (Figure 3.19). Cet intermétallique n'est pas retenu dans le modèle actuellement en cours de développement par T. Croze.

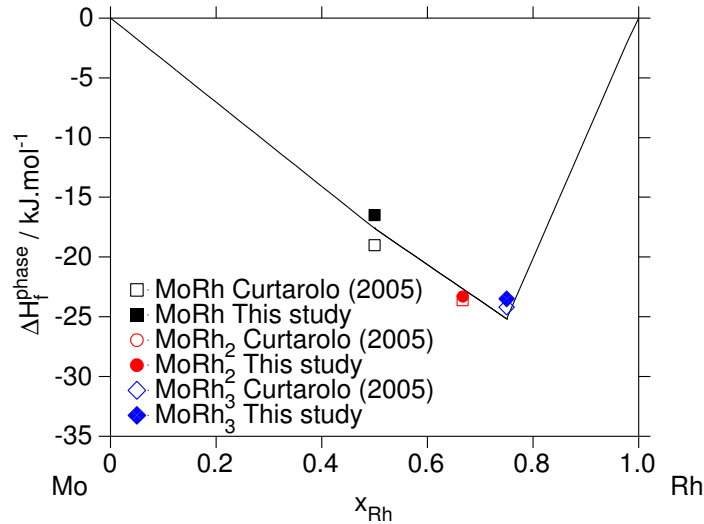


FIGURE 3.19 – Enthalpie de formation des intermétalliques MoRh (B19), MoRh<sub>2</sub> (MoPt<sub>2</sub>) et MoRh<sub>3</sub> (D0<sub>19</sub>), comparaison avec les calculs DFT et les données de la littérature [46]

A plus haute température, ce diagramme binaire présente une large solution solide hcp (Figure 3.20). Malgré le manque de données expérimentales, le diagramme calculé — comparé à celui de [47] — est en meilleur accord avec les données expérimentales. A ce jour, ce système est toujours étudié particulièrement pour mieux déterminer les températures et les types de réactions invariantes impliquées dans les transitions de phases.

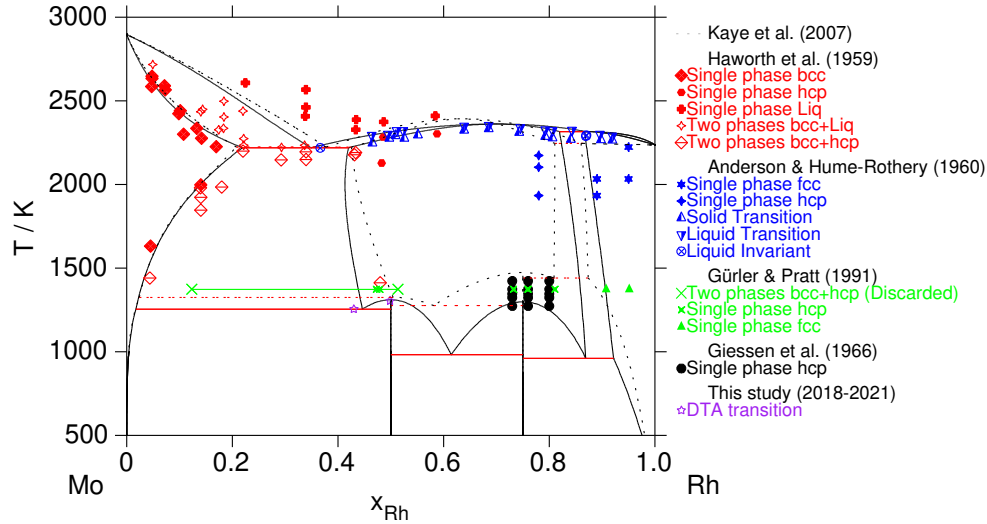


FIGURE 3.20 – Diagramme de phases Mo–Rh, comparaison avec la modélisation de Kaye et al. [47] et les données expérimentales de la littérature [40] [48] [49] [50]

En parallèle de ces résultats, l'utilisation des calculs SQS effectués à l'ICMPE permettent d'évaluer les enthalpies de mélanges dans les trois solutions solides bcc, fcc et hcp (Figure 3.21). Ces données permettent d'assurer la cohérence des paramètres thermodynamiques entre les propriétés thermodynamiques et le diagramme de phases. L'accord avec les données SQS est meilleur dans Mo–Rh que dans Mo–Pd.

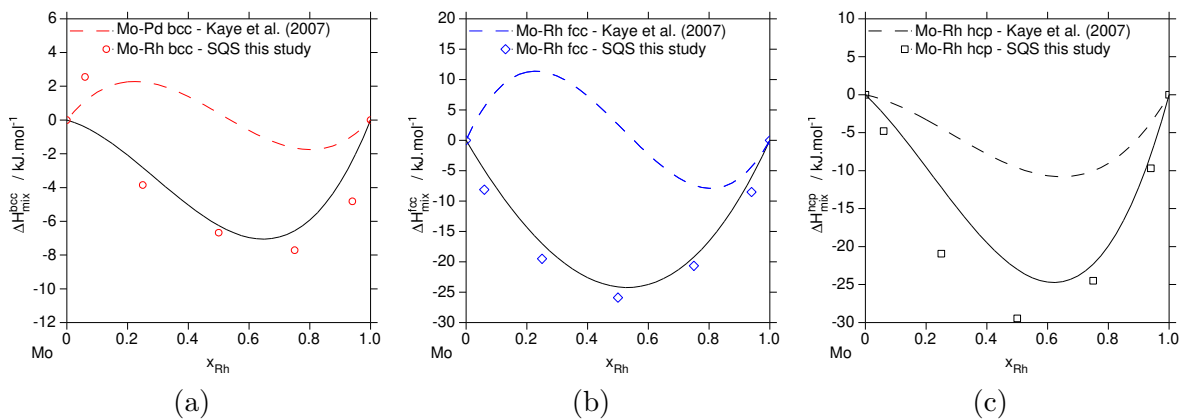


FIGURE 3.21 – (a) Enthalpie de mélange bcc Mo–Rh, (b) Enthalpie de mélange fcc Mo–Rh, (c) Enthalpie de mélange hcp Mo–Rh



### Système Mo–Ru

Le système Mo–Ru se caractérise par une forte solubilité du ruthénium dans la phase bcc–(Mo) et réciproquement du molybdène dans la solution solide hcp–(Ru). Au centre, une phase  $\sigma$  (Figure 3.14) — parfois définie par un intermétallique  $\text{Mo}_5\text{Ru}_3$  tel que dans l'article de Kaye et al. [47] — est en équilibre avec les solutions solides dans un domaine de température approximativement compris entre 1420 et 2200 K. Au contraire, les modèles de Oh et al. [132], de Kissavos et al. [133] et de Grånäs et al. [134] considèrent le domaine de composition et les propriétés thermodynamiques de la phase  $\sigma$ . En parallèle des calculs DFT + SQS (Figure 3.23), plusieurs études de Kleykamp traitent de ce système binaire : diagramme de phases [51] [52] et propriétés thermodynamiques [135].

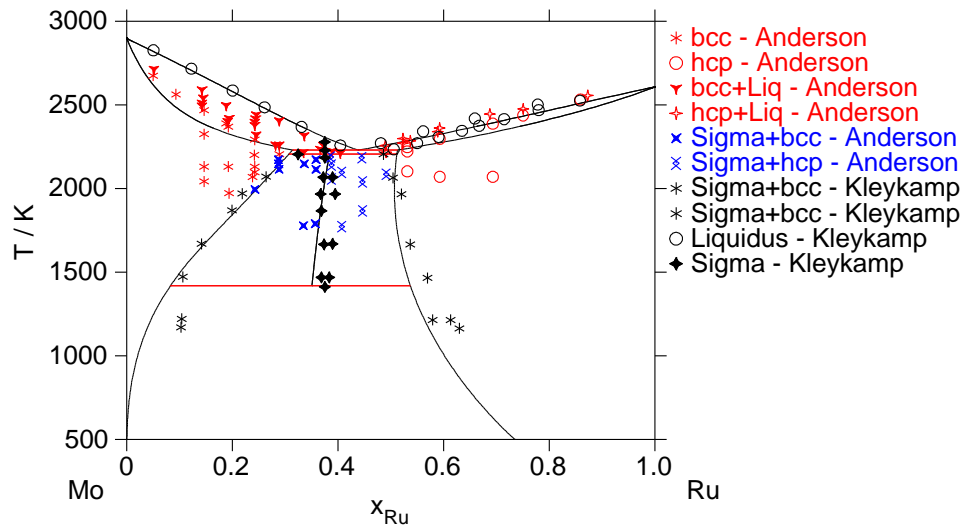


FIGURE 3.22 – Diagramme de phases Mo–Ru, comparaison avec la modélisation de Kaye et al. [47] et les données expérimentales de la littérature [49] [51] [52]

A plus hautes températures, les transitions solides/liquides sont caractérisées par une réaction eutectique profonde à une composition légèrement plus riche en ruthénium que celle de la phase  $\sigma$ . La topologie du système Mo–Ru — notamment du côté riche en ruthénium — explique en grande partie les structures hcp des « phases blanches » le plus souvent observées dans les combustibles irradiés. A haute température, la phase hcp–(Ru) solubilise les autres éléments platinoïdes (Pd et Rh) ainsi que le technetium, isomorphe du ruthénium, en quantités conséquentes.

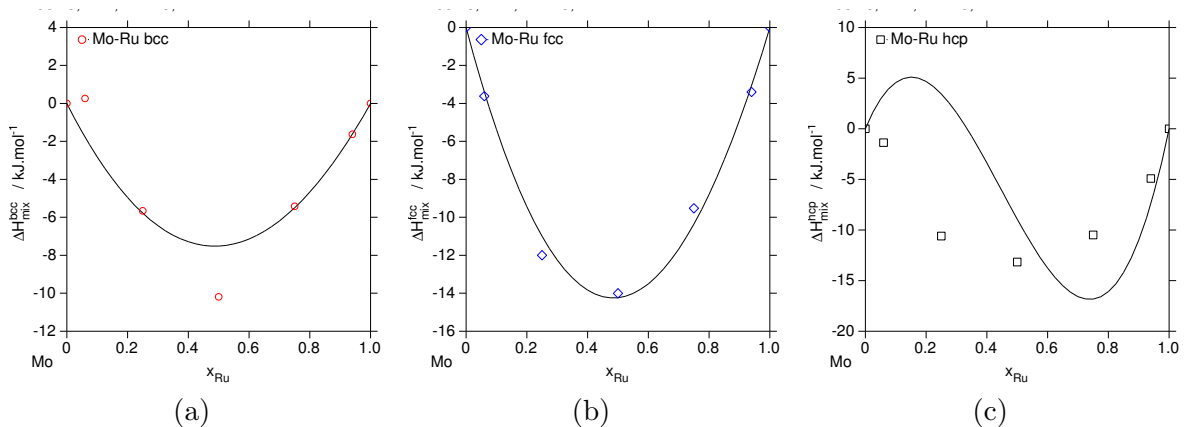


FIGURE 3.23 – (a) Enthalpie de mélange bcc Mo–Ru, (b) Enthalpie de mélange fcc Mo–Ru, (c) Enthalpie de mélange hcp Mo–Ru

### 3.2.4 Thermodynamique des interactions tellure / aciers inoxydables

Collaboration : Modélisation thermodynamique des interactions entre le tellure et les matériaux de structure base fer (système Cr–Fe–Mo–Ni)

Laboratoires : KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Suède ; Département d’Etude des Combustibles (DEC), CEA Cadarache

Intervenants : Malin Selleby, Jean–Christophe Dumas

Co–encadrement : Thèse de Carl–Magnus Arvhult (2015–2019)

#### Matériaux de référence pour le cœur RNR–Na

L’évolution du taux de combustion dans le réacteur nucléaire fait subir au combustible non seulement de très forts flux de neutrons mais aussi une importante modification de sa composition chimique. Les plus hauts taux de combustion par rapport à ceux des réacteurs à eau pressurisée — supérieurs à  $150 \text{ G}\cdot\text{W}\cdot\text{J}\cdot\text{t}^{-1}$  vs.  $55 \text{ G}\cdot\text{W}\cdot\text{J}\cdot\text{t}^{-1}$  — sont un des défis majeurs de la R&D pour les matériaux de gainage des RNR–Na. Ce challenge est d’autant plus important que le réseau serré des aiguilles combustibles est contraint par leur petit diamètre et par la présence d’un fil espaceur. Le matériau envisagé ne devra pas présenter de gonflement excessif sous irradiation pour des doses supérieures à 150 déplacements par atomes (dpa).

Ces matériaux de référence sont des aciers ferritiques ou martensitiques à dispersion d’oxyde (appelé ODS). Actuellement étudiés<sup>8</sup>, ces matériaux ne seront qualifiés que pour le déploiement industriel de la filière RNR–Na. Même s’il limitera le taux de combustion du cœur, le matériau de gainage du démonstrateur technologique reste l’acier austénitique 15–15 Ti écroui AIM1 [87].

#### Corrosion des aciers inoxydables par les produits de fission volatils

Dans les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR–Na), la neutronique des combustibles (U,Pu)O<sub>2±x</sub> forme des produits de fission plus nombreux que ceux des réacteurs à eau pressurisée. Les taux de combustion recherchés induisent notamment un inventaire riche en éléments volatils et radio-toxiques (Cs,I,Te) qu’il est nécessaire de maîtriser pour définir les performances du combustible [33]. Ces trois produits de fission sont principalement responsables des problématiques de corrosion des gaines en acier inoxydables [136] [137], indépendamment de la nuance envisagée (316–L(N), 15–15 Ti, ODS).

Parmi ces éléments, le césium présente le rendement de fission le plus élevé, soient 2642 g pour un combustible REP de type UOX1 irradié à  $33 \text{ G}\cdot\text{W}\cdot\text{J}\cdot\text{t}^{-1}$  (en g pour 1.13 t de combustible UO<sub>2</sub> enrichi à 3.5%). Les rendements des autres produits de fission sont 472 g pour Te et 209 g pour I [129].

Pour des potentiels d’oxygène représentatifs d’un fonctionnement nominal, les réactions entre le combustible non irradié et la gaine sont généralement limitées à la formation d’une couche d’oxyde protectrice en surface de la gaine. L’introduction des produits de fission complexifie le triptyque de ce mélange complexe. En lien avec ses propriétés mécaniques, l’augmentation des quantités de produits de fission est en grande partie responsables de la corrosion de la gaine et de sa durée d’exploitation.

Les états chimiques des produits de fission corrosifs sont dépendants du rapport O/M et du potentiel d’oxygène du combustible. Avec l’irradiation, ces deux paramètres varient en fonction du type de produits de fission et de leur propension à former des phases préférentiellement métalliques ou oxydes. Les potentiels d’oxygène de ces trois produits de fission sont relativement élevés au regard de ceux des éléments majoritaires des alliages (Cr–Fe–Mo–Ni) ; ils ne permettent pas la formation de phases oxydes passivantes.

Ces produits de fissions très volatils subissent des migrations radiale et axiale importantes vers des zones de températures moins élevées ; ils s’accumulent dans l’espace entre la pastille et la gaine (appelé JOG pour Joint Oxyde Gaine<sup>9</sup>) et parfois vont jusqu’à former une couche de corrosion sur la partie interne

8. Irradiations d’échantillons d’ODS réalisées au CEA dans le réacteur russe BOR–60.

9. Le Joint Oxyde–Gaine est un composé solide de produits de fission, principalement volatils, de faible densité remplissant progressivement le jeu entre la pastille et la gaine ; sa formation provoque une ré-ouverture de celui-ci.

de la gaine (appelée ROG pour Réaction Oxyde Gaine<sup>10</sup>) [122].

Au sein de l'aiguille, l'augmentation et la migration de ces éléments peuvent influencer la thermochimie et la thermomécanique du combustible et de la gaine en acier inoxydable. Du point de vue de l'interaction thermochimique, deux phénomènes sont principalement identifiés :

- La JOG, zone d'interaction chimique pilotée par le potentiel d'oxygène à l'intérieur de l'aiguille qui consiste au transport des produits de fission depuis le combustible vers la gaine pour former une couche de quelques dizaines de microns entre la pastille combustible et l'acier inoxydable.
- La ROG observée dans la moitié supérieure de la colonne fissile.

Etonnement, quelques cas d'études hors-piles montrent qu'indépendamment du type de combustible — stœchiométrique  $(U,Pu)O_2$  ou sous-stœchiométrique  $(U,Pu)O_{2-x}$  — aucune réaction ne fut observée entre la matrice oxyde et sa gaine en acier inoxydable. Au contraire, un combustible  $(U,Pu)O_{2+x}$  sur-stœchiométrique subira une attaque de la gaine [122] [138]. Ces conclusions conjointes permettent d'affirmer qu'une des clés de la corrosion des gaines RNR-Na réside dans la propension du système chimique à contenir l'oxygène issu de la fission des noyaux fissiles. Cependant, des essais de corrosion hors pile ont démontré que — contrairement au césium — la réactivité du tellure n'est pas sensible au potentiel d'oxygène<sup>11</sup>. Les interactions entre le tellure et les éléments métalliques relèvent donc directement de la teneur en tellure, proportionnelle au taux de combustion et de la température [122].

### Interactions thermochimiques entre les aciers inoxydables et le tellure

L'étude de la corrosion des gaines en acier inoxydable par le tellure est fortement justifiée par la formation des produits de fission corrosifs. Leur présence — déjà démontrée lors d'études en pile ou hors pile — engendre de nombreux phénomènes thermochimiques déterminants pour la durée de vie des assemblages combustibles [122]. Le tellure est un élément chalcogène très réactif vis-à-vis des métaux de transition constitutifs de la gaine en acier inoxydable (Cr-Fe-Mo-Ni). Dans le combustible, il peut aussi interagir avec d'autres produits de fission et former des intermétalliques Ba-Te, Mo-Te [78] ou encore Pd-Te [53] ainsi que plusieurs oxydes ternaires complexes tels que :  $Pu_2O_2Te$ ,  $(Ba,Sr)TeO_3$  [51].

Le tellure a pour particularité d'interagir avec l'acier inoxydable à de très faibles taux de combustion pour lesquels aucune interaction avec le césium n'est encore constatée. Des analyses post-irradiations sur des aiguilles ayant subi de fortes puissances linéiques en début d'irradiation — inférieure à dix jours — ont montré une importante corrosion intergranulaire [122]. Des essais d'interaction entre le tellure liquide et l'acier inoxydable ont clairement montré de fortes pénétrations à des profondeurs comparables à celles observées dans des aiguilles irradiées pour des températures inférieures à 1073 K [136].

En fonction de la température, les mécanismes et les profondeurs de pénétration sont différents. La corrosion est préférentiellement généralisée vers 773 K. Au-delà de 973 K, la migration du tellure dans la gaine dépend en partie de la microstructure ; elle est accélérée pour les alliages à gros grains. Les mécanismes proposés à l'issue de ces travaux reposent principalement sur la connaissance des diagrammes de phases binaires Métal-Cs,Te et de la thermodynamique des phases pouvant se former sous des conditions de composition, de température et de potentiel chimique représentatifs du mélange complexe combustible/gaine/produits de fission [94] [137]. En revanche, la synergie des interactions avec le tellure au sein d'un alliage, la formation d'intermétalliques complexes [139] et les mécanismes réactionnels et de transport sont moins bien connus [125] [126].

### Thermodynamique du système Cr-Fe-Ni-Mo-Te

Le tellure est un élément chalcogène à bas point de fusion ( $T_f=722$  K); par interaction avec les métaux de transition, il forme de nombreux composés intermétalliques, notamment avec les éléments majeurs des

---

10. La réaction Oxyde-Gaine est une réaction chimique entre les composés de produits de fission présents dans le JOG et la face interne de gaine. Les phases formées provoquent sa dégradation par des phénomènes de corrosion.

11. A minima, dans les gammes de potentiels d'oxygène imposées par le combustible  $(U,Pu)O_2$ .

gaines (Cr–Fe–Ni–Mo<sup>12</sup>) des réacteurs au sodium de IV<sup>e</sup> génération. L'étude des interactions thermo-chimiques du tellure vient compléter les travaux sur l'acquisition de données thermodynamiques de base pour mieux considérer les problématiques de JOG et de ROG à l'origine des problèmes de corrosion et de fragilisation des gaines en aciers austénitiques inoxydables de type 316–L(N) ou 15–15 Ti. La majorité des systèmes binaires représentatifs des interactions avec le tellure ont été étudiés dans la thèse de C.–M. Arvhult :

- Thermodynamic assessment of the Fe–Te system. Part I: Experimental study [125].
- Thermodynamic assessment of the Fe–Te system. Part II: Thermodynamic modeling [126].
- Thermodynamic assessment of the Ni–Te system [140].
- Experimental Phase Diagram Study of the Fe–Ni–Te System [141].
- Thermodynamic assessment of the Fe–Ni–Te system [142].

Ces travaux ont fait suite à une première thèse par T.–N. Pham Thi [143] sur les interactions entre les produits de fission (Cs–I–Mo–Te) et les éléments combustibles (Pu–U–O) ainsi que sur l'étude de la diffusion de ces produits de fission vers le jeu combustible–gaine pour former le JOG. Principalement focalisée sur la thermo-chimie du césium, ces travaux menés au au CEA Cadarache en collaboration avec l'IM2NP de Marseille ont mené à une publication sur la modélisation Calphad du système Cs–Te [123]. En effet, lorsque la température et le potentiel d'oxygène sont suffisamment élevés dans l'espace entre la gaine et le combustible, le liquide Cs–Te dissout partiellement les éléments de la gaine [123]. Des composés intermétalliques se forment alors dans les fissures et en surface du combustible oxyde.

A la différence du césium dont la partition est très sensible au potentiel d'oxygène, le tellure est moins sensible à l'oxydation. Il se trouve très majoritairement allié avec des éléments de transition : matériaux de structure et produits de fission platinoïdes [137]. Le tellure est un produit de fission de rendement modéré, connu pour ses interactions avec les métaux de transition : réactions eutectiques à basse température [136], fortes solubilité dans les liquides Cr–Te, Ni–Te et Fe–Te (Figure 3.24 a) ainsi que formation de phases intermétalliques fragilisantes [142] (Figure 3.24 b).

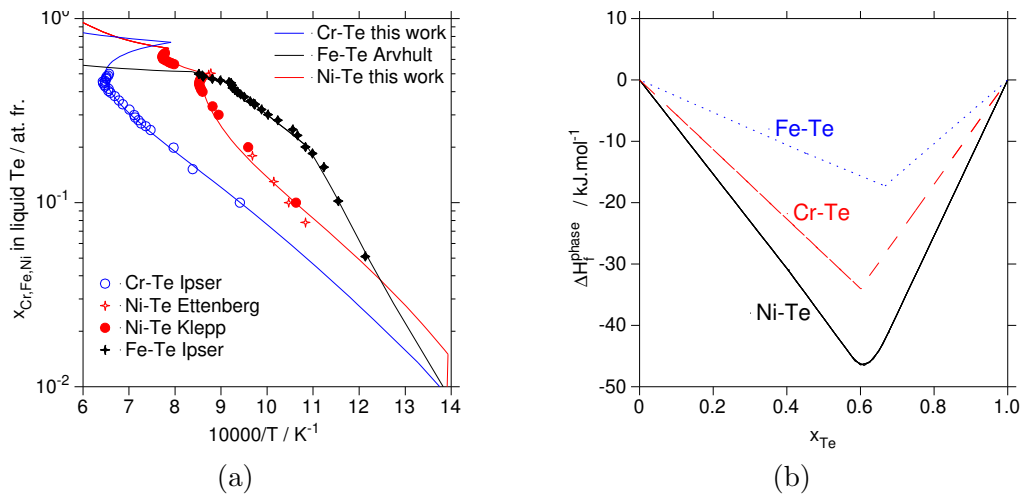


FIGURE 3.24 – (a) Solubilité des éléments d'alliages Cr–Fe–Ni dans le Te liquide, (b) Enthalpies de formation des principaux intermétalliques Cr–Te, Fe–Te, Ni–Te

12. Le système Mo–Te est présenté en annexe.

### 3.3 Précipitation des éléments platinoïdes dans les matrices HAVL

Collaboration : Modélisation thermodynamique des phases insolubles dans les matrices HAVL  
Laboratoires : CEA Saclay : ISAS/SRMP, CEA Marcoule : ISEC/DE2D/SVDC, Laboratoire de Développement de Matrices de Confinement et Laboratoire de Développement de Procédés de Vitrification, Institut Microélectronique Matériaux Nanosciences de Provence (IM2NP), Marseille  
Intervenants : A. Laplace, S. Schuller, E. Régnier, O. Pinet, P. Bonnaille, J. Rogez, P. Bénigni  
**Encadrement : Thèse de Sébastien Bordier (2012–2015)**  
**Co-encadrement : Thèse de Cloé Laurin (2017–2020)**

#### 3.3.1 Thermodynamique des phases insolubles dans les matrices HAVL

Pendant le retraitement du combustible usé, la spéciation des « phases blanches » est sensible au potentiel d'oxygène imposé par leur environnement très oxydant [128]. La réactivité chimique dans les solutions nitriques concentrées fait évoluer le Red/Ox des cinq produits de fission Mo–Pd–Rh–Ru–Tc. Au cours des dernières étapes de calcination et de vitrification des déchets HAVL, ces produits de fission subissent de nouvelles interactions, en partie liées à la présence des éléments chalcogènes sélénium et tellure. Les platinoïdes partagent leurs affinités entre l'oxygène et d'autres éléments chalcogènes initialement présents dans la composition de la frite de verre ou issus des produits de fission [53] [144]. Du fait de ces interactions, de nombreuses phases platinoïdes apparaissent alors sous différentes formes en parallèle de l'oxyde mixte (Rh,Ru)O<sub>2</sub> de structure rutile. Comme dans le cas des éléments majoritaires dans les aciers austénitiques (Cr–Fe–Mo–Ni), les métaux platinoïdes forment de très nombreuses phases avec ces éléments chalcogènes Se et Te : des solutions solides (Pd,Rh,Se,Te) et de nombreux intermétalliques binaires voire ternaires (Pd–Rh–Se–Te) [145] [146].

Les éléments platinoïdes font partie des produits de fission les plus problématiques vis-à-vis de la gestion de particules insolubles formées au cours des procédés de vitrification. Dans le cadre de ces procédés, une étude thermodynamique de ces éléments permet de prédire les interactions entre platinoïdes au sein des phases blanches mais aussi avec Se et Te. Elle a également pour objectif de définir les conditions d'équilibres responsables de la formation de ces phases délétères pour l'homogénéité de la matrice de confinement HAVL. Au contraire des PGMs, le molybdène et le technétium présentent de fortes sensibilités au potentiel d'oxygène à haute température. De ce fait, ces deux éléments ne se retrouvent alors plus au sein de cet alliage métallique complexe. Ils sont principalement intégrés dans la matrice vitreuse et aussi présents dans de multiples phases oxydes ou partiellement volatilisés.

#### 3.3.2 Interactions entre les éléments platinoïdes et chalcogènes

Les premiers travaux menés dans le cadre de l'étude du comportement thermodynamique des produits de fission platinoïdes ont conduit à la modélisation et à la publication des systèmes chimiques Pd–Te [53] et Pd–Rh–Ru [37]. Plus tard, le besoin de prédiction du comportement thermodynamique du sélénium a conduit à la modélisation du système binaire Pd–Se [54].

#### Systemes binaires Pd–Se et Pd–Te

Le besoin de connaître les systèmes binaires PGM–(Se,Te) émane des fortes interactions avec le tellure et sélénium ; ces deux produits de fission ont une forte influence sur la thermochimie des éléments platinoïdes lors des étapes de vitrification. Ces effets sont liés à leurs bas points de fusion et aux nombreuses réactions eutectiques dans ces systèmes binaires. Parmi les platinoïdes, le palladium est l'élément qui présente le plus d'intermétalliques avec le tellure (Figure 3.25 a). Au regard des potentiels d'oxygène des matrice vitreuse, ce binaire est également très représentatif de la composition des précipités métalliques pour des proportions Pd/Te $\approx$ 4. Les deux autres platinoïdes (Rh–Ru)<sup>13</sup> sont plus sensibles au potentiel d'oxygène. Ils peuvent former des phases oxydes, les interactions avec Te demeurent du deuxième ordre.

13. Les modélisations des systèmes Rh–Te et Ru–Te sont présentées en annexe.

Le sélénium est – comme le tellure – un produit de fission présent dans les matrices de conditionnement des déchets de haute activité. Bien que son rendement soit relativement faible par rapport au tellure :  $\text{Te}/\text{Se} \approx 10$ , cet élément chalcogène a pour particularité d’être stable sous de nombreux états d’oxydation (de  $\text{Se}^0$  à  $\text{Se}^{+vi}$ ). Sous ses états oxydés, le sélénium présente une solubilité plus importante en milieu aqueux ; cette spécificité induit un risque de rejet radioactif par lixiviation du colis de déchet.

Le diagramme de phase Pd–Se (Figure 3.25 b) a été publié lors de la thèse de S. Bordier [54]. En parallèle de cette modélisation des mesures d’enthalpie partielle de mélange ont été réalisées par P. Bénigni à l’IM2NP (Marseille). Ces essais sont postérieurs à cette publication, les résultats sont intégrés dans le manuscrit de S. Bordier [62].

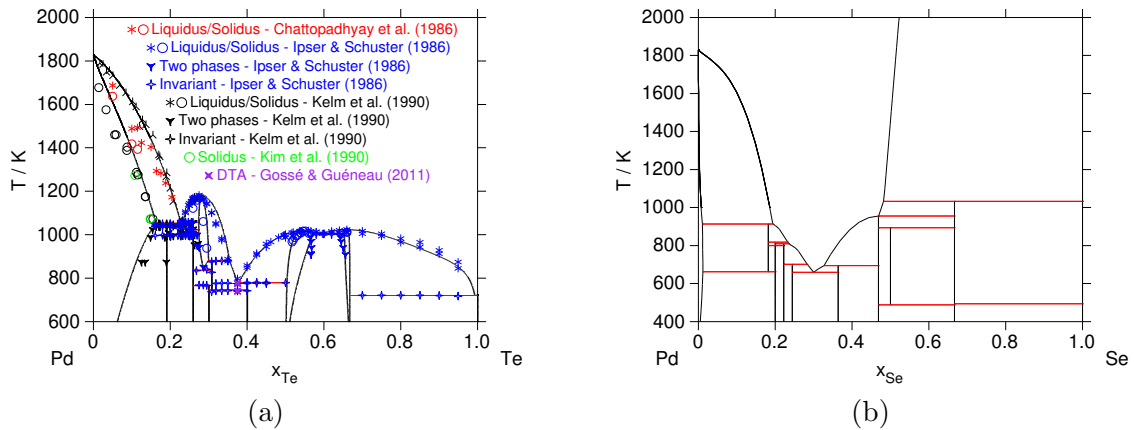


FIGURE 3.25 – (a) Diagramme de phases Pd–Te [53], (b) Diagramme de phases Pd–Se [54]

Déjà disponible dans la littérature, le diagramme de phase Se–Te a été remodelisé au cours de la thèse de S. Bordier [62]. Les résultats de cette modélisation — qui n’a pas été publiée — sont présentés en annexe Figure C.7.

### Système quaternaire Pd–Rh–Ru–Te

La modélisation du système quaternaire Pd–Rh–Ru–Te permet de prédire les interactions à l’équilibre entre les trois éléments platinoïdes et le tellure. Pour les applications aux produits de fission insolubles dans les matrices HAVL, l’extrapolation des interactions est principalement considérée au travers des systèmes ternaires Pd–Rh–Te et Pd–Ru–Te. Les modélisations des systèmes Rh–Te et Ru–Te sont présentés dans les annexes section C.3 et section C.4, respectivement. L’objectif de cette étude, menée par une approche couplée d’analyse thermique différentielle et de modélisation, est d’établir les conditions de composition et de température permettant la formation des phases platinoïdes. Ces précipités sont le plus souvent multiphasés avec des inclusions présentant des forts gradients en ruthénium et en tellure [55].

L’étude du système Pd–Ru–Te a pour objectif de déterminer précisément la composition du liquide ternaire en fonction de la température. Les compositions étudiées sont représentées sur la coupe isotherme ternaire à 1473 K (Figure 3.3.2 a).

L’analyse thermique différentielle de ces échantillons (Figure 3.3.2 b) permet d’établir la solubilité du ruthénium dans le liquide Pd–Te. Cette limite définit la température en-dessous de laquelle l’alliage ternaire forme des précipités de  $\text{Ru}^0$  ou de  $\text{RuTe}_2$  (ensuite susceptibles de s’oxyder).

En parallèle, l’étude du système Pd–Rh–Te vise à établir les solubilités réciproques du palladium et du rhodium dans les phases intermétalliques ternaires pour établir l’évolution de l’activité chimique du rhodium dans ces alliages.



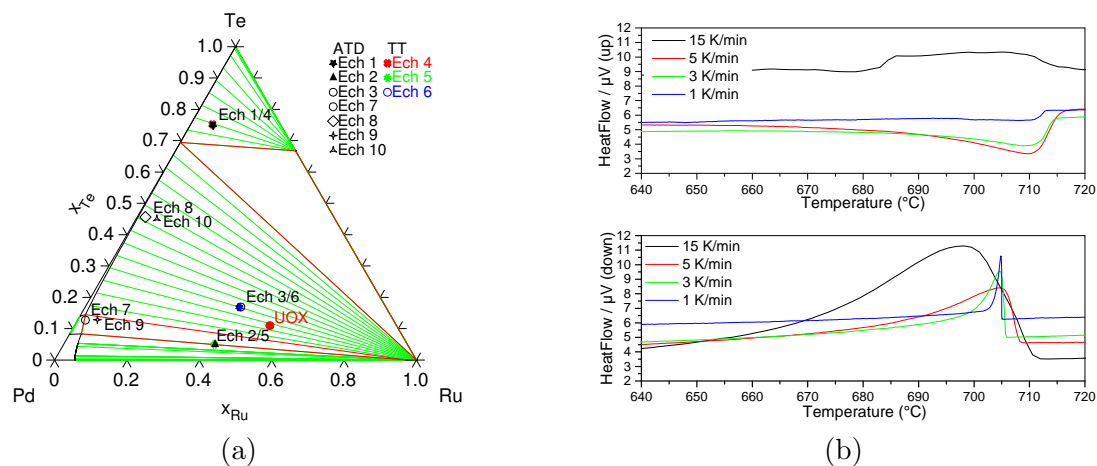


FIGURE 3.26 – (a) Diagramme de phases Pd–Ru–Te calculé à 1473 K et composition des échantillons étudiés lors de la thèse de C. Laurin [55], (b) Analyse ATD de l'échantillon 1 au chauffage et au refroidissement

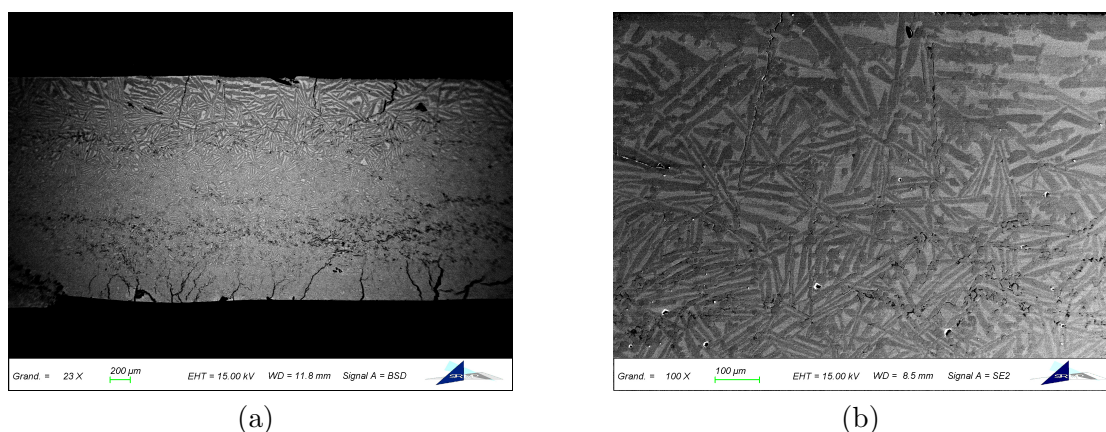


FIGURE 3.27 – Analyse MEB de l'échantillon Pd–Ru–Te n°4 : (a) vue globale, (b) microstructure

Du point de vue thermodynamique, la base de données a été développée en assurant une très bonne cohérence des propriétés thermodynamiques des phases, notamment des solutions solides et des intermétalliques Pd–Te, Rh–Te et Ru–Te. La stabilité relative des intermétalliques binaires Pd–Te (pointillés bleus), Rh–Te (traits pleins noirs) et Ru–Te (pointillés rouges) actuellement calculée (Figure 3.28 a) sera prochainement revue afin d'y intégrer des enthalpies de formation issus de calculs atomistiques issus des bases de données OQMD et Materials Project. Les compositions métastables de ces phases — appelées « ends members » — sont le plus souvent évaluées à partir de valeurs approximées (Figure 3.28 b), elles seront prochainement établies à partir de simulations ab initio [59].

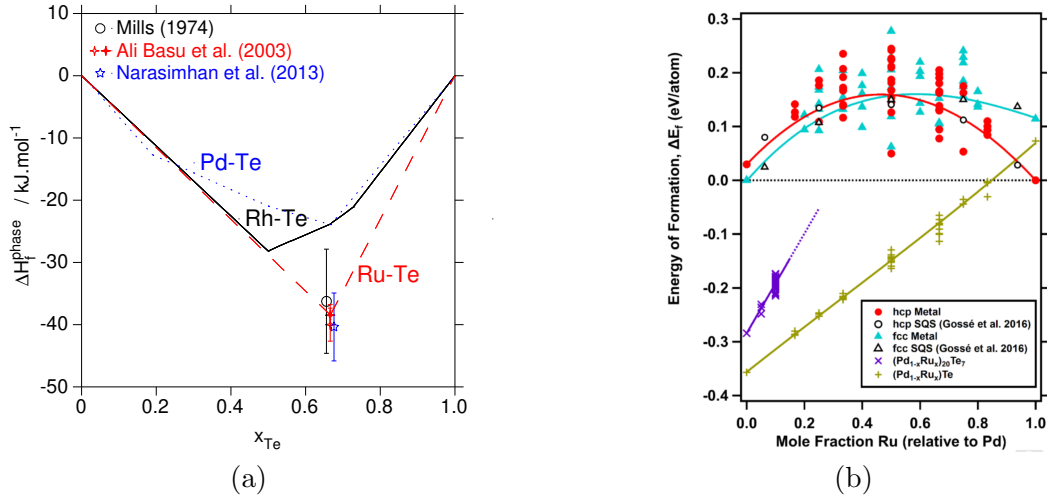


FIGURE 3.28 – (a) Enthalpies de formation Calphad (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) des intermétalliques binaires Pd–Ru–Te, Pd–Ru–Te et Pd–Ru–Te, comparaison avec [56] [57] [58], (b) Enthalpies de mélanges DFT (en  $\text{eV}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pour les deux solutions solides fcc et hcp, comparées à [37] ainsi que pour les intermétalliques  $(\text{Pd}_{1-x}\text{Ru}_x)\text{Te}$  et  $(\text{Pd}_{1-x}\text{Ru}_x)_{20}\text{Te}_7$  [59]

### 3.3.3 Le système Pd–Rh–Ru–O

Lors du procédé de vitrification des déchets HAVL, les réactions entre les éléments platinoïdes et la fonte verrière se produisent à des potentiels d’oxygène en partie imposés par la fritte de verre. En parallèle de la considération du tellure, la modélisation thermodynamique de ces interactions impose de considérer l’oxygène. Le Red/Ox des mélanges pilote également la forte réactivité entre les platinoïdes et le tellure<sup>14</sup>.

Cependant, la considération du comportement Red/Ox des couples binaires Métal–O n’est pas suffisante pour interpréter toute la complexité des interactions des métaux platinoïdes lors des étapes de retraitement et de vitrification pour des températures comprises entre 1323 K et 1473 K. Elle doit également considérer les interactions ternaires.

Pour disposer d’une description thermodynamique globale des interactions entre les éléments platinoïdes et l’oxygène, une modélisation des sous-systèmes binaires et ternaires de l’ensemble Pd–Rh–Ru–O a également été réalisée [53, 144]. Le développement de cette base de données a pour objectif de considérer la thermodynamique de ces éléments et leur spéciation en fonction de la température et du Red/Ox de la fritte de verre, représentatif du potentiel d’oxygène local.

### Le système Rh–Ru–O

Le ruthénium est l’élément majoritaire parmi les produits de fission platinoïdes présents dans les fines de dissolution issues des premières étapes de dissolution du procédé Purex. Pour cette raison, le comportement Red/Ox des particules métalliques est principalement piloté par le couple Ru/RuO<sub>2</sub>. Cependant, la formation de billes de compositions platinoïdes complexes déplace légèrement cet équilibre Red/Ox du fait de la variation de l’activité chimique du ruthénium dans ces alliages. Cette variation du potentiel d’oxygène modifie les équilibres chimiques rencontrés au sein de la matrice vitreuse borosilicatée.

Dans les matrices de confinement HAVL, seuls le rhodium et le ruthénium sont sensibles au potentiel d’oxygène et peuvent être présents sous les formes de phases métalliques et/ou oxydes. Le palladium

14. Le Red/Ox des différents couples entre le tellure et ses oxydes — TeO<sub>2</sub>, TeO<sub>3</sub> et Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — est aussi considéré dans le diagramme binaire Te–O (Voir annexe Figure C.8). Cette modélisation est également nécessaire pour considérer les oxydes ternaire Métal–Te–O pouvant se former au cours des interactions JOG et ROG.



n'existe que sous la forme réduite du fait de la décomposition de l'oxyde PdO à des températures bien inférieures à celles des procédés de vitrification des déchets HAVL. A ce titre, la modélisation du système Rh–Ru–O a été initiée prioritairement lors des études sur les phases platinoïdes, la modélisation de ce système ternaire a été publiée [124] et est présenté parmi les articles référencés en fin de manuscrit. La thermodynamique du système ternaire Rh–Ru–O n'est pas abordée dans ce chapitre ; les résultats de la modélisation thermodynamique de ce système ternaire ont été publiés [124] ; ils sont présentés en annexe Appendice E .

### Le système Pd–Rh–O

Ce système ternaire a été modélisé pendant la thèse de C. Laurin afin de disposer d'un modèle Red/Ox totalement prédictif des platinoïdes en fonction de la pression partielle d'oxygène imposée aux éléments platinoïdes et chalcogènes. L'ensemble des modèles permet de représenter le (pseudo) diagramme d'Ellingham — logarithme de la pression partielle en oxygène *vs.* inverse de la température — de tous les couples binaires du système Pd–Rh–Ru–Te–O (Figure 3.29 a).

Le système Pd–O et plus particulièrement l'oxyde de palladium PdO qui étaient jusqu'alors considérés au travers des données disponibles dans la base de données SGTE [84] sont toujours en cours de modélisation dans le cadre de la thèse de C. Laurin (annexe Figure C.13). Cette étude a également permis de revoir les enthalpies de formation de RhO<sub>2</sub> et Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure 3.29 b). L'article est en cours d'écriture, il sera soumis prochainement à une revue à comité de lecture.

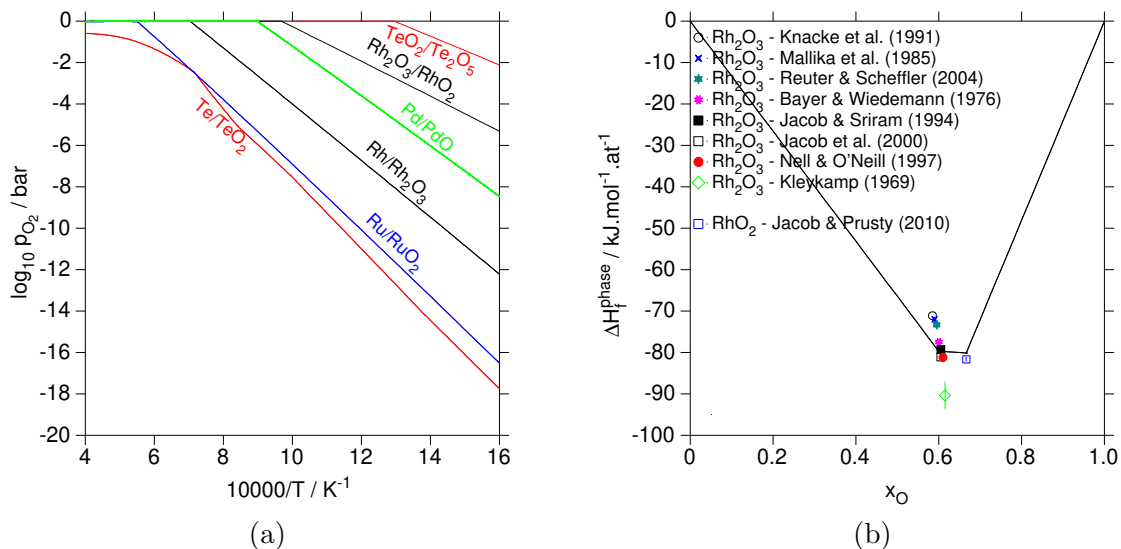


FIGURE 3.29 – (a) Diagramme d'Ellingham des couples Rh/Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RhO<sub>2</sub>, Ru/RuO<sub>2</sub>, Pd/PdO, Te/TeO<sub>2</sub> et TeO<sub>2</sub>/Te(2)O<sub>5</sub>, (b) Enthalpies de formation à 298.15 K de RhO<sub>2</sub> et Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 3.4 Démixtion de molybdates dans les systèmes oxydes HAVL

Collaboration : Modélisation thermodynamique des phases oxydes insolubles dans les verres SBN  
Laboratoires : CEA Marcoule, DE2D, SVDC, Laboratoire de Développement de Matrices de Confinement (LDMC) et Laboratoire de Développement de Procédés de Vitrification (LDPV), Institut Microélectronique Matériaux Nanosciences de Provence (IM2NP)  
Intervenants : S. Schuller, J. Rogez, P. Bénigni, J-L. Flèche  
**Encadrement : Thèse de Sébastien Bordier (2012–2015)**  
**Encadrement : Post–doc de Ambar Deshkar (2021–2022)**

Au cours du procédé de traitement des déchets HAVL [62, 147, 148], l'étape de calcination permet de réduire le volume des nitrates et des autres déchets issus de la solution de produits de fission. Ce traitement initie la formation de phases intermédiaires dont certaines peuvent persister au cours des étapes ultimes de vitrification [146, 148, 149].

Parmi ces phases, certains molybdates ont pour particularité de former une nappe liquide insoluble à la surface de la fonte verrière en borosilicate de sodium. Ces oxydes sont appelés « yellow phase » du fait de leur couleur jaune liée à la présence de molybdène au degré d'oxydation  $\text{Mo}^{+iv}$ . Ces intermédiaires réactionnels, principalement les molybdates de calcium  $\text{CaMoO}_4$  (phase appelée Powellite) et de sodium  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , démixtent de la fonte verrière à haute température et nuisent à la bonne homogénéité de la matrice de verre dans le cas des déchets les plus fortement chargés en molybdène. La modélisation thermodynamique des systèmes incluant les oxydes majeurs à l'origine de ces phases  $\text{CaO-MoO}_3\text{-SiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3\text{-SiO}_2$  permet de prédire les conditions thermodynamiques de leurs formations.

Dans un premier temps, la modélisation thermodynamique des systèmes  $\text{CaO-MoO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$  est apparue nécessaire afin de maîtriser les conditions thermodynamique de la formation de ces intermédiaires réactionnels. Du fait de la propension de ces phases à présenter des phénomènes de substitution sur les sites cationiques, la modélisation du système  $\text{CaMoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  a également été étudiée. L'ensemble de ces travaux ont été initiés dans le cadre de la thèse de S. Bordier [62]; cette base de données est toujours en cours de développement dans l'objectif de la publier prochainement.

### 3.4.1 Modélisation thermodynamique des molybdates de calcium

Le molybdate de calcium  $\text{CaMoO}_4$  de structure tétragonale Powellite ( $I4_1/a$ ) est un intermédiaire réactionnel rencontré lors des étapes de vitrification de combustibles particulièrement chargés en molybdène (U–Mo ou UOX à fort taux de combustion). Seul molybdate de calcium stable à température ambiante,  $\text{CaMoO}_4$  se forme sous certaines conditions transitoires dans des frites de verre riches en CaO. Si cette nappe issue de la démixtion des liquides à haute température n'est pas dissoute lors de l'étape d'homogénéisation de la fonte verrière, elle peut ensuite précipiter lors du refroidissement pour former des molybdates complexes solides. Cette phase dispose de nombreux jeux de données de capacité calorifique par Zhidikova & Kuskov [150], Weller & King [151], Sugawara & Jin [152] et Musikhin et al. [153] (Figure 3.30 a). Des données d'incrément enthalpique sont également disponibles par Saha et al. [154] (Figure 3.30 b).

L'enthalpie de formation de  $\text{CaMoO}_4$   $\Delta H_{298.15} = -165.73 \pm 0.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a été calculée à partir des données de Barany [155]; la valeur calculée est en très bon accord avec la littérature (Figure 3.31a) et avec les autres grandeurs thermodynamiques estimées au cours de cette modélisation. Le molybdate de calcium  $\text{CaMoO}_4$ , de fusion congruente, présente une évaporation — elle aussi — congruente. La pression d'équilibre de  $\text{CaMoO}_4(\text{g})$  a été modélisée à partir des données de Kazenas et al. [156] (Figure 3.31b). En parallèle, les données thermodynamiques de  $\text{CaMoO}_4$  ont été associées aux données de diagramme de Yanushkevich et al. [157, 158], de Kunev et al. [159], et de Sugawara et Kosuke [152] pour construire la coupe pseudo–binaire  $\text{CaO-MoO}_3$  (Figure 3.32 a). Ces données de diagramme sont cohérentes à l'exception du liquidus de la réaction eutectique :  $\text{Liquide} \rightarrow \text{CaMoO}_4 + \text{MoO}_3$  par Yanushkevich et al. [157] (étoiles noires sur la Fig. Figure 3.32 b).

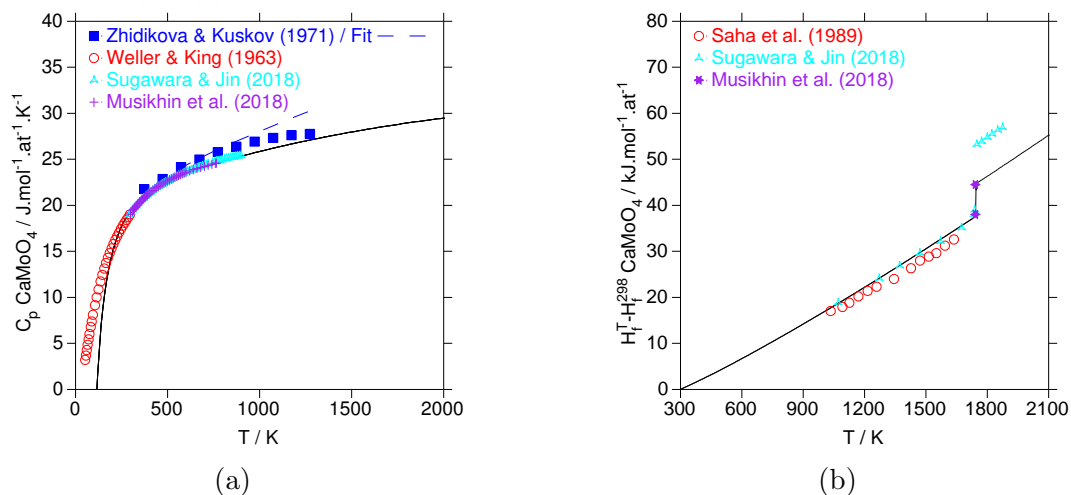


FIGURE 3.30 – (a) Capacité calorifique de  $\text{CaMoO}_4$ , (b) Incrément enthalpique de  $\text{CaMoO}_4$

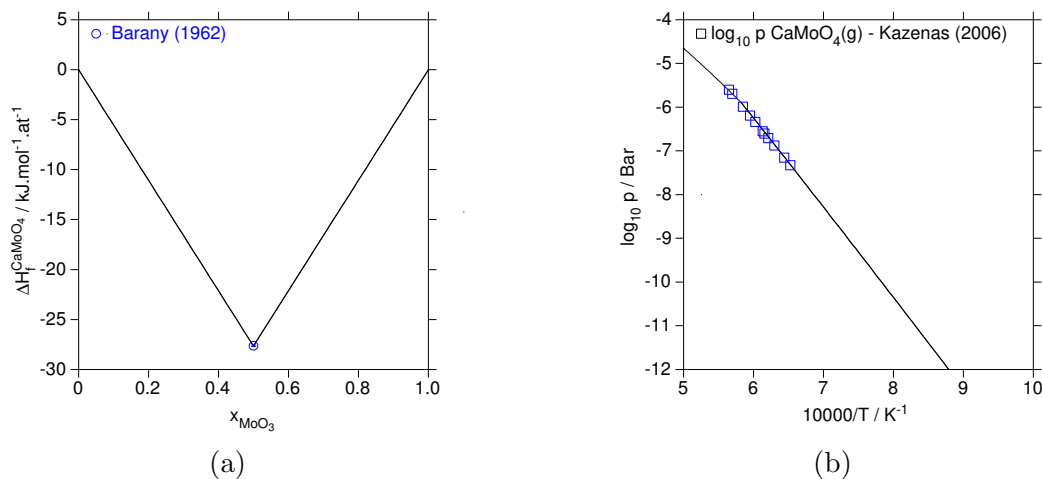


FIGURE 3.31 – (a) Enthalpie de formation de  $\text{CaMoO}_4$ , (b) Pression partielle d'équilibre de  $\text{CaMoO}_4(\text{g})$

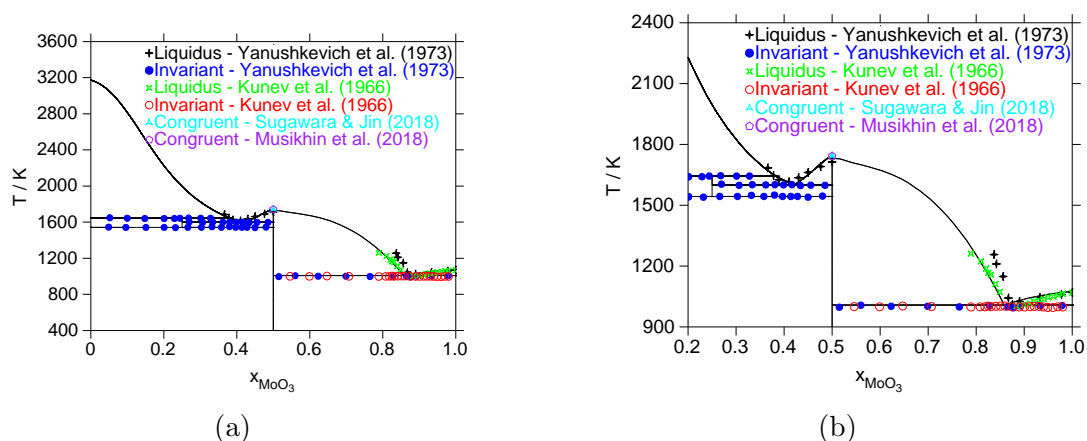


FIGURE 3.32 – (a) Diagramme de phases  $\text{CaO-MoO}_3$ , (b) Zoom sur les transitions de phases, réactions eutectiques et fusion congruente de  $\text{CaMoO}_4$

### 3.4.2 Modélisation thermodynamique des molybdates de sodium

Pour les mêmes raisons que précédemment, la modélisation thermodynamique du système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$  permet de considérer la formation des molybdates de sodium, principalement  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  lors des étapes de vitrification mais aussi en cas de brèche de l'aiguille combustible des RNR-Na et d'interactions entre le caloporteur et les produits de fission [160].

Le molybdate de sodium de composition  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  est de structure cubique (Fd-3m) sous sa forme  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  à 298.15 K. Quelques données de  $C_p$  sont disponibles à basse température et jusqu'à environ 673 K [150] [161] (Figure 3.33 a). Les données d'incrément enthalpique sont plus fournies; elles permettent de décrire les différents allotropes ainsi que la fusion congruente de ce composé (Figure 3.33 b). De façon identique, quelques données de  $C_p$  (Figure 3.34 a) et d'incrément enthalpique (Figure 3.34 b) disponibles dans la littérature ont permis de modéliser les propriétés thermodynamiques de  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  [162] [163].

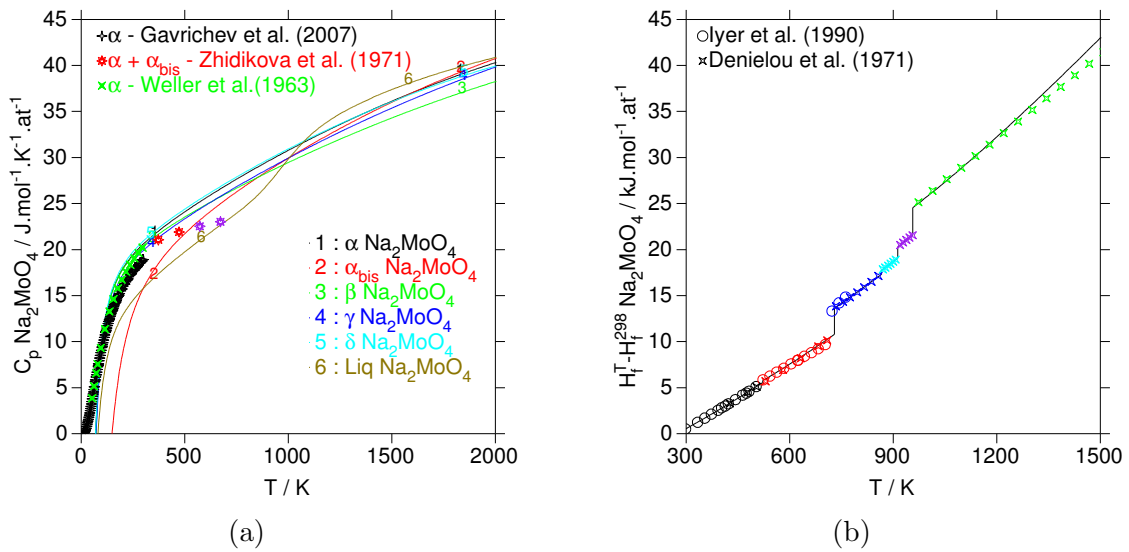


FIGURE 3.33 – (a) Capacité calorifique et (b) incrément enthalpique de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$

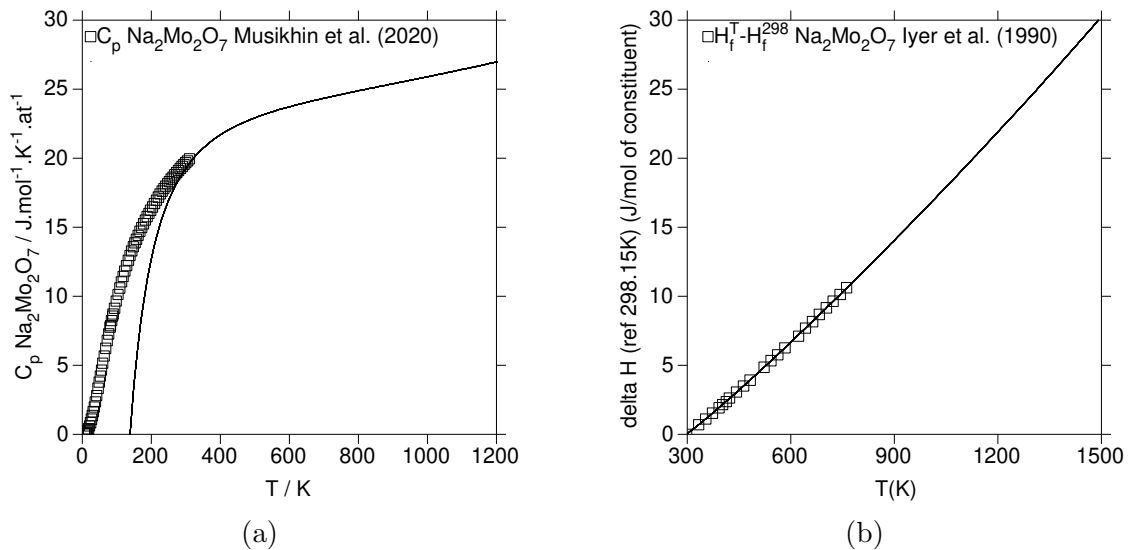


FIGURE 3.34 – (a) Capacité calorifique et (b) incrément enthalpique de  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

### 3.4.3 Modélisation thermodynamique de la phase gazeuse

Le retour d'expérience des procédés de vitrification des déchets issus de combustibles U–Mo révèle le comportement volatil de certains molybdates ternaires formés au cours de ces procédés. Le manque de données thermodynamiques sur ces molécules gazeuses a justifié la réalisation de calculs ab-initio des espèces  $\text{CaMoO}_4(\text{g})$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{g})$  par J–L. Flèche du LM2T. Ces simulations — issues de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT en anglais) — ont établi les enthalpies de formation et capacités calorifiques de ces deux molécules gazeuses. A l'exception des enthalpies de formation et d'atomisation, aucune donnée thermodynamique complémentaire n'était alors disponible dans la littérature [156, 164].

Parmi les différents types de calculs DFT, la méthode utilisée est appelée GGA (Generalized Gradient Approximation). Elle permet de considérer la variation de densité d'énergie en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité et de son gradient : la variation spatiale de la densité électronique est ainsi prise en compte. Ces calculs DFT ont été réalisés avec le logiciel DMol<sup>3</sup> qui calcule les variations des solutions cohérentes des équations de la DFT établies à partir du calcul des orbitales atomiques [165, 166]. Ces données sont simulées à partir de la géométrie d'équilibre de la molécule, de l'énergie électronique totale correspondante, des fréquences de vibrations harmoniques et de son moment d'inertie à 0 K. Les géométries calculées de  $\text{CaMoO}_4(\text{g})$  (Figure 3.35 a) et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{g})$  (Figure 3.34 b) révèlent les géométries cycliques de ces deux espèces gazeuses.

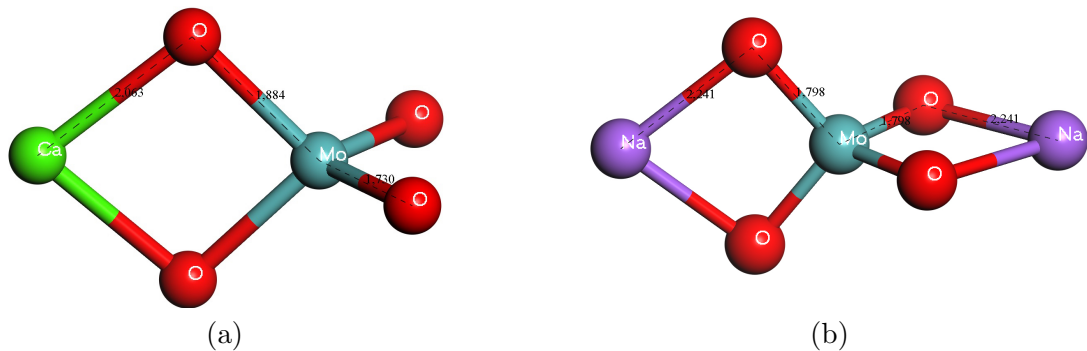


FIGURE 3.35 – Calculs DMol<sup>3</sup> de géométries à l'équilibre par J–L. Flèche de (a)  $\text{CaMoO}_4(\text{g})$  de symétrie  $C_{2v}$  et (b)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{g})$  de symétrie  $D_{2d}$

A partir des énergies de liaison, des fréquences vibrationnelles (énergie vibrationnelle au point zéro), et des axes et moments d'inertie de la molécules établis par DMol<sup>3</sup>, un modèle statistique permet de calculer les fonctions thermodynamiques de la molécule gazeuse. Dans le cas de  $\text{CaMoO}_4(\text{g})$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{g})$ , les résultats obtenus (enthalpie de formation à 298.15 K et énergie d'atomisation à 0 K) sont comparés avec les résultats de Kazenas et al. [156, 164]. Afin d'être compatible avec les modèles Calphad, la régression des coefficients de la capacité calorifique à pression constante ( $C_p$ ), le fit des fonctions obtenues par DMol<sup>3</sup> a été réalisé dans le domaine de température 298.15–2000 K (Figure 3.36 a & b).

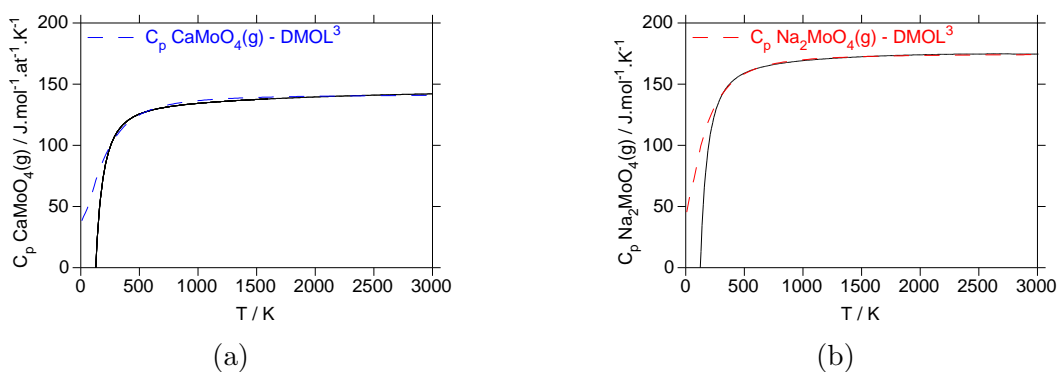


FIGURE 3.36 – Calculs DMol<sup>3</sup> et fit Calphad des  $C_p$  de (a)  $\text{CaMoO}_4(\text{g})$  et (b)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{g})$

### 3.4.4 Modélisation thermodynamique des diagrammes de phases ternaires

La modélisation Calphad permet de décrire les lacunes de miscibilité dans les liquides : démixtion entre deux liquides métalliques, oxydes ou entre un liquide métallique et un autre oxyde. Ainsi, le calcul thermodynamique se révèle utile pour anticiper la formation de liquides immiscibles, notamment ceux parfois observés lors de transitoires réactifs lors des procédés de vitrification.

Afin de prédire la formation de molybdates de sodium dans une fonte verrière simplifiée, le modèle  $\text{MoO}_3\text{--Na}_2\text{O}$  a été étendu au système ternaire  $\text{MoO}_3\text{--Na}_2\text{O--SiO}_2$  pour prédire les conditions de composition et de température responsables des phénomènes de démixtion entre les phases silicatées et les molybdates de calcium ou de sodium [60].

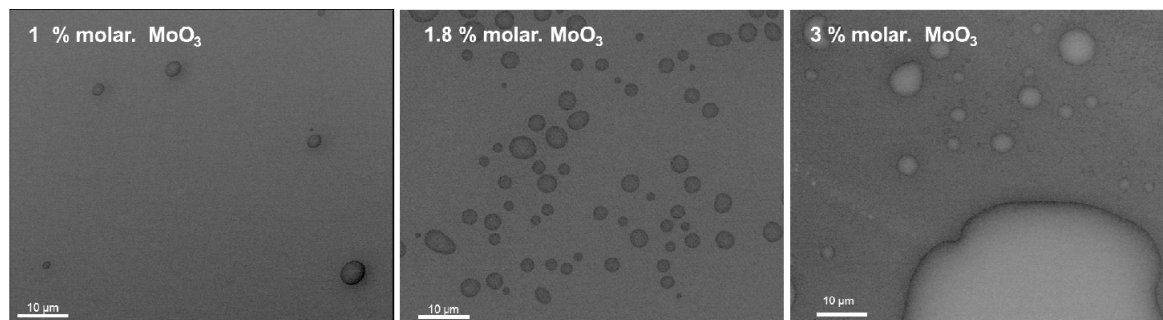


FIGURE 3.37 – Images par microscopie électronique à balayage de séparation de phase obtenues par mécanisme de nucléation et croissance dans un verre borosilicaté contenant 1, 1.8 et 3% molaire de  $\text{MoO}_3$  [60]

Pour considérer les interactions avec la silice, les paramètres du système  $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$  ont été — dans un premier temps — copiés à partir du modèle de Zhang et al. [61]. Cependant, ce modèle a révélé quelques défauts, notamment une lacune de miscibilité inverse à haute température. Elle résulte d’une mauvaise maîtrise des paramètres d’interaction de Redlich–Kister dans le liquide modélisé par un liquide ionique à deux sous-réseaux (Figure 3.38 a). Cet artefact a été partiellement corrigé durant la thèse de S. Bordier [62], quelques améliorations sont toujours en cours dans le cadre du post-doc d’A. Deshkar. La modélisation aujourd’hui disponible permet de mieux considérer les propriétés thermodynamiques du liquide tout en respectant la topologie du diagramme de phase sur un grand domaine de température (Figure 3.38 b).

En parallèle, des efforts substantiels ont été réalisés pour que le liquide conserve des propriétés thermodynamiques en très bon accord avec la littérature. Le modèle actuel reproduit les mesures d’activité chimique de  $\text{Na}_2\text{O}$  par Sanders & Haller [63] et par Zaitsev et al. [64] (Figure 3.39 a). Il est également en très bon accord avec les mesures d’enthalpie de mélange du liquide  $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$  à 1450 K issues de la thèse de Fan [65] (Figure 3.39 b).

Associé à la base de données  $\text{Na}_2\text{O--MoO}_3$ , cette base permet de prédire l’évolution de la lacune de démixtion ternaire du liquide  $\text{MoO}_3\text{--Na}_2\text{O--SiO}_2$  en fonction de la température. Les seules données manquantes à la description de ce ternaire sont celles du diagramme  $\text{MoO}_3\text{--SiO}_2$  à l’origine de cette séparation liquide/liquide. Il n’existe aucune propriété thermodynamique dans la littérature. Ainsi, un terme répulsif  $^{\circ}L$  de  $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a été introduit dans la description du liquide pour initier cette démixtion binaire. Cette valeur a été — très arbitrairement — choisie pour propager la lacune dans le système ternaire.

La base de données résultant de ces travaux permet de décrire les démixtions observées à 1473 K et 1673 K par Stemprok et al. [66] [67]. L’amélioration de ce modèle nécessiterait des calculs à l’échelle atomique de liquides  $\text{MoO}_3\text{--SiO}_2$  pour évaluer l’énergie des interactions entre les deux oxydes. Les nombreux transferts de charge au sein des oxydes de molybdène restent un problème vis-à-vis de possibles calculs par dynamique moléculaire (sans potentiels réactionnels).

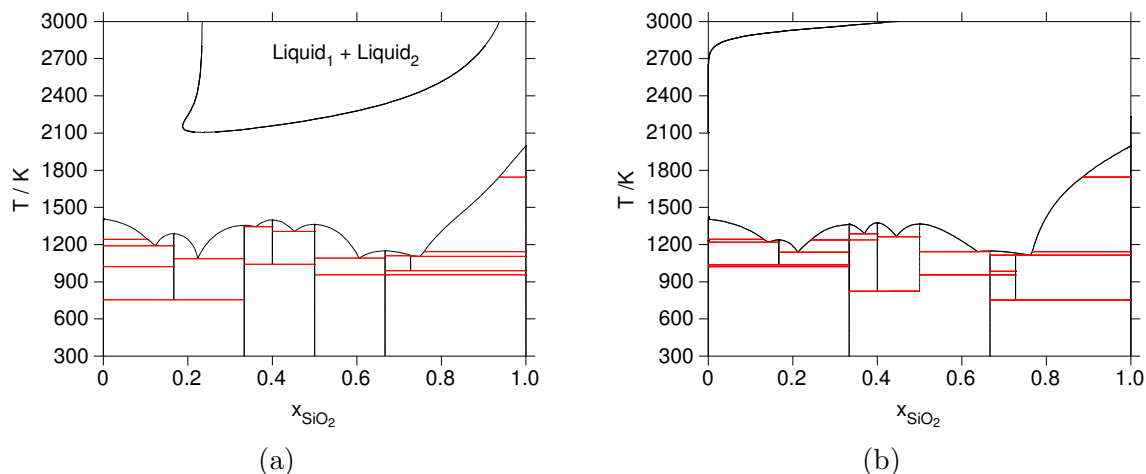


FIGURE 3.38 – Diagramme de phases  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  : (a) par Zhang et al. [61] (apparition d’une lacune de miscibilité inverse dans le liquide) et (b) version du LM2T par Bordier [62] et Deshkar

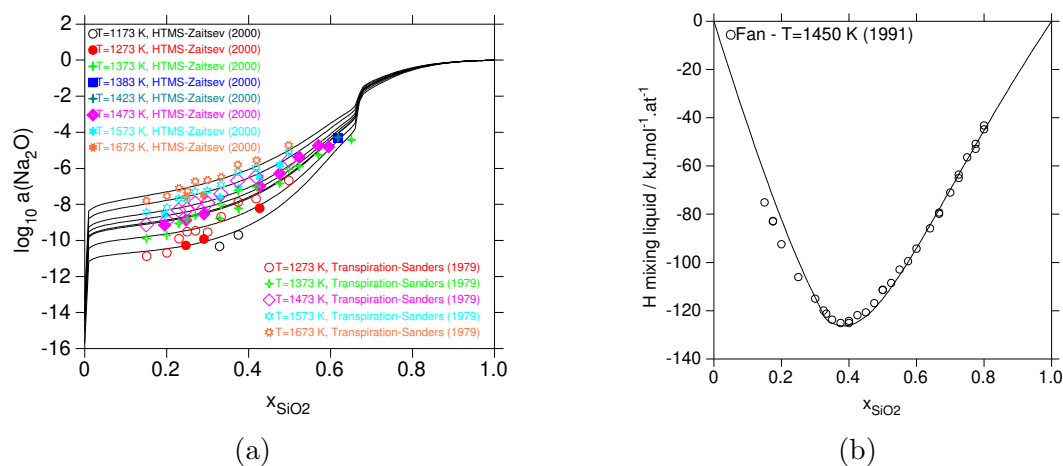


FIGURE 3.39 – (a) Activités de  $\text{Na}_2\text{O}$  à 1273 K, 1373 K, 1473 K, 1573 K et 1673 K, comparaison avec les mesures de Sanders & Haller [63] et de Zaitsev et al. [64], (b) Enthalpie de mélange du liquide  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  à 1450 K, comparaison avec les mesures de Fan [65]

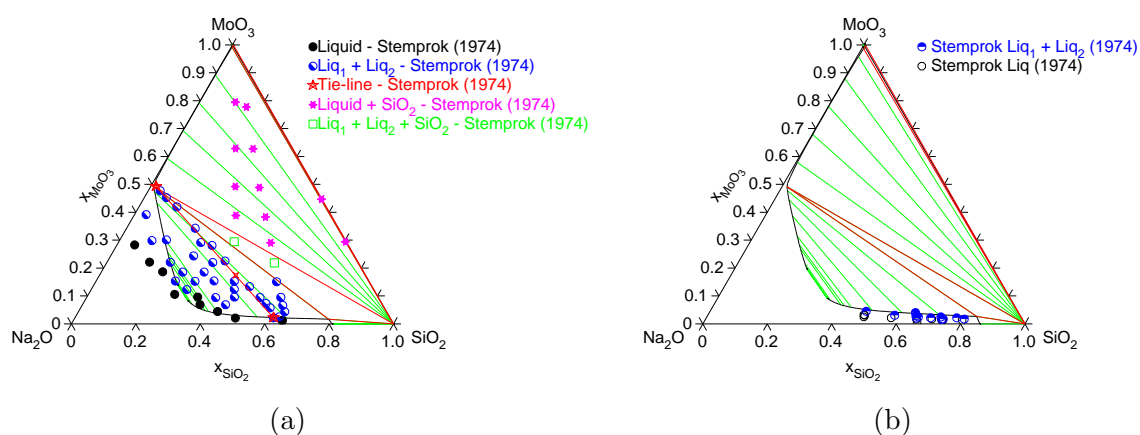


FIGURE 3.40 – (a) Isotherme  $\text{MoO}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  calculée à 1473 K [62], (b) Isotherme  $\text{MoO}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  calculée à 1673 K [62], comparaison avec les données de Stemprok et al. [66] [67]



### 3.5 Thermodynamique des procédés de vitrification de déchets MAVL

Collaboration : Thermodynamique du système Al–Cu–Fe–Si–U, influence du potentiel d’oxygène  
Laboratoires : CEA Marcoule, DE2D, SVDC, Laboratoire de Développement de Matrices de Confinement (LDMC) et Laboratoires : Museum National d’Histoire Naturelle, Sorbonne Université et CEA Marcoule, ISEC/DE2D/SVDC, Laboratoire de Développement de Matrices de Confinement  
Intervenants : L. Soldi, J. Schorne–Pinto, M. Roskosz, A. Laplace  
**Encadrement : Thèse de Luca Soldi (2016–2019)**

#### 3.5.1 Modélisation thermodynamique du système Cu–Fe–Si–U

Dans le cadre du développement de nouveaux procédés de conditionnement pour les matrices MAVL (Moyenne Activité à Vie Longue), le CEA développe des nouveaux procédés de conditionnement et de démantèlement couplant des étapes successives d’incinération et de vitrification « In Can ». Ce type de procédé est envisagé pour la vitrification des déchets technologiques solides émetteurs  $\alpha$  issus du démantèlement d’installations industrielles. Ces technologies innovantes visent également à traiter et conditionner simultanément les mélanges de métaux (acier, aluminium, cuivre, zirconium) partiellement contaminés en actinides — uranium, plutonium et actinides mineurs — au sein d’une seule et même matrice de confinement mixte à la fois vitreuse et métallique. L’objectif de cette étude est de décrire la thermodynamique des interactions à haute température ( $\leq 1673$  K) pouvant se produire à l’intérieur du bain métallique représentatif de quelques compositions caractéristiques des déchets technologiques. En support des essais industriels menés au CEA Marcoule (ISEC), les calculs d’application permettent de prédire les interactions à l’équilibre entre les phases liquides à haute température pour aider au développement et au pilotage des procédés industriels envisagés.

L’approche retenue dans cette étude repose sur une étude thermodynamique des interactions entre les liquides oxyde et métallique. Dans ce but, des traitements thermiques et des essais par Analyse Thermique Différentielle (ATD) ont été réalisés. Cette étude a été associée au développement d’une base de données thermodynamique Calphad. La base de données développée au LM2T s’est focalisée le système chimique Al–Cu–Fe–Si–U, principalement sur les systèmes binaires Cu–U (Figure 3.41 a), Cu–Si (Figure 3.41 b) et sur le ternaire Cu–Si–U. Quelques systèmes métal–oxygène ont complété cette description afin de considérer l’effet du potentiel d’oxygène sur ces alliages métalliques. Ces travaux, principalement réalisée dans le cadre de la thèse de L. Soldi, ont permis de publier plusieurs de ces descriptions thermodynamiques [68] [69] ainsi que des données thermophysiques sur les alliages métalliques Cu–Si [167].

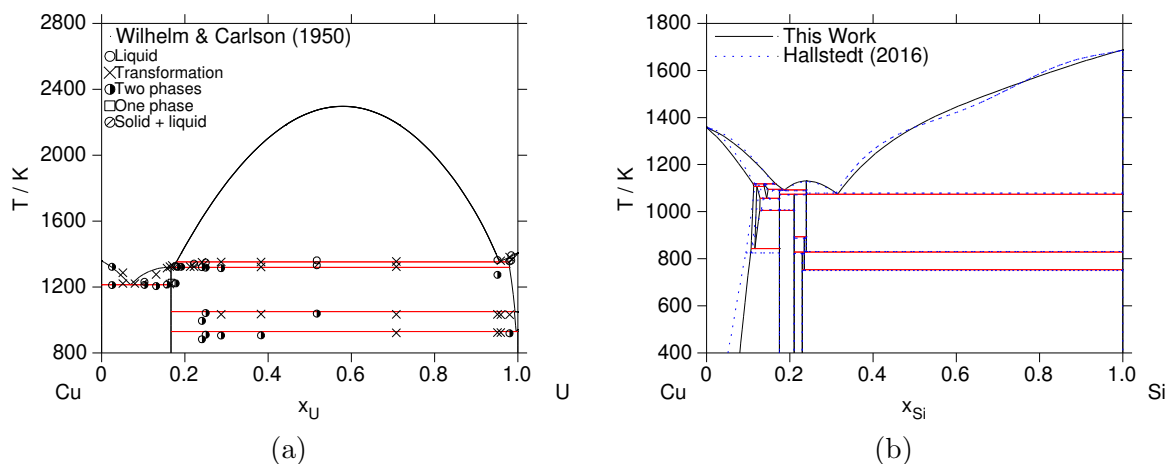


FIGURE 3.41 – (a) Diagramme de phases Cu–U [68], (b) Diagramme de phases Cu–Si [69], comparaison avec la modélisation de Hallstedt et al [70]



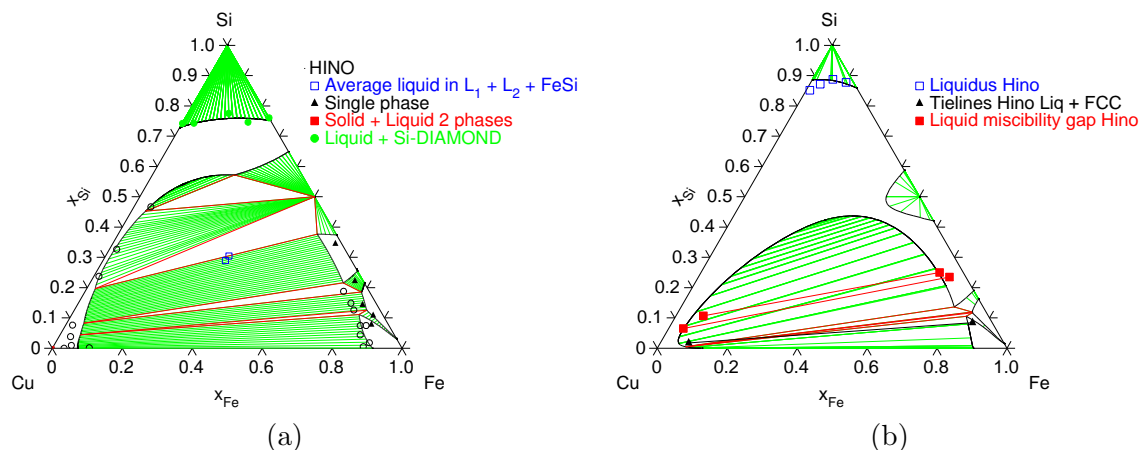


FIGURE 3.42 – (a) Coupe isotherme Cu–Fe–Si à 1523 K [69], (b) Coupe isotherme Cu–Fe–Si à 1623 K [69], comparaison les données expérimentales de Hino et al. [71]

En plus de l'étude thermodynamique, les propriétés thermophysiques des alliages Cu–Si — représentatifs de déchets ménagers, industriels et MAVL — ont été étudiées pendant la thèse de L. Soldi. Ces données sont d'un intérêt majeur pour le procédé d'incinération–vitrification MAVL.. Les compositions ont été étudiées du côté riche en cuivre et jusqu'à 32%at. de silicium car les plus riches en silicium sont difficiles à explorer à cause de sa volatilité et de l'oxydation. Ces mesures furent effectuées par lévitation électromagnétique, par une méthode de goutte oscillante [168], au Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt (DLR) de Cologne (Allemagne). Ces résultats sont disponibles dans l'article de Soldi et al. [167].

En parallèle des mesures réalisées au DLR, des essais de lévitation aérodynamique d'échantillons Cu–Si synthétisés par fusion à arc ( $\varnothing \approx 2$  mm) ont été mis en œuvre dans le moyen de mesures ATTILHA du LM2T. Bien que ces tests n'ont pas permis de fournir des données thermophysiques, ils ont permis de valider la méthode de lévitation et de chauffage par laser  $\text{CO}_2$ . L'analyse par tomographie d'absorption X d'un de ces échantillons<sup>15</sup> ont révélé la microstructure du front de solidification de l'hémisphère nord (Figure 3.43 a) et une forme éloignée de celle attendue — sphère ou ellipsoïde — due à un profond cratère lié au flux de gaz ascendant du système de lévitation au niveau de l'hémisphère sud (Figure 3.43 b).

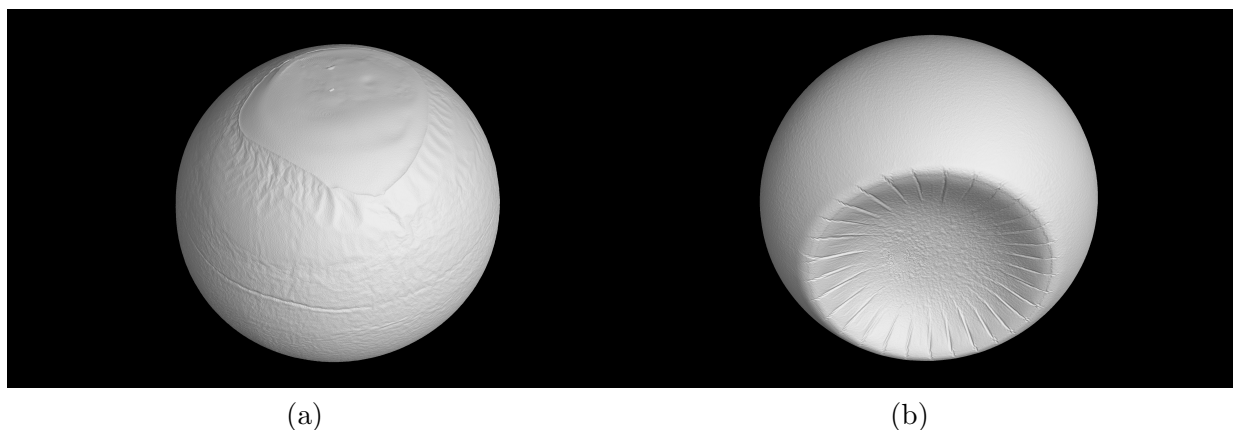


FIGURE 3.43 – Tomographie d'absorption X d'échantillons Cu–Si : a) Vue de l'hémisphère nord b) Vue de l'hémisphère sud

15. Ces analyses ont été réalisées au laboratoire LECBA du DPC/SECR à l'ISAS par F. Bernachy–Barbé.





## Chapitre 4

# Travaux scientifiques Développements de moyens de mesure et études expérimentales

## 4.1 Thermodynamique expérimentale à haute température

Collaboration : Traitement d'image pour les mesures thermophysiques à haute température  
Laboratoire : Institut Microélectronique Matériaux Nanosciences de Provence (IM2NP, Université Aix-Marseille), Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMAP, Grenoble INP)  
Intervenants : P. Bénigni, J. Rogez, C. Chatillon, S. Chatain, T. Alpettaz

### 4.1.1 Analyse Thermique Différentielle

Le LM2T dispose de deux balances ATD. La première est une Mettler-Toledo SDTA 851 localisée dans le laboratoire ESTHER. Installée en boîte à gants, elle est dédiée à l'analyse d'échantillons uranifères. Cet instrument a été beaucoup utilisé dans la thèse de L. Soldi pour l'étude du système Cu-Si-U [68]. Elle est actuellement utilisée dans la thèse de T. Croze pour étudier les interactions Pd-Rh-Ru-U.

La température maximale de fonctionnement de cette balance est de 1873 K, cette valeur est parfois limitante pour étudier les transitions solide/liquide des systèmes chimiques étudiés. Cependant, aux vues du caractère corrosif des liquides à base d'uranium métallique, ces problématiques sont le plus souvent du deuxième ordre. Pour les autres matériaux, les essais sont réalisés dans une ATD/ATG Setaram SETSYS. En fonction de la canne, la température maximale de fonctionnement permet des mesures de transitoires de température plus élevés, jusqu'à 1923 K.

Le traitement des données ATD sont réalisées selon les recommandations du guide NIST « DTA and Heat-Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing » par Boettinger et al. [169]. Ce rapport recommande de ne pas utiliser les logiciels de traitement de données fournis par les constructeurs car ils mesurent les températures de transition à partir de l'intersection entre les tangentes du pic et la ligne de base du signal. Le guide NIST révèle les sources d'erreur importantes et les bonnes pratiques pour déterminer les températures de transition des éléments purs et dans les alliages (Figure 4.1).

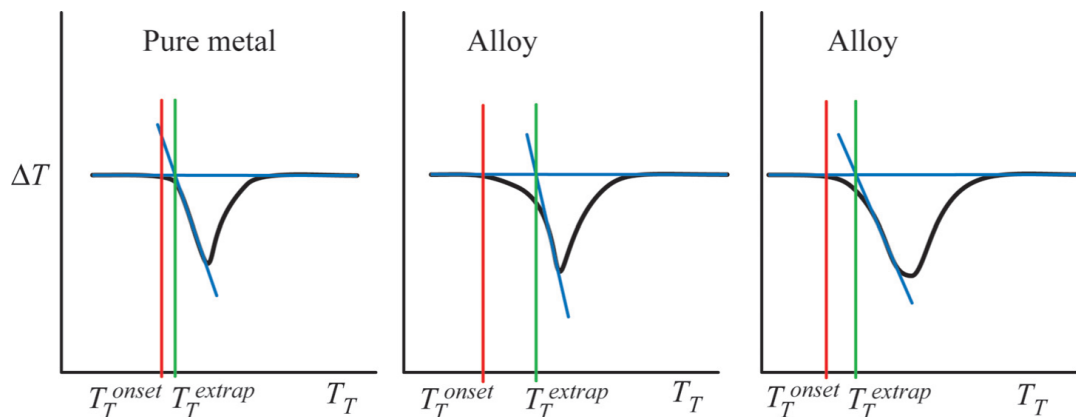


FIGURE 4.1 – Traitement des signaux ATD selon les recommandations du NIST

Enfin, l'encadrement des thèses de S. Bordier et de C.-M. Arvhult a également permis de développer des creusets spécifiques pour les études par ATD de systèmes chimiques dissymétriques (i.e. interactions entre un métal réfractaire et un autre élément volatil). La base d'ampoules de silice a été directement moulée sur le support des creusets de la canne d'ATD pour permettre des essais à haute température pour des échantillons riches en sélénium ou en tellure. Ces éléments ont des points d'ébullition relativement bas et des volatilités importantes. Une fois les échantillons préparés, ils sont soudés sous vide primaire pour éviter l'évolution de la composition des échantillons et la contamination des internes du four.

### 4.1.2 Spectrométrie de Masse à Haute Température (SMHT)

A haute température les interactions chimiques se caractérisent par la formation d'une phase gazeuse parfois complexe. La Spectrométrie de Masse à Haute Température (SMHT) aussi appelée Spectrométrie de Masse en Cellule de Knudsen (SMCK) est un moyen expérimental adapté à la réalisation de mesures de pressions partielles d'espèces condensables ou non. La SMHT est une technique d'analyse des phases gazeuses issues d'une cellule d'effusion par laquelle s'échappe un faisceau moléculaire. Le libre parcours moyen des molécules dans le jet moléculaire est tel qu'il n'existe pas de chocs entre les molécules durant leur prélèvement. A ce titre, les intensités ioniques mesurées par le spectromètre de masse sont représentatives de celles émises à l'intérieur de la cellule d'effusion [170].

#### Principes de la SMHT

Le principe d'effusion en cellules de Knudsen est une méthode largement utilisée pour analyser les pressions partielles d'espèces gazeuses à haute température; pour cette raison cette technique est le plus souvent associée à une détection par spectrométrie de masse. La cellule d'effusion est un creuset fermé par un couvercle dans lequel est percé un orifice dont les dimensions sont petites vis-à-vis de la surface de l'échantillon disposé au fond de ce creuset. Dans le cas d'un spectromètre de masse à cellules multiples (Figure 4.2 a), chaque cellule — quatre dans le cas présent — est logée dans un bloc isotherme (Figure 4.2 b)

Ce couplage entre un spectromètre de masse et des cellules de Knudsen permet de réaliser des mesures d'une grande précision en raison de la sensibilité élevée de ces dispositifs et de la possibilité de s'affranchir du calibrage du spectromètre de masse. La dynamique du spectromètre de masse du LM2T, comprise entre  $\approx 10^{-8}$  et  $\approx 10^{-4}$  bar, permet d'analyser la composition chimique d'une phase gazeuse en continu dans une grande gamme de détection en lien avec de nombreux besoins expérimentaux sur les interactions à haute température des matériaux nucléaires. De plus, le four résistif permet d'atteindre des domaines de température élevés ( $T_{max} = 2423$  K) et donc d'étudier des systèmes chimiques réfractaires.

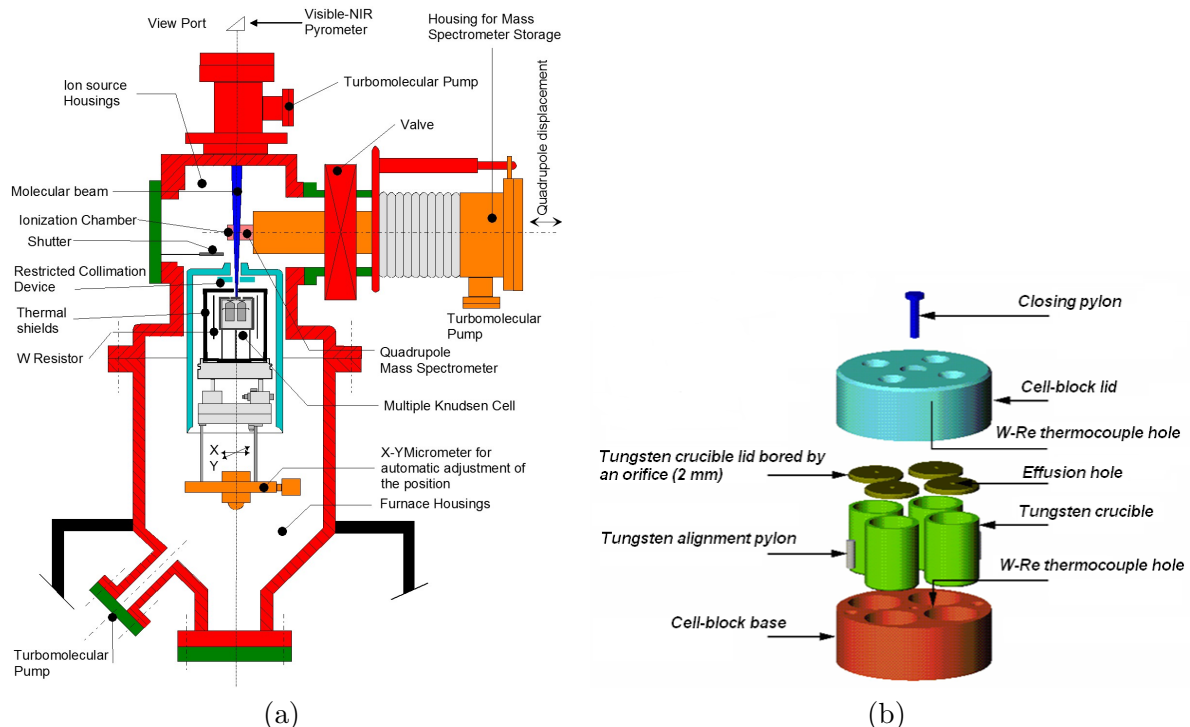


FIGURE 4.2 – (a) Schéma du spectromètre de masse à haute température à cellules de Knudsen du LM2T, (b) Schéma du porte cellule multiple et des quatre cellules d'effusion

Le flux de molécules ou d'atomes vaporisés d'une surface  $s$  est le même que le flux d'effusion d'un gaz raréfié issu d'un conteneur suffisamment grand par un orifice à paroi idéalement mince et de même surface. La condition essentielle est que le libre parcours moyen des molécules dans le gaz reste supérieur aux dimensions de l'orifice.

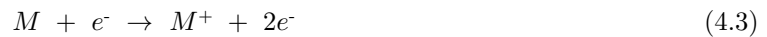
Soit  $dn_i/dt$ , le débit de molécules en moles par unité de temps qui s'échappe d'un orifice de surface  $s$ . Le débit total effusé est obtenu par intégration sur tout le demi-espace au-dessus de l'orifice selon la relation de Hertz-Knudsen Équation 4.1 [170]:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{p_i s}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \quad (4.1)$$

Où  $p$  est la pression,  $s$  la surface de l'orifice,  $M_i$  la masse molaire de l'espèce gazeuse effusante,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température en Kelvin. Cette relation peut être étendue à des orifices aux parois non idéalement minces en introduisant le coefficient correctif  $C$  de Clausing, la relation devient Équation 4.2:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{p_i s C}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \quad (4.2)$$

Au niveau du spectromètre de masse, un flux de gaz raréfié ou faisceau moléculaire — sans collision — de pression interne inférieure à  $10^{-5}$  bar pénètre directement par un diaphragme dans la chambre d'ionisation 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 Équation 4.3 :



Les ions produits sont extraits de la chambre d'ionisation du spectromètre, accélérés par un champ électrique puis séparés selon leur rapport masse/charge par un champ électrique de haute fréquence. Ils sont ensuite collectés sur une cage de Faraday ou un multiplicateur d'électrons secondaires. 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 Équation 4.4 :

$$p_i S_i = I_i T \quad (4.4)$$

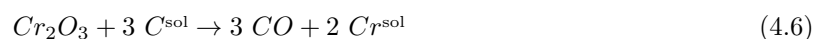
$p_i$  est la pression partielle de l'espèce  $i$ ,  $S_i$  est la sensibilité,  $I_i$  l'intensité ionique mesurée et  $T$  la température de l'espèce neutre dans la cellule de Knudsen, au moment de sa vaporisation.

### Mesures thermodynamiques par SMHT

Un des premiers intérêts de l'utilisation de la SMHT concerne les mesures d'activité chimique dans les alliages modèles ou complexes [171]. L'exemple présenté concerne différentes nuances d'alliages base nickel envisagés pour les échangeurs thermiques des réacteurs V-HTR. Suivant le concept, le gaz caloporteur quitte le cœur à des températures comprises entre 1023 K et 1223 K. Ces températures nécessitent des alliages extrêmement performants, notamment pour les échangeurs de chaleur intermédiaires (IHX).

Parmi les matériaux retenus, l'alliage base nickel Haynes 230 présente une microstructure initiale avec des grains austénitiques et des gros grains de carbures intra et intergranulaires de type  $M_6C$  riches en tungstène. La nature et la répartition des carbures évoluent avec la température; les  $M_6C$  subsistent et des  $M_{23}C_6$  plus riches en chrome apparaissent. Cette modification de structure altère la résistance de l'alliage à la corrosion haute température par l'hélium impur, fluide caloporteur des réacteurs V-HTR.

Dans le cadre d'une thèse dédiée à la corrosion de ces matériaux, un mécanisme réactionnel a été proposé [172]. Certaines étapes élémentaires impliquent non pas directement le carbone solubilisé dans la solution solide de l'alliage mais celui provenant de carbures libres suivant les Équation 4.5 et Équation 4.6 :



Les constantes d'équilibres de ces deux réactions font clairement apparaître la dépendance des vitesses réactionnelles à l'activité chimique du chrome ( $a_{Cr}$ ) dans l'alliage. Ce besoin a motivé la réalisation de mesures de SMHT sur une série d'alliages base nickel pour fournir la contribution de la force motrice thermodynamique à cette cinétique réactionnelle.

A titre d'exemple et pour valider la réponse de la SMHT, des mesures d'intensité ionique ont été réalisées sur du chrome pur (Figure 4.3 a). D'après l'Équation 4.4, le produit ( $I_{Cr}T$ ) est proportionnel à la pression partielle de chrome à l'intérieur de la cellule d'effusion à température constante. Un essai fournit approximativement une dizaine de points à partir desquels sont calculées les propriétés thermodynamiques. Le traitement des données expérimentales par la formule de Clapeyron (Équation 4.7) appliquée à la réaction de sublimation du chrome pur permet de déterminer son enthalpie de sublimation à la température moyenne de la série d'essais ( $\approx 1423$  K).

$$\Delta H_T^o = -R \frac{\partial \text{Ln}(I_{Cr}T)}{\partial \frac{1}{T}} \quad (4.7)$$

Des réglages du spectromètre de masse différents génèrent des réponses légèrement décalées entre les essais. Ce résultat montre l'influence de la sensibilité du spectromètre de masse sur la réponse du signal d'intensité sans pour autant induire de biais sur les pentes des trois séries qui restent quasiment identiques. Les résultats (386.49, 385.70 et 382.76 kJ.mol<sup>-1</sup>) sont en très bon accord avec les valeurs tabulées. Ces mesures sur le chrome pur valident le bon fonctionnement du spectromètre de masse couplé aux cellules de Knudsen. La stabilité de la réponse du système de comptage d'ions et la stabilité de la sensibilité  $S_i$  de l'appareil pour une espèce gazeuse  $i$  sont également confirmées.

Du point de vue de l'application, l'activité chimique du chrome a été calculée dans l'alliage Haynes 230 à partir des mesure de l'ion  $^{52}\text{Cr}^+$  dans l'alliage et le corps pur (Figure 4.3 b). Pour chaque série de points, cette activité se réfère aux valeurs d'intensité ionique mesurées sur le corps pur durant le même essai au travers de la valeur ( $I_{Cr}T$ ). Cette méthode de calcul relatif de l'activité évite de propager une erreur liée à des réglages et donc une sensibilité du spectromètre de masse différente d'un essai à l'autre. Ces résultats ont été publiés dans Gossé et al. [173], d'autres alliages base nickel ont été étudiés dans Chatain et al. [171].

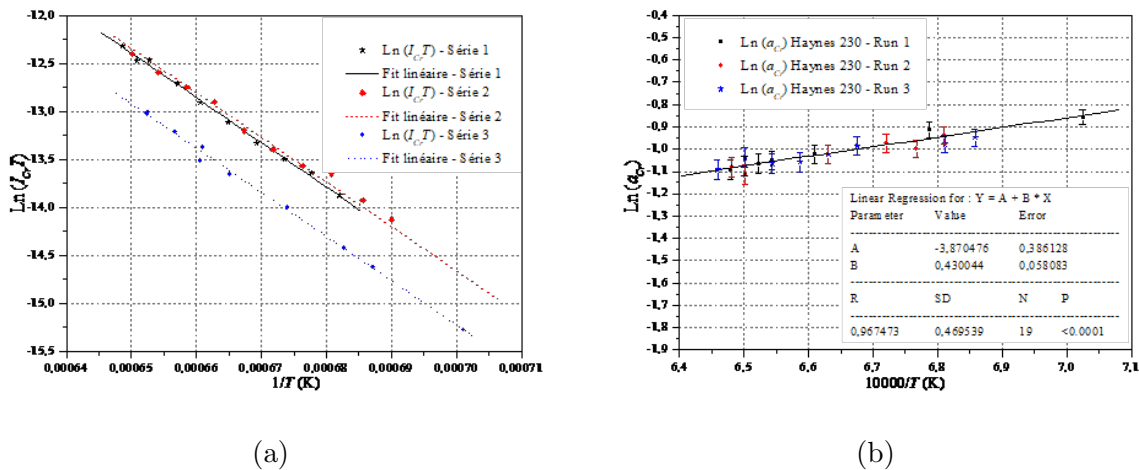


FIGURE 4.3 – (a) Séries de mesures de  $\text{Ln}(I_{Cr}T)$  dans le chrome pur pour calibrage de la SMHT, (b) Trois séries de mesures sur un alliage Haynes 230, calcul de l'activité du chrome ( $a_{Cr}$ )



### Mesures cinétiques par SMHT

En parallèle des mesures thermodynamiques, le couplage d'un spectromètre de masse à haute température avec des cellules de Knudsen permet également de réaliser des mesures cinétiques lors de la formation d'une phase gazeuse condensable ou non et dans une grande gamme de détection (rapport masse/charge). A haute température, lors d'interactions hétérogènes, il est alors possible d'observer les phénomènes cinétiques en suivant l'évolution des intensités ioniques des espèces gazeuses. Ces mesures permettent d'aboutir à la cinétique de relâchement de la phase gazeuse et donc à l'évolution de la composition des phases condensées dans la cellule de Knudsen.

Ce type de mesures a été réalisé dans le cadre de l'étude de l'interaction entre le combustible  $\text{UO}_{2\pm x}$  et la matrice carbonée du combustible TRISO pour les réacteurs V-HTR, en complément de l'analyse critique des valeurs de pression d'équilibre du système ternaire C-O-U [174]. Les combustibles des réacteurs V-HTR sont constitués de particules TRISO assemblées dans un boulet. A haute température, de fortes interactions se produisent entre les noyaux fissiles  $\text{UO}_{2\pm x}$  et le buffer en pyrocarbone (Figure 4.4 a). Ces interactions produisent des oxydes de carbone gazeux  $\text{CO}(\text{g})$  et  $\text{CO}_2(\text{g})$  susceptibles de rompre la première barrière de confinement des produits de fission. En particulier, « l'effet amibe » est capable de rompre les particules par déplacement du noyau fissile vers les couches de pyrocarbone isotrope. Le gradient de température dans la particule fournit la force motrice nécessaire à ce phénomène de transport en phase gazeuse qui consomme le carbone et l'oxygène dans les zones chaudes pour former  $\text{CO}(\text{g})$  et  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Ces espèces gazeuses viennent ensuite se condenser dans les zones froides et poussent le noyau  $\text{UO}_{2\pm x}$  vers les parois (Figure 4.4 b). Pour ces raisons, la détermination des pressions d'équilibres et des quantités de gaz relâchées sont primordiales pour définir les conditions d'exploitation du combustible.

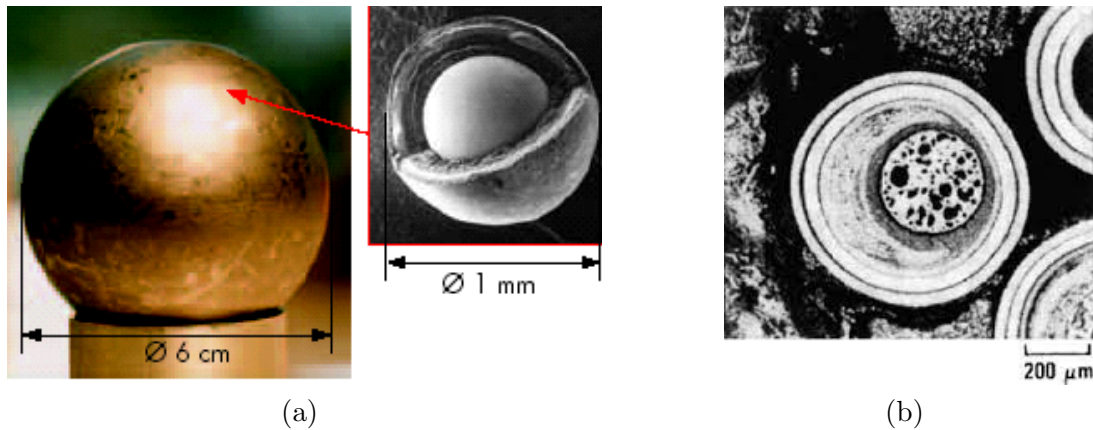


FIGURE 4.4 – (a) Boulet de combustible et particule TRISO, (b) Effet amibe au sein d'une particule TRISO [72]

Le travail réalisé s'est concentré sur l'étude de la cinétique d'interaction entre  $\text{UO}_{2\pm x}$  et le carbone. Les vitesses de formation des oxydes de carbone  $\text{CO}(\text{g})$  et  $\text{CO}_2(\text{g})$  avaient pour objectif de fournir des données « enveloppe » en support des codes de thermomécanique du combustible V-HTR. Le flux de gaz relâché est établi à partir de l'analyse continue de la composition chimique de la phase gazeuse. Il est corrélé à la perte de masse post-mortem de l'échantillon ( $\Delta m$ ), somme des pertes de masse de chaque espèce volatilisée ( $\Delta m_i$ ). Cette mesure permet de calculer la composition des phases condensées à l'intérieur de la cellule par les relations de Hertz-Knudsen Équation 4.1 et de Beer-Lambert Équation 4.4 :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{I_i s C \sqrt{T}}{S_i \sqrt{2\pi M_i R}} \quad (4.8)$$

L'Équation 4.8 lie le débit moléculaire d'une espèce gazeuse  $i$  et son signal mesuré  $I_i \sqrt{T}$  ; la somme de ces signaux est proportionnelle à la perte de masse de l'échantillon en fonction du temps. Les autres facteurs de l'Équation 4.8 représentent la fonction d'appareil globale du spectromètre. Pour chaque espèce, elle peut être décrite par une constante  $\beta_i$  qui intègre la sensibilité de l'appareil ( $S_i$ ). A partir de ces équations, la vitesse de formation ( $v_i$ ) d'une espèce gazeuse s'écrit Équation 4.9 :

$$n_i(t) = \frac{\Delta m_i}{M_i} \frac{\int_0^t I_i \sqrt{T} dt}{\int_0^{t_f} I_i \sqrt{T} dt} \quad (4.9)$$

Dans le cadre de l'application aux particules TRISO, le domaine d'intérêt des mesures de formation de la phase gazeuse se situe entre 1273 K — température approximative de fonctionnement des réacteurs V-HTR — et 2073 K, température maximale du combustible en conditions accidentelles. La composition de la phase gazeuse issue de l'interaction entre  $\text{UO}_2$  et le carbone est relativement simple ; elle se compose sur une grande partie du système ternaire de  $\text{CO}(\text{g})$ , parfois complétée par quelques pour-cents de  $\text{CO}_2(\text{g})$ <sup>1</sup>.

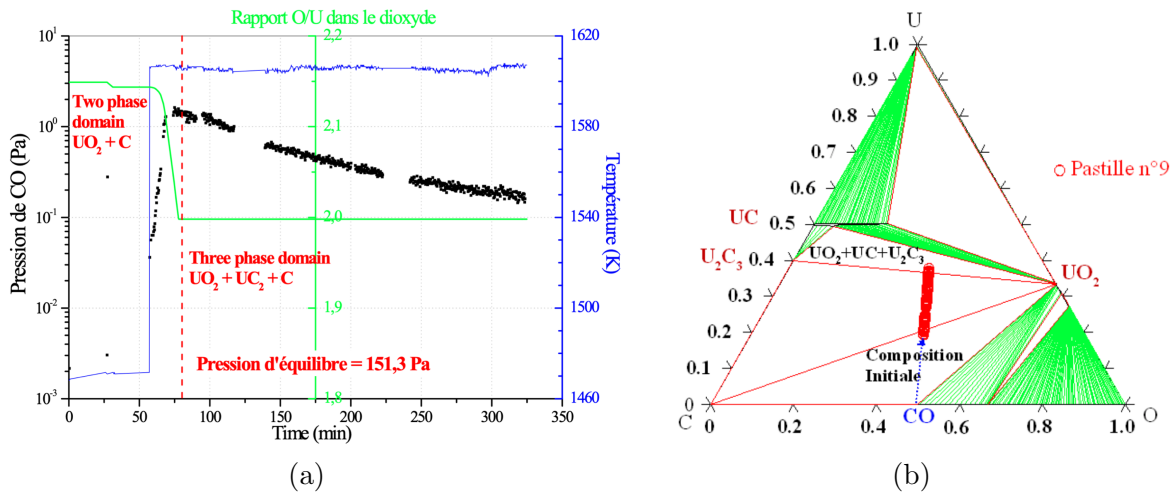


FIGURE 4.5 – (a) Rapport O/U dans  $\text{UO}_{2\pm x}$  et mesure de pression de  $\text{CO}(\text{g})$ , déviation à la pression d'équilibre du domaine  $[\text{UO}_2 + \text{U}_2\text{C}_3 + \text{C}]$ , (b) Calcul de l'isotherme C–O–U à 1603 K

L'analyse d'une pastille  $\text{UO}_{2\pm x} + \text{C}$  après cinq heures à 1603 K (Figure 4.5 a) a permis de suivre la cinétique de formation de la phase gazeuse, d'évaluer les pressions de  $\text{CO}(\text{g})$  relâchées et la composition finale de la phase condensée dans le système ternaire C–O–U (Figure 4.5 b). Cette double approche permet de distinguer les contributions provenant de la thermodynamique ou de la cinétique réactionnelle. La consommation d'oxygène liée à la formation de  $\text{CO}(\text{g})$  détermine la transition du domaine diphasé  $[\text{UO}_{2\pm x} + \text{C}]$  vers  $[\text{UO}_{2\pm x} + \text{U}_2\text{C}_3 + \text{C}]$ . Les calculs thermodynamiques permettent également de prédire la stœchiométrie —  $\text{O}/\text{M}=1.998$  — sous laquelle  $\text{UO}_{2\pm x}$  est en équilibre avec un carbure.

D'un point de vue thermodynamique, la pression d'équilibre de ce triphasé est fixée à 151.3 Pa. Au contraire, les mesures de SMHT ne reflètent pas le comportement attendu par la thermodynamique. Selon l'allure de la courbe de pression de  $\text{CO}(\text{g})$ , le temps nécessaire à l'obtention d'un plateau semble supérieur aux quatre heures à 1603 K. Cette consommation supplémentaire de  $\text{CO}(\text{g})$  supposerait un déplacement de la composition globale vers le diphasé  $[\text{UO}_{2\pm x} + \text{UC}(\text{O})]$ . De plus, l'asymptote de pression vers laquelle tend le système est largement inférieure à la pression d'équilibre thermodynamique. Ces résultats mettent en évidence le rôle important de la cinétique sur les pressions de  $\text{CO}(\text{g})$  ; les relâchements mesurés sont différents des prédictions thermodynamiques. **L'ensemble de ces travaux ont été publiés dans [174], [175] et dans [176].**

D'autres travaux ont été menés selon la même méthodologie sur  $\text{UO}_{2\pm x}$  et  $\text{B}_4\text{C}$  pour établir le comportement accidentel entre les matériaux de cœur et le combustible des réacteurs RNR–Na en conditions accidentelles et sur les interactions entre  $\text{UO}_{2\pm x}$  et  $\text{SiC}$  pour les nouveau gainage  $\text{SiC}$  des Accident Tolerant Fuels (ATF). **Ces résultats ont été publiés dans [177] et dans [178], respectivement.**

1. De nombreux facteurs sont communs aux espèces  $\text{CO}(\text{g})$  et  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Leurs sections efficaces d'ionisation, respectivement égales à 1.35 et 1.51, sont le seul facteur considéré pour différencier leur sensibilité pour une énergie d'ionisation de 38.6 eV. Cette méthodologie rend possible le traitement de plusieurs signaux.

## 4.2 Développements de moyens innovants pour les mesures thermodynamiques et thermophysiques

Collaboration : Développement de moyens expérimentaux à haute température  
Laboratoires : ISAS/DPC/SCCME/LM2T, Institut des Mathématiques de Toulouse  
Intervenants : A. Quaini, E. Lizon A Lugrin, T. Alpettaz, J.M. Borgard, L. Risser, F. Gamboa

La thermodynamique et la thermophysique des matériaux sont indispensables à la compréhension des phénomènes qui régissent leur comportement. Ces propriétés font partie des données nucléaires de base nécessaires à l'exploitation des installations et au développement de nouvelles filières. A ce titre, les activités thermodynamiques du LM2T sont présentes sur l'intégralité du cycle du combustible. En parallèle, le développement de concepts innovants (fermeture du cycle, réacteurs de IV<sup>e</sup> génération) motive l'acquisition de nouvelles données fondamentales ; les besoins en données de base pour ces applications sont multiples. De plus, les nouvelles orientations de la Direction des EnergieS (DES) du CEA ouvre la voie vers de nouvelles thématiques au-delà des applications nucléaires.

Ces données, auparavant dissociées des modélisations, sont de mieux en mieux exploitées par le biais de couplages multiphysiques. Elles ont maintenant pour objectif de nourrir les outils de calcul scientifique développés au CEA pour des applications nucléaires multiples : code de performance combustible [93] [94], thermohydraulique du corium [105], mais aussi pour l'élaboration de nouvelles nuances d'alliages (notamment HEA) ou pour le développement de solutions de gainage revêtus pour les ATFs.

Ces activités de R&D nécessitent de couvrir des domaines de températures souvent plus élevés ( $\approx 2273$  K) que ceux généralement accessibles par les moyens expérimentaux classiques : fours de traitements thermiques, ATD, DSC. De plus, les mesures de température opérées dans des domaines supérieurs à 1473 K posent souvent des problèmes de reproductibilité. A ce titre, les moyens de mesures communément utilisés<sup>2</sup> se révèlent souvent inexploitable.

A ce titre, l'idée de développer un moyen expérimental capable d'atteindre des hautes températures tout en limitant les contraintes liées aux interactions avec les matériaux de creuset a vu le jour dès 2006 pour une première implémentation en 2014 [179] [180]. Ce dispositif — aujourd'hui appelé ATTILHA pour « Advanced Temperature and Thermodynamic Investigation by Laser Heating Approach » — est fonctionnel. Il a pour vocation de mesurer différentes propriétés de matériaux à haute température, d'une part des données diagrammatiques ou thermodynamiques (transitions solide/liquide, limites de solubilité) et d'autre part des propriétés thermophysiques de liquides (densité, viscosité, tension de surface). Une seconde configuration a également été mise au point pour mesurer des propriétés radiatives des corps à haute température dans le domaine infrarouge. Ce banc de mesure d'émissivité à haute température a été conçu et développé depuis 2016. Ce montage expérimental est utilisé pour évaluer les propriétés radiatives des aciers de cuves dans le cadre du projet ASTRID et celles de matériaux de gainages pour des combustibles ATFs. Sa mise en œuvre est inspirée des moyens de mesures utilisant des moyens de chauffage laser comme à JRC-Karlsruhe (Ex ITU) [181] [182] et un système de lévitation aérodynamique comme au CEMHTI (Ex CRMHT) [183] [184]. Au regard des applications visées, notamment pour les combustibles nucléaires ou pour l'étude des problématiques accidentelles, Ce dispositif est développé dans l'objectif d'une utilisation et d'une maintenance compatibles avec un environnement uranifère.

### 4.2.1 ATTILHA : Mesures d'émissivités des surfaces

Le schéma du dispositif ATTILHA dans sa configuration dédiée aux mesures d'émissivités présente la méthode de chauffage par la face arrière de la cellule et la position des diagnostics — thermocouple TC et caméra thermique infrarouge — en face avant (Figure 4.6). L'échantillon consiste en une cellule — sorte de creuset cylindrique placé à l'horizontal — dont le couvercle est vissé et percé d'un trou. Afin de maîtriser l'ambiance gazeuse et de limiter l'oxydation des surfaces, la cellule d'émissivité est positionnée

---

2. Thermocouples Chromel/Alumel de type K pour les températures jusqu'à 1473 K et Pt<sub>30</sub>Rh/Pt<sub>6</sub>Rh de type B pour les températures comprises entre 873 K et 1973 K

dans une boîte en plexiglass. L'échantillon est maintenu en place par quatre couteaux en alumine pour limiter les fuites thermiques.

Le trajet optique du faisceau laser passe au travers de cet orifice à l'arrière du dispositif expérimental pour chauffer la face avant de la cellule. Ce système original permet d'éviter les rayonnements parasites à l'origine de biais importants lors de mesures radiatives à haute température. L'ensemble des instruments de mesures sont synchronisés par un trigger externe pour assurer un suivi simultané des événements instantanés. Un thermocouple K est positionné sous la face avant de la cellule dans un trou spécifiquement percé à cet effet. La caméra thermique est une SC 7500 FLIR équipée d'un objectif G1. La caméra est calibrée par le fabricant (avec certificats d'étalonnage), des campagnes sont régulièrement menées sur un corps noir (RCN 900 – HGH) pour vérifier la dérive de l'instrument.

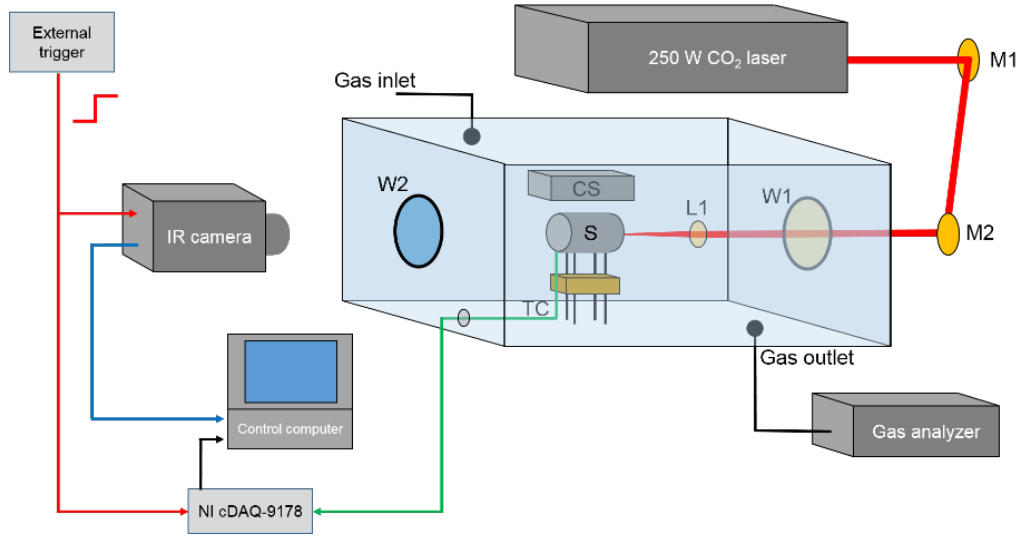


FIGURE 4.6 – Principe du montage ATILHA pour les mesures d'émissivité (M pour miroir, L pour lentille, W pour fenêtre)

### Calibrage de la caméra en luminance

Par définition, un corps réel émet toujours moins que le corps noir dont la luminance isotrope est définie par la loi de Planck Équation 4.10. Par défaut, les échantillons sont considérés comme des corps gris dans l'intervalle défini par la bande spectrale de la caméra. A cette notion de corps gris, s'ajoute celle d'opacité qui spécifie que la transmittance des échantillons observés est supposée nulle.

$$L_{\lambda}^{CN}(T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right) - 1} \quad (4.10)$$

Dans cette relation, la longueur d'onde  $\lambda$  est exprimée en mètres,  $c$  est la vitesse de propagation de la lumière,  $h$  est la constante de Planck ( $h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $k$  est la constante de Boltzmann ( $k = 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Lorsque une caméra infrarouge observe un corps noir, le signal délivré est converti en valeurs numériques appelées « digital level » et notées  $DL(T)$ . Il ne correspond pas exactement à la radiance totale émise par un corps gris d'une part car le capteur infrarouge n'est pas sensible sur l'intégralité du spectre thermique et d'autre part parce que son rendement n'est pas constant au sein de sa bande spectrale. Dans le processus de traitement des données, la réponse linéaire  $S(T)$  de la caméra est entachée d'une constante d'appareil (*cte*). Cette réponse — proportionnelle au niveau de radiance — peut être exprimée par Équation 4.11 :

$$S(T) = cte \cdot R_{mes}(T) \quad (4.11)$$

Les luminances mesurées  $R_{mes}(T)$  ainsi que les valeurs de  $S(T)$  et  $DL(T)$  sont toutes fonction de la température. Afin d'établir la réponse en radiance, le calibrage de la caméra s'effectue face à un corps noir. La corrélation obtenue entre la source de température et d'émissivité connues et la mesure de la caméra en  $DL(T)$  détermine la fonction d'appareil de l'instrument. Cette fonction d'appareil dépend aussi d'autres réglages de l'instrument, notamment du temps d'intégration, du gain et de l'offset. Ces données sont disponibles dans des fichiers fournis par le constructeur.

La réponse de l'instrument intègre également une contribution du trajet optique (diaphragmes, lentilles, filtres) entre la source et le capteur. Dans les conditions standard de mesure de la caméra thermique, le rayonnement émane de trois sources principales :

- L'objet opaque d'émissivité apparente grise et diffuse à la température  $T_{obj}$ , le signal émis par la source à haute température est ensuite atténué par l'atmosphère et le trajet optique,
- L'environnement équivalent à un corps noir à la température  $T_{env}$ , correspond à la contribution du rayonnement parasite qui se reflète sur l'objet avant d'être atténué par l'atmosphère,
- L'atmosphère de transmittance  $t_{atm}$  et sur une distance d'observation  $D$ , cette absorption atmosphérique est notamment liée à la présence d' $H_2O$  et de  $CO_2$  dans l'air.

En considérant l'ensemble de ces paramètres, la luminance mesurée peut s'écrire (Équation 4.12) :

$$R_{mes}(T) = \tau_{atm} \cdot \varepsilon \cdot R_{T_{obj}} + \tau_{atm}(1 - \varepsilon)R_{T_{env}} + (1 - \tau_{atm})R_{T_{atm}} \quad (4.12)$$

Dans le cadre de mesures effectuées à de courtes distances, la contribution atmosphérique peut être éliminée ( $t_{atm} = 1$ ). De plus, la forte contribution de la luminance de l'objet à haute température ( $\geq 823$  K) par rapport à celle de son environnement à température ambiante permet également de négliger la contribution de l'environnement ( $R_{T_{obj}} \gg R_{T_{env}}$ ). L'équation universelle de la thermographie (Équation 4.12) peut alors se simplifier (Équation 4.13) :

$$R_{mes}(T) = \varepsilon \cdot R_{T_{obj}} \quad (4.13)$$

La dépendance de la réponse de la caméra  $S(\lambda)$  s'exprime également en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) car le rendement du capteur et la transmittance des optiques sont sensibles au domaine spectral. Si  $S(\lambda)$  est la réponse relative des composants successifs de la caméra (capteur, filtre, objectif), la réponse globale de la caméra peut s'écrire sous la forme (Équation 4.14) :

$$S(T) = cte \cdot \varepsilon \cdot R_{T_{obj}} = cte \int_{2.4}^{4.1} \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{S(\lambda)}{\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right) - 1} d(\lambda) \quad (4.14)$$

La sensibilité du capteur de la caméra — FLIR SC-7500 — s'étend de  $1.5 \mu m$  à  $5.8 \mu m$  et celle de l'objectif de  $2.4 \mu m$  à  $4.1 \mu m$ . La réponse spectrale de la caméra est directement proportionnelle au produit de convolution de la luminance mesurée (Équation 4.13) par la loi de Planck (Équation 4.10), ici représentée entre  $2.4 \mu m$  à  $4.1 \mu m$ . A haute température, le flux radiatif des échantillons imposent parfois l'interposition d'un filtre interférentiel passe-haut/passe-bas pour optimiser la dynamique de la caméra et pour éviter la saturation du capteur. Ce filtre, centré sur une longueur d'onde de  $3.99 \mu m$ , définit la longueur d'onde à laquelle sont réalisées ces mesures d'émissivité spectrale.

### Mesure d'émissivité d'un alliage inoxydable à haute température

Le développement de concepts RNR-Na de IV<sup>e</sup> génération considère la mise en œuvre de moyens de mitigation pour accommoder les éventuelles situations accidentelles. Le prototype ASTRID intègre une double enveloppe du cœur composée d'une première cuve principale et d'une cuve secondaire dite de sécurité pour éviter toute réaction entre le sodium liquide et l'air. La surface totale de la cuve primaire est approximativement de  $800 \text{ m}^2$  et celle de la cuve secondaire est d'environ  $900 \text{ m}^2$ . L'espace entre ces deux cuves — de l'ordre de quelques centimètres — est sous atmosphère d'azote afin d'éviter toute réaction entre le caloporteur sodium et l'air en cas de fuite de sodium et de rupture de la cuve primaire.

Dans le cas hypothétique de conditions accidentelles, une partie de la puissance résiduelle peut être évacuée par le puits de cuve. L'évaluation et la maîtrise des flux thermiques traversant cet espace inter-cuves sont des paramètres essentiels à la bonne gestion d'une telle situation. Dans ce cas, la température de la cuve principale se situe dans l'intervalle 923 K–1023 K alors que la température interne de la cuve secondaire est approximativement de 623 K. Le rayonnement des surfaces doit être considérée pour déterminer plus précisément le transfert thermique entre les deux cuves et pour optimiser l'évacuation de l'énergie par le puits de cuve<sup>3</sup>. Dans ce cadre, les émissivités des cuves principale et secondaire sont des grandeurs thermophysiques essentielles pour estimer le transfert radiatif et la caractérisation des flux émis et absorbés au niveau des surfaces en acier 316–L(N).

Pour évaluer les performances radiatives d'un composant, la donnée fondamentale nécessaire aux codes de calculs de transfert thermique est l'émissivité totale hémisphérique. A haute température, elle peut être évaluée par l'émissivité spectrale directionnelle — normale à la surface — mesurée dans un intervalle de longueur d'onde définie. Une mesure intégrée sur une plage infrarouge plus large est aussi possible.

La littérature est peu documentée sur le sujet des propriétés radiatives des cuves de réacteurs. L'objectif de cette étude était donc d'estimer l'émissivité des aciers entre 573 K et 1073 K et d'identifier quelques solutions pour améliorer les performances radiatives de leurs surfaces. Dans ce cadre, une étude expérimentale a été initiée pour mesurer l'émissivité de cellules d'émissivités installées sur le montage de mesures ATTILHA (Figure 4.6). Pour limiter le nombre d'essais et pour faciliter une interprétation relative des résultats, la surface de certaines cellules d'émissivité ont également été divisées en quatre quartiers avec des traitements de surface différents : brut de laminage, fraisé et ces deux mêmes surfaces revêtues d'un dépôt de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Figure 4.7 a & b).

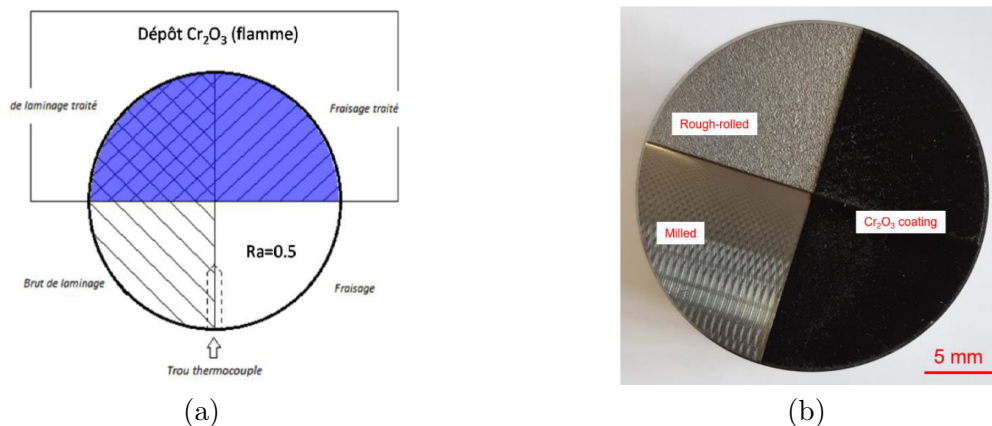


FIGURE 4.7 – (a) Schéma de la face avant d'une cellule d'émissivité : deux quartiers sont revêtus d'un dépôt  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , un quartier est Brut de Laminage (BdL) et un autre a été fraisé avec une rugosité ( $R_a$ ) de 0.5, (b) Photo avant traitement des états de surface de la face avant de la cellule d'émissivité

Les premiers résultats présentés traitent de l'état d'oxydation sur deux échantillons de cellules brutes de laminage chauffées à  $\approx 873$  K (Figure 4.8 a & b). Une de ces cellules avait préalablement été pré-oxydée à 873 K pendant 90 heures sous un mélange  $\text{N}_2 + 20\% \text{O}_2$ . Ces mesures d'émissivité réalisées à  $3,99 \mu\text{m}$  ont clairement montré l'effet d'un traitement de pré-oxydation dans des conditions atmosphériques identiques aux conditions de mesures. La cellule vierge présente une émissivité spectrale comprise entre 0.45 et 0.48 (Figure 4.8 a) alors que celle pré-oxydée (Figure 4.8 b) montre des valeurs comprises entre 0.75 et 0.85. Ces premiers résultats — corrélés par des analyses MEB-EDS — ont confirmé l'intérêt d'un pré-traitement d'oxydation pour augmenter l'émissivité des aciers de cuves.

D'autres résultats récents avaient pour but d'élargir la bande spectrale des mesures et d'étudier l'effet de la rugosité ( $R_a$ ) et l'influence d'un dépôt de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur une cellule dont la face avant a été divisée

3. L'évacuation de puissance résiduelle par la cuve primaire du démonstrateur industriel ASTRID est estimée à environ 12.5 MWth pour une température de 1023 K.



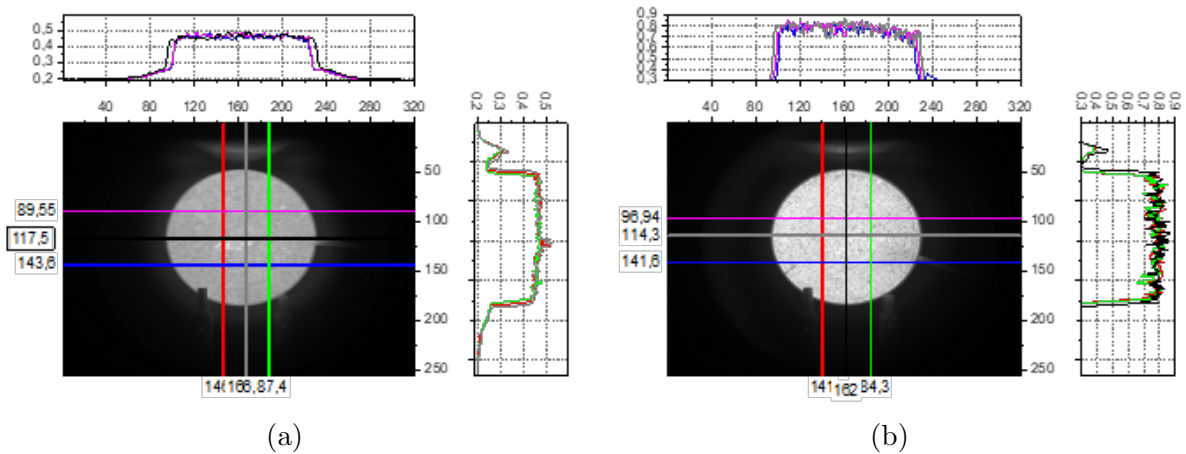


FIGURE 4.8 – Images thermiques de surfaces brutes de laminage (a) cellule à 886 K sous atmosphère d’azote (890 ppm  $O_2$ ), (b) cellule à 857 K sous atmosphère d’azote (780 ppm  $O_2$ )

en quatre quartiers (Figure 4.9 a). Ces mesures ont validé la plus grande émissivité d’une surface brute de laminage par rapport à une autre fraisée; elles ont également confirmé l’efficacité du revêtement en  $Cr_2O_3$  (Figure 4.9 b). De nombreux autres essais ont été menés — à des températures inférieures aux limites de sensibilisation de l’acier — pour établir le lien entre l’émissivité de la surface oxydée et les conditions d’oxydation de la surface de l’alliage : température et durée d’oxydation, atmosphère oxydante. Ces conditions définissent l’épaisseur de la couche d’oxyde formée.

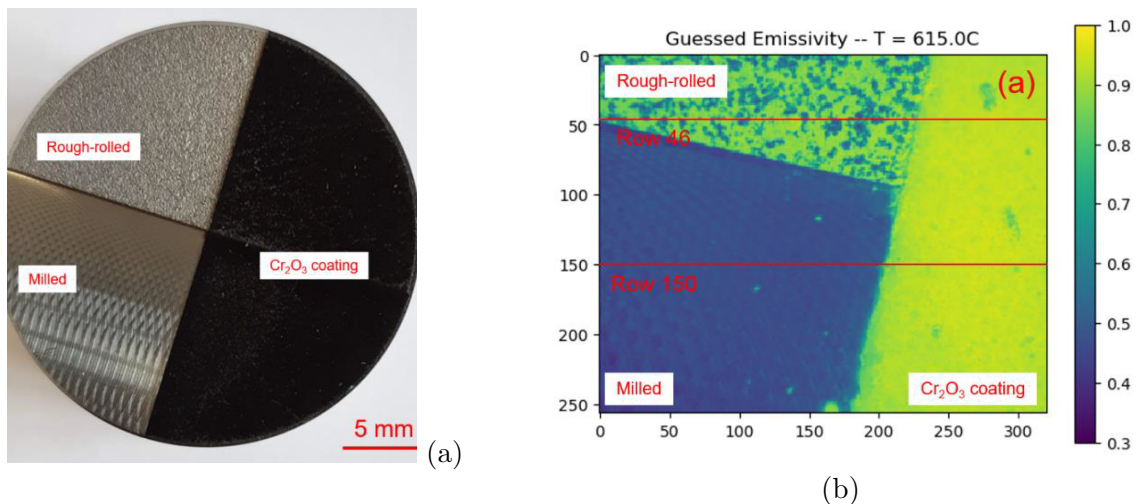


FIGURE 4.9 – (a) Etats de surface de la face avant de la cellule d’émissivité, (b) Cartographie des émissivités mesurées sur les différentes surfaces à  $T=888$  K

Au cours des huit dernières années, de nombreuses bibliographies et notes techniques CEA ont été publiées pour établir les émissivités infrarouges des aciers inoxydables et plus particulièrement 316-L(N) à hautes températures et sous conditions oxydantes. Des solutions ont été proposées pour optimiser les propriétés radiatives de ces alliages, notamment par des traitements de pré-oxydation ou par dépôt de revêtements de surfaces. Ces résultats ont aussi montré la forte sensibilité à la température et à la durée du traitement de pré-oxydation et la faible dépendance de la surface à la température une fois oxydée. **En parallèle des nombreuses notes techniques CEA dédiées à cette thématique, les résultats de ces mesures viennent d’être soumis par Quaini et al. [185].**







## Chapitre 5

# Conclusion générale et perspectives

Après un premier chapitre dédié au parcours scientifique et professionnel, le deuxième a présenté les spécificités de la R&D des matériaux nucléaires (concepts et cycle du combustible, compétences et thématiques portées par le LM2T, évolution du contexte de recherche). Ce préambule explique la diversité des thématiques et des systèmes chimiques étudiés au cours de ce parcours de recherches passé au LM2T (2004–2021).

Les troisième et quatrième sections ont présenté les compétences mises en œuvre pour le développement de bases de données thermodynamiques selon la méthode Calphad et les moyens expérimentaux originaux utilisés pour mesurer les propriétés thermodynamiques/thermophysiques de matériaux nucléaires et parfois uranifères. Ces activités de recherche étaient réalisées pour soutenir l’exploitation et la R&D des réacteurs électrogènes du parc actuel et pour proposer de nouveaux matériaux pour les concepts futurs de IV<sup>e</sup> génération.

L’évolution de la stratégie énergétique Française et Européenne présente aujourd’hui de nouveaux modes de production d’énergie. Grâce à d’importants investissements de recherche (Horizon 2020 et Horizon Europe) dans de nouvelles solutions technologiques réalistes, ce « mix énergétique » a pour objectif d’accompagner la neutralité carbone à l’échelle Européenne en 2050.

Ces orientations ouvrent la voie à de multiples opportunités, tant dans le cadre de la modélisation Calphad que pour réaliser de nouvelles mesures thermodynamiques et thermophysiques à hautes températures. Elles concernent des technologies émergentes dans le domaine de l’industrie nucléaire, telle que la fabrication additive, les combustibles ATF ou les nouveaux concepts de Small Modular Reactors (SMRs). D’autres challenges pour les Nouvelles Technologies de l’Energie (NTE) ont été initiés pour les matériaux des batteries Li-ion dans le cadre des Projets Transverses de Compétence (PTC) du CEA et pour de nouvelles compositions d’aimants permanents Fe–Nd–B. L’ensemble de ces activités seront accompagnées par des encadrements et de direction de thèses, dont deux nouvelles prévues pour la rentrée scolaire 2021. **Ces nouvelles perspectives sont présentées dans les section 5.1 et section 5.2.**

Enfin, les enseignements actuellement donnés dans les formations thématiques (ANF, GDR Verres, GDR TherMatHT) seront maintenus, notamment ceux traitant des phénomènes de démixtion (voir sous-section A.2.2). La participation au TP Calphad sera toujours assuré dans le cadre du Master 2 MET « Matériaux pour l’Energie et les Transports » opéré par l’Université Paris-Saclay. Ce TP, très utile aux étudiants, leur permet d’appréhender l’importance des données thermodynamiques pour l’analyse des mécanismes et vitesses de corrosion des matériaux. Le cours proposé propose quelques calculs d’applications simples dans le système ternaire Cr–Fe–O (Figure 5.1 a & b).

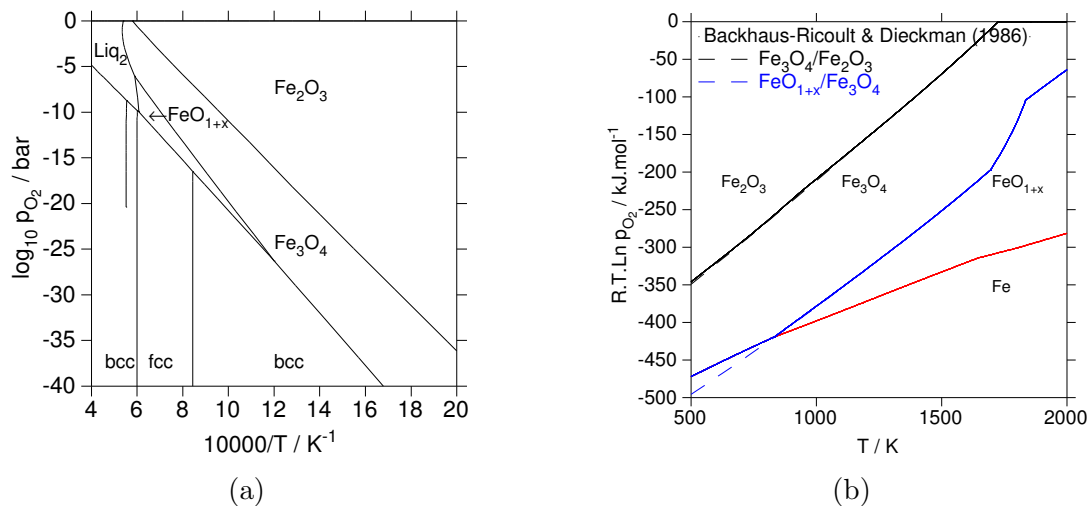


FIGURE 5.1 – Enseignements des TP Calphad du Master 2 MET, (a) Diagramme de prédominance des équilibres du système Fe–O, (b) Diagramme d’Ellingham des couples du système Fe–O, comparaison avec les références de Backhaus–Ricoult & Dieckmann [73]

## 5.1 Bilan sur la modélisation thermodynamique

Au cours des années passées au LM2T, la modélisation thermodynamique a été mise en œuvre dans le cadre de plusieurs contextes nucléaires, tous n'ont pas été exposés dans ce document. Les modèles présentés ont considéré des problématiques d'interaction entre des matériaux caloporteurs, combustible, de gainage et des produits de fission. Ces études ont été réalisées dans le cadre de projets sur les comportements nominaux et accidentels des matériaux ou encore pour la gestion des procédés de l'aval du cycle et les déchets MAVL ou HAVL.

Du point de vue des besoins de bases de données Calphad, les orientations de la DES vers de nouvelles énergies non carbonées ouvrent de nouvelles thématiques de recherches. Ces sujets innovants intègrent les besoins de bases de données pour :

- Répondre aux nouveaux procédés de fabrication additive tant pour répondre aux problématiques de recyclage de poudres pour les aciers inoxydables 316-L(N) que pour déterminer de nouvelles nuances d'alliages à haute entropie (High Entropy Alloys – HEA) [186] pour remplacer les alliages en cobalt de type stellite  $\text{®}$  utilisés pour leur résistance à l'usure (Figure 5.2 a),
- Remplacer les nouveaux matériaux d'électrode négative des batteries Li-ion en graphite par des électrodes en silicium, éventuellement allié, qui présente une grande capacité spécifique théorique. Leur inconvénient majeur se trouve dans fortes contraintes mécaniques à l'origine d'un vieillissement prématuré, lié aux variations volumiques qui accompagnent ces cycles,
- Développer une base de données Calphad pour de nouveaux aimants Fe-Nd-B substitués par du cerium et du lanthane. L'application de cet outil visera à optimiser les procédés de fabrication en évitant la formation de phases délétères mais aussi à mettre en œuvre une méthodologie innovante pour le recyclage et l'Analyse du Cycle de Vie (ACV) de ces matières premières,
- Construire une base de données sur les sels nitrates dans le cadre de l'étude de nouveaux fluides caloporteurs. Cette base aura également vocation à répondre aux problématiques d'interactions chimiques durant la phase de calcination des déchets HAVL.

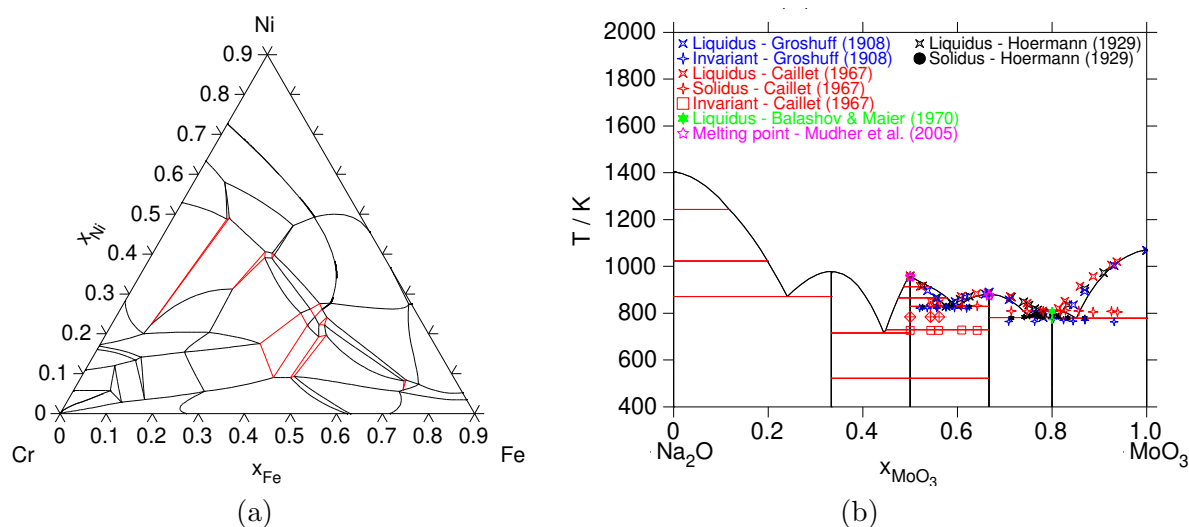


FIGURE 5.2 – (a) Calcul de l'isoplethe HEA Cr-Fe-Ni + 5%<sub>at</sub> Mo + 5%<sub>at</sub> Ti à 1273 K avec la base de données TCHEA4, (b) Diagramme de phases Na<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>, comparaison avec les données de Balashov [74], Groschuff [75], Caillet [76]

En parallèle de ces perspectives énergétiques, les développements actuels pour les bases pour les matériaux oxydes — pour le système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$  — seront améliorés, notamment les systèmes binaires  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$  et  $\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$  (Figure 5.2 b). Des efforts seront fournis pour intégrer de nouveaux formalismes, notamment le « two-state model » pour considérer les transitions vitreuses d'un point de vue thermodynamique, ces travaux sont en cours pour le binaire  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  dans le cadre du post-doc d'A. Deshkar.

En parallèle de ces besoins de développement de nouvelles bases de données Calphad, les calculs d'application ont démontré leur importance dans les domaines des interactions thermochimiques des matériaux nucléaires [55] [93] [94], de la conception de matériaux avancés [186]. Ces bases — de plus en plus performantes et fiables — permettent désormais la réalisation de calculs thermodynamiques au sein de systèmes multi-composants complexes. Dans ce contexte, le développement d'interfaces ont vu le jour pour intégrer les calculs thermodynamiques dans des codes multi-échelles, multi-physiques. Ces nombreuses API « Application Programming Interface » (API) sont déclinés par des scripts performants et polyvalents, notamment en langage Python.

L'arrivée au LM2T de Paul Fossati a permis de mettre en œuvre plusieurs métamodèles en lien avec des applications de la DES. A titre d'exemples, cette collaboration a permis de développer un métamodèle de fonction d'enthalpie libre de la phase liquide  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$  (Figure 5.3 a) pour servir de données d'entrée à un modèle de démixtion par champs de phase (Cahn-Hilliard) développé au DM2S dans le cadre de la thèse de W. Verdier, encadrée par A. Cartalade [187]. Le second exemple traite des propriétés thermodynamiques de liquides B-C-Fe, représentatifs des interactions entre l'absorbant  $\text{B}_4\text{C}$  et son gainage durant une séquence accidentelle de réacteur RNR-Na. Représenté dans l'espace des compositions, l'enthalpie de mélange B-C-Fe à 1000 K<sup>1</sup> permet de visualiser les compositions pour lesquelles les valeurs d'enthalpie sont les plus endothermiques (Figure 5.3 b).

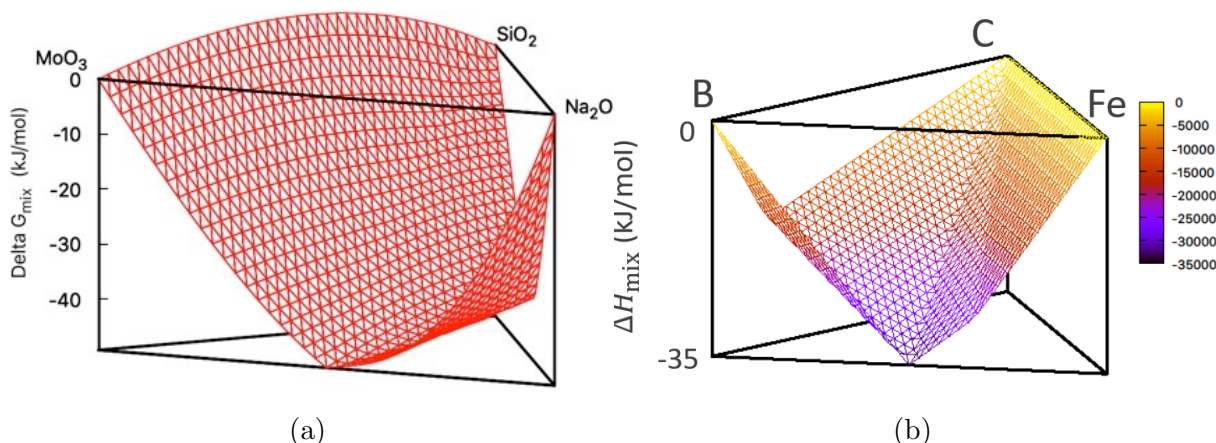


FIGURE 5.3 – Métamodèles développés par P. Fossati (LM2T) : (a) Fonction d'enthalpie libre de la phase liquide  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$  à 1000 K, (b) Enthalpie de mélange B-C-Fe à 1000 K

Enfin, un dernier exemple démontre l'intérêt de la méthode Calphad comme outil d'exploration automatique de propriétés pour l'optimisation d'un matériau. L'exercice vise à déterminer dans le ternaire Pd-Rh-Ru à 500 K une composition pour laquelle les trois solutions solides  $\text{fcc}_1$ ,  $\text{fcc}_2$  et  $\text{hcp}$  sont stables en proportion identique. Cette recherche a été réalisée selon un processus d'intelligence artificielle par essaim de particules ; ce processus itératif simule un ensemble de particules et minimise une fonction de mérite  $\Phi$  définie par l'utilisateur. A 500 K, l'optimum de cette fonction est définie pour une composition de 33.2 %<sub>at</sub> Pd, 48.1 %<sub>at</sub> Rh, 18.7 %<sub>at</sub> Ru (Figure 5.4).

1. Ces calculs ont été réalisés dans le cadre de l'implementing arrangement entre le CEA et JAEA pour le développement d'un prototype de réacteur RNR-Na de IV<sup>e</sup> génération.

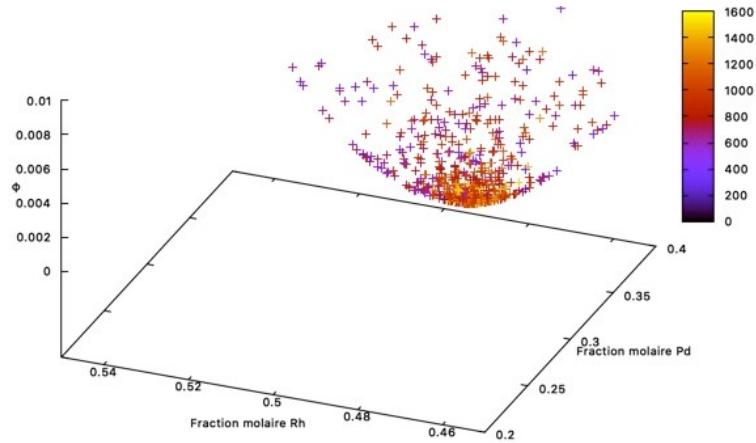


FIGURE 5.4 – Calcul de l’optimum de la fonction de mérite  $\Phi$  pour une composition de 33.2 %<sub>at</sub> Pd, 48.1 %<sub>at</sub> Rh, 18.7 %<sub>at</sub> Ru à 500 K pour laquelle les trois solutions solides  $\text{fcc}_1$ ,  $\text{fcc}_2$  et hcp sont équimolaires

## 5.2 Futurs développement du montage expérimental ATTILHA

Depuis plusieurs années, la prise de conscience de l’importance des données fondamentales — thermodynamiques et thermophysiques — pour les matériaux nucléaires a fait émergé un consensus sur la nécessité de développer et de partager des moyens expérimentaux à l’échelle analytique. En particulier, ces besoins concernent les mesures de propriétés de liquides pour une meilleure compréhension des phénomènes au-delà des températures de transitions solide/liquide. Parfois appelés « Smart Experiment », ces dispositifs flexibles peuvent être aisément modifiés pour explorer de multiples propriétés des matériaux.

Développé pour répondre aux problématiques hautes températures, ATTILHA a été présenté dans sa configuration dédiée aux mesures radiatives au paragraphe section 4.2. Il est déjà utilisé pour une utilisation couplée : chauffage laser et lévitation aérodynamique. Cette mise en œuvre de la lévitation aérodynamique a été réalisée à partir d’une buse de lévitation dont les plans ont été dessinés par Eric Lizon A Lugin. Constituée d’un convergent/divergent (Figure 5.5 a), cette buse est située au-dessus d’un miroir orienté à 45° pour permettre le chauffage de l’hémisphère inférieure de la bille en lévitation par un faisceau laser incident. La tuyère est aussi couplée à des entrées/sorties de gaz pour permettre au flux de gaz ascendant de faire léviter l’échantillon. D’autres orifices ont pour objectif de faire des mesures de pression en amont de la détente. La vue éclatée permet de visualiser le four parabolique dédié à la synthèse d’échantillons par fusion laser en creuset froid (Figure 5.5 b).

Cette conception assistée par ordinateur s’accompagne de calculs multi-physiques assurés par Jean-Marc Borgard en support au développement du montage expérimental. L’objectif de ces simulations est d’anticiper les problématiques de chauffage, de lévitation et de mesures liés à un mauvais dimensionnement du dispositif.

A ce titre, la modélisation multi-physique d’une goutte d’alumine liquide en lévitation (Figure 5.6) a permis de révéler la déformation d’une bille de faible viscosité face au champ de pression imposé par le flux de gaz de lévitation incident sur le pôle inférieur de la bille liquide. Cette déviation à la sphéricité de la bille avait bien été observé sur un échantillon Cu-Si trempé (Figure 3.43 a & b). **Dans une perspective d’amélioration continue, le moyen d’essai continuera à être optimisé par les équipes du LM2T d’une part pour mesurer des transitions de phases solide/liquide mais aussi d’autres grandeurs thermophysiques de liquides à haute température : densité, viscosité et tension de surface.**

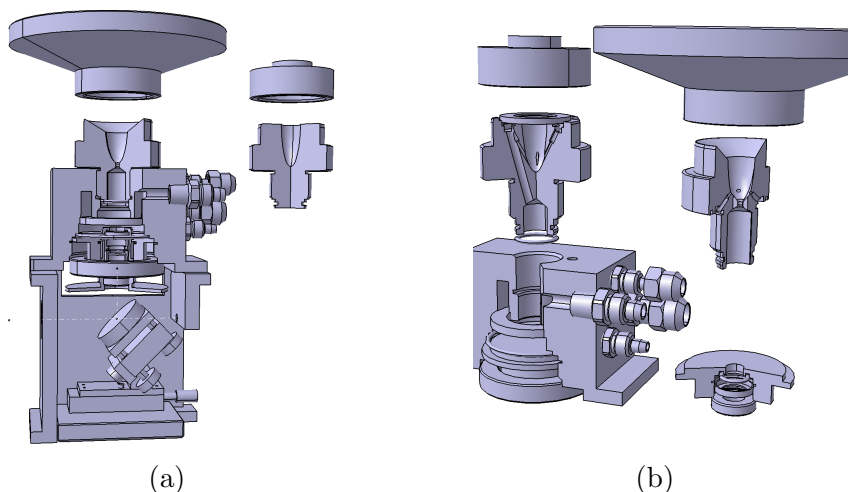


FIGURE 5.5 – Schéma du système ATILHA par E. Lizon A Lugin (LM2T) : buse de lévitation et four parabolique (a) vue détaillée, (b) vue éclatée

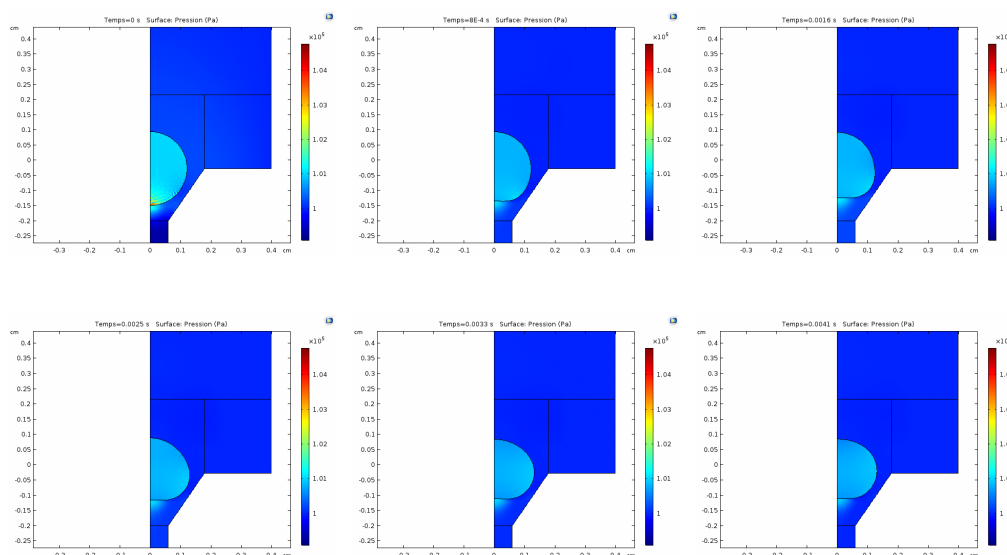


FIGURE 5.6 – Modélisation multi-physique d'une bille d'alumine liquide en lévitation aérodynamique dans le dispositif ATILHA, représentation des champs de pression

De plus, la mise en place d'un réacteur de confinement permettra aux évolutions futures du montage en lévitation d'intégrer des mesures d'échantillons uranifères, action définie comme une priorité des programmes pour l'utilisation de ce moyen expérimental. Après de nombreuses modifications pour assurer les meilleures conditions de sécurité par Thierry Alpettaz, la mise en œuvre de ce nouveau moyen expérimental devrait aboutir en 2021.

Enfin, pour répondre au besoin de développement de « Smart Experiment », d'autres géométries innovantes ont été développées. Le micro-réacteur dessiné par E. Lizon A Lugin et fabriqué pour effectuer des essais phénoménologiques sur la thermochimie de dégradation de matériaux représentatifs d'un cœur nucléaires. Dans cette configuration, le laser chauffe par le haut un crayon central. La chaleur diffusera

vers les six autres crayons périphériques. Les dimensions du réacteur sont d'environ 5 cm de diamètre et de 10 cm de haut ; le diamètre du crayon — en alliage de zirconium ou en 316-L(N) — est de 5 mm (Figure 5.7 a & b).

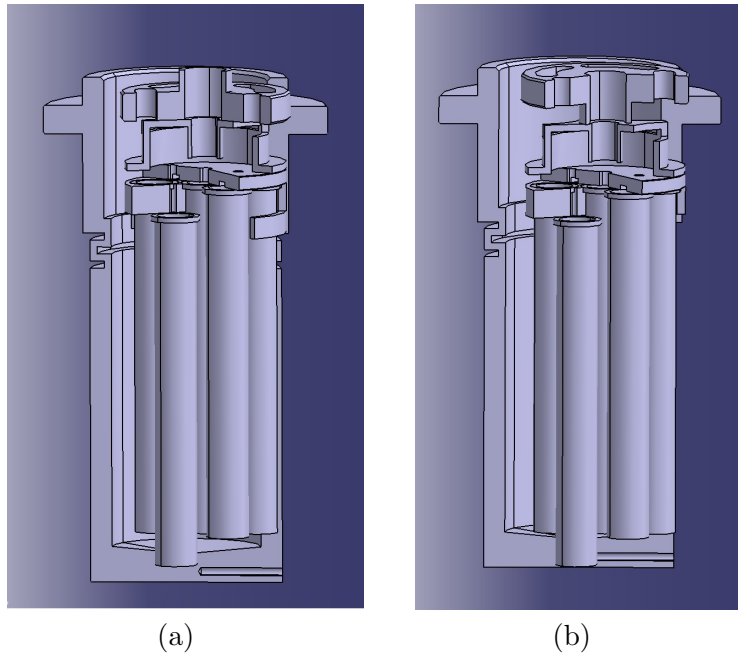


FIGURE 5.7 – Schéma du réacteur (a) en cuve profonde, (b) en cuve normale



# Bibliographie

- [1] CEA. *Généralités sur les procédés de traitement*. 2008.
- [2] December 2018.
- [3] Ruhr Universtad. Icams. <http://www.icams.de/content/research/>, December 2018.
- [4] I. Ramière, R. Masson, B. Michel, and S. Bernaud. Un schéma de calculs multi-échelles de type éléments finis au carré pour la simulation de combustibles nucléaires hétérogènes. In *CSMA 2017*, pages 1–8. 13ème Colloque National en Calcul des Structures, May 2017.
- [5] B. Sicaud, M. Sauzay, and L. Van Brutzel. Intergranular fracture prediction via multi-scale simulations. In *Fundamentals of Fracture*, Berlin, Germany, March 2018.
- [6] S.W. Yoon and H.M. Lee. A thermodynamic study of phase equilibria in the sn-bi-pb solder system. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 22(2):167–178, 1998.
- [7] S.-K. Seo, M.G. Cho, and H.M. Lee. Thermodynamic assessment of the ni-bi binary system and phase equilibria of the sn-bi-ni ternary system. *Journal of Electronic Materials*, 36(11):1536–1544, 2007.
- [8] D. Boa, S. Hassam, G. Kra, K.P. Kotchi, and J. Rogez. The ternary bismuth-iron-antimony system: Experimental phase diagram study and thermodynamic evaluation. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 32(2):227–239, 2008.
- [9] I. Diop, N. David, J.M. Fiorani, R. Podor, and M. Vilasi. Corrosion of t91 steel in lbe: Contribution to the study of the pb-bi-o-fe-hg system - thermodynamic description of pbo-fe<sub>2</sub>o<sub>3</sub>. *Materials Science Forum*, 595-598 PART 1:473–481, 2008.
- [10] D. Risold, J.I. Nagata, and R.O. Suzuki. Thermodynamic description of the pb-o system. *Journal of Phase Equilibria*, 19(3):213–233, June 1988.
- [11] I. Diop. *Contribution À l'Étude de la Résistance Chimique et Mécanique des Matériaux Métalliques, (Acier T91 9Environnements Complexes dans les Réacteurs Nucléaires)*. PhD thesis, EMMA - Ecole Doctorale Energie - Mécanique - Matériaux, Université de Nancy, décembre 2008.
- [12] J.-L. Courouau. Electrochemical oxygen sensors for on-line monitoring in lead-bismuth alloys: Status of development. *Journal of Nuclear Materials*, 335(2 SPEC. ISS.):254–259, 2004.
- [13] G. Rosenblatt and J.R. Wilson. *Proc. of the Session IV on Corrosion by Liquid Metals of the 1969 Fall Meeting of the Metallurgical Society of AIME*, pages 469–477, 1969.
- [14] T.B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams*. 1990.
- [15] P.N. Martynov and K.D. Ivanov. Properties of lead-bismuth coolant and perspectives of non electric applications of lead-bismuth reactor, nuclear heat and applications: Design aspects and operating experiences. *Nuclear Heat Applications: Design Aspects and Operating Experience*, pages 177–184, 1998.

- [16] J.R. Weeks and A.J. Romano. Liquidus curves and corrosion of fe, ti, zr, and cu in liquid bi-pb alloys. *Corrosion*, 25(3):131–136, 1969.
- [17] C. Girard, J.P. Bros, J. Agren, and L. Kaufman. A comparison of experimental and calphad analyses of the aluminum-bismuth-gallium system. *Calphad*, 9(2):129–141, 1985.
- [18] L.W. Kempf and K. R. Van Horn. Solubility of pb and bi in liquid al and al–cu alloys. *Trans. Met. Soc. AIME*, 133:81–92, 1939.
- [19] S.S. Kim and T.H. Jr Sanders. Thermodynamic assessment of the metastable liquidi in the al–in, al–bi and al–pb systems. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 14(7), 2006.
- [20] A.J. Mac Alister. The al–bi (aluminium–bismuth) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5:247–250, June 1984.
- [21] Bruno Predel and Hartmut Sandig. Thermodynamische untersuchungen der systeme aluminium-wismut, aluminium-indium und kupfer-thallium. *Materials Science and Engineering*, 4(1):49–57, 1969.
- [22] J.R. Weeks, A. Minardi, and Fink S. Progress report nuclear engineering dept. Technical report, BNL-696, August 1961.
- [23] S.K. Yu, F. Sommer, and B. Predel. Isopiestic measurements and assessment of the al-pb system. *Z. Metallkd.*, 87:574–580, 1996.
- [24] R. Martin-Garin and P. Desré. Determination of the thermodynamic properties and phase equilibria diagrams of aluminum–lead and aluminum–cadmium systems. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser.*, pages 49–52, 1967.
- [25] C. F. Obenchain and Balzhiser R. B. Third element interactions with the liquid bismuth–aluminum and lead–aluminum binary systems. Ora project 02668, The University of Michigan, February 1964.
- [26] Jae-Hyeok Shim, Hyung-Nae Lee, Heon Phil Ha, Young Whan Cho, and Eui-Pak Yoon. Liquid miscibility gap in the al–pb–sn system. *Journal of Alloys and Compounds*, 327(1):270 – 274, 2001.
- [27] T.C. and Elliott J. F. Wilder. Thermodynamic studies of ternary liquid metallic systems containing miscibility gaps: I. the aluminum–bismuth–lead system. *Journal of the Electrochemical Society*, 111(352), 1964.
- [28] F. E. Wittig and Keil G. Heats of mixing of binary liquid aluminum–b–metal alloys (zinc, cadmium, indium, thallium, tin, lead and bismuth). *Z. Metallkd.*, 54, 1963.
- [29] L. Martinelli, F. Vanneroy, J.C. Diaz Rosado, D. L’Hermite, and M. Tabarant. Nickel solubility limit in liquid lead–bismuth eutectic. *Journal of Nuclear Materials*, 400(3):232–239, 2010.
- [30] C. Fazio, editor. *Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties Material Compatibility, Thermal Hydraulic and Technologies*. OECD, Nuclear Energy Agency, 2015.
- [31] C. Le Gall, S. Reboul, L. Fayette, T. Blay, I. Zacharie-Aubrun, I. Féllines, K. Hanifi, I. Roure, P. Bienvenu, F. Audubert, Y. Pontillon, and Hazemann J-L. Fission product speciation in the verdon–3 and verdon–4 mox fuels samples. *Journal of Nuclear Materials*, December 2019.
- [32] M. Pelletier. Quel combustible pour les rnr–na ? Clefs CEA 55, CEA, 2007.
- [33] Riley Parrish and Assel Aitkaliyeva. A review of microstructural features in fast reactor mixed oxide fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 510:644 – 660, 2018.
- [34] E. Geiger, C. Le Gall, A. Gallais-During, Y. Pontillon, J. Lamontagne, E. Hanus, and G. Ducros. Fission products and nuclear fuel behaviour under severe accident conditions part 2: Fuel behaviour in the verdon-1 sample. *Journal of Nuclear Materials*, 495:49 – 57, 2017.

- [35] Jean-Claude Crivello. *Vers une prédiction ab initio de diagrammes de phases*. Hdr, Université Paris-Est, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, 2-8, Rue Henri Dunant – 94320 Thiais, France, January 2015.
- [36] S. Utsunomiya and Ewing R. C. The fate of the epsilon (mo–ru–pd–tc–rh) in the uo<sub>2</sub> of the oklo natural fission reactors. *Radiochimica Acta*, 94:749–753, March 2006.
- [37] Stéphane Gossé, Nathalie Dupin, Christine Guéneau, Jean-Claude Crivello, and Jean-Marc Joubert. Thermodynamic assessment of the pd–rh–ru system using calphad and first-principles methods. *Journal of Nuclear Materials*, 474:163–173, 2016.
- [38] K. T. Jacob, S. Priya, and Y. Waseda. Thermodynamic mixing properties and solid-state immiscibility in the systems pd–rh and pd–rh–o. *Journal of Phase Equilibria*, 19(4):340, 1998.
- [39] G. Ghosh and G. B. Olson. Thermodynamic modeling of the cr–pd and mo–pd systems. *Journal of Phase Equilibria*, 21(1):32, 2000.
- [40] C.W. Haworth and W. Hume-Rothery. *J. Inst. Met.*, 87:265–269, 1958.
- [41] E. Anderson. The equilibrium diagram of the system molybdenum–palladium. *Journal of the Less Common Metals*, 6(1):81–84, 1964.
- [42] H. Kleykamp. Constitution and thermodynamics of the mo–ru, mo–pd, ru–pd and mo–ru–pd systems. *Journal of Nuclear Materials*, 167:49–63, 1989.
- [43] E.M. E.M. Savitskii, M. A. Tylkina, and Khadimov O.K. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 9:1475–1477, 1964.
- [44] Z. Zaiss, S. Steeb, and T. Krabichler. Rechercher diffusionsuntersuchungen im system molybdän–palladium mit hilfe einer mikrosonde. *Zeitschrift Metallkunde*, 63:180–187, 1972.
- [45] R. Gürler and J. N. Pratt. Constitutional studies of molybdenum–palladium alloys using ultra-rapidly solidified samples. *Journal of the Less Common Metals*, 175(1):71–78, 1991.
- [46] S Curtaralo, D. Dane Morgan, and C. Gerbrand. Accuracy of ab initio methods in predicting the crystal structures of metals: A review of 80 binary alloys. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 29:163–211, 2005.
- [47] Lewis B.J. Kaye M.H. and Thompson W.T. Thermodynamic assessment of the mo–pd–rh–ru–tc system. *Journal of Nuclear Materials*, 366:8–27, 2007.
- [48] R. Gürler and J. N. Pratt. Some constitutional studies on the molybdenum–rhodium system. *Journal of Alloys and Compounds*, 177(2):321–330, 1991.
- [49] E. Anderson and W. Hume-Rothery. The equilibrium diagram of the system molybdenum–rhodium. *Journal of Less Common Met.*, 2(1):19–28, 1960.
- [50] Giessen B.C. *Journal of Less Common Met.*, 10:147, 1965.
- [51] H. Kleykamp. Constitution and Thermodynamics of the Mo–Ru–Pd System. *Journal of Metals*, 40(7):A48, JUL 1988.
- [52] H. Kleykamp. The Constitution of the Mo–Ru System. *Journal of the Less-Common Metals*, 136(2):271–275, JAN 1988.
- [53] Stéphane Gossé and Christine Guéneau. Thermodynamic assessment of the palladium–tellurium (Pd–Te) system. *Intermetallics*, 19:621–629, 2011.
- [54] S. Bordier, A. Chocard, and S. Gossé. Thermodynamic assessment of the palladium–selenium (pd–se) system. *Journal of Nuclear Materials*, 451(1-3):120–129, 2014.

- [55] C. Laurin. *Transformations physico-chimiques du ruthénium lors de la vitrification des déchets nucléaires*. PhD thesis, École Doctorale Information, Structures, Systèmes – Montpellier, December 2020.
- [56] K. C. Mills. *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*. Butterworths, 1974.
- [57] M. Ali Basu, A.N. Shirsat, R. Mishra, A.S. Kerkar, S.C. Kumar, S.R. Bharadwaj, and D. Das. Thermodynamic stability of rute2 solid by vapor pressure study. *Journal of Alloys and Compounds*, 352(1):140 – 142, 2003.
- [58] T.S. Lakshmi Narasimhan, R. Balasubramanian, P. Manikandan, and R. Viswanathan. A vaporization study of the ru–te binary system by knudsen effusion mass spectrometry. *Journal of Alloys and Compounds*, 581:435 – 445, 2013.
- [59] Sean H. Kessler, Timothy G. Lach, Kerry E. Garrett, Michele A. Conroy, David G. Abrecht, Jon M. Schwantes, and Richard A. Clark. Direct observations of pd–te compound formation within noble metal inclusions in spent nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 538:152249, 2020.
- [60] IAEA. *Glass, crystallization and phase separation: an insight into glass enriched in MoO<sub>3</sub>*, number smr 3159, Trieste, November 2017.
- [61] Ligang Zhang, Clemens Schmetterer, and Patrick J Masset. Thermodynamic description of the M<sub>2</sub>O – SiO<sub>2</sub> (M= K, Na) systems. *Computational Materials Science*, 66:20–27, 2013.
- [62] Sébastien Bordier. *Modélisation thermodynamique des phases insolubles dans les verres nucléaires– Application à la vitrification du molybdène et des produits de fission platinoïdes*. PhD thesis, Faculté des Sciences d’Aix–Marseille, October 2015.
- [63] DM Sanders and WK Haller. High Temperature Transpiration Apparatures for Study of the Atmosphere above Viscous Incongruently Vaporizing Melts. *NBS Special Publication*, 561(1):111–124, 1979.
- [64] A. I. Zaitsev, N. E. Shelkova, and B. M. Mogutnov. Thermodynamics of Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> melts. *Inorganic materials*, 36(6):529–543, 2000.
- [65] M Fan. *Thermochemische Untersuchung der Schmelzen Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O–GeO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und LiO<sub>2</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. PhD thesis, 1991.
- [66] Miroslav Štemprok. Geological significance of immiscibility in fused silicate systems containing tungsten and molybdenum. *International Geology Review*, 17(11):1306–1316, 1975.
- [67] Miroslav Štemprok and Voldán Jan. Homogenní Skla V Systémech. *Silikáty*, 1:19–28, 1974.
- [68] L. Soldi, S. Gossé, A. Laplace, P. Bonnaillie, J. Schorne-Pinto, and M. Roskosz. Experimental study and thermodynamic modelling of the cu-fe-si-u sub-systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 799:239–246, 2019.
- [69] L. Soldi, S. Gossé, A. Laplace, and Roskosz M. Phase diagram and thermodynamic model for the cu-si and the cu-fe-si systems. *Journal of alloys and compounds*, 803:61–70, 2019.
- [70] B. Hallstedt, J. Gröbner, M. Hampl, and Schmid-Fetzer R. Calorimetric measurements and assessment of the binary cu–si and ternary al–cu–si phase diagrams. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 53:25–38, June 2016.
- [71] M. Hino, T. Nagasaka, and T. Washizu. Phase diagram of fe–cu–si ternary system above 1523 k. *Journal of Phase Equilibria*, 20, 1999.
- [72] Jeffrey J. Powers and Brian D. Wirth. A review of triso fuel performance models. *Journal of Nuclear Materials*, 405(1):74–82, 2010.

- [73] M. Backhaus-Ricoult and R. Dieckmann. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 90:690–698, 1986.
- [74] V. A. Balashov and A. A. Maier. Synthesis and certain properties of sodium scandium molybdate. *Neorganicheskie Materialy*, 6(8):1450–1453, August 1970.
- [75] E Groschuff. Über Wasserfreie Molybdate I. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 58(1):113–119, 1908.
- [76] Paul Caillet. Polymolybdates et polytungstates de sodium ou de potassium anhydres. *Bulletin de la Société Chimique de France.*, 12, 1967.
- [77] Otto Redlich and AT Kister. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40(2):345–348, 1948.
- [78] OECD-NEA. Taf-id project. <http://www.oecd-nea.org/science/taf-id/>, May 2014.
- [79] R. Viswanathan, R. Balasubramanian, and C.K. Mathews. Vaporization thermodynamics of the metal-rich molybdenum telluride  $\text{Mo}_3\text{Te}_4$ : a high-temperature mass-spectrometric study. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 21(11):1183–1191, 1989.
- [80] R. Viswanathan, D.Darwin Albert Raj, T.S.Lakshmi Narasimhan, R. Balasubramanian, and C.K. Mathews. Study of (molybdenum + tellurium) by knudsen-effusion mass spectrometry. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 25(4):533 – 547, 1993.
- [81] S. R. Svendsen. Decomposition pressures and thermodynamic properties of  $\text{RuTe}_2$ . *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 9:789–800, 1977.
- [82] Official Internet site of SGTE, July 2013.
- [83] Jérôme Assal, Bengt Hallstedt, and Ludwig J Gauckler. Thermodynamic assessment of the silver–oxygen system. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(12):3054–3060, 1997.
- [84] A.T. Dinsdale. Sgte data for pure elements. *Calphad*, 15(4):317–425, 1991.
- [85] Hans Leo Lukas, Suzana G Fries, and Bo Sundman. *Computational thermodynamics: the Calphad method*, volume 131. Cambridge university press Cambridge, 2007.
- [86] N. Saunders. *CALCulation of PHase Diagrams*. Pergamon, 1998.
- [87] Avancées des recherches sur la séparation-transmutation et le multi-recyclage du plutonium dans les réacteurs à flux de neutrons rapides. Technical report, Direction de l’Energie Nucléaire, Centre de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, June 2015.
- [88] Les réacteurs à neutrons rapides de 4ème génération à caloporteur gaz – le réacteur expérimental allegro – les autres filières à neutrons rapides de 4ème génération, December 2012.
- [89] M. Pelletier and S. Pillon. Le combustible pour réacteurs à neutrons rapides à métaux liquides. Technical report, CEA, 2008.
- [90] Vers un cycle du combustible nucléaire durable : Evolution et tendances. Technical Report AEN, Agence pour l’Energie Nucléaire, 2012.
- [91] Vie publique – au coeur du débat publique, December 2018.
- [92] Collectif SCCME. Note d’orientation stratégique : modélisation de la corrosion. Note Technique NT DPC/SCCME 12-615-A, CEA Saclay, 2012.
- [93] C. Introïni, J. Sercombe, C. Gueneau, and P. Goldbronn. PLEIADES ALCYONE 3.5D simulation of a power ramp including OpenCalphad fuelthermochemistry with TAF-ID. In *NuFuel MMSNF workshop*, Villigen, Switzerland, November 2019.

- [94] Karl Samuelsson, Jean-Christophe Dumas, Bo Sundman, Jérôme Lamontagne, and Christine Guéneau. Simulation of the chemical state of high burnup (u,pu)o<sub>2</sub> fuel in fast reactors based on thermodynamic calculations. *Journal of Nuclear Materials*, 532:151969, 2020.
- [95] M. Palumbo. Open calphad. [www.openalphad.com](http://www.openalphad.com), April 2018.
- [96] Bo Sundman, Ursula R. Kattner, Mauro Palumbo, and Suzana G. Fries. Openalphad – a free thermodynamic software. *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, 4(1), 2015.
- [97] N Dupin, I Ansara, C Servant, C Toffolon, C Lemaignan, and J.C Brachet. A thermodynamic database for zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 275(3):287 – 295, 1999.
- [98] A. Perron, P.E.A. Turchi, A. Landa, P. Söderlind, B. Ravat, B. Oudot, and F. Delaunay. The pu–u–am system: An ab initio informed calphad thermodynamic study. *Journal of Nuclear Materials*, 458:425 – 441, 2015.
- [99] Masaki Kurata, Kinya Nakamura, and Takanari Ogata. Thermodynamic evaluation of the quaternary u–pu–zr–fe system – assessment of cladding temperature limits of metallic fuel in a fast reactor. *Journal of Nuclear Materials*, 294(1):123 – 129, 2001. 10th Int. Symp. on Thermodynamics of Nuclear Materials.
- [100] Paul Lafaye, Caroline Toffolon-Masclat, Jean-Claude Crivello, and Jean-Marc Joubert. Thermodynamic modelling of the cr-nb-sn system. *Calphad*, 57:37 – 45, 2017.
- [101] Christine Guéneau, Nathalie Dupin, Bo Sundman, Chantal Martial, Jean-Christophe Dumas, Stéphane Gossé, Sylvie Chatain, Franck De Bruycker, Dario Manara, and Rudy J.M. Konings. Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U–Pu–O–C systems. *Journal of Nuclear Materials*, 419(1–3):145 – 167, 2011.
- [102] A. Berche, T. Alpettaz, S. Chatain, C. Blanc, S. Gossé, and C. Guéneau. Thermodynamic study of the uranium-vanadium system. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 43(3):458–466, 2011.
- [103] P. E. Potter. Over forty years of 'thermodynamics of nuclear materials'. *Journal of Nuclear Materials*, 389:29–44, 2009.
- [104] C. Guéneau, V. Dauvois, P. Pérodeaud, C. Gonella, and O. Dugne. Liquid immiscibility in a (o,u,zr) model corium. *Journal of Nuclear Materials*, 254(2):158–174, 1998.
- [105] L. Viot, R. Le Tellier, and M. Peybernes. Modeling of the corium crust of a stratified corium pool during severe accidents in light water reactors. *Nuclear Engineering and Design*, 368:110816, 2020.
- [106] Léa Bataillou, Clara Desgranges, Laure Martinelli, and Daniel Monceau. Modelling of the effect of grain boundary diffusion on the oxidation of ni-cr alloys at high temperature. *Corrosion Science*, 136:148–160, 2018.
- [107] A. Chartier, B. Golovchuk, S. Gossé, and L. Van Brutzel. Disorder and grain boundaries of (ni,fe)cr<sub>2</sub>o<sub>4</sub> spinels from atomistic calculations. *Journal of Chemical Physics*, 139(13), 2013.
- [108] Paul C. M. Fossati, Michael J. D. Rushton, and William E. Lee. Atomic-scale description of interfaces in rutile/sodium silicate glass–crystal composites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20:17624–17636, 2018.
- [109] Bo Sundman, B. Jansson, and J-O. Andersson. The thermo-calc databank system. *Calphad*, 9(2):153–190, 1985.
- [110] Richard A. Clark, Michele A. Conroy, Timothy G. Lach, Edgar C. Buck, Kristi L. Pellegrini, Bruce K. McNamara, and Jon M. Schwantes. Distribution of metallic fission-product particles in the cladding liner of spent nuclear fuel. *npj Materials Degradation*, 4(1):4, 2020.
- [111] D. Féron and C. Richet. La corrosion dans les réacteurs du futur – la corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire. In *Monographie du CEA–DEN*. Le Moniteur, 2010.

- [112] J. Abella, A. Verdaguer, S. Colominas, K. Ginestar, and L. Martinelli. Fundamental data: Solubility of nickel and oxygen and diffusivity of iron and oxygen in molten lbe. *Journal of Nuclear Materials*, 415(3):329–337, 2011.
- [113] E. Yamaki, K. Ginestar, and L. Martinelli. Dissolution mechanism of 316l in lead-bismuth eutectic at 500 °c. *Corrosion Science*, 53(10):3075–3085, 2011.
- [114] L. Kjellqvist, M. Selleby, and B. Sundman. Thermodynamic modelling of the cr-fe-ni-o system. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 32(3):577–592, 2008.
- [115] I. Diop, N. David, J.M. Fiorani, R. Podor, and M. Vilasi. Experimental investigations and thermodynamic description of the pbo–bi<sub>2</sub>o<sub>3</sub>. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 41:420–432, 2009.
- [116] A.V. Meera, P.R. Reshmi, Rajesh Ganesan, and T. Gnanasekaran. Standard molar gibbs energy of formation of bi<sub>22</sub>cr<sub>18</sub>o<sub>60</sub> and bi<sub>38</sub>cro<sub>60</sub>. *Thermochimica Acta*, 678:178299, 2019.
- [117] A.V. Meera, Rajesh Ganesan, and T. Gnanasekaran. Studies on the thermal stability of bifeo<sub>3</sub> and the phase diagram of bi-fe-o system. *Journal of Alloys and Compounds*, 790:1108 – 1118, 2019.
- [118] S. K. Sahu, R. Ganesan, and T. Gnanasekaran. Studies on the phase diagram of pb–fe–o system and standard molar gibbs energy of formation of ‘pbfe<sub>5</sub>o<sub>8.5</sub>’ and pb<sub>2</sub>fe<sub>2</sub>o<sub>5</sub>. *Journal of Nuclear Materials*, 426(1):214 – 222, 2012.
- [119] Laurent Pilote, Aïmen E. Gheribi, and Patrice Chartrand. Study of the solubility of pb, bi and sn in aluminum by mixed calphad/dft methods: Applicability to aluminum machining alloys. *Calphad*, 61:275 – 287, 2018.
- [120] B. Predel and H. Sandig. Calorimetric investigations of liquid aluminum-lead alloys at temperatures up to 1500 deg. *Z. Metallkd.*, 60:126–130, 1969.
- [121] S. Gossé. Thermodynamic assessment of solubility and activity of iron, chromium, and nickel in lead bismuth eutectic. *Journal of Nuclear Materials*, 449(1–3):122–131, June 2014.
- [122] K. Maeda. Comprehensive nuclear materials. In Rudy J.M. Konings, editor, *Advanced Fuels/Fuel Cladding/Nuclear Fuel Performance Modeling and Simulation*, volume 3, chapter 3.16 - Ceramic Fuel–Cladding Interaction, pages 443–483. Elsevier Ltd., 2012.
- [123] T.-N. Pham Thi, J.-C. Dumas, V. Bouineau, N. Dupin, C. Guéneau, S. Gossé, P. Benigni, P. Maugis, and J. Rogez. Thermodynamic assessment of the cs–te binary system. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 48:1–12, 2015.
- [124] S Gossé, S Bordier, C Guéneau, N Dupin, and J Rogez. Thermodynamic assessment of the rh–ru–o system. *Journal of Nuclear Materials*, 2018.
- [125] C.-M. Arvhult, S. Poissonnet, D. Menut, S. Gossé, and C. Guéneau. Thermodynamic assessment of the fe–te system. part i: Experimental study. *Journal of alloys and compounds*, 773:314–326, 2019.
- [126] C.-M. Arvhult, C. Guéneau, S. Gossé, and M. Selleby. Thermodynamic assessment of the fe–te system. part ii: Thermodynamic modeling. *Journal of Alloys and Compounds*, 767:883–893, 2018.
- [127] J. V. Crum, D. Strachan, A. Rohatgi, and M. Zumhoff. Epsilon metal waste form for immobilization of noble metals from used nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 441(1):103–112, 2013.
- [128] T. Sugawara, T. Ohira, S. Komamine, and Ochi E. Partitioning of rhodium and ruthenium between pd–rh–ru and (ru,rh)<sub>2</sub>o<sub>2</sub> solid solutions in high–level radioactive waste glass. *Journal of Nuclear Materials*, 465:590–596, October 2015.
- [129] Robert Guillaumont. Éléments chimiques à considérer dans l’aval du cycle nucléaire. *L’actualité chimique*, (285–286):23–27, 2005.

- [130] J. L. Bramman, R. M. Sharpe, D. Thom, and Yates G. Metallic fission-product inclusions in irradiated oxide fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 25:201–215, 1968.
- [131] L. Brewer and Lamoreaux R. H. Molybdenum: Physico-chemical properties of its compounds and alloys. IAEA Report 7, 1980.
- [132] Chang-Seok Oh, Hideyuki Murakami, and Hiroshi Harada. Thermodynamic evaluation of the mo–ru system. *Journal of Alloys and Compounds*, 313(1):115–120, 2000.
- [133] A. E. Kissavos, S. Shallcross, V. Meded, L. Kaufman, and I. A. Abrikosov. A critical test of ab initio and calphad methods: The structural energy difference between bcc and hcp molybdenum. *Calphad*, 29(1):17–23, 2005.
- [134] O. Grånäs, P. A. Korzhavyi, A. E. Kissavos, and I. A. Abrikosov. Theoretical study of the mo–ru sigma phase. *Calphad*, 32(1):171–176, 2008.
- [135] H. Kleykamp. Thermodynamics of the Mo–Ru System. *JOURNAL OF THE LESS-COMMON METALS*, 144(1):79–86, NOV 1988.
- [136] L. Martinelli, S. Bosonnet, Young D., and S Gossé. Corrosion of 316–l in liquid tellurium at 551âc. *Corrosion Science*, 151(5555):35–43, May 2019.
- [137] G. Chattopadhyay and J. M. Juneja. A thermodynamic database for tellurium-bearing systems relevant to nuclear technology. *Journal of Nuclear Materials*, 202:10–28, 1993.
- [138] Y. Guerin. Comprehensive nuclear materials. In Rudy J.M. Konings, editor, *Material Properties/Oxide Fuels for Light Water Reactors and Fast Neutron Reactors*, number 2.21 - Fuel Performance of Fast Spectrum Oxide Fuel, Pages 547-578. Elsevier Ltd., 2012.
- [139] C. K. Mathews. Thermochemistry of transition metal tellurides of interest in nuclear technology. *Journal of Nuclear Materials*, 201:99–107, 1993.
- [140] C.-M. Arvhult, C. Guéneau, S. Gossé, and M. Selleby. Thermodynamic assessment of the ni–te system. *Journal of Materials Science*, 54(16):11304–11319, 2019.
- [141] Carl-Magnus Arvhult, Sylvie Poissonnet, Denis Menut, Stéphane Gossé, and Christine Guéneau. Experimental phase diagram study of the fe–ni–te system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, August 2019.
- [142] C.-M. Arvhult, C. Guéneau, S. Gossé, and Selleby M. Thermodynamic assessment of the fe–ni–te system. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 67:101672, 2019.
- [143] T.-N. Pham Thi. *Caractéélisation du comportement thermodynamique du combustible RNR–Na sous irradiation*. Ed 352, Aix Marseille Université, October 2014.
- [144] MRS, editor. *Ruthenium Thermodynamics in Nuclear Waste Glasses*, volume 1369. Material Research Society, Material Research Society, 2011.
- [145] Peter B. Rose, David I. Woodward, Michael I. Ojovan, Neil C. Hyatt, and William E. Lee. Crystallisation of a simulated borosilicate high-level waste glass produced on a full-scale vitrification line. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357:2989–3001, 2011.
- [146] H. Boucetta, R. Podor, L. Stievano, J. Ravau, X. Carrier, S. Casale, S. Gossé, A. Monteiro, and S. Schuller. Mechanism of RuO<sub>2</sub> crystallization in borosilicate glass: An original in situ esem approach. *Inorganic Chemistry*, 51(6):3478–3489, 2012.
- [147] T Advocat, J.L Dussosoy, and C. Petitjean. Vitrification des déchets radioactifs. *Technique de l'ingénieur*, July 2008.
- [148] H. Boucetta. *Mécanismes de cristallisation du dioxyde de ruthénium lors de la vitrification des déchets de haute activité*. PhD thesis, Ecole Doctorale Sciences Chimiques et Biologiques pour la Santé, Novembre 2012.



- [149] Magali Magnin, Schuller, Cyrille Mercier, Julien Trébosc, Daniel Caurant, Odile Majérus, Frédéric Angéli, and Thibault Charpentier. Modification of Molybdenum Structural Environment in Borosilicate Glasses with Increasing Content of Boron and Calcium Oxide by  $^{95}\text{Mo}$  MAS NMR. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94(12):4274–4282, 2011.
- [150] A. P. Zhidikova and O. L. Kuskov. Determination of thermodynamic constant of calcium molybdate and sodium molybdate. *Trans. from Geokhimiya*, (9):1149–1151, 1971.
- [151] W. W. Weller and E. G. King. Low-Temperature Heat Capacities and Entropies at 298.15 of Monomolybdates of sodium, magnesium, and calcium. *Bureau of mines, Report of investigations*, (6147), 1963.
- [152] T. Sugawara and J. Kosuke. Enthalpy and heat capacity of  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{CaMoO}_4$ . *Thermochimica Acta*, 669:185–193, November 2018.
- [153] A. E. Musikhin, V. N. Naumov, M. V. Chislov, and I. A. Zvereva. Thermodynamic properties of  $\text{CaMoO}_4$  at high temperatures. *Thermochimica Acta*, 661:160–165, 2018.
- [154] R Saha, R Babu, K Nagarajan, and CK Mathews. Thermodynamic Properties of Ternary Oxides of Fission-Products from Calorimetric Measurements. *Journal of Nuclear Materials*, 167:271–277, 1989.
- [155] Ronald Barany. Heats and Free Energies of Formation of Calcium Tungstate, Calcium Molybdate, and Magnesium Molybdate. *Bureau of mines, Report of investigations*, (6143), 1961.
- [156] E. K. Kazenas, Yu V. Tsvetkov, G. K. Astakhova, and V. A. Volchenkova. Thermodynamics of the sublimation of calcium molybdate. *Russian Metallurgy (Metally)*, (2):147–149, 2006.
- [157] Tm. Yanushkevich and Vm. Zhukovskii. Phase-diagram of  $\text{MoO}_3 - \text{CaO}$  system. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 18(8):2234–2237, 1973.
- [158] Tm. Yanushkevich, Nn. Shevchenko, Vm. Zhukovskii, Vm Ustyants, and Ln Lykova. Formation Conditions and Physicochemical Properties of Tricalcium Molybdate  $\text{Ca}_3\text{MoO}_6$ . *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 18(11):2931–2935, 1973.
- [159] D.K. Kunev, L.V. Belyaevskaya, and A.N. Zelikman. The  $\text{MoO}_3$ - $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ - $\text{PbMoO}_4$  and  $\text{MoO}_3$ - $\text{ZnMoO}_4$  systems. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 11(8):1063–1064, 1966.
- [160] A. L. Smith, M. Rutten, L. Herrmann, E. Epifano, R. J. M. Konings, E. Colineau, J. C. Griveau, C. Guéneau, and N. Dupin. Experimental studies and thermodynamic assessment of the Ba-Mo-O system by the calphad method. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(6):3664–3686, 2021.
- [161] K. S. Gavrichev, N. N. Smirnova, M. A. Ryumin, A. V. Tyurin, V. M. Gurevich, and L. N. Komissarova. Heat Capacity and thermodynamic functions of  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  in the temperature range 0-300 K. *Thermochimica Acta*, 463:41–43, 2007.
- [162] A. E. Musikhin, M. A. Bespyatov, V. N. Shlegel, and V. D. Grigorieva. Thermodynamic properties and phonon density of states of  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  using heat capacity measurements from 5.7 to 310 K. *Journal of Alloys and Compounds*, 830:154592, 2020.
- [163] VS Iyer, V Venugopal, and DD Sood. Standard molar gibbs free energies of formation of  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (s),  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  (l), and  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_6$  (s) by solid-oxide-electrolyte galvanic cells. *Journal of chemical thermodynamics*, 23(2):195–205, 1991.
- [164] E. K. Kazenas, Yu V. Tsvetkov, G. K. Astakhova, V. A. Volchenkova, and O.A. Ovchinnikova. Thermodynamics of Sodium Molybdate Evaporation. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2010(5):389–392, 2010.
- [165] B. Delley. *J. Chem. Phys.*, (113), August 2000.
- [166] B. Delley. From molecules to solids with the dmol3 approach. *J. Chem. Phys.*, 92(508), 1990.

- [167] L. Soldi, A. Quaini, S. Gossé, J. Brillo, and M. Roskosz. Thermodynamic and thermophysical properties of cu–si liquid alloys. *High Temperatures – High Pressures*, 49(1/2):155–171, 2020.
- [168] I Egry, H Giffard, and S Schneider. The oscillating drop technique revisited. 16(2):426–431, 2005.
- [169] W. J. Boettinger, Ursula R. Kattner, and K.-W. Moon. Dta and heat–flux dsc measurements of alloy melting and freezing. Technical report, National Institute of Standards and Technology, 2006.
- [170] V. L. Stolyarova and G. A. Semenov. *Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems*. John Wiley & Sons Ltd, August 1994.
- [171] S. Chatain, T. Alpettaz, S. Gossé, and C. Guéneau. Thermodynamic activity measurements in nickel-base industrial alloys and steels by knudsen cell – mass spectrometry. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 114:144–150, 2017.
- [172] F. Rouillard, C. Cabet, S. Gossé, K. Wolski, and M. Pijolat. Thermodynamic modelling of the destruction of the surface cr<sub>2</sub>o<sub>3</sub> on alloy 230 in the impure helium atmosphere of a gas cooled reactor. In *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 7*, volume 595 of *Materials Science Forum*, pages 429–438. Trans Tech Publications, 12 2008.
- [173] S. Gossé, S. Chatain, F. Rouillard, T. Alpettaz, C. Guéneau, and C. Cabet. Chromium activity measurements in nickel based alloys for very high temperature reactors: Inconel 617, haynes 230 and model alloys. volume 2, pages 733–739, 2009.
- [174] S. Gossé, C. Guéneau, C. Chatillon, and S. Chatain. Critical review of carbon monoxide pressure measurements in the uranium–carbon–oxygen ternary system. *Journal of Nuclear Materials*, 352(1):13–21, 2006.
- [175] S. Gossé, C. Guéneau, T. Alpettaz, S. Chatain, C. Chatillon, and F. Le Guyadec. Kinetic study of the uo<sub>2</sub>/c interaction by high-temperature mass spectrometry. *Nuclear Engineering and Design*, 238(11):2866–2876, 2008.
- [176] Stéphane Gossé, Christine Guéneau, Thierry Alpettaz, Sylvie Chatain, and Christian Chatillon. High temperature interaction between uo<sub>2</sub> and carbon: Application to triso particles for very high temperature reactors. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 132(1), 5/25/2021 2009.
- [177] S. Gossé, T. Alpettaz, C. Guéneau, and P. Allegri. High temperature thermochemistry of (u–pu)<sub>2</sub>o<sub>2</sub> mox fuel with b<sub>4</sub>c absorber, application to severe accidents in sfr. In *Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios (FR13)*, Vienna, 2013. IAEA, International Atomic Energy Agency.
- [178] J. Braun, C. Guéneau, T. Alpettaz, C. Sauder, E. Brackx, R. Domenger, S. Gossé, and F. Balbaud-Célérier. Chemical compatibility between uo<sub>2</sub> fuel and sic cladding for lwrs. application to atf (accident-tolerant fuels). *Journal of Nuclear Materials*, 487:380–395, 2017.
- [179] A. Quaini, C. Guéneau, S. Gossé, B. Sundman, D. Manara, A.L. Smith, D. Bottomley, P. Lajarge, M. Ernstberger, and F. Hodaj. High temperature investigation of the solid/liquid transition in the puo<sub>2</sub>-uo<sub>2</sub>-zro<sub>2</sub> system. *Journal of Nuclear Materials*, 467:660–676, 2015.
- [180] A. Quaini, C. Guéneau, S. Gossé, T. Alpettaz, E. Brackx, R. Domenger, A. Chocard, and F. Hodaj. Experimental contribution to the corium thermodynamic modelling - the u-zr-al-ca-si-o system. *Annals of Nuclear Energy*, 2015.
- [181] F. De Bruycker, K. Boboridis, R. J. M. Konings, M. Rini, R. Eloirdi, C. Guéneau, N. Dupin, and D. Manara. On the melting behaviour of uranium/plutonium mixed dioxides with high-pu content: A laser heating study. *Journal of Nuclear Materials*, 419(1):186–193, 2011.
- [182] A. Quaini, S. Gossé, C. Guéneau, L. Soldi, and D. Manara. Laser heating investigation of the high-temperature interaction between zirconium and uo<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials*, 509:517–526, 2018.

- [183] Louis Hennet, Claude Landron, Patrick Berthet, Jean-Pierre Coutures, Tudor Jenkins, Chantal Aletru, and Neville Greaves. X-ray diffraction and near edge studies of iron oxides and alumina at high temperatures using aerodynamic levitation and laser heating. 38(S1):115, 1999.
- [184] S. Gossé. *Caractérisations morphologiques et radiatives des alumines issues de la combustion de propergol : application au transfert radiatif dans les jets*. PhD thesis, Université d'Orléans, January 2004.
- [185] A. Quaini, T. Alpettaz, S. Gossé, L. Risser, and F. Gamboa. Normal spectral emissivity of 316–l(n) steel for sfr vessel — on the role of surface conditions and oxidation. *Infrared Physics and Technology*, submitted, 2021.
- [186] G. Huser. *Etude et sélection d'alliages à composition complexe sans cobalt à finalité tribologique*. PhD thesis, Université Paris–Saclay, December 2020.
- [187] Alain Cartalade, Amina Younsi, Élise Régnier, and Sophie Schuller. Simulations of phase-field models for crystal growth and phase separation. *Procedia Materials Science*, 7:72–78, 2014.
- [188] Belin, editor. *Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie*. Sciences Sup, 2000.
- [189] Mats Hillert. *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations, Their Thermodynamic Basis*. Cambridge university press, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2nd edition edition, 2007.
- [190] P. Benigni. *HDR*. PhD thesis, Université Aix – Marseille III, 2019.
- [191] J. W. Gibbs. On the equilibrium of heterogeneous substances. *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, 3:108–524, February 1876.
- [192] P. Desré and F. Hodaj. *Thermodynamique des matériaux*. EDP Sciences, June 2010.
- [193] JJ Van Laar. Melting or solidification curves in binary system. *Z Phys Chem*, 63:216, 1908.
- [194] P.J. Spencer. A brief history of Calphad. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 32(1):1–8, 2008.
- [195] Chas. G. Maier and K. K. Kelley. An equation for the representation of high-temperature heat content data. *Journal of the American Chemical Society*, 54(8):3243–3246, 08 1932.
- [196] B. Sundman. Modification of the two-sublattice model for liquids. *Calphad*, 15(2):109–119, 1991.
- [197] Thermocalc. Official internet site of the thermocalc software, 2018.
- [198] H Kopp. Investigations of the specific heat of bodies. *Royal Society of London*, 155:71–202, 1864.
- [199] M. Spiesser, J. Rouxel, M. Kerriou, and M. G. Goureaux. *Bulletin de la Société Chimique de France.*, 5:1427, 1969.
- [200] J.C.J. Bart, G. Petini, and M. Girodano. Solid-state equilibrium relations in the ternary systems  $teo_2$ – $moo_3$ – $moo_2$  and  $teo_2$ – $moo_3$ – $te$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 413:180–192, 1975.
- [201] C. Guéneau, N. Dupin, L. Kjellqvist, E. Geiger, M. Kurata, S. Gossé, E. Corcoran, A. Quaini, R. Hania, A. L. Smith, M. H. A. Piro, T. Besmann, P. E. A. Turchi, J. C. Dumas, M. J. Welland, T. Ogata, B. O. Lee, J. R. Kennedy, C. Adkins, M. Bankhead, and D. Costa. Taf-id: An international thermodynamic database for nuclear fuels applications. *Calphad*, 72:102212, 2021.
- [202] S. Bernath, H. Kleykamp, and W. Smykatz-Kloss. The constitution of the ruthenium-tellurium system. *Journal of Nuclear Materials*, 209(2):128 – 131, 1994.
- [203] G Ghosh, H. L. Lukas, and L. Delaey. A thermodynamic assessment of the Se-Te system. *Calphad*, 12(13):295–299, 1988.

- [204] Wojciech Gierlotka and Wei-Hsiang Wu. The reoptimization of the binary Se–Te system. *International Journal of Materials Research*, 103(6):698–701, 2012.
- [205] N Mouloudj, G Petot-Ervas, C Petot, and B Legendre. Étude des propriétés thermodynamiques des alliages liquides selenium-tellure: Partie I. Détermination des propriétés thermodynamiques par la méthode des FEM de piles. *Thermochimica acta*, 136:87–102, 1988.
- [206] N Mouloudj, MC Baron, and C Petot. Étude des propriétés thermodynamiques des alliages liquides selenium-tellure. Partie II. Détermination des propriétés thermodynamiques par calorimétrie et étude des propriétés structurales des alliages liquides selenium-tellure. *Thermochimica acta*, 136:103–118, 1988.
- [207] V. P. Itkin and C. B. Alcock. The o–te (oxygen–tellurium) system. *Journal of Phase Equilibria*, 17:533–538, 1996.
- [208] E.H.P Cordfunke, R Cluistra, and J.C Van Miltenburg. The thermodynamic properties of six compounds in (tellurium + oxygen + hydrogen) from 10 to 1000 k. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 17(11):1079 – 1089, 1985.
- [209] E.H.P Cordfunke and R.J.M. Konings. *Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products*. North-Holland, Amsterdam–New York–Oxford–Tokyo, 1st edition, 1990.
- [210] Reiji Mezaki and John L. Margrave. Thermodynamic properties of inorganic substances. iv. the high temperature heat contents of  $\text{TeO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$ . *The Journal of Physical Chemistry*, 66(9):1713–1714, 09 1962.
- [211] D. Chatterji and J. V. Smith. Free energy of formation of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , and  $\text{TeO}_2$  from emf measurements. 120(7):889, 1973.
- [212] M. Aspö, D. Sukhomlinov, and P. Taskinen. Standard gibbs energy of formation of tellurium dioxide measurement by a solid-oxide electrolyte emf technique. *Thermochimica Acta*, 573:95–100, 2013.
- [213] S. Gadzhiev and K. Sharifov. *Izv. Akad. Nauk Azerb. Ser. Fiz. Mater.*, 1, 1962.
- [214] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, and M. Hagerman. *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, fifth edition edition, 2009.
- [215] E. H. Baker and J. K. Johnston. Effect of oxygen pressure on melting of silver. *Nature*, 205(4966):65–66, 1965.
- [216] E. H. Baker, Edward H., and M. I. Talukdar. Silver–oxygen system in the pressure range 0.2–750 atm., and some measurements on silver–nitrogen and gold–oxygen equilibrium. *Inst. Mining Met., Trans. Sect. C*, 77:128–133, September 1968.
- [217] I. Karakaya and Thompson W.T. The ag–o (silver–oxygen) system. *Journal of Phase Equilibria*, 13(2):127–131, 1992.
- [218] H. H. Podgurski and F. N. Davis. The solubility of oxygen in silver and the thermodynamics of the internal oxidation of a silver–copper alloy. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 230:731–735, 1964.
- [219] T. A. Ramanarayanan and R. A. Rapp. The diffusivity and solubility of oxygen in liquid tin and solid silver and the diffusivity. *Metallurgical Transactions*, 3(12):3239–3246, 1972.
- [220] W. Eichenauer and G. Miller. Diffusion and solubility of oxygen in silver. *Zeitschrift Metallkunde*, 53:321–324, 1962.
- [221] O. Kubaschewski, E.L. Evans, and C. B. Alcock. *Metallurgical thermochemistry*. Oxford University Press, 1967.

- [222] J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, and J. W. Tomlinson. *Faraday Soc. Discuss.*, 6:265, 1948.
- [223] 2017 aen annual report. Technical Report AEN n °7405, Agence pour l'Énergie Nucléaire (AEN), 2 rue André-Pascal, 75775 PARIS CEDEX 16, FRANCE, 2018.





## Chapitre 6

## Annexes





## Annexe A

# La thermodynamique des matériaux

Étymologiquement, le nom thermodynamique — science des échanges de chaleur — est constitué des termes grecs anciens « *thermós* » pour chaud et « *dúnamikós* » pour puissant, fort. Plus factuellement et sans avoir la prétention d'une définition exhaustive, la thermodynamique s'intéresse aux échanges d'énergie. Initialement, cette discipline traite donc des relations entre l'énergie physique (mécanique), les changements d'état de la matière et les phénomènes thermiques, notamment à l'échelle macroscopique. Elle intègre la notion de « système » (chimique), simplement défini par Richet [188] comme « *la partie de l'univers dont on veut mesurer les propriétés* ».

Les changements du « système » sont conditionnés par des effets de chaleur, de pression, de composition chimique ; ils peuvent être définis par la variation de nombreuses autres grandeurs physiques. Ce système est séparé de son environnement, de l'extérieur par des frontières réelles ou imaginaires au travers desquels des échanges thermiques et mécaniques peuvent se produire [189].

Les bases de la thermodynamique moderne ont été étudiées dès les 18<sup>e</sup> et 19<sup>e</sup> siècles d'abord au travers de la théorie du calorique (Le Chatelier), puis dans le cadre de l'étude des machines thermiques (Sadi Carnot) et de son application à la puissance motrice de la chaleur (Clapeyron). Ces premiers travaux amèneront Clausius à compléter l'énoncé de la deuxième loi de la thermodynamique et d'inventer le concept d'entropie et à Kelvin d'introduire le « zéro absolu » correspondant à l'absence absolue d'agitation thermique et dont l'échelle de température thermodynamique porte aujourd'hui le nom. Quelques années plus tard, Gibbs publie sa représentation géométrique des fonctions d'état thermodynamiques. Puis, il définit les grandeurs d'enthalpie et d'enthalpie libre dans le cadre de l'étude des réactions chimiques. Quelques années plus tard, ces travaux amèneront Duhem à introduire la notion potentiel thermodynamique.

Aujourd'hui, la thermodynamique reste une science essentiellement expérimentale qui établit le lien entre les transformations de la matière et l'évolution énergétique d'un système par la conversion d'une forme d'énergie vers une autre (enthalpie, entropie, enthalpie libre). Toutes ces grandeurs ne sont pas directement mesurables. La thermodynamique phénoménologique (ou classique) permet, à partir de moyens expérimentaux de natures très différentes, d'analyser et de mesurer les phénomènes au niveau macroscopique. Elle repose sur un petit nombre de grandeurs mesurables ou repérables — notamment intensives : pression, volume, température, composition — à partir d'observations expérimentales qui ont suggérées un nombre restreint de principes fondamentaux. Parmi ces échanges, certains interviennent parfois sous la forme d'espèces chimiques ; cette dernière considération introduit la notion de « thermochimie » à laquelle se rattache notamment la méthode Calphad.

Les outils mathématiques associés à ces propriétés repose sur la fonction d'enthalpie libre et ses dérivées premières (enthalpie, entropie) et seconde (capacité calorifique) sont simples. L'expérience en a toujours confirmé les conséquences, dans les limites de la précision des outils de mesure. Appliquée aux matériaux, la thermodynamique est une science phénoménologique qui permet de décrire les relations entre un certains nombre de propriétés mesurables : la température ( $T$ ), la pression ( $p$ ), la chaleur ( $Q$ ). La description thermodynamique des systèmes macroscopiques réside sur deux principes fondateurs de la thermodynamique selon lesquels l'énergie ne peut être ni créée ni détruite et le transfert de chaleur ne

peut pas spontanément s'effectuer d'un corps froid vers un corps chaud. La formulation mathématique de ces principes définit un certain nombre de variables additionnelles : l'énergie interne ( $U$ ), l'entropie ( $S$ ), l'enthalpie libre ( $G$ ) ; ces grandeurs ne sont pas directement observables. Cependant, elles permettent de décrire des relations strictes entre de nombreuses propriétés thermodynamiques.

On doit se rappeler qu'on ne cherche pas à décrire les mécanismes élémentaires et qu'on ignore à ce stade la nature intime de la matière le plus souvent définie au travers de la notion de phase.

## A.1 Evolution de la notion de phase

La notion de phase est définie de multiples façons, les différentes approches retenues pour introduire ce concept est largement discuté dans le manuscrit d'HDR de Pierre Bénigni ainsi que dans sa contribution dans l'ouvrage dédié à la thermodynamique, en cours de rédaction dans le cadre des activités du GDR TherMatHT [190]. Ainsi, Bénigni rappelle que Gibbs établit les bases de la thermodynamique moderne dans son traité « *On the equilibrium of heterogeneous substances* ». Il définit la phase à partir des quelques lignes suivantes [191] :

« *Considérons différents corps homogènes pouvant être formés à partir d'un ensemble quelconque de substances, il serait pratique de disposer d'un terme qui se référerait seulement à la composition et à l'état thermodynamique d'un tel corps indépendamment de sa quantité ou de sa forme. Nous pourrions appeler de tels corps, qui se différencieraient par leur composition ou leur état, les différentes phases de la matière considérée, tout en considérant tous les corps qui se différencient seulement par leur quantité et leur forme comme différents exemples de la même phase. Les phases qui existent simultanément, en étant séparées par des surfaces planes et dans un état d'équilibre qui ne dépende pas des résistances passives aux échanges, seraient appelées coexistantes.* »

D'autres auteurs s'attacheront à revoir cette notion de phase et les définitions continueront à évoluer au cours des années. Parmi les ouvrages les plus récents, Desré et Hodaj [192] associent la notion de phase aux différents états d'agrégation de la matière. La phase gazeuse est définie par un état caractérisé par une faible densité atomique ou moléculaire. Les faibles interactions entre les atomes et/ou les molécules sont décrites par des mouvements individuels et relativement indépendants sur des distances largement supérieures à leur taille. Au contraire, les états condensés de la matière (liquide et solide) présentent une forte densité atomique ou moléculaire. Cette densité est environ mille fois plus élevée que celle qu'un gaz dans les conditions normales de température et de pression. De ce fait, les interactions entre atomes ou molécules y sont fortes ; les mouvements ont un caractère coopératif [190] [192].

Une phase solide (cristal métallique, ionique ou covalent) se caractérise par une organisation des atomes à courte et grande distances. La position des atomes selon les trois directions de l'espace établit une topologie périodique dont le motif définit la structure de la phase. Cette structure cristallographique est représentée par une seule et même fonction d'enthalpie libre. Une phase liquide se distingue également par un ordre mais uniquement à courte distance ; les interactions entre atomes se limitent aux plus proches voisins. Cette organisation locale définit une coordinence et une distance moyenne représentatives de l'environnement avec les plus proches voisins ; elle s'accompagne également d'une grande mobilité des atomes. Cette organisation à l'échelle locale peut elle aussi être représentée par une seule et même fonction d'enthalpie libre.

La notion de phase fait donc intervenir les concepts d'homogénéité et de périodicité. L'observateur définit l'échelle spatiale à laquelle est observée cette homogénéité de la matière : macroscopiquement par les différents états de la matière (solide, liquide et gaz) et microscopiquement au travers des notions de structure cristalline.

## A.2 Thermodynamique et méthode Calphad

La méthode Calphad trouve son origine dès l'article de Van Laar paru en 1908 [193] qui décrit les relations entre les fonctions d'enthalpie libre ( $G$ ) et les diagrammes de phases. Elle est basée sur le principe selon lequel un diagramme de phases est une représentation des niveaux d'énergie relatifs de chaque phase d'un système chimique. Si ces propriétés thermodynamiques sont connues, il devient alors possible de calculer les diagrammes de phases de systèmes multi-éléments. Pour cela, les descriptions thermodynamiques des systèmes chimiques d'ordre inférieur — les enthalpies libres de chaque phase solide, du liquide et du gaz — sont appelées pour extrapoler la thermodynamique vers des systèmes d'ordres supérieurs. L'amélioration de la précision des méthodes expérimentales et l'accumulation de données ont permis dans un second temps de focaliser l'utilisation des calculs thermodynamiques pour établir les limites de phases et construire des diagrammes de phases, principalement pour des applications métallurgiques [194].

Dans les années 1970, les méthodes de calculs thermodynamiques ont commencé à se développer, notamment au travers des travaux du Dr. Larry Kaufman de la *MIT school of thermodynamics*, évoluant progressivement vers ce qui est aujourd'hui connu sous le nom de méthode Calphad [85]. Cette méthode repose sur un concept de base de données de fonctions d'enthalpie libre de toutes les phases d'un système chimique couplées à un minimiseur de l'enthalpie libre globale de ce système.

Les données expérimentales nécessaires au développement de ces modèles sont issues de mesures « diagrammatiques » : températures de transition ou de fusion, solubilités, compositions de phases à l'équilibre. Les propriétés thermodynamiques expérimentales (capacités calorifiques, enthalpies de formation et de mélange, potentiels chimiques) présentent également un fort intérêt. Ces données sont de plus en plus souvent complétées par des calculs réalisés à l'échelle atomique.

La description des phases stœchiométriques n'inclut pas de dépendance à la composition. La variation en composition d'une phase — solution solide ou liquide — est plus complexe à modéliser. Cette difficulté est liée à la considération des grandeurs extensives lors de la variation en composition du système chimique et à la nécessité de toujours prédire correctement l'entropie de configuration. Cette spécificité impose de prendre en compte les formations de molécules dans le gaz, les multiplicités et les occupations des sites cristallographiques ou encore les éventuels transferts de charges dans une phase ionique.

Les fonctions d'enthalpie libre sont exprimées sous la forme de fonctions de la température et pour les solutions de la composition chimique du système, dérivés de l'expression de Maier et al. [195]. La dépendance des systèmes chimiques en  $(T,p)$ <sup>1</sup> peut être décrite selon des fonctions simples tant que la fonction d'enthalpie libre des phases condensées reste insensible aux hautes pressions. Parmi les grandeurs thermodynamiques, la fonction d'enthalpie libre ( $G$ ) a été choisie pour modéliser les propriétés thermodynamiques de la méthode Calphad [85, 86], la disponibilité des données expérimentales à température  $T$  et pression  $p$  constantes a motivée ce choix.

Les coefficients de ces fonctions thermodynamiques sont optimisés par un ajustement par la méthode des moindres carrés sur des données expérimentales. Ces valeurs numériques des coefficients de chaque fonction sont stockées dans un fichier appelé « *base de données thermodynamique* ».

### A.2.1 Les grands principes de la méthode Calphad

Dans le cadre de l'approche Calphad [85] [109] [196], cette terminologie est traduite au niveau des trois états principaux de la matière : solide, liquide et gaz. Elle reste très similaire à celle de Gibbs [191] représentée par une quantité de matière, caractérisée par ses grandeurs intensives : composition chimique, température et pression. A l'intérieur d'une phase, une grandeur intensive à caractère local peut rester constante ou varier continûment ; la limite d'une phase est alors définie comme le lieu ou au moins une variable intensive présente une discontinuité. Dans le cas d'un solide, la méthode Calphad intègre l'association d'une structure cristalline et d'une fonction d'énergie de Gibbs. Cette notion de phase :

1. La température  $T$  et la pression  $p$  sont des grandeurs intensives d'un système chimique

- englobe les phases stoechiométriques, c'est-à-dire à composition chimique fixée, les solutions solide ou liquide et la phase gazeuse,
- ne se réduit pas à la notion d'état d'agrégation de la matière ou de structure comme l'illustre l'exemple des démixtions dans les solutions liquide ou solide.

La méthode Calphad et des principaux modèles est présentée plus en détail dans l'Appendice B.

## A.2.2 La notion de démixtion

Le dictionnaire Larousse définit la démixtion (liquide) comme une séparation spontanée d'un mélange homogène de liquides en plusieurs phases liquides non miscibles (verres fondus en particulier). Le Centre National de Ressources Textuelles et Lexicales la présente comme un phénomène par lequel le mélange de deux substances miscibles (souvent deux liquides) perd, dans certaines conditions, son homogénéité : domaine, zone de démixtion.

Plus généralement, l'ensemble des phases condensées décrites par la thermodynamique des matériaux peuvent démixer : les solutions liquide ou solides, les intermétalliques, ainsi que les oxydes, carbures, nitrures. Dans le cas de phases décrites selon des modèles dépendants en composition et en température, deux phases qui démixent ont le même état d'agrégation ou la même structure mais se distinguent par des compositions distinctes.

Dans la méthode Calphad, la démixtion se définit au sein d'une seule et même phase solide ou liquide<sup>2</sup> (i.e. donc d'une structure définie par une seule et même fonction d'enthalpie libre) (Figure A.1 a).

Cette lacune peut apparaître dans un système binaire ou au contraire être métastable dans un binaire et se propager ou se stabiliser dans un système plus complexe. Le système Cu-Fe est un bon exemple car il présente simultanément trois lacunes de miscibilité, la première stable dans la solution solide (Cu,Fe)-fcc et deux autres métastables dans la solution solide (Cu,Fe)-bcc et dans le liquide (Figure A.1 b).

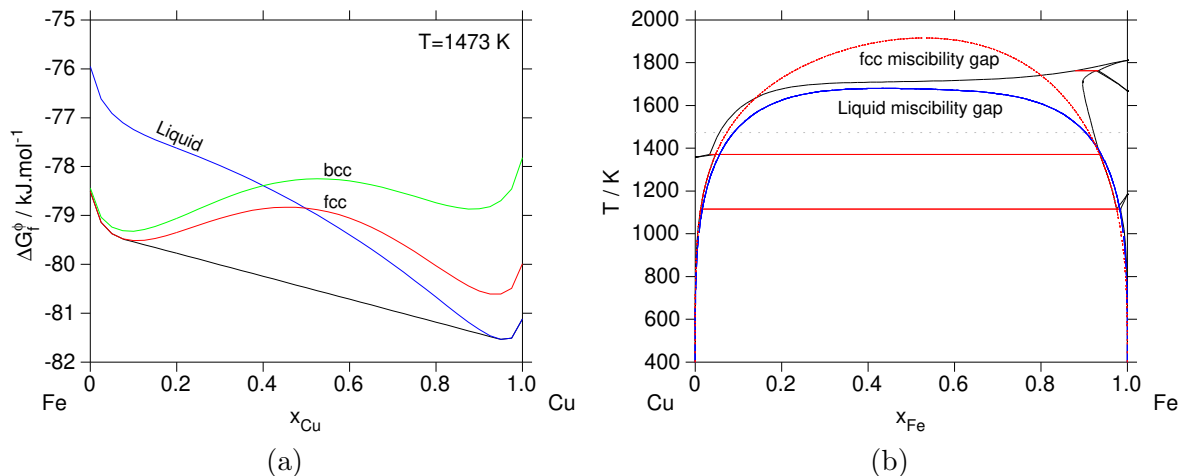


FIGURE A.1 – (a) Enthalpies libres des solutions liquide, bcc et fcc à 1473 K, (b) Diagramme de phase Cu-Fe, représentation des lacunes de miscibilité liquide et fcc

2. La démixtion ne concerne pas le gaz, traité comme un mélange idéal d'espèces gazeuses.

## Annexe B

# La méthode Calphad : Formalisme et définitions

La modélisation thermodynamique des systèmes chimiques considérés dans le cadre des études menées au LM2T l'ont été selon la méthode Calphad. Quelques modèles et leurs équations sont présentés, mais cette description ne saurait être suffisamment précise et exhaustive. Plusieurs ouvrages dédiés à cette méthode permettent de mieux cerner les concepts et la philosophie à l'origine de cette approche [85, 86].

L'approche Calphad consiste à décrire les propriétés thermodynamiques de chacune des phases (solide, liquide, gaz) présentes dans un système chimique complexe par une fonction semi-empirique décrivant l'enthalpie libre de chaque phase  ${}^{\circ}G^{\varphi}(T)$  référencée aux éléments purs à 298.15 K sous une pression de 1 bar:  ${}^{\circ}H_i^{SER}(298.15 \text{ K})$ , avec SER signifiant « Stable Element Reference ». Le logiciel Thermo-calc© [197] est ensuite utilisé pour minimiser l'enthalpie libre totale du système et pour déterminer la ou les phases à l'équilibre thermodynamique. Suivant le type de phase à modéliser, différents modèles sont disponibles : élément pur, oxyde intermédiaire stœchiométrique ou non, solution solide, liquide métallique ou oxyde, gaz.

### B.1 Les éléments purs

L'enthalpie libre des éléments purs à la température  $T$  dans la phase  $\varphi$ ,  ${}^{\circ}G_i^{\varphi}(T)$ , et référencée à l'état SER s'exprime par Équation B.1 :

$${}^{\circ}G_i^{\varphi}(T) - {}^{\circ}H_i^{SER}(298.15 \text{ K}) = a + bT + cT \ln T + \sum_{n=-1,2,3} d_n T^n \quad (\text{B.1})$$

Avec  $n$  un entier le plus souvent égal à  $-1, 2, 3$ ; les coefficients  $a, b, c, d_n$  permettent d'ajuster la valeur de la fonction d'énergie de Gibbs à partir des données expérimentales ou bien à partir de calculs effectués par les méthodes ab-initio.

### B.2 Les phases stœchiométriques intermédiaires

Un composé stœchiométrique est une phase composée de plusieurs éléments dans les proportions bien définies et fixées. Ainsi, dans le cas d'un système binaire composé des éléments A et B, la phase  $(A)_a(B)_b$  est modélisée par deux sous-réseaux avec  $a$  et  $b$  les indices respectifs du taux d'occupation des atomes A et B sur chacun des deux sous-réseaux (Équation B.2). A titre d'exemple, le composé intermétallique  $AB_2$  est modélisé selon le modèle en sous-réseau :  $(A)_1(B)_2$ . Dans ce cas, un modèle similaire à celui utilisé pour décrire les éléments purs peut être appliqué :

$${}^{\circ}G^{\varphi}(T) - \sum_i x_i {}^{\circ}H_i^{SER}(298.15 \text{ K}) = a + bT + cT \ln T + \sum_{n=-1,2,3} d_n T^n \quad (\text{B.2})$$

Dans le cas d'une phase de composition stœchiométrique, pour laquelle aucune donnée de capacité calorifique n'est disponible, l'expression de Neumann-Kopp [198] peut-être utilisée. Ce formalisme consiste à décrire la capacité calorifique d'une phase comme la somme pondérée des capacités calorifiques des éléments purs la constituant, exprimé dans le dernier membre de l'Équation B.3.

$${}^{\circ}G^{\varphi}(T) - \sum_i x_i {}^{\circ}H_i^{SER}(298.15 \text{ K}) = \Delta H_f^{\varphi} - \Delta S_f^{\varphi} T + \sum_i x_i \left( {}^{\circ}G_i^{pure}(T) - {}^{\circ}H_i^{SER}(298.15 \text{ K}) \right) \quad (\text{B.3})$$

Ce modèle est largement utilisé dans le cadre de systèmes chimiques métalliques. Par contre, il n'est pas approprié pour définir la capacité calorifique d'un oxyde binaire du type  $M_xO_y$  du fait de la référence à la capacité calorifique de l'oxygène gazeux dans son état standard. Dans le cas d'oxydes ternaires ou plus complexes, une bonne approximation est obtenue en utilisant une relation équivalente à la relation de Neumann-Kopp (Équation B.2) référencée aux capacités calorifiques des oxydes binaires pour lesquels des données de capacité calorifique sont disponibles. La contribution de la capacité calorifique devient alors une combinaison linéaire des capacités calorifiques de références prédéfinies (Équation B.4) :

$${}^{\circ}G^{\varphi}(T) - \sum_i x_i {}^{\circ}H_i^{SER}(298.15 \text{ K}) = \Delta H_f^{\varphi} - \Delta S_f^{\varphi} T + \sum_i x_i \left( {}^{\circ}G_i^{binary}(T) - {}^{\circ}H_i^{binary}(298.15 \text{ K}) \right) \quad (\text{B.4})$$

Dans les deux cas, les fonctions  $\Delta H_f^{\varphi}$  et  $\Delta S_f^{\varphi}$  définissent respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation de ce composé définies à partir de différents états de référence : éléments purs ou oxydes binaires. La fonction  ${}^{\circ}G_i^{pure,binary}(T)$  correspond à la fonction d'enthalpie libre référencée à ce nouvel état  $i$ , l'élément pur ou l'oxyde binaire. Cette fonction est pondérée de la fraction molaire  $x_i$  de chaque constituant dans la phase.

### B.3 Les solutions solides et le liquide métallique

La fonction d'enthalpie libre des solutions solides et des liquides métalliques est la somme de trois termes : l'enthalpie libre de référence, l'enthalpie libre de mélange idéal et l'enthalpie libre d'excès (Équation B.5) :

$$G^{\varphi} - \sum_{i=A,B} x_i^{\varphi} {}^{\circ}H_i^{SER}(298.15 \text{ K}) = {}^{ref}G^{\varphi} + {}^{id}G^{\varphi} + {}^{ex}G^{\varphi} \quad (\text{B.5})$$

Dans le cas des solutions solides simples décrites par un seul sous-réseau à deux constituants  $(A,B)_1$  et des liquides métalliques, les contributions respectives des trois termes — de référence (Équation B.6), idéal (Équation B.7) et d'excès (Équation B.8) — sont écrites de la façon suivante :

$${}^{ref}G^{\varphi} = \sum_{i=A,B} x_i^{\varphi} \left( {}^{\circ}G_i^{\varphi}(T) - {}^{\circ}H_i^{SER}(298.15 \text{ K}) \right) \quad (\text{B.6})$$

$${}^{id}G^{\varphi} = RT \sum_{i=A,B} x_i^{\varphi} \ln x_i^{\varphi} \quad (\text{B.7})$$

Le terme d'excès des solutions est décrit grâce à un polynôme de Redlich-Kister [77]. L'écriture des paramètres  ${}^nL_{A,B}$  utilisés dans ce polynôme (Équation B.8) est précisée dans l'Équation B.9. La forme de ces paramètres de Redlich-Kister — le plus souvent d'ordres  $n = 0, 1$  ou  $2$  — est représentée pour des valeurs de paramètres d'interaction de  $\pm 10000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivement positifs (Figure B.1 a) et négatifs (Figure B.1 b).

$${}^{ex}G^{\varphi} = x_A^{\varphi} x_B^{\varphi} \sum_n {}^nL_{A,B} (x_A^{\varphi} - x_B^{\varphi})^n \quad (\text{B.8})$$

$${}^nL_{A,B} = a + b \cdot T \quad (\text{B.9})$$

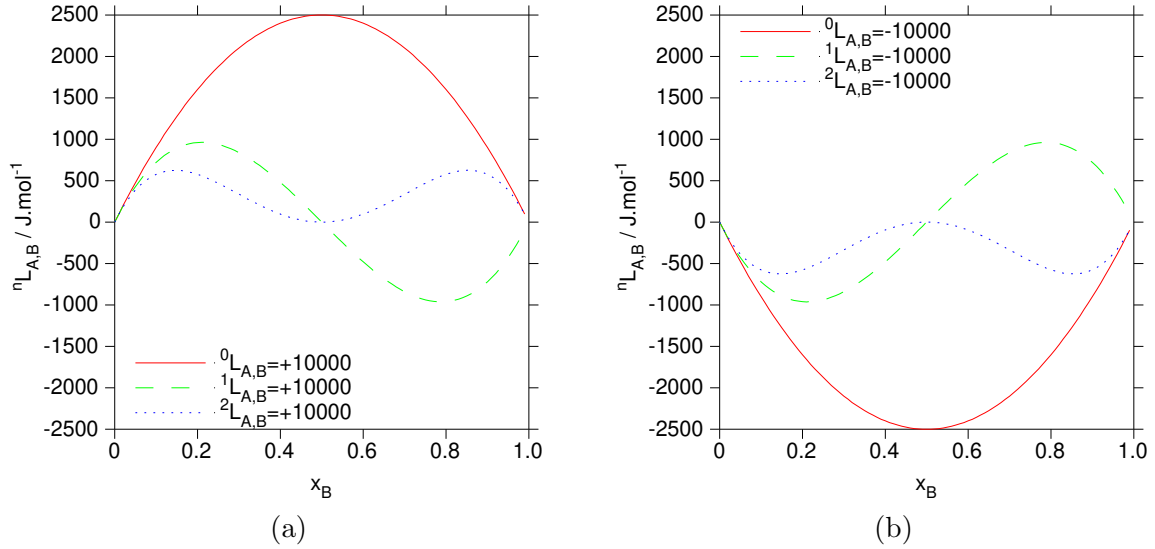


FIGURE B.1 – Paramètres d'interaction de Redlich-Kister [77], (a) positifs et (b) négatifs

## B.4 Le liquide ionique

Le liquide ionique à deux sous-réseaux est décrit par un formalisme en sous-réseaux équivalent au Compound Energy Formalism (CEF). Le premier contient les espèces cationiques (C), le second les espèces anioniques (A) ou neutres (B) ainsi que les lacunes chargées négativement ( $Va^{-q}$ ). Sur chaque sous-réseau, la somme des fractions d'occupation de site de chacun de ces constituants vaut 1. [85]. Selon ce modèle, un liquide constitué de trois cations, deux anions et de deux espèces neutres s'écrit (Équation B.10) :

$$(C_1, C_2, C_3)_P(A_1, A_2, Va^{-Q}, B_1, B_2)_Q \quad (\text{B.10})$$

Pour s'assurer de l'électroneutralité du liquide, P et Q sont égaux à la charge moyenne du sous-réseau opposé comme le montrent les deux équations suivantes (Équation B.11 & Équation B.12) :

$$P = \sum_j \nu_j Y_{A_j} + Q Y_{Va} \quad (\text{B.11})$$

Avec  $Y_{A_j}$  et  $\nu_j$ , respectivement les fractions de site et la charge du constituant  $j$ .

$$Q = \sum_i \nu_i Y_{C_i} \quad (\text{B.12})$$

Le choix des constituants présents sur les deux sous-réseaux cationique et anionique repose sur la conjecture d'un ordre local du liquide, appelée « Short Range Order (SRO) ». Sa structure locale à courte distance émane de celle des phases solides les plus stables, le plus souvent de fusion congruente. A ce titre, il est courant de retrouver dans l'écriture d'un liquide ionique à deux sous-réseaux une entité correspondant à la composition d'une phase solide de fusion congruente. A cette composition précise, un ordre local à courte distance persiste même s'il n'existe plus d'ordre à longue distance au-delà de la transition solide/liquide : il demeure proche de celui estimé dans les solides. Dans une première approximation, les composés ayant une grande stabilité ainsi que ceux présents à l'équilibre avec la phase liquide peuvent être considérés. Au contraire, les composés uniquement stables à basse température ne le seront pas. Dans le cas d'un système binaire, cette écriture est exactement équivalente à un modèle composé d'espèces associées ; cette remarque n'est plus vraie dans le cas d'extrapolations à des ordres supérieurs.

La fonction d'énergie libre définie par ce modèle s'exprime selon :

$$G^{liq} = {}^{ref}G^{liq} + {}^{id}G^{liq} + {}^{ex}G^{liq} \quad (\text{B.13})$$



Avec :

$${}^{ref}G^{liq} = \sum_C \sum_A Y_C Y_A {}^\circ G_{(C)(A)}^{liq} + Q Y_{Va} \sum_C Y_C {}^\circ G_C^{liq} + Q \sum_B Y_B {}^\circ G_B^{liq} \quad (\text{B.14})$$

$${}^{id}G^{liq} = RT \left[ P \sum_C Y_C \ln(Y_C) + Q \left( \sum_A Y_A \ln(Y_A) + Y_{Va} \ln(Y_{Va}) + \sum_B Y_B \ln(Y_B) \right) \right] \quad (\text{B.15})$$

$$\begin{aligned} {}^{ex}G^{liq} = & \sum_{C_1} \sum_{C_2} \sum_{C_3} \sum_A Y_{C_1} Y_{C_2} Y_{C_3} Y_A L_{(C_1, C_2, C_3)(A)}^{liq} + \sum_{C_1} \sum_{C_2} \sum_{C_3} Y_{C_1} Y_{C_2} Y_{C_3} Y_{Va} L_{(C_1, C_2, C_3)(Va)}^{liq} \\ & + \sum_C \sum_{A_1} \sum_{A_2} Y_C Y_{A_1} Y_{A_2} L_{(C)(A_1, A_2)}^{liq} + \sum_C \sum_A Y_C Y_A Y_{Va} L_{(C)(A, Va)}^{liq} \\ & + \sum_C \sum_A \sum_B Y_C Y_A Y_B L_{(C)(A, B)}^{liq} + \sum_C \sum_B Y_C Y_B Y_{Va} L_{(C)(Va, B)}^{liq} \\ & + \sum_{B_1} \sum_{B_2} Y_{B_1} Y_{B_2} L_{(B_1, B_2)}^{liq} \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

Dans le terme de référence (Équation B.14),  ${}^\circ G_{(C)(A)}^{liq}$  représente l'énergie de Gibbs de  $(\nu_C + \nu_A)$  moles de liquide  $\nu_A A \nu_C$ ;

${}^\circ G_C^{liq}$  représente l'énergie de Gibbs de la phase liquide pour l'élément pur correspondant au cation C et  ${}^\circ G_{(B)}^{liq}$  représente l'énergie de Gibbs de la phase liquide pour l'espèce neutre B.

Le terme idéal (Équation B.15) correspond à l'entropie de configuration aléatoire sur chaque un des deux sous-réseaux. Enfin, dans le terme d'excès (Équation B.16), les paramètres  $L^{liq}$  représentent l'interaction entre les différentes espèces de chaque sous-réseau. Les virgules séparent les espèces en interaction sur le même sous-réseau.

Le même formalisme du liquide ionique à deux sous-réseaux est utilisé pour décrire dans une seule base de données thermodynamique les liquides métalliques (substitution sur un seul sous-réseau en section B.3) et les liquides oxydes (liquide ionique à deux sous-réseaux en section B.4) [85] [196]. Les liquides métalliques sont donc uniquement modélisés par l'interaction entre cations dans le premier sous-réseau; le second contient uniquement des lacunes chargées négativement afin de garantir l'électroneutralité du liquide au regard des charges du sous-réseau.

Le modèle du liquide ionique à deux sous-réseaux impose parfois l'utilisation de paramètres complexes, notamment dans le cas de liquides décrits à l'aide de paramètres d'interactions réciproques. Ces paramètres sont notamment utilisés pour décrire les lacunes de miscibilité mais aussi pour éviter la formation de celles — indésirables — qui sont uniquement dues à l'utilisation du modèle ionique à deux sous-réseaux. A titre d'exemple, ces paramètres d'interactions ont été utilisés par Quaini et al. pour décrire la démixtion entre les liquides métalliques et oxydes du système U-Zr-O [182] .

## B.5 La phase gazeuse

La phase gazeuse est considérée comme un mélange idéal composé de plusieurs espèces. La fonction d'enthalpie libre du gaz est écrite par l'équation suivante:

$$G^\varphi = \sum_i y_i {}^\circ G_i + RT \sum_i y_i \ln y_i + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (\text{B.17})$$

Avec  $p_0$  (dans la même unité que  $p$ ), la pression de référence,  $y_i$  est la fraction de l'espèce  $i$  dans le gaz.

## Annexe C

# Autres systèmes chimiques modélisés

### C.1 Le système Mo–Te

La modélisation Calphad du système Mo–Te a été initiée dans le cadre du stage de T. Albert. L’objectif de cette étude était de décrire les interactions entre Mo et Te dans le cadre de la modélisation thermodynamique des interactions entre les fines de dissolution et le tellure pour l’étude des matrices HAVL. En complément des interactions entre Te et Cr–Fe–Ni, la modélisation de ce système binaire trouve également son intérêt pour décrire les phénomènes de JOG et de ROG.

Ce système chimique a été optimisé à partir des données de diagramme de phases de Viswanathan et al. [80], de Spiesser et al. [199], de Bart et al. [200] et de Brewer & Lamoreaux [131] qui délimitent les domaines d’existence des intermétalliques  $\text{MoTe}_2$  et  $\text{Mo}_3\text{Te}_4$  qui a la particularité de présenter deux allotropes en fonction de la température (Figure C.1).

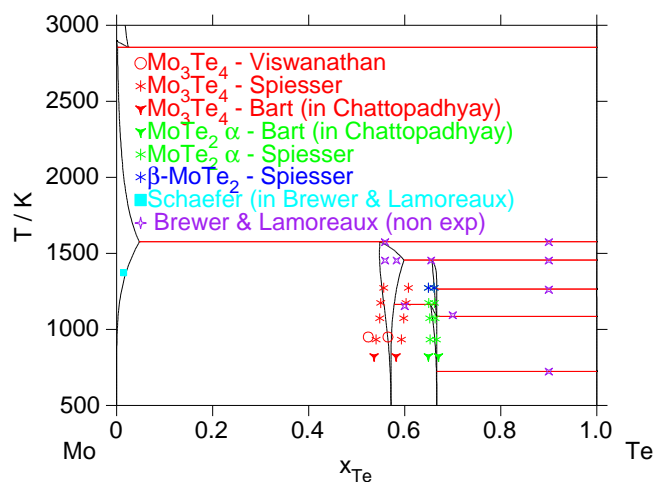


FIGURE C.1 – Diagramme de phases binaire Mo–Te [78]

Du point de vue des données thermodynamiques, les pressions de  $\text{Te}(\text{g})$  et de  $\text{Te}_2(\text{g})$  mesurées par spectrométrie de masse en cellules d’effusion [79] [80] ont aussi été utilisées pour modéliser les pressions de vapeur des deux équilibres biphasés :  $\text{Mo-bcc} + \text{Mo}_3\text{Te}_4$  [79] et  $\text{Mo}_3\text{Te}_4 + \text{MoTe}_2$  [80] (Figure C.2 a,b). **Cette modélisation n’a pas été publiée. Elle est intégrée dans la base de données TAF–ID [78] [201].**

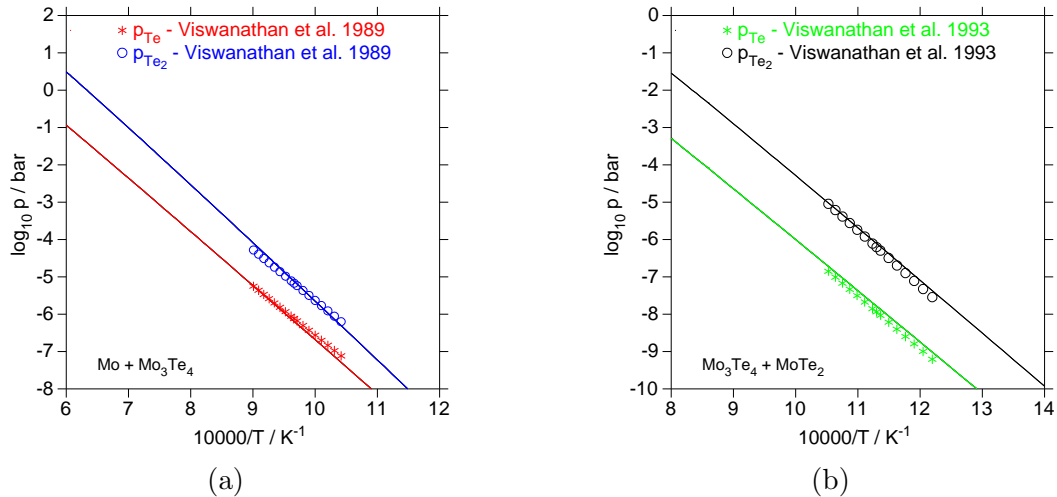


FIGURE C.2 – Calculs des pressions de Te(g) et de Te<sub>2</sub>(g) : (a) pour l'équilibre Mo + Mo<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, (b) pour l'équilibre Mo<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> + MoTe<sub>2</sub>, comparaison avec les données de spectrométrie de masse en cellules de Knudsen par Viswanathan et al. [79] [80]

## C.2 Le système Pd–Te

La modélisation du système binaire Pd–Te (Figure C.3) a été la première réalisée dans le cadre de l'étude des interactions entre les métaux platinoides et chalcogènes lors de l'étape de vitrification des déchets HAVL. Le palladium forme de nombreux intermétalliques avec le tellure.

De même, certains de ces intermétalliques peuvent se former dans le combustible irradié, localement soumis à des conditions réductrices. L'étude de ce système se justifie également pour la problématique du JOG [94]. Cette modélisation a été publiée dans [53], elle a également été intégrée dans la base de données TAF-ID [78] [201].

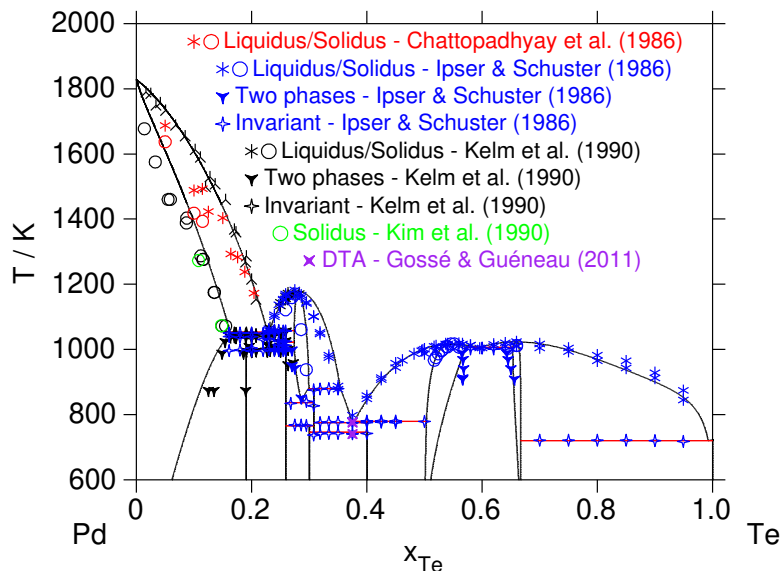


FIGURE C.3 – Diagramme de phases Pd-Te

### C.3 Le système Rh–Te

La modélisation du système binaire Rh–Te (Figure C.4) a été réalisée dans le cadre de l'étude des interactions entre les métaux platinoides et chalcogènes lors de l'étape de vitrification des déchets HAVL. Comme le palladium, le rhodium forme de nombreux intermétalliques avec le tellure. Ces phases sont légèrement plus réfractaires du fait du point de fusion plus élevé du rhodium par rapport à celui du palladium.

De même, certains de ces intermétalliques peuvent se former dans le combustible irradié, localement soumis à des conditions réductrices. L'étude de ce système se justifie également pour la problématique du JOG où ces éléments peuvent être amenés à interagir comme le font déjà le palladium et le tellure [94]. **Cette modélisation n'a pas été publiée. Elle est intégrée dans la base de données TAF-ID [78] [201].**

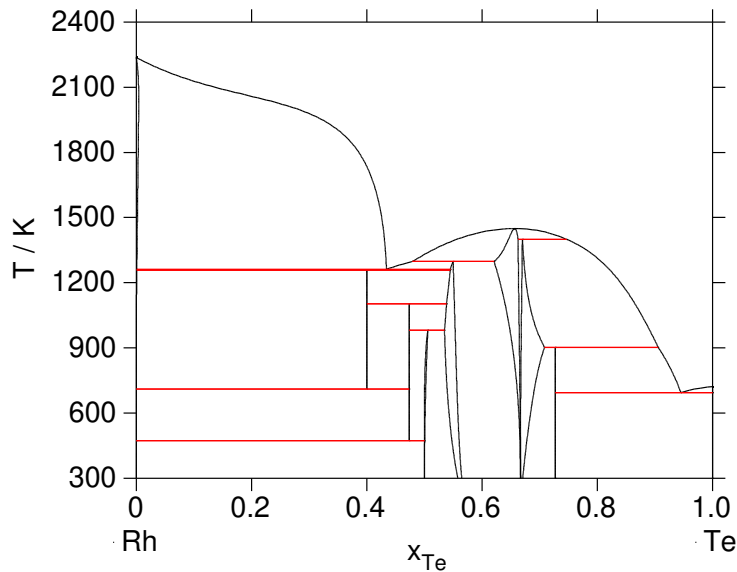


FIGURE C.4 – Diagramme de phases Rh-Te

### C.4 Le système Ru–Te

Le diagramme de phases Ru–Te (figure Figure C.5) présente un seul intermétallique de composition  $\text{RuTe}_2$ . Cette phase a pour particularité de ne pas apparaître dans les matrices de confinement HAVL et ce indépendamment de la charge en ruthénium dans le verre. Le ruthénium réagit préférentiellement des solutions solides métalliques ou des oxydes de structure rutile pour les potentiels d'oxygène élevés, le tellure forme des intermétalliques riches en palladium et en rhodium.

La température de décomposition  $\text{RuTe}_2$  a été mesurée dans les articles de Svendsen [81] et de Bernath [202], respectivement supérieure à 1423 K et 1448 K. Le léger écart à la stoechiométrie de cet intermétallique a bien été considéré dans cette modélisation. Par contre, les données de Ali Basu et al. [57] qui présentent une fine lacune de miscibilité dans la phase liquide entre  $\text{RuTe}_2$  et Te n'ont pas été considérées.

Les propriétés thermodynamiques de  $\text{RuTe}_2$  ont été modélisées à partir des données de Svendsen et al. [81]. La capacité calorifique (Figure C.6 a) et l'incrément enthalpique (Figure C.6 b) révèle la tendance inappropriée des valeurs proposées dans la base SGTE [82] [84]. Au contraire, les mesures d'enthalpie de formation  $\Delta H_{298.15}$  (Figure C.6 c) présentent des résultats très homogènes entre les différents auteurs  $-108.8 \pm 25.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [56] évaluée à partir des valeurs de  $\text{RuS}_2$  et de  $\text{RuSe}_2$ ,  $-121.1 \pm 16.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [57],  $-119.4 \pm 31.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [58], la valeur calculée vaut **90000 kJ·mol<sup>-1</sup>**. La valeur d'enthalpie de formation

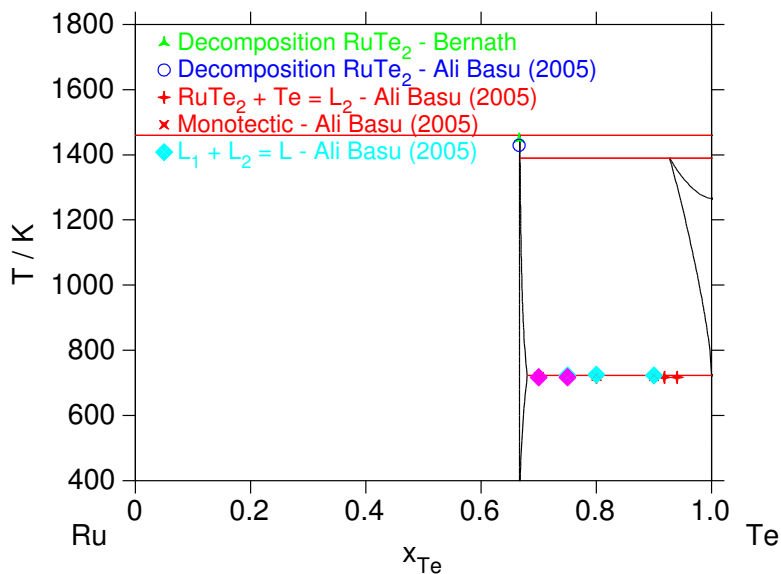


FIGURE C.5 – Diagramme de phases Ru-Te

calculée par Svendsen [81] à partir de mesures manométriques ( $-140.16 \pm 2.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) n'a pas été retenue. Cette modélisation n'a pas été publiée. Elle est intégrée dans la base de données TAF-ID [78] [201].

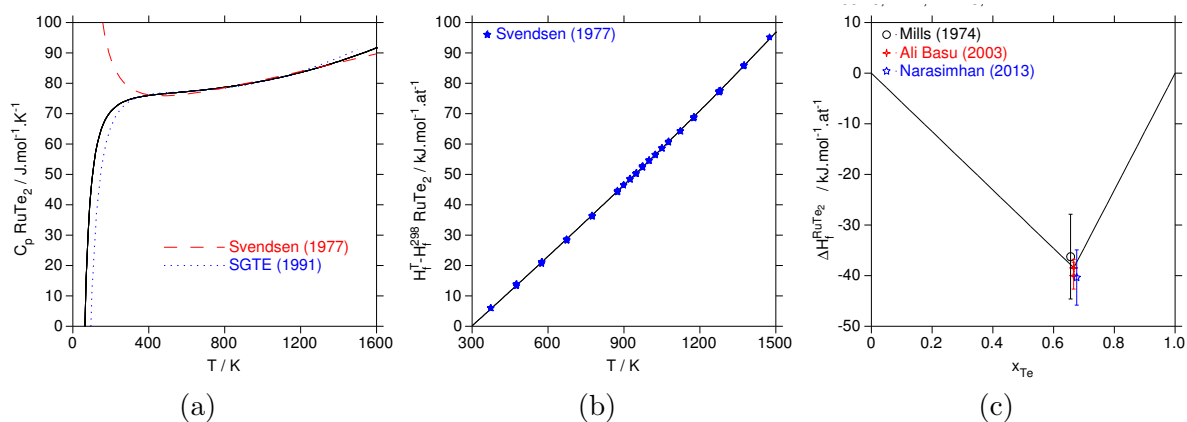


FIGURE C.6 – (a) Capacité calorifique de  $\text{RuTe}_2$ , comparaison avec les données de Svendsen [81] et la base de données SGTE [82], (b) Incrément enthalpique de  $\text{RuTe}_2$ , comparaison avec les données de Svendsen [81], (c) Enthalpie libre de formation de  $\text{RuTe}_2$ , comparaison avec les données de [56] [57] [58]

## C.5 Le système Se–Te

L'étude du système Se–Te a été menée dans le cadre de la thèse de S. Bordier [62]. Bien que des modèles Calphad furent déjà publiés par Ghosh et al. [203] et par Gierlotka & Wu [204]. Bien que de bien meilleure qualité, cette dernière modélisation fut jugée trop complexes à cause de l'utilisation de trop nombreux paramètres d'interaction — de  ${}^0L$  à  ${}^3L$ , soient huit paramètres — pour décrire la phase liquide. Ces descriptions de la solution sous-régulière se justifiaient par un minimum prononcé de la courbe d'enthalpie de mélange du liquide. Cette spécificité indique l'existence d'un ordre local lié à la formation de chaînes ou de cycles formés des deux éléments [205] [206].

Un modèle plus simple a été proposé, uniquement exprimé par des paramètres  ${}^0L$  et  ${}^1L$  en se basant sur des données de diagramme de phases (solidus/liquidus), d'enthalpie de mélange de la phase liquide et d'activité chimique du tellure. Ce modèle, développé pendant la thèse de S. Bordier [62], permet de reproduire correctement le diagramme de phases (Figure C.7 a). Les propriétés thermodynamiques sont également bien calculées à l'exception de l'enthalpie de mélange de la phase liquide qui ne reproduit pas une mise en ordre du liquide observée vers 60 %<sub>at</sub> Te (Figure C.7 c). Quelques améliorations pourraient être apportées au modèle de la solution liquide à ce jour traitée selon un modèle de substitution du type  $(\text{Se,Te})_1(\text{Va})_1$  afin d'en assurer la compatibilité avec les autres systèmes développés au LM2T.

Les enthalpies de mélange du liquide à 623 K et 673 K (Figure C.7 b) sont calculées et comparées aux données de Mouloudj et al. [206]. Une meilleure reproduction des enthalpies de mélange à plus hautes températures (673 K et 733 K) imposerait l'utilisation d'un modèle associé pour décrire le liquide Se–Te. Cependant, cette option irait à l'encontre de la simplification de ce modèle pour en faciliter l'extrapolation vers des systèmes plus complexes.

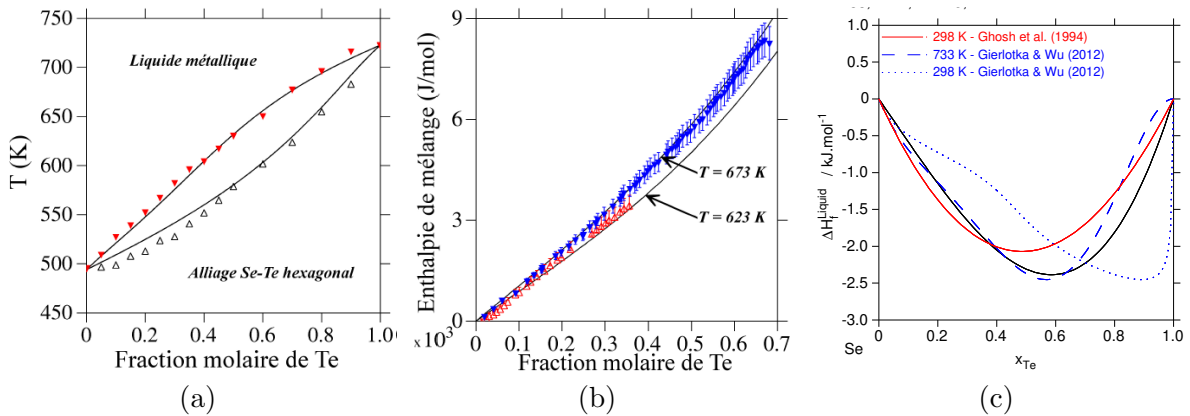


FIGURE C.7 – (a) Diagramme de phases Se–Te [62], (b) Enthalpies de mélange du liquide Se–Te à 623 K et 673 K référencées au sélénium liquide et au tellure hexagonal [62], (c) Enthalpies de mélange Se–Te [62] à 298 K et 733 K référencées au sélénium et au tellure liquides

**Cette modélisation n'a pas été publiée.**

## C.6 Le système Te–O

Le tellure est un des éléments chalcogènes les plus réactifs vis-à-vis de la solution solide Pd–Rh–Ru avec laquelle il forme de nombreux intermétalliques. Pour de faibles potentiels d'oxygène, cet élément à bas point de fusion ( $T_f = 722$  K) sera le premier à s'oxyder s'il est allié aux platinoïdes. Son comportement Red/Ox est déterminant pour appréhender les températures de transition solide/liquide, les proportions d'intermétalliques ou de solutions solides ou liquide ainsi que les pressions de vapeur du quinaire Pd–Rh–Ru–Te–(O). A ce titre, il est nécessaire de disposer d'un modèle pouvant prédire de l'état d'oxydation du tellure en fonction de la composition et de la température.

Le diagramme de phase Te–O (Figure C.8) présente trois oxydes binaires  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{TeO}_3$  et  $\text{Te}_2\text{O}_5$ . Il a été modélisé à partir de la revue de Itkin & Alcock [207] qui fait la synthèse de nombreuses données de la littérature, notamment à partir des articles de Cordfunke et al. [208], Cordfunke & Konings [209], Mezaki et al. [210].

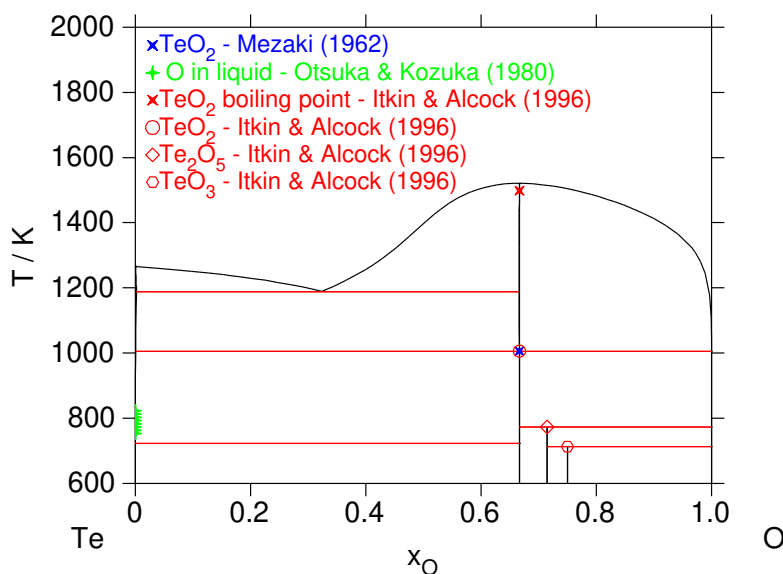
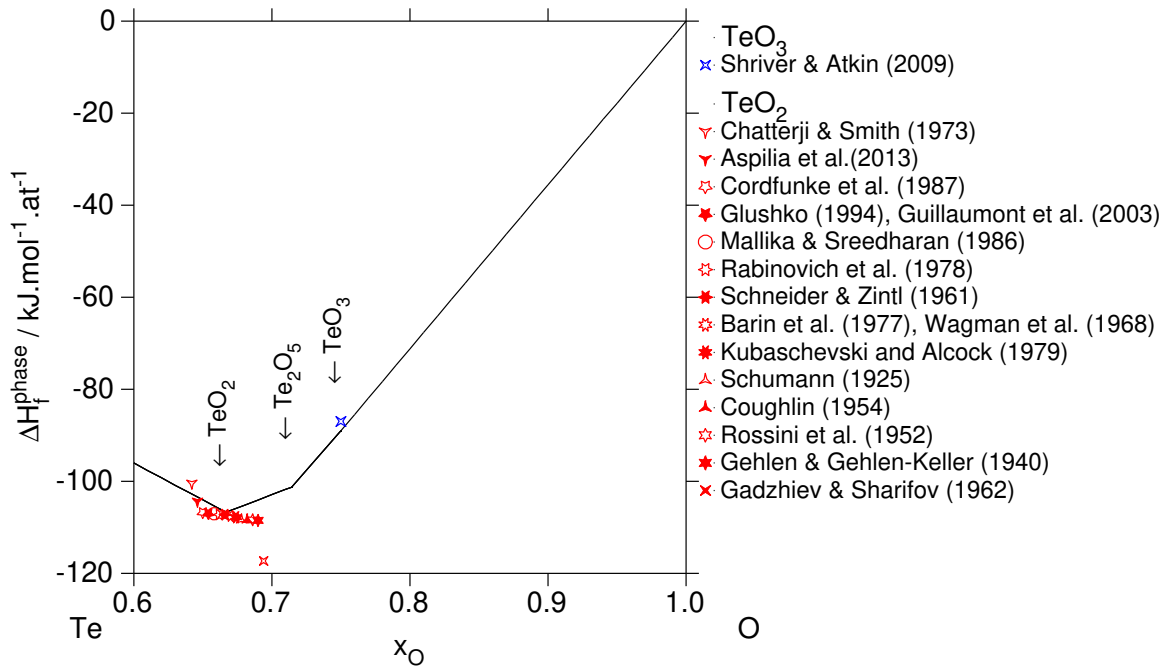
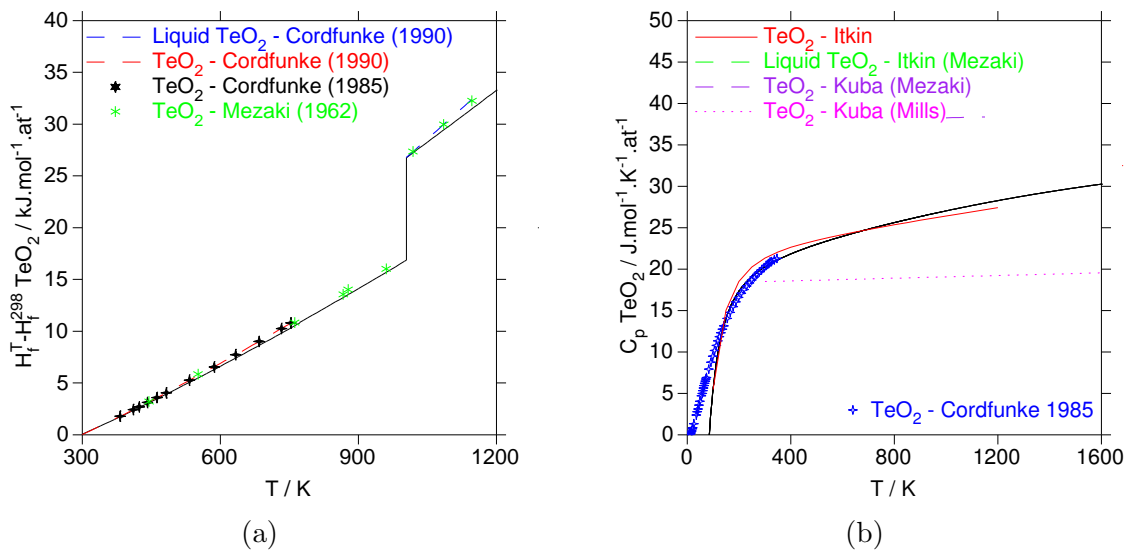


FIGURE C.8 – Diagramme de phases Te–O

Les enthalpies de formation des oxydes  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{TeO}_3$  et  $\text{Te}_2\text{O}_5$  ont également été calculées. Pour  $\text{TeO}_2$ , les résultats sont en accord avec la majorité des données de la littérature à l'exception de deux valeurs trop basses par Chatterji & Smith [211], Aspilia et al. [212] et une trop haute par Gadzhiev & Sharifov [213]. Aucune valeur n'a été trouvée pour  $\text{Te}_2\text{O}_5$  et seulement une pour  $\text{TeO}_3$  par Shriver & Atkins [214] (Figure C.9).

D'autres propriétés thermodynamiques sont également disponibles pour  $\text{TeO}_2$ . Ainsi, l'enthalpie de fusion de  $\text{TeO}_2$  et l'incrément enthalpique solide et liquide (Figure C.10 a) ont été modélisés à partir des mesures de Cordfunke et al. [208], Cordfunke & Konings [209] et Mezaki et al. [210]. La capacité calorifique a été principalement établie à partir des mesures de Cordfunke et al. [208] (Figure C.10 b), quelques estimations issues de Handbooks sont également représentées.

**L'article sur cette modélisation est en cours de rédaction dans le cadre du projet Européen INSPYRE. Une version antérieure est intégrée dans la base de données TAF-ID [78] [201].**


 FIGURE C.9 – Enthalpies de formation de  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{TeO}_3$  et  $\text{Te}_2\text{O}_5$ 

 FIGURE C.10 – (a) Incrément enthalpique de  $\text{TeO}_2(\text{sol,liq})$ , (b) Capacité calorifique de  $\text{TeO}_2(\text{s})$ 

## C.7 Le système Ag–O

La modélisation du système Ag–O a été initiée dans le cadre d’une collaboration avec le laboratoire LDMC de l’ISEC (CEA Marcoule) afin de mieux prédire l’état Red/Ox de l’argent allié aux éléments platinoïdes en fonction du potentiel d’oxygène imposé lors des procédés de vitrification des déchets HAVL.

Déjà modélisé par Assal et al. [83], ce système a été de nouveau optimisé pour modifier le modèle en sous réseau de la solution solide fcc pour laquelle la solubilité en oxygène était traité par un modèle à un seul sous-réseau  $(\text{Ag},\text{O})_1$ . Cette description a été remplacée par un modèle avec un deuxième sous-réseau  $(\text{Ag})_1(\text{Va},\text{O})_1$  dans lequel la solubilité de l’oxygène est désormais considérée. Ce nouveau modèle est en



accord avec celui proposé pour la solution solide fcc\_A1 dans la base TAF-ID [78].

Ce système chimique a été optimisé à partir des données de diagramme de phases de Baker et al. [215] [216] et de la revue de Karakaya & Thompson [217] qui délimitent le domaine biphasé entre Ag-fcc et  $\text{Ag}_2\text{O}$  et qui définissent la température de décomposition de  $\text{Ag}_2\text{O}$  (463 K) sous pression atmosphérique (Figure C.11 a). Plusieurs jeux de données sont également disponibles pour décrire la solubilité de l'oxygène dans la solution solide fcc : Podgurski & Davis [218], Ramanarayanan & Rapp [219] et celles de Eichenauer & Muller [220] qui ont été retenues pour décrire ce solvus (Figure C.11 b).

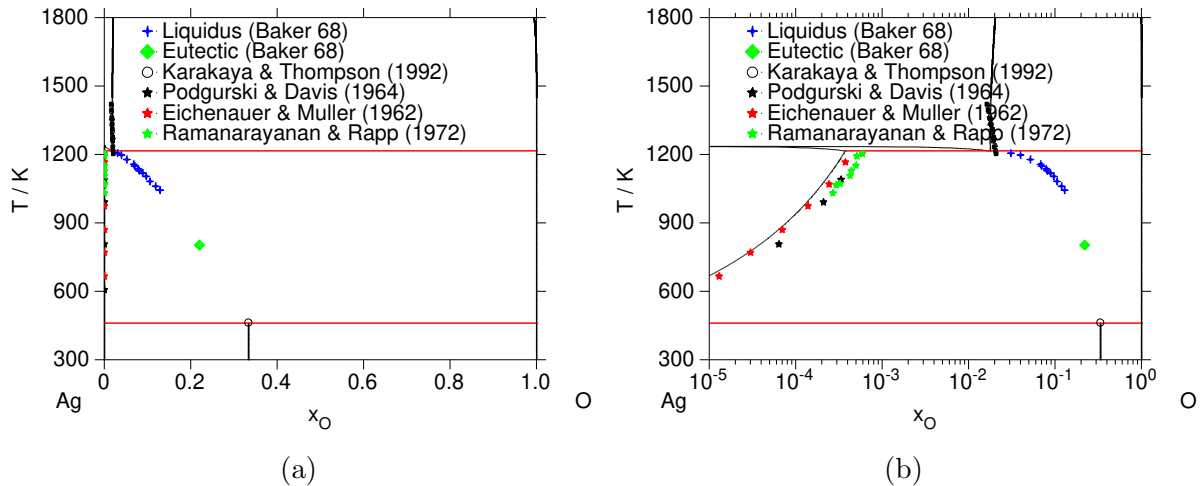


FIGURE C.11 – (a) Diagramme de phases Ag–O, (b) Diagramme de phases Ag–O, zoom sur la solubilité de l'oxygène dans la solution solide Ag-fcc

La capacité calorifique calculée pour  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Figure C.12 a) est en accord avec les données précédemment mesurées et calculées. Le diagramme de prédominance révèle les équilibres entre l'argent solide (fcc), liquide et  $\text{Ag}_2\text{O}$  en fonction de la température et de la pression partielle en oxygène (Figure C.12 b). Ces calculs sont également en bon accord avec les données expérimentales. Globalement, cette modélisation est en très bon accord avec le modèle précédent par Assal et al. [83]. **Cette modélisation n'a pas été publiée. Elle est intégrée dans la base de données TAF-ID [78] [201].**

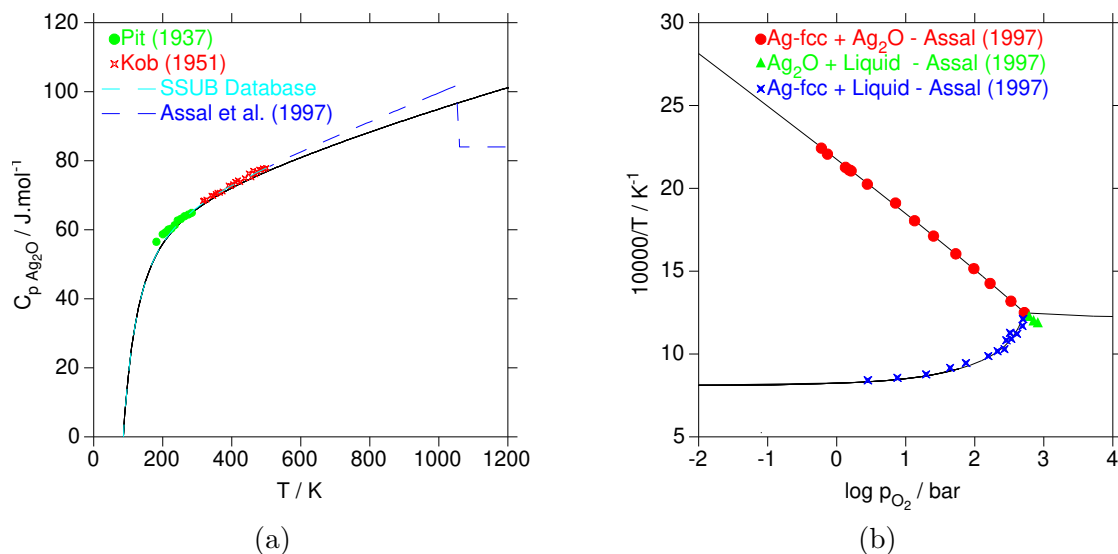


FIGURE C.12 – (a) Capacité calorifique de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , comparaison avec les données de Assal et al. [83] et SGTE [82], (b) Diagramme de prédominance Ag–O, comparaison avec [83]

## C.8 Le système Pd–O

La modélisation du système binaire Pd–O Figure C.13 a également été réalisée en collaboration avec le LDMC dans le cadre de la thèse de C. Laurin sur le comportement thermochimique du ruthenium (et des autres produits de fission platinoïdes) au cours des étapes de vitrification HAVL. Cette optimisation avait pour objectif de compléter le modèle déjà existant sur le système ternaire Pd–Rh–Ru pour lequel les interactions avec l’oxygène avaient déjà été modélisées pour les deux autres platinoïdes, Rh et Ru.

La capacité calorifique de PdO (Figure C.13 a) est en accord avec les données précédemment mesurées et calculées à l’exception des estimations de Kubaschewski et al. [221] et de Kitchener & Bockris [222]. L’enthalpie de formation est en parfait accord avec les trois valeurs expérimentales (Figure C.13 b). De la même façon, le grand nombre de données disponibles pour l’enthalpie libre de PdO sont très cohérentes avec la fonction calculée.

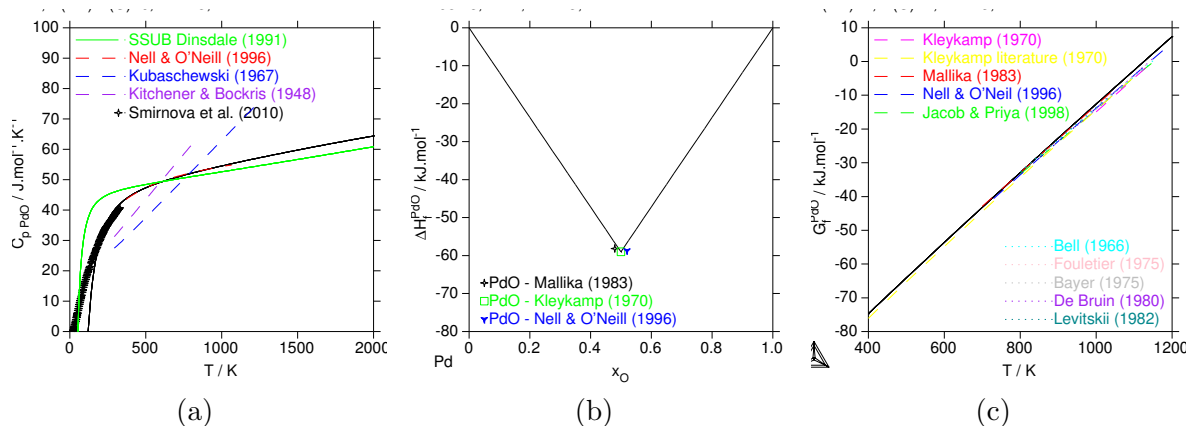


FIGURE C.13 – (a) Capacité calorifique de PdO, comparaison avec les données de la base SSUB [84], (b) Enthalpie de formation de PdO, (c) Enthalpie libre de formation de PdO

L’article sur cette modélisation est en cours de rédaction dans le cadre de la modélisation du ternaire Pd–Rh–O. Ce papier proposera également une nouvelle version du binaire Rh–O.

# Annexe D

## Activités annexes

### D.1 Participation à la rédaction d'ouvrage

Les nombreuses activités de recherche menées par le CEA sur la corrosion par les métaux liquides et plus spécifiquement par le Lead-Bismuth Eutectic (LBE) ont conduit plusieurs générations de collaborateurs du SCCME à participer au groupe d'experts de l'AEN : « Expert Group on Heavy Liquid Metal Technologies (EGHLM) ». Ce groupe de travail est en charge de la publication et de la mise à jours des versions successives du « Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties Material Compatibility, Thermal Hydraulic and Technologies » édité par l'OCDE [30].

Dans la version du Handbook de 2015, le Chapitre III dédié aux propriétés thermodynamiques, intègre de nombreuses mises à jour sur les solubilités des éléments de transition (Cr,Fe,Ni) dans l'alliage eutectique. Cette dernière version considère des calculs thermodynamiques Calphad en complément des principes thermodynamiques et des nombreuses revues déjà présentées dans les versions précédentes. Ces résultats sont issues de l'article sur la modélisation des interactions thermodynamiques des éléments de structure Cr-Fe-Ni avec l'eutectique Bi-Pb [121] publiés en 2014. Les modélisations thermodynamiques du système Bi-Cr-Fe-Ni-Pb-(O) et l'influence de l'oxygène présentés dans la sous-section 3.1.2 ne sont pas publiées, elles n'ont donc pas été introduites dans cette contribution à ouvrage.

### D.2 Animation scientifique

A la différence des personnels des laboratoires universitaires et académiques, l'enseignement n'est pas une vocation prioritaire des ingénieurs de recherche du CEA. Cependant, il permet, là encore, de garder des interactions fortes avec les étudiants (futurs candidats de stages et de thèses) et une certaine proximité avec les responsables des formations universitaires afin d'informer des compétences nécessaires aux activités du LM2T. Les principales activités d'enseignement ont été données dans le cadre de formations, d'écoles d'été ou dans le cadre d'actions de formation.

- Diverses actions nationales de formations du CNRS (ANF) dédiées aux problématiques de cristallogénèse (Thermo, CrisTech, CrisMatIn) ont permis de présenter la méthode Calphad en parallèle de cours de thermodynamique prodigués par P. Begnini de l'IM2NP de Marseille. Le contexte très appliqué de ces formations initie le public de la croissance cristalline à une utilisation plus systématique des données thermodynamiques expérimentales ou calculées par la méthode Calphad pour piloter et simuler les procédés de synthèse de monocristaux. La collaboration croissante avec cette communauté a mené à proposer une thèse pour la campagne 2020 sur la thermodynamique de la croissance cristalline de  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  en collaboration avec DRF/IRFU et le laboratoire SIMAP de Grenoble.
- Le LM2T participe activement aux activités de recherche et de formation organisées par le GDR TherMatHT <https://www.thermatht.fr/groupe-de-travail-du-gdr/>, principalement dans les groupes de travail « Techniques d'Analyse à très Haute Température » et « Thermodynamique

des Verres ». Régulièrement, ces groupes se réunissent afin de discuter de problématiques scientifiques d'intérêts communs. Ces groupes de travail participent également au rapprochement entre les communautés issues d'autres GDR : Verres et Solidification des Alliages Métalliques (SAM). Dans le cadre de l'organisation de ses journées scientifiques, une invitation du GDR SAM a permis de présenter l'intérêt de l'utilisation des calculs Calphad appliqués aux accidents graves à partir des résultats de thèse d'A. Quaini [179, 182].

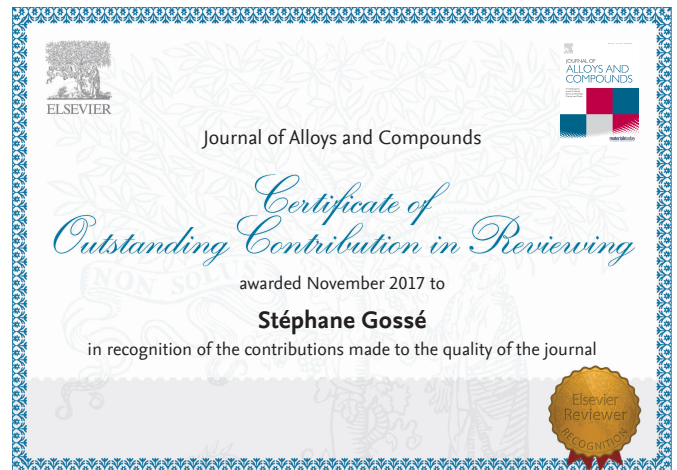
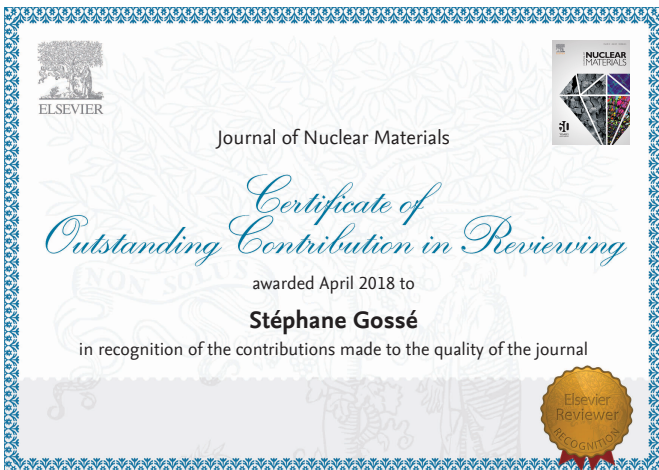
- L'objectif de la SATA (School for Advanced Thermodynamic Assessments) est de former de jeunes chercheurs et des ingénieurs confirmés à l'utilisation du module Parrot© du logiciel Thermo-  
Calc©. Durant une semaine, les participants suivent des cours sur les méthodes thermodynamiques expérimentales. En parallèle, des travaux pratiques sont conduits pour modéliser un système binaire (Cu-Mg) à partir des propriétés mesurées par ces méthodes. L'objectif de l'école est d'achever cette modélisation à l'issue de cette semaine. Ces cours mettent en avant les bonnes pratiques à acquérir lors d'une modélisation. Quelques principes de base sont également donnés sur la méthode à suivre pour fusionner plusieurs bases thermodynamiques dans le but d'applications complexes.

### D.3 Review d'articles

En parallèle des travaux de recherche, la relecture d'articles scientifiques occupe une place importante dans les activités de recherche au CEA. D'une part, cette activité essentielle permet d'être au fait des informations dans son domaine de compétence, d'autre part cette relecture et les révisions proposées aboutissent à la publication d'articles scientifiques de meilleure qualité et de plus grande utilité pour la communauté.

Bien qu'indépendante des études scientifiques, cette activité chronophage est indispensable à la bonne visibilité des compétences en thermodynamique des matériaux hautes températures du LM2T. La participation à des revues d'articles est aussi un gage de valorisation et de reconnaissance de l'expertise des chercheurs invités pour ces relectures. Les journaux dans lesquels ces relectures ont été réalisées dans les revues suivantes, elles sont plus précisément listées dans le paragraphe REVIEW du CV détaillé en début de document (p. Figure 1) :

- Calphad : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry
- Journal of Alloys and Compounds
- Journal of Mining and Metallurgy – Section B : Metallurgy
- Journal of Nuclear Materials
- Metallurgical Research & Technology



## D.4 Participation à des projets scientifiques

### D.4.1 Le projet ANR Toughglasses

L'initiative Toughglasses a été proposée en 2017 par Cindy Rountree de l'Institut Rayonnement-Matière (IRAMIS) du CEA Saclay. Ce projet ANR concerne la tenue mécanique des verres  $B_2O_3-Na_2O-SiO_2$  (SBN) et leur résistance à la propagation de fissure par des mécanismes de corrosion sous contrainte. Cette problématique est une thématique de R&D majeure de l'industrie verrière qui produit en Europe plusieurs dizaines de millions de tonnes de verre par an (37.55 millions de tonnes ont été produites en 2007 pour 39 milliards €). L'industrie du verre est présente dans de nombreux secteurs (construction, automobile, vaisselle). Elle fournit également des pièces spécifiques pour les technologies avancées : pièces résistantes aux flux de chaleur, panneaux et écrans de protection (téléphones portables, écrans plasma), énergies à faible émission de carbone (panneaux solaires, satellites). La nécessité de fabriquer des verres plus légers, plus durs et plus résistants à la corrosion sous contrainte apparaît comme un enjeu majeur pour l'industrie verrière.

Le projet Toughglasses vise à comprendre les mécanismes de fracture des verres et à trouver des parades — par exemple par irradiation aux électrons (Figure D.1 a) — pour retarder ces phénomènes de fracture et de corrosion sous contrainte. Dans ce cadre, un post-doc travaille au LM2T depuis février 2021 pour développer un modèle thermodynamique du système ternaire  $B_2O_3-Na_2O-SiO_2$  dans le but de prédire les zones de possibles démixtions des différentes lacunes de miscibilités amorphes déjà connues dans les sous-systèmes binaires (Figure D.1 b). En parallèle de cette modélisation par la méthode Calphad, des essais expérimentaux sont envisagés avec le moyen expérimental ATTILHA pour observer les zones de démixtion au cours du refroidissement d'échantillons en lévitation et chauffés par un laser.

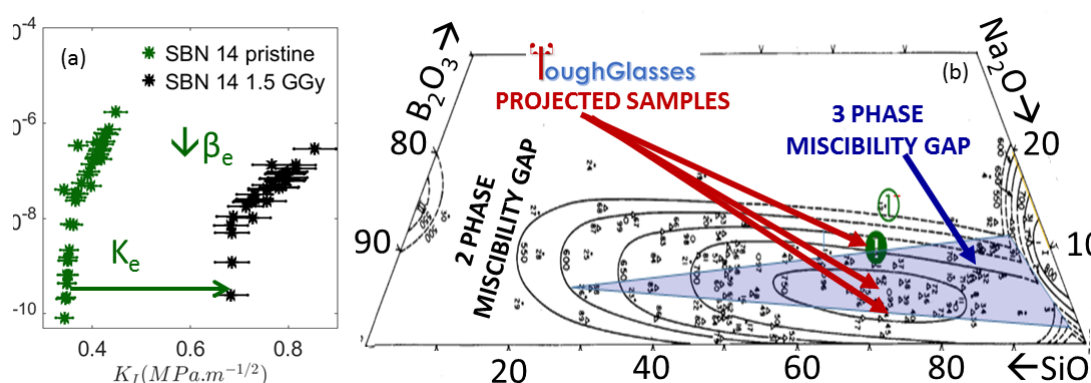


FIGURE D.1 – a) Courbes de corrosion sous contrainte de verre SBN soumis à une irradiation aux électrons, b) Compositions d'intérêt pour l'exploration des démixtions des verres SBN

### D.4.2 Le projet OCDE TCOFF

Le projet TCOFF « *Thermodynamic Characterisation of Fuel Debris and Fission Products Based on Scenario Analysis of Severe Accident Progression at Fukushima-Daiichi Nuclear Power Station* » de l'Agence de l'Énergie Nucléaire (AEN) de l'Organisation du Commerce et de la Coopération Économique (OCDE) a vu le jour en 2017 à l'initiative de la Japan Atomic Energy Agency (JAEA) par le biais de son laboratoire CLADS (Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science) dédié à la R&D de cet accident grave. Au total, 16 organisations de 9 pays membres de l'AEN y participent, ainsi que la Commission européenne (CE) par le biais du JRC-Karlsruhe. Ce projet collaboratif intégralement financé par le Japon a été lancé dans le cadre des activités post-Fukushima du Nuclear Science Committee (NSC) de l'OCDE. Son objectif est d'établir l'état physico-chimique des lits de débris formés dans les unités 1, 2 et 3 de la centrale de Fukushima-Daiichi suite à l'accident grave du 11 mars 2011. Les états physico-chimiques de ces débris de combustible, de matériaux de structure et des relâchements de produits de

fission sont étudiés à partir d'une approche thermodynamique et de l'analyse des scénarios de progression de l'accident grave survenu dans la centrale de Fukushima–Daiichi.

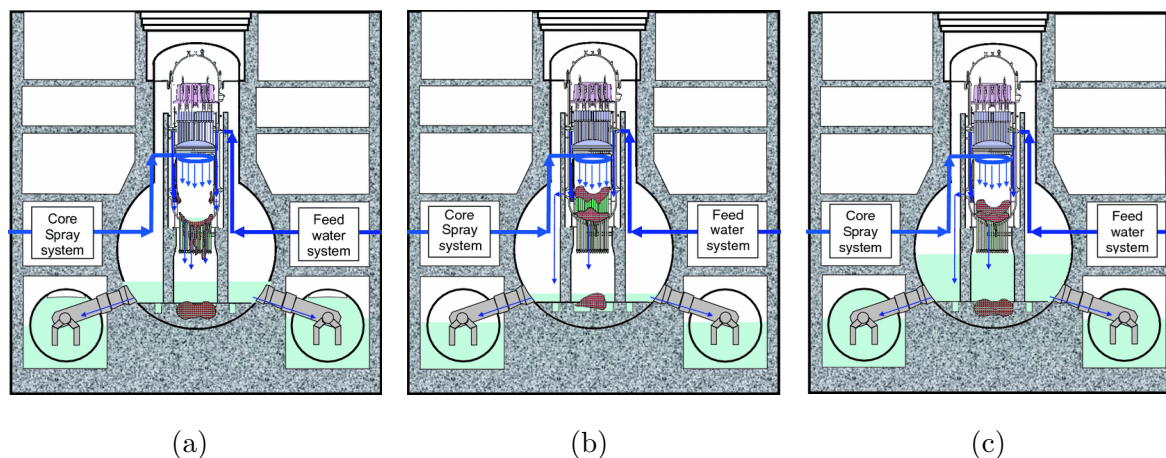


FIGURE D.2 – Estimation de la dégradation post-accidentelle des réacteurs de la centrale de Fukushima–Daïchi : (a) unité 1, (b) unité 2 : seul du liquide métallique est délocalisé, (c) unité 3 : des débris solides et liquides sont délocalisés

Depuis 2017, de nouvelles données expérimentales ont été acquises dans le cadre des Task Forces 1 et 2, respectivement dédiées à la thermochimie du corium et à celle des produits de fission. En collaboration avec d'autres projets de l'OCDE, l'amélioration du nombre et de la qualité de ces données permettront d'améliorer les modèles des bases de données thermodynamiques actuellement utilisées pour modéliser le comportement du combustible lors de différentes étapes de la progression de l'accident grave et de réaliser des évaluations thermodynamiques communes du scénario.

Ce projet a également permis de réaliser un benchmark sur la qualité prédictive des bases de données thermodynamiques — principalement TAF-ID de l'OCDE/AEN et NUCLEA de l'IRSN — afin d'établir des réponses adaptées aux nombreuses questions soulevées dans le cadre du démantèlement du site [223]. **Ce projet s'est achevé à mi-année 2020, une prolongation est en cours de négociation pour que les activités du projet TCOFF soient maintenues au sein de la NSC de l'AEN/OCDE.**

### D.4.3 Le projet Européen INSPYRE

Une partie des contributions de modélisation Calphad, de simulation à l'échelle atomique et des activités expérimentales du LM2T est cautionnée dans le programme de Recherche et Technologie Amont (RTA) de la DPE de la DES. Certaines de ces activités sont associées au projet Européen INSPYRE hébergé au sein du Joint Program for Nuclear Materials (JPNM) de l'European Energy Research Alliance (EERA) et coordonné par Marjorie Bertolus du Département d'Etude des Combustibles (DEC) du centre de Cadarache.

Parmi les dix « Work Packages » de ce projet, le quatrième (WP4) se focalise sur l'évolution de la thermochimie du combustible  $(U,Pu)O_2$  pour les réacteurs rapides (RNR–Na) avec pour objectif de modéliser – sous gradient thermique – la migration du Joint Oxyde Gaine (JOG), depuis le centre de la pastille vers sa périphérie. Les principaux produits de fission impliqués dans ces interactions sont Cs–I–Mo–Te, la réactivité de ces phénomènes sont également sensibles au potentiel d'oxygène de l'environnement chimique. Le second objectif de cette étude est d'établir la compatibilité chimique entre le combustible et sa gaine en acier inoxydable afin de définir les marges à la fusion lors d'une séquence accidentelle. **Les modèles développés pour les systèmes directement impliqués dans le JOG (Mo–Te, Te–O) mais aussi les binaires Pd–Te, Rh–Te et Ru–Te sont nécessaires aux codes de performance du combustible en cours de développement au DEC. Certains sont déjà introduits dans la base de données TAF-ID [78], ceux encore en cours d'étude le seront prochainement.**







## Annexe E

### Articles scientifiques



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Nuclear Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jnucmat](http://www.elsevier.com/locate/jnucmat)

# Thermodynamic assessment of solubility and activity of iron, chromium, and nickel in lead bismuth eutectic



Stéphane Gossé\*

Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, Centre de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 22 October 2013

Accepted 3 March 2014

Available online 11 March 2014

## ABSTRACT

Lead–Bismuth Eutectic (LBE) is a heavy liquid alloy used as a coolant for the Lead-Cooled Fast Reactors and spallation target for Accelerator Driven Systems. LBE is also considered in sodium fast reactor designs as coolant in secondary circuit to avoid any occurrence of the reaction between sodium and water in steam generators. Even if this coolant presents many advantages due to its thermophysical properties, corrosion towards structural materials remains one of the major issues of LBE. Because corrosion in LBE is partly driven by dissolution processes, the solubility and chemical activity of the main elements of the alloy are the key parameters to model the related corrosion processes.

Using the Calphad method and the Thermo-Calc software, a thermodynamic database was developed to assess the interaction between Cr–Ni–Fe alloys and LBE. The current thermodynamic data on the Cr–Fe–Ni + Bi–Pb quinary system was reviewed and the Bi–Cr and Cr–Pb binary phase diagrams were assessed. Fe, Cr and Ni solubilities (in at. fraction,  $T$  in K) at LBE composition were calculated:

$$\text{Fe solubility at LBE composition : } \log_{10}(S_{\text{Fe}}) = 0.5719 - \frac{4398.6}{T} \quad (399\text{--}1173 \text{ K})$$

$$\text{Cr solubility at LBE composition : } \log_{10}(S_{\text{Cr}}) = -0.2757 - \frac{3056.1}{T} \quad (399\text{--}1173 \text{ K})$$

$$\text{Ni solubility at LBE composition : } \log_{10}(S_{\text{Ni}}) = 2.8717 - \frac{2932.9}{T} \quad (528\text{--}742 \text{ K})$$

$$\log_{10}(S_{\text{Ni}}) = 0.2871 - \frac{1006.3}{T} \quad (742\text{--}1173 \text{ K})$$

Then, the thermodynamic assessment performed in this study was used to predict more accurately the Fe, Cr and Ni activities and solubilities in the case of four austenitic model alloys also studied in the framework of corrosion tests [1]. The calculated activities and solubilities provide thermodynamic data to better understand dissolution or precipitation phenomena observed during LBE corrosion processes.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Lead–Bismuth Eutectic (LBE) is a heavy liquid alloy studied as a coolant for the Lead-Cooled Fast Reactor (LFR) system which is one of the next generation IV nuclear power plants [2]. LBE is also considered for spallation target of the Accelerator Driven Systems (ADSs) reactors for the transmutation of minor actinides. Among the liquid metal coolants, LBE appears to be a good candidate due to some of its thermophysical properties: low melting point, low vapor pressure and low reactivity towards safety issues. At LBE eutectic temperature (398.8 K), the liquid calculated composition is 44.75 at.% Pb–55.25 at.% Bi [3].

However, LBE corrosion towards structural materials is a critical barrier to the use of lead-alloys coolants for nuclear applications; stainless steels are severely damaged when exposed to this heavy liquid at high temperatures. The corrosion behavior of austenitic or martensitic steels in LBE was studied by several authors [4–6]. Most of these studies focused on the oxidation phenomena, directly linked to the oxygen potential imposed during the static or flowing experiments.

The rate of dissolution of the structural materials remains of major importance too when considering the resistance of the alloys because it drives the LBE chemistry [7,8]. But, the lack of reliable thermodynamic data (solubility limit and chemical activity) in such complex systems makes sometimes difficult to explain the out of equilibrium behavior and the interactions observed in experimental studies on LBE [4–8]. The knowledge of the corrosion

\* Tel.: +33 (1) 69 08 97 29; fax: +33 (1) 69 08 92 21.

E-mail address: [stephane.gosse@cea.fr](mailto:stephane.gosse@cea.fr)

kinetics of these alloys by LBE requires the prior assessment of the “at equilibrium” behavior of such materials in their environment.

Unfortunately, none thermodynamic database takes into account the interactions between the Bi–Pb heavy metal coolant and the major constituting elements of the alloys: Fe–Cr–Ni. Using the Calphad (Calculation of Phase Diagram) method [9], this paper provides a thermodynamic assessment of the Fe–Cr–Ni system in interaction with the LBE heavy liquid alloy.

Some thermodynamic models are firstly presented; this description includes the Gibbs energy functions of the pure elements and of the liquid or solid solutions assessed in this study. Secondly, the present study reviews the current thermodynamic and phase diagram data on the Bi–Pb binary and on the iron, chromium and nickel based systems. This part is coupled with the thermodynamic modeling of each sub-system performed with the Parrot module of the Thermo-Calc software [10]. For the Calphad users, the assessed interaction parameters are given to reproduce the calculated properties. For the other teams, the calculated solubilities of each transition metal in liquid bismuth, liquid lead and LBE are given through fitted solubility laws.

Finally, some solubility calculations are performed for four typical model alloys also studied experimentally [1] to help in the understanding of dissolution phenomena when dealing with LBE corrosion issues. To widen the scope of this modeling, some correlations predict directly the solubility of Fe, Cr and Ni in LBE for these compositions.

## 2. Thermodynamic modeling

In the Calphad method [9], an internally database containing the Gibbs energy functions of all the solid, liquid and gas phases as a function of temperature, pressure and composition is developed using a least-squares method to fit all the available crystallographic, thermodynamic and phase diagram data from the literature. In the present work, the Thermo-Calc software system was used [10].

The assessed Gibbs energy functions of each (solid, liquid, gas) phases are stored in a thermodynamic database. For given conditions, the thermodynamic equilibrium is established by minimization of the total Gibbs energy of the system. For multi elements systems, these calculations predict all the thermodynamic properties and the amount and composition of the phases at equilibrium.

In all the considered models, the Gibbs energy of the phases is referred to the enthalpy of the pure elements in its stable physical state at 298.15 K and for  $p = 1$  atm (1,01,325 Pa); designated  ${}^{\circ}H_i^{\text{SER}}$  (298.15 K); where “SER” means “Stable Element Reference”.

The optimization procedure was performed using the program Parrot which is a part of the ThermoCalc software [10]. This module can fit thermodynamic model parameters to all kinds of experimental data measured at equilibrium. In the present work, these parameters were fitted on the Fe, Cr and Ni experimental solubilities in LBE. The Bi–Cr and Cr–Pb assessments were performed using both solubilities and phase diagram data.

For equilibria for which all independent state variables are determined with negligible inaccuracies, the criteria for the best fit will be minimum in the sum of squares of weighted residuals. In Parrot [9], the inaccuracies in experimental data can be taken into account by the user using a “weight factor” that reflects the relative importance of each set of data (1). The term added to the sum of square of errors for each measured (i.e. experimental) value  $i$  is equal to:

$$\left( \text{weight}_i \cdot \frac{(\text{experimental value})_i - (\text{calculated value})_i}{(\text{estimated uncertainty})_i} \right)^2 \quad (1)$$

Apart from the modeling of the pure elements and of the solid or liquid solutions used in the present assessments, the Calphad method will not be further depicted. General information on the Calphad method can be found in [9,10]. Further information on the models used in the Fe–Cr–Ni + Bi–Pb system can be found in the original assessments of the sub-systems [3,11–19].

### 2.1. Description of the pure elements

The Gibbs energy of a pure element “ $i$ ” at temperature  $T$  in a state  $\varphi$ , is represented as  ${}^{\circ}G_i(T)$ . This function is referred to its enthalpy at 298.15 K under a pressure of 1 atm, designated  ${}^{\circ}H_i^{\text{SER}}$  (298.15 K), is expressed by:

$${}^{\circ}G_i(T) - {}^{\circ}H_i^{\text{SER}}(298.15 \text{ K}) = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n \quad (2)$$

where  $n$  is an integer typically taking the values 2, 3,  $-1$ . In the present work, the coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  and  $d_n$  presented by Dinsdale [20] are used for the pure elements Bi, Cr, Fe, Ni, Pb in their different states.

### 2.2. Description of the BCC, FCC solid and liquid solutions

In the case of this LBE + Cr–Fe–Ni alloy complex system, the liquid phase is described with a single sublattice (Bi,Cr,Fe,Ni,Pb)<sub>1</sub> substitutional solution model. The FCC and BCC solid solutions are described with a two-sublattice substitutional model, respectively (Bi,Cr,Fe,Ni,Pb)<sub>1</sub>–(Va)<sub>1</sub> and (Bi,Cr,Fe,Ni,Pb)<sub>1</sub>–(Va)<sub>3</sub>. The commas separate species interacting in the same sublattice, the term “Va” denotes vacancies in the second sublattice and the subscripts are the number of atom per sublattice. The Gibbs energy function of these solutions (3) is described by the contributions of the reference ( ${}^{\text{ref}}G$ ), the ideal ( ${}^{\text{id}}G$ ) and the excess contributions ( ${}^{\text{ex}}G$ ):

$$G = \sum_i y_i {}^{\circ}G_i + RT \sum_i y_i \ln y_i + y_i y_j \sum_{\nu} {}^{\nu}L_{ij}(y_i - y_j)^{\nu} \quad (3)$$

For example, in the Bi–Pb binary system, the Gibbs energy function of the substitutional liquid solution (Bi,Pb)<sub>1</sub> is described by the following Eqs. (4)–(7), where  $x_i$  denotes the atomic fraction of the  $i$  element (Bi or Pb) in the liquid phase:

$$G^{\text{liquid}} - \sum_{i=A,B} x_i {}^{\circ}H_i^{\text{SER}}(298.15 \text{ K}) = {}^{\text{ref}}G^{\text{liquid}} + {}^{\text{id}}G^{\text{liquid}} + {}^{\text{ex}}G^{\text{liquid}} \quad (4)$$

with:

$${}^{\text{ref}}G^{\text{liquid}} = \sum_{i=\text{Bi,Pb}} x_i \left( {}^{\circ}G_i^{\text{liquid}}(T) - {}^{\circ}H_i^{\text{SER}}(298.15 \text{ K}) \right) \quad (5)$$

$${}^{\text{id}}G^{\text{liquid}} = RT \sum_{i=\text{Bi,Pb}} x_i \ln(x_i) \quad (6)$$

$${}^{\text{ex}}G^{\text{liquid}} = x_{\text{Bi}} x_{\text{Pb}} \sum_{\nu} {}^{\nu}L_{\text{Bi,Pb}}(x_{\text{Bi}} - x_{\text{Pb}})^{\nu} \quad (7)$$

The excess term of the Gibbs energy is described by the linear temperature-dependent  ${}^{\nu}L_{\text{Bi,Pb}}$  function (with  $\nu = 0.1$ ) in the Redlich–Kister power series [21], where  $\alpha$  and  $\beta$  are the adjustable interaction parameters refined to reproduce the experimental data (8):

$${}^{\nu}L_{\text{Bi,Pb}} = \alpha + \beta T \quad (8)$$

## 3. Thermodynamic assessment of the phase diagrams

In this study, the thermodynamic database was developed and all the calculations were done using the Thermo-Calc software. The optimization process was performed using the Parrot module [9,10]. The description of the pure elements comes from Dinsdale

[20] and numerous thermodynamic assessments and Gibbs energy functions come from the literature. The quinary Fe–Cr–Ni–Bi–Pb assessment is based on extrapolations of the most important binary and ternary published sub-systems: Cr–Fe–Ni by Kjellqvist et al. [11], Bi–Pb by Yoon and Lee [3], Bi–Fe by Boa et al. [12] Fe–Pb by Vaajamo and Taskinen [13], Bi–Ni by Vassilev et al. [14] and Ni–Pb by Kainulainen et al. [15].

The thermodynamic assessment of the Bi–Cr and Cr–Pb binary systems were performed in this study. The developed database includes the thermodynamic descriptions of (i) all the metallic binary systems, (ii) the Cr–Fe–Ni ternary system and (iii) the solubility of the transition metals into the specific LBE liquid composition.

The assessment of the Cr–Fe–Ni ternary system comes from Kjellqvist et al. [11] who had remodeled all the previous descriptions of the binary and ternary subsystems of the Cr–Fe–Ni–O quaternary system. The advantage of this new thermodynamic description is to consider the oxide phases as a function of temperature and oxygen partial pressure when dealing with the formation of oxides in stainless steels high temperature corrosion issues. Furthermore, this work considered both the metallic and the oxide melts under a single ionic two-sublattice model using the Compound Energy Formalism (CEF) [22]. The CEF model is clearly explained in Kjellqvist et al. [11] and in Sundman [22].

Oxygen is not considered in this work, but this liquid description is compatible with the ionic two-sublattice liquid model used by Kjellqvist et al. [11]. Indeed, the single substitutional sublattice liquid is equivalent to a CEF liquid in which the first sublattice is filled with the metallic constituents and the second sublattice is only filled with vacancies (Va).

### 3.1. The Bi–Pb system

The use of LBE as a coolant in nuclear systems makes it necessary to better describe the origin of the low temperature liquid phase. In this binary system, the liquid comes from the Liquid = Bi-Rhombohedral +  $\varepsilon$  phase eutectic reaction, calculated at 399 K. At this temperature, the compositions of the rhombohedral Bi (Bi-Rhombo), liquid and hexagonal close-packed  $\varepsilon$  intermetallic phase are respectively: 0.48, 44.75 and 58.10 Pb at.%. The Pb–FCC phase is not directly involved in this three phase equilibrium. This eutectic reaction shows that between 399 K and 458 K, a Bi depletion in the liquid could lead to the precipitation of the hexagonal  $\varepsilon$  intermetallic phase.

In this work, the Bi–Pb binary phase diagram comes from Yoon and Lee [3]. Using this assessment, the calculated Bi–Pb phase diagram is represented in Fig. 1(a). Fig. 1(b) depicts the Bi and Pb

activities at LBE composition as a function of the inverse of temperature. Several Bi and Pb reference states were used; the calculations performed at lower temperatures than the melting points of the pure elements are referred to both the liquid and the stable reference states.

At LBE composition, the chemical activity of Bi and Pb are fitted as a function of the inverse of temperature. The activities show the non-ideal behavior and the attractive interactions in the liquid solution responsible for the eutectic reaction. The Bi and Pb activities at LBE composition and referred to the pure liquids are given in Eqs. (9) and (10), respectively:

$$\log_{10}(a_{\text{Bi}}) = 0.53381 - \frac{56.2}{T} \quad (399-1173 \text{ K}) \quad (9)$$

$$\log_{10}(a_{\text{Pb}}) = 0.42206 - \frac{63.2}{T} \quad (399-1173 \text{ K}) \quad (10)$$

### 3.2. Iron based phase diagrams

Data on the Bi–Fe system come from Boa et al. [12] who investigated the ternary Bi–Fe–Sb system using differential thermal analysis, differential scanning calorimetry and electron probe microanalysis. These authors also conducted the thermodynamic modeling of this ternary system.

In the Bi–Fe phase diagram, no intermetallic phases exist. The liquid phase presents a large miscibility gap; its critical temperature is not clearly determined. The reciprocal solubilities in the liquid phase are reported in several studies [12,23,24] but the solubilities in the solid solutions are badly known. The calculated diagram shows three invariant reactions. At low temperature, the Bi rich solidus is calculated at 545 K but the nature of the reaction is not known. At high temperature, the transition of  $\alpha$  iron (ferrite, BCC) towards  $\gamma$  iron (austenite, FCC) is calculated at 1185 K, and then the transition towards  $\delta$  iron (BCC) occurs at 1667 K.

The Fe–Pb system looks very like the Bi–Fe system. No intermetallic phases exist but it presents a miscibility gap in the liquid which critical temperature is unknown too. The reciprocal solubilities in the liquid phase are reported in several studies [5,13,23–25].

The Fe–Pb modeling was performed by Diop et al. [5,25] and a new assessment was published recently by Vaajamo and Taskinen [13] who performed some phase equilibrium experiments and solubility measurements on the Fe rich part of the phase diagram. This most recent version better describes the solubility of lead in iron below the monotectic temperature. It also considers a slightly

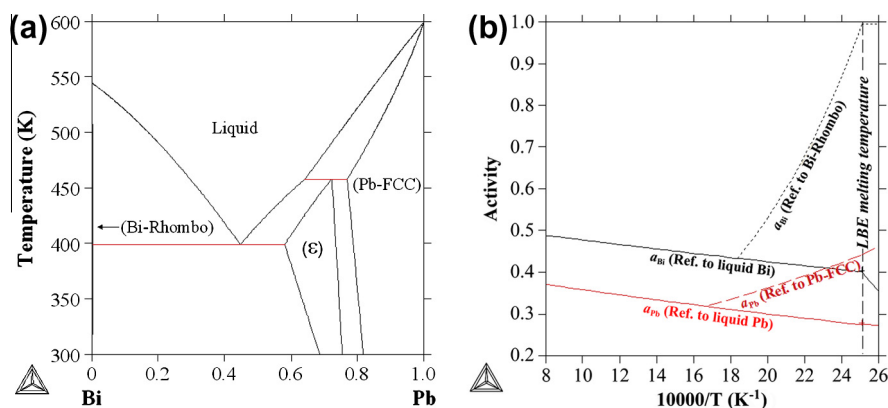


Fig. 1. (a) Bi–Pb phase diagram after Yoon and Lee [3] and (b) Bi and Pb chemical activities calculated at LBE composition as a function of the inverse of temperature: solid lines are referred to pure Bi (black) and Pb (red) liquids, red dash line is referred to Pb–FCC and black dot line is referred to Bi-Rhombohedral. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

different lattice stability function for Pb in the BCC phase than in Diop et al. [5,25].

According to the thermodynamic modeling of the Bi–Fe system by Boa et al. [12], the empirical Fe solubility limit in the 545–1173 K range (in at. fraction,  $T$  in K) in liquid Bi can be expressed by Eq. (11):

$$\log_{10}(S_{\text{Fe}}) = 0.7736 - \frac{3930.4}{T} \quad (545\text{--}1173 \text{ K}) \quad (11)$$

According to the thermodynamic modeling of the Fe–Pb system by Vaajamo and Taskinen [13], the empirical Fe solubility limit in the 600–1173 K range (in at. fraction,  $T$  in K) in liquid Pb can be expressed by Eq. (12):

$$\log_{10}(S_{\text{Fe}}) = 0.6826 - \frac{5225.2}{T} \quad (600\text{--}1173 \text{ K}) \quad (12)$$

### 3.3. Nickel based phase diagrams

The Ni–Pb phase diagram has been studied by numerous authors and several assessments are available in the literature. The latest modeling by Kainulainen et al. [15] considers numerous sets of phase diagram data and thermodynamic information from the literature.

Despite the lack of data of the Ni rich liquidus and some inconsistency in the monotectic reaction temperature, the calculated phase diagram is consistent with numerous experimental results. In particular, the Ni and the Pb reciprocal solubilities and chemical potentials are accurately assessed. The monotectic reaction is calculated at 1626 K and the temperature of the critical point of the liquid miscibility gap is 1805 K.

According to the thermodynamic modeling of the Ni–Pb system by Kainulainen et al. [15], the empirical Ni solubility limit in the 598–917 K range (in at. fraction,  $T$  in K) in liquid Pb is expressed by the following Eq. (13):

$$\log_{10}(S_{\text{Ni}}) = -0.0883 - \frac{1395.5}{T} \quad (598\text{--}917 \text{ K}) \quad (13)$$

The Bi–Ni phase diagram is the only one which exhibits intermetallic phases:  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  and  $\text{BiNi}$ . In this system, no miscibility gap is considered in the liquid phase especially because no data is available; additional experiments are necessary to state the existence of a potential demixing in the liquid phase. No Ni solubility is considered in the rhombohedral structure of Bi. On the contrary, Ni–FCC solid solution dissolves very low amounts of Bi. The  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  phase is stoichiometric while  $\text{BiNi}$  exhibits a thin composition range towards the Bi rich domain.

The Bi–Ni thermodynamic modeling was subject to controversy [16–19]. Several assessments of the binary system are available in the literature by Vassilev et al. [14,16,17], Wang et al. [18] and Seo et al. [19]. The retained assessment comes from the last paper of Vassilev et al. [14] who retained the most complete experimental set of data.

According to the thermodynamic modeling of the Bi–Ni system by Vassilev et al. [14], the empirical Ni solubility limits (in at. fraction,  $T$  in K) in liquid Bi are divided into three temperature domains. The first domain (543–738 K) considers the equilibrium between liquid and the  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  intermetallic phase, as given by Eq. (14). The 739–917 K temperature range takes into account the formation of  $\text{BiNi}$  in equilibrium with the liquid (15). At higher temperatures, the linear regression was fitted in the 918–1173 K range. This solubility law (16) considers the equilibrium between the liquid and the Ni–FCC solid solutions.

$$\log_{10}(S_{\text{Ni}}) = 2.3615 - \frac{2428.9}{T} \quad (543\text{--}738 \text{ K}) \quad (14)$$

$$\log_{10}(S_{\text{Ni}}) = 0.6010 - \frac{1131.1}{T} \quad (738\text{--}918 \text{ K}) \quad (15)$$

$$\log_{10}(S_{\text{Ni}}) = -0.096 - \frac{484.3}{T} \quad (918\text{--}1173 \text{ K}) \quad (16)$$

### 3.4. Chromium based phase diagrams

The high temperature range of the Bi–Cr and Cr–Pb phase diagrams are very badly known and no thermodynamic modeling of these systems was found in the literature due to the lack of thermodynamic data. However, assessments of these binary systems were attempted using known solubilities and equilibria described in Bi–Cr and Cr–Pb reviews by Venkatraman and Neumann [26,27].

Both these reviews highlight the possible underestimation of the monotectic reaction temperatures of approximately 300 K due to a bad assessment of the chromium melting point temperature used in some phase diagram experimental studies by Williams [28] and by Hindrichs [29].

Due to the low reliability of the shape of the liquid miscibility gaps and on the monotectic temperatures, the modeling was based on the Cr solubilities in the Bi and Pb liquids. A particular effort was done on the Pb–Cr and Bi–Cr liquidus curves in the 600–1500 K temperature range. Because no data is available, no interaction parameters were entered to model the Bi or Pb solubility in the Cr–BCC solid solution.

The Bi–Cr phase diagram was modeled using data from the LBE handbook [23] and Williams [28] work cited in Venkatraman's review [26]. The monotectic reaction is calculated at 2095 K and the critical point of the liquid miscibility gap is 3091 K for a 67 at.% Cr composition (Fig. 2(a)).

The Cr–Pb phase diagram was modeled using data from the LBE handbook [23,31] and Hindrichs data [29] cited in Venkatraman's review [27]. The monotectic reaction is calculated at 2008 K and the critical point of the liquid miscibility gap is 2186 K for a 50 at.% Cr composition (Fig. 3(a)).

According to the present thermodynamic modeling of the Bi–Cr system (Fig. 2(b)), the empirical Cr solubility limit in liquid Bi can be expressed in the 545–1773 K range (in at. fraction,  $T$  in K) by the linear Eq. (17):

$$\log_{10}(S_{\text{Cr}}) = 0.945 - \frac{3609.7}{T} \quad (545\text{--}1773 \text{ K}) \quad (17)$$

According to the present thermodynamic modeling of the Cr–Pb system (Fig. 3(b)), the empirical Cr solubility limit in liquid Pb can be expressed in the 601–1773 K range (in at. fraction,  $T$  in K) by the linear Eq. (18):

$$\log_{10}(S_{\text{Cr}}) = 2.224 - \frac{664.8}{T} \quad (601\text{--}1773 \text{ K}) \quad (18)$$

The Bi–Cr and Cr–Pb assessed interactions parameters are gathered in the next table (Table 1). The parameters of the liquid phase are written according to the single substitutional sublattice formalism.

### 3.5. Solubility of the transition metals in LBE

A consistent set of thermodynamic properties of Lead–Bismuth Eutectic (LBE) alloy was measured for use in corrosion issues of liquid LBE cooled nuclear reactors. These data published in two reference handbooks [23,24] are used to model the solubility of the transition metals in the liquid at the specific LBE composition (44.5 wt.% Pb and 55.5 wt.% Bi i.e. 44.75 at.% Pb and 55.25 at.% Bi).

Nevertheless, these data often used to evaluate the solubility or the chemical activity of the transition metals in LBE never



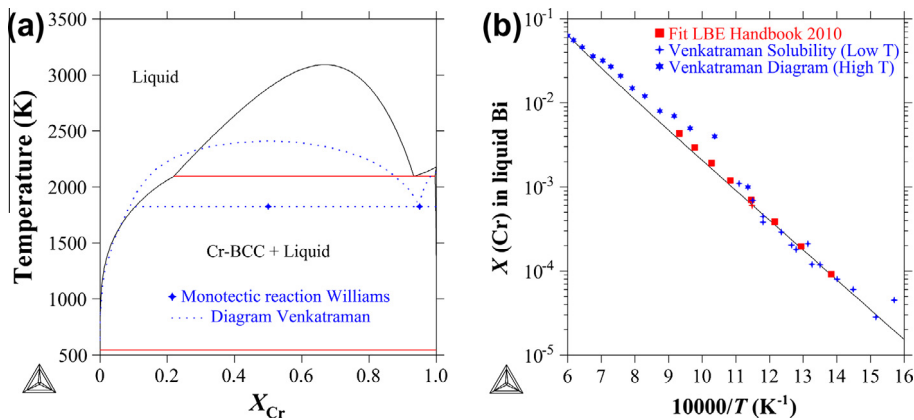


Fig. 2. Calculated Bi–Cr phase diagram (a) and Cr solubility (b) in the liquid Bi as a function of the inverse of temperature. Comparison with data from the literature [24,23,26].

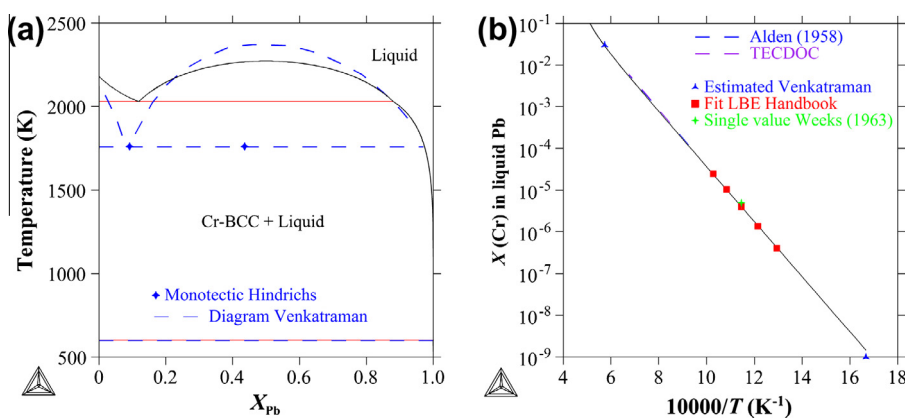


Fig. 3. Calculated Cr–Pb phase diagram (a) and Cr solubility (b) in the liquid Pb as a function of the inverse of temperature. Comparison with data from the literature [23,24,27,30,31].

Table 1  
Bi–Cr and Cr–Pb assessed parameters.

Phase	Sublattice model <i>prototype</i>	Thermodynamic parameters (J mol <sup>-1</sup> )	References
BCC_A2	(Bi, Cr, Pb) <sub>1</sub> (Va) <sub>3</sub> <b>W</b>	$I_{Cr,Pb:Va}^{0,BCC} = +100000$	Present work
FCC_A1	(Bi, Cr, Pb) <sub>1</sub> (Va) <sub>1</sub> <b>Cu</b>	$I_{Bi,Cr:Va}^{0,BCC} = +80000$	Present work
Liquid	(Bi, Cr, Pb) <sub>1</sub>	$I_{Cr,Pb:Va}^{0,FCC} = +29323$	
		$I_{Bi,Cr}^{0,Liq} = +43104.343$	Present work
		$I_{Bi,Cr}^{1,Liq} = +346.217 - 4.876 \times T$	
		$I_{Cr,Pb}^{0,Liq} = +102000 - 30.027 \times T$	

considered the joint presence of the three main constituent of the structural alloys i.e. Cr, Fe, Ni. The present work proposes to take into account the effect of the Cr–Fe–Ni composition on the thermodynamic properties of the alloys (chemical activity) and of the LBE (solubility, nature and composition of the precipitates).

Among the ternary chemical system, some are directly modeled from the extrapolation of the binary descriptions. However, adding ternary interaction parameters in the liquid description, the Bi–Cr–Pb, Bi–Fe–Pb and Bi–Ni–Pb systems consider the solubilities of each transition metal into the metallic liquid at the eutectic composition. These parameters make it possible to assess the attractive or repulsive behavior in the ternary liquid solution as a function of composition and temperature.

In the whole composition range, the solubilities of Cr, Fe and Ni in LBE were calculated using ternary interaction parameters in this

substitutional liquid solution. The ternary parameters used to assess the Cr, Fe and Ni solubilities at the LBE liquid composition are listed below (Table 2).

Iron solubility data in LBE comes from data found in the LBE [23] and in the AIEA [24] handbooks. Fig. 4(a) shows the iron

Table 2  
Liquid ternary assessed parameters.

Phase	Sublattice model <i>prototype</i>	Thermodynamic parameters (J mol <sup>-1</sup> )	References
Liquid	(Bi, Cr, Fe, Ni, Pb) <sub>1</sub> <b>single sublattice liquid</b>	$I_{Bi,Cr,Pb}^{0,Liq} = -148600 + 127.75 \times T$	Present work
		$I_{Bi,Fe,Pb}^{0,Liq} = -53650 + 25.10 \times T$	
		$I_{Bi,Ni,Pb}^{0,Liq} = 23697 - 97.00 \times T$	

solubility (in at. fraction,  $T$  in K) at the LBE composition as a function of the inverse of temperature, the labels show the Fe allotropic phase (BCC or FCC) at equilibrium. The calculated solubility assessed on the data from Martinov and Ivanov [32] is compared with Massalski [33] and with Weeks and Romano [30]. Chromium solubility in LBE is assessed using the data from Courouau [6]. The Cr solubility plot (Fig. 4(b)) is compared with Courouau [6] and Rosenblatt and Wilson [34].

Among the three transition metals considered in this study, nickel is by far the most soluble in LBE. Nickel solubility was measured by Martinelli et al. [8] from 605 to 808 K by ICP-AES and from 670 to 733 K by LIBS analyses. No previous correlation was estimated for the low temperature range. In the high temperature range, the measured solubility is consistent with numerous sets of data [24,32,34].

At lower temperatures, her solubility limit leads to lower values than the ones calculated by extrapolation of the Rosenblatt's, or the Martinov's laws. The change of slope experimentally observed for nickel solubility could not be clearly enlightened; it was attributed to the possible precipitation of the Bi<sub>3</sub>Ni intermetallic phase. The calculated solubility laws (in wt.%) resulting from the experimental results after Martinelli et al. [8] are given by the following equations respectively in the 688–1173 K (19) and 603–688 K (20) temperature ranges:

$$\log_{10}(S_{Ni}) = 1.7 \pm 0.08 - \frac{1009}{T} \quad (\text{in wt.}\%) \quad (19)$$

$$\log_{10}(S_{Ni}) = 5.2 \pm 0.12 - \frac{3500}{T} \quad (\text{in wt.}\%) \quad (20)$$

In the present thermodynamic database, the liquid description considers these experimental Ni solubility results too (Fig. 5(a)). The change of slope as a function of temperature is calculated at 742 K; this temperature is slightly higher than the value given by the intersection (712 K) of both correlations given by Martinelli et al. [8]. The thermodynamic calculations show that this phenomenon is due to the low temperature precipitation of BiNi during the solubility experiments. As shown in the calculated solidification path (Fig. 5(b)), this intermetallic is the first solid phase which precipitate during the cooling of this LBE–Ni ternary mixture.

According to this thermodynamic modeling of the Bi–Cr–Fe–Ni–Pb system, the empirical Cr (21) and Fe (22) solubility limits at LBE composition are respectively (in at. fraction,  $T$  in K):

$$\log_{10}(S_{Cr}) = -0.2757 - \frac{3056.1}{T} \quad (399-1173 \text{ K}) \quad (21)$$

$$\log_{10}(S_{Fe}) = 0.5719 - \frac{4398.6}{T} \quad (399-1173 \text{ K}) \quad (22)$$

In the specific case of Ni, the first liquid forms at higher temperature (528 K vs. 399 K) and the solubility limits at LBE composition (in at. fraction,  $T$  in K) are split into two temperature domains. The 528–742 K range takes into account the formation of the BiNi intermetallic phase (23). The high temperature region considers the equilibrium between LBE and the Ni–FCC solid solution. Because the high temperature solubility is no more linear as a function of temperature, the linear regression was fitted in the restricted 742–1173 K range (24).

$$\log_{10}(S_{Ni}) = 2.8717 - \frac{2932.9}{T} \quad (528-742 \text{ K}) \quad (23)$$

$$\log_{10}(S_{Ni}) = 0.2871 - \frac{1006.3}{T} \quad (742-1173 \text{ K}) \quad (24)$$

#### 4. Calculations: Cr–Fe–Ni activities and solubilities in LBE

In the alloy, the major elements (Cr, Fe, Ni) interact with each other; these phenomena have an important impact on the activities in the alloy and in the liquid phase. For example, previous studies on steel corrosion in LBE showed that nickel, which solubility limit is higher than that of Cr and Fe, preferentially dissolved in LBE. The knowledge of the Ni solubility limit seems essential to establish the precise liquid composition and activities in the alloy.

Consequently, the solubility limits of the main alloy elements Cr–Fe–Ni were considered into the Bi and Pb liquids through the modeling of the liquidus curves [12,13,15,16] and (Table 1). Specific parameters were added to take into account the solubility of these metals at the LBE composition (Table 2).

To furnish some useful data, some thermodynamic calculations are performed with several typical Cr–Ni–Fe weight fractions. These calculations show the effect of the Cr and Ni amounts as a function of temperature on the calculated Cr–Fe–Ni solubilities and Bi–Cr–Fe–Ni–Pb activities. To use directly the calculated results, solubility laws are given for each model alloy. These equations were fitted on the calculated results obtained with the present thermodynamic database. The equations show a very good consistency with the calculated solubilities; errors are lower than 1% in the assessed temperature domains (399–1173 K).

The composition of the liquid and the activities are plot for four Cr–Fe–Ni model alloys also studied in the framework of corrosion tests [1]. The compositions of these alloys are representative of the Cr–Fe–Ni atomic fractions in industrial austenitic stainless steels (in wt.%): Cr<sub>18</sub>–Fe<sub>71</sub>–Ni<sub>11</sub>, Cr<sub>22</sub>–Fe<sub>67</sub>–Ni<sub>11</sub>, Cr<sub>18</sub>–Fe<sub>68</sub>–Ni<sub>14</sub> and Cr<sub>18</sub>–Fe<sub>57</sub>–Ni<sub>25</sub>. In the following calculations, the reference state is the liquid phase for Bi and for Pb. The reference states for the constitutive elements of the alloy are the BCC phase for Cr and Fe and the FCC phase for Ni.

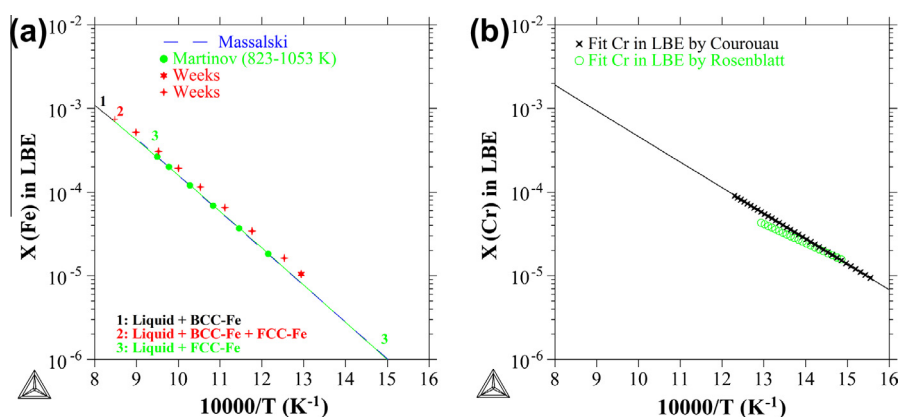


Fig. 4. Calculated (a) Fe and (b) Cr solubilities in the liquid LBE as a function of the inverse of temperature. Comparison with data from the literature [6,23,24,33].



In all cases, Cr, Fe and Ni activities are affected by the low temperature precipitation of the Bi–Ni intermetallics. Because Cr and Ni solubilities are affected by the formation of the Bi–Ni intermetallics too, the Cr and Ni regressions fitted in the 399–1173 K range were split into two distinct temperature ranges; the high temperature range considers the alloy at equilibrium with LBE and the low temperature domain considers the formation of Bi<sub>3</sub>Ni. On the contrary, the formation of the Bi–Ni phase has not effect on the iron solubility. Because the high temperature Ni solubilities are not linear as a function of the inverse of temperature, nonlinear curve equations were used.

4.1. Results for the Fe<sub>0.71</sub>Cr<sub>0.18</sub>Ni<sub>0.11</sub> model alloy

Fig. 6(a) shows the Cr, Fe and Ni activities in the austenitic phase and the Bi and Pb activities in the liquid at the LBE composition for the Fe<sub>0.71</sub>Cr<sub>0.18</sub>Ni<sub>0.11</sub> model alloy. Apart from the Cr activity which shows a marked fall, the activities of the constitutive elements of the alloy are poorly sensitive to temperature.

When compared to the alloy without LBE, an unexpected change of slope of the activities is calculated when the first liquid forms ( $T = 399$  K). This behavior – respectively, slight decrease of the Pb and increase of the Bi activities – lasts about 100 K above the solidus temperature. In this temperature range, the Bi<sub>3</sub>Ni intermetallic phase from the Bi–Ni phase diagram is stable. Because the

liquid phase is in equilibrium with Bi<sub>3</sub>Ni and because this intermetallic phase exhibits no Cr or Fe solubility [8], this phenomenon occurs whatever the composition of the alloy is.

Fig. 6(b) shows the evolution of the liquid composition (in at. fraction,  $T$  in K) as a function of the temperature. Among the transition metals, Ni exhibits the most preferential dissolution within the liquid metal. Then, the second most soluble metal is Cr. The Cr and Ni solubilities present a quite similar behavior as a function of temperature; Cr solubility is about 10<sup>2</sup> times lower than Ni from 500 K to 1000 K. The less soluble metal is Fe, its solubility is approximately 10<sup>3</sup> times lower than Ni at 500 K; this gap tends to reduce with temperature.

According to the present thermodynamic modeling of the Bi–Cr–Fe–Ni–Pb system, the empirical Cr (25) and (26), Fe (27) and Ni (28) and (29) solubility limits at LBE composition are fitted for the Fe<sub>0.71</sub>Cr<sub>0.18</sub>Ni<sub>0.11</sub> model alloy. Because the high temperature Cr solubility exhibits a change of slope and because Ni solubility is no more linear as a function of temperature, the Cr and Ni regressions were divided into two temperature ranges: 399–505 K and 505–1173 K. The low temperature Cr solubility function is fitted above 405 K because the Cr solubility is constant in the 399–405 K range. The Cr, Fe and Ni solubilities in LBE are respectively (in at. fraction,  $T$  in K):

$$\log_{10}(S_{Cr}) = -0.7458 - \frac{2545.6}{T} \quad (405-505 \text{ K}) \quad (25)$$

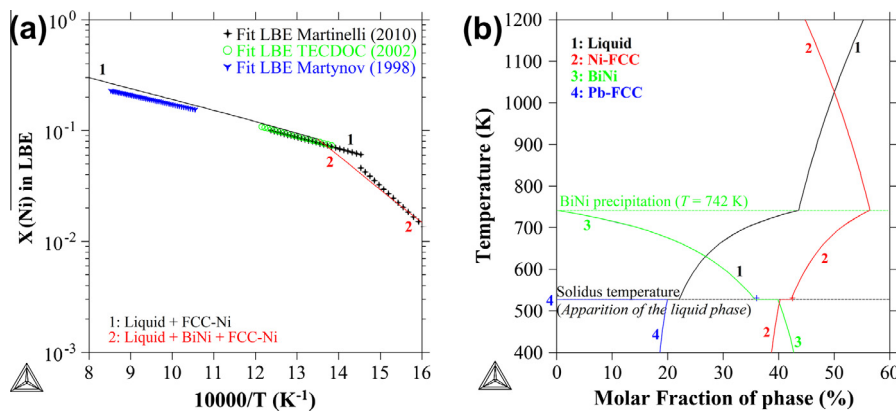


Fig. 5. (a) Calculated Ni solubility in the liquid LBE as a function of the inverse of temperature, comparison with data from the literature and (b) calculated solidification path for an LBE–Ni mixture showing the precipitation of BiNi at 742 K (Ni at. fraction = 0.6).

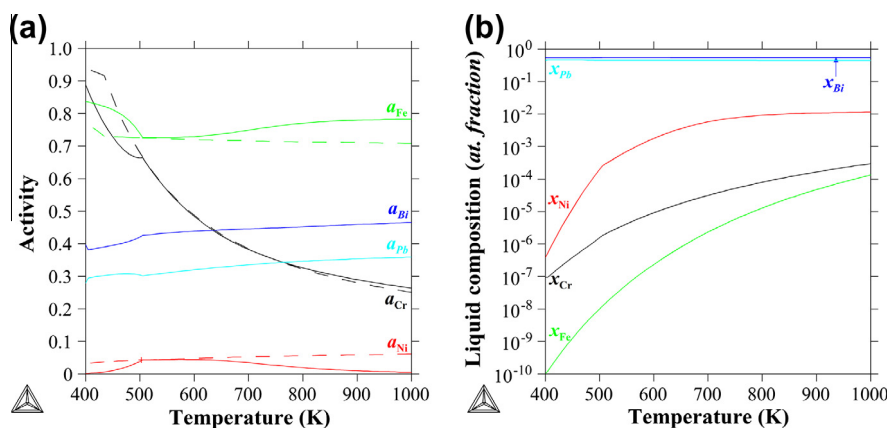


Fig. 6. (a) Cr, Fe, Ni activities in FCC for the Fe<sub>0.71</sub>Cr<sub>0.18</sub>Ni<sub>0.11</sub> composition and Bi, Pb activities in the liquid (dash lines represent the activities in FCC without considering the interaction with LBE) and (b) composition of the liquid in atomic fraction as a function of temperature.

$$\log_{10}(S_{Cr}) = -1.2582 - \frac{2269.2}{T} \quad (505-1173 \text{ K}) \quad (26)$$

$$\log_{10}(S_{Fe}) = 0.2224 - \frac{4104.2}{T} \quad (399-1173 \text{ K}) \quad (27)$$

$$\log_{10}(S_{Ni}) = 7.1635 - \frac{5434.4}{T} \quad (399-505 \text{ K}) \quad (28)$$

$$\log_{10}(S_{Ni}) = -11.904 + \frac{12662.2}{T} - \frac{6209 \times 10^3}{T^2} + \frac{794.55 \times 10^6}{T^3} + 2.725 \times 10^{-3}T \quad (505-1173 \text{ K}) \quad (29)$$

#### 4.2. Results for the $Fe_{0.67}Cr_{0.22}Ni_{0.11}$ model alloy

Fig. 7(a) and (b) represent the transition metal behavior for the  $Fe_{0.67}Cr_{0.22}Ni_{0.11}$  alloy composition. The Cr addition (22 wt.% vs. 18 wt.%) has a major influence on the Cr and Fe activities (Fig. 7(a)). The Ni activity is insensitive to the Cr increase in the alloy. There is no clear change in the liquid phase composition between the 18 wt.% and the 22 wt.% Cr model alloy (Fig. 7(b)). Concerning the calculated activities, the accidental phenomenon in the 399–405 K temperature range is due to the precipitation of the hexagonal  $\epsilon$  phase from the Bi–Pb binary system.

According to the present thermodynamic modeling of the Bi–Cr–Fe–Ni–Pb system, the empirical Cr (30) and (31), Fe (32) and Ni (33) and (34) solubility limits at LBE composition are fitted for the  $Fe_{0.67}Cr_{0.22}Ni_{0.11}$  model alloy. Because the high temperature Cr solubility exhibits a change of slope and because Ni solubility is no more linear as a function of temperature, the Cr and Ni regressions were divided into two temperature ranges: 399–508 K and 508–1173 K. The low temperature Cr solubility function is fitted above 405 K because the Cr solubility is constant in the 399–405 K range. The Cr, Fe and Ni solubilities in LBE are respectively (in at. fraction,  $T$  in K):

$$\log_{10}(S_{Cr}) = -0.6337 - \frac{2578.8}{T} \quad (405-508 \text{ K}) \quad (30)$$

$$\log_{10}(S_{Cr}) = -1.1585 - \frac{2288.1}{T} \quad (508-1173 \text{ K}) \quad (31)$$

$$\log_{10}(S_{Fe}) = 0.2000 - \frac{4103.4}{T} \quad (399-1173 \text{ K}) \quad (32)$$

$$\log_{10}(S_{Ni}) = 7.1647 - \frac{5434.8}{T} \quad (399-508 \text{ K}) \quad (33)$$

$$\log_{10}(S_{Ni}) = -20.285 + \frac{22393.4}{T} - \frac{11070 \times 10^3}{T^2} + \frac{1680 \times 10^6}{T^3} + 5.336 \times 10^{-3}T \quad (508-1173 \text{ K}) \quad (34)$$

#### 4.3. Results for the $Fe_{0.68}Cr_{0.18}Ni_{0.14}$ model alloy

When compared to Fig. 6(a) and (b), the Ni addition (14 wt.% vs. 11 wt.%) in the  $Fe_{0.68}Cr_{0.18}Ni_{0.14}$  alloy does not show any major influence except for Fe activity which amount is hardly lower in this alloy (Fig. 8(a) and (b)). As in the previous case, the accidental phenomenon in the 399–406 K temperature range is due to the precipitation of the hexagonal  $\epsilon$  phase from the Bi–Pb binary system. The liquid composition is closely the same as in previous alloys (Fig. 8(b)).

According to the present thermodynamic modeling of the Bi–Cr–Fe–Ni–Pb system, the empirical Cr (35) and (36), Fe (37) and Ni (38) and (39) solubility limits at LBE composition are fitted for the  $Fe_{0.68}Cr_{0.18}Ni_{0.14}$  model alloy. Because the high temperature Cr solubility exhibits a change of slope and because Ni solubility is no more linear as a function of temperature, the Cr and Ni regressions were divided into two temperature ranges: 399–509 K and 509–1173 K. The low temperature Cr solubility function is fitted above 406 K because the Cr solubility is constant in the 399–406 K. The Cr, Fe and Ni solubilities in LBE are respectively (in at. fraction,  $T$  in K):

$$\log_{10}(S_{Cr}) = -0.6873 - \frac{2578.3}{T} \quad (406-509 \text{ K}) \quad (35)$$

$$\log_{10}(S_{Cr}) = -1.2589 - \frac{2257.6}{T} \quad (399-1173 \text{ K}) \quad (36)$$

$$\log_{10}(S_{Fe}) = 0.2354 - \frac{4115.4}{T} \quad (399-1173 \text{ K}) \quad (37)$$

$$\log_{10}(S_{Ni}) = 7.1583 - \frac{5431.6}{T} \quad (399-509 \text{ K}) \quad (38)$$

$$\log_{10}(S_{Ni}) = -30.418 + \frac{34442.9}{T} - \frac{17194.1 \times 10^3}{T^2} + \frac{2800 \times 10^6}{T^3} + 8.522 \times 10^{-3}T \quad (509-1173 \text{ K}) \quad (39)$$

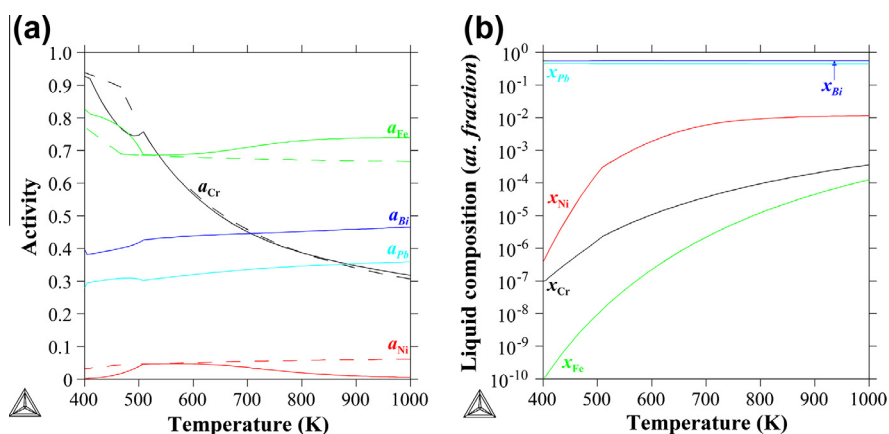


Fig. 7. (a) Cr, Fe, Ni activities in FCC for the  $Fe_{0.67}Cr_{0.22}Ni_{0.11}$  composition and Bi, Pb activities in the liquid (dash lines represent the activities in FCC without considering the interaction with LBE) and (b) composition of the liquid in atomic fraction as a function of temperature.

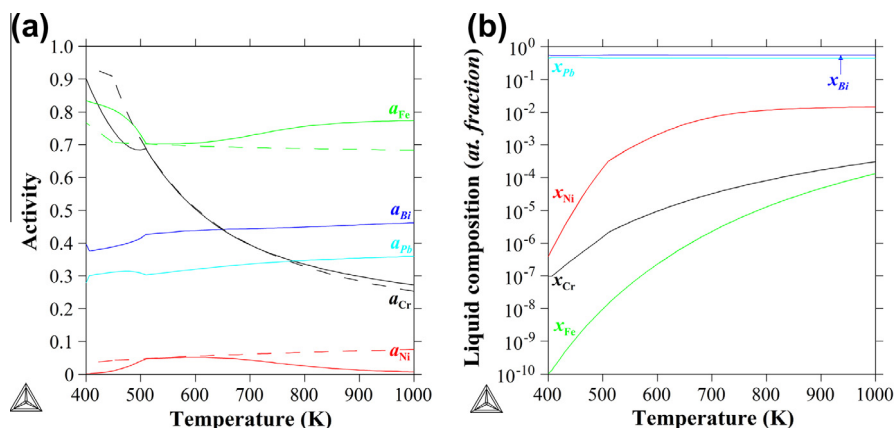


Fig. 8. (a) Cr, Fe, Ni activities in FCC for the  $Fe_{0.68}Cr_{0.18}Ni_{0.14}$  composition and Bi, Pb activities in the liquid (dash lines represent the activities in FCC without considering the interaction with LBE) and (b) composition of the liquid in atomic fraction as a function of temperature.

#### 4.4. Results for the $Fe_{0.57}Cr_{0.18}Ni_{0.25}$ model alloy

The Ni richest alloy is  $Fe_{0.57}Cr_{0.18}Ni_{0.25}$ . However, the large Ni weight fraction of this composition does not have any direct effect on the Ni activity; the main influence of the Ni addition is stated by lower Fe and Cr high temperature activities than in the previous cases (Fig. 9(a)). Concerning the calculated activities, the accidental phenomenon due to the precipitation of the hexagonal  $\epsilon$  phase from the Bi–Pb binary system is calculated in the 399–413 K temperature range.

In the liquid phase, the Bi activity which did not suffer any variation as a function of the composition of the alloys exhibits lower values than for all the previous compositions. This behavior is due to the thermal stability of the Bi–Ni intermetallics and to the higher Ni solubility in liquid Bi when compared to Cr or Fe in the Bi–Cr and Bi–Fe binary systems, respectively. The liquid composition of this alloy shows the highest Ni solubility (Fig. 9(b)). These values are between 1 at.% and 2 at.% in the LBE nominal temperature range (723–773 K).

According to the present thermodynamic modeling of the Bi–Cr–Fe–Ni–Pb system, the empirical Cr (40) and (41), Fe (42) and Ni (43) and (44) solubility limits at LBE composition are fitted for the  $Fe_{0.57}Cr_{0.18}Ni_{0.25}$  model alloy. Because the high temperature Cr solubility exhibits a change of slope and because Ni solubility is no more linear as a function of temperature, the Cr and Ni regressions were divided into two temperature ranges: 399–521 K and 521–1173 K. The low temperature Cr solubility function is fitted above 413 K because the Cr solubility is constant in the 399–

413 K range. The hexagonal  $\epsilon$  phase from the Bi–Pb binary system is stable up to 413 K. The Cr, Fe and Ni solubilities in LBE are respectively (in at. fraction,  $T$  in K):

$$\log_{10}(S_{Cr}) = 0.2326 - \frac{3014.4}{T} \quad (413-521 \text{ K}) \quad (40)$$

$$\log_{10}(S_{Cr}) = -1.2043 - \frac{2256.7}{T} \quad (521-1173 \text{ K}) \quad (41)$$

$$\log_{10}(S_{Fe}) = 0.2262 - \frac{4135.3}{T} \quad (399-1173 \text{ K}) \quad (42)$$

$$\log_{10}(S_{Ni}) = 7.163 - \frac{5432.6}{T} \quad (399-521 \text{ K}) \quad (43)$$

$$\log_{10}(S_{Ni}) = -20.9937 + \frac{24751.5}{T} - \frac{12785 \times 10^3}{T^2} + \frac{2050 \times 10^6}{T^3} + 5.396 \times 10^{-3}T \quad (521-1173 \text{ K}) \quad (44)$$

#### 4.5. Summary of the Cr, Fe and Ni solubilities in LBE at 723 K and 773 K

Using the database, the calculation of the liquid composition makes it possible to predict more precisely the thermodynamic properties of a Cr–Fe–Ni alloy in contact with LBE. The Cr, Fe and Ni solubilities calculated at 723 K and 773 K are represented in the next table (Table 3). These temperatures correspond to the

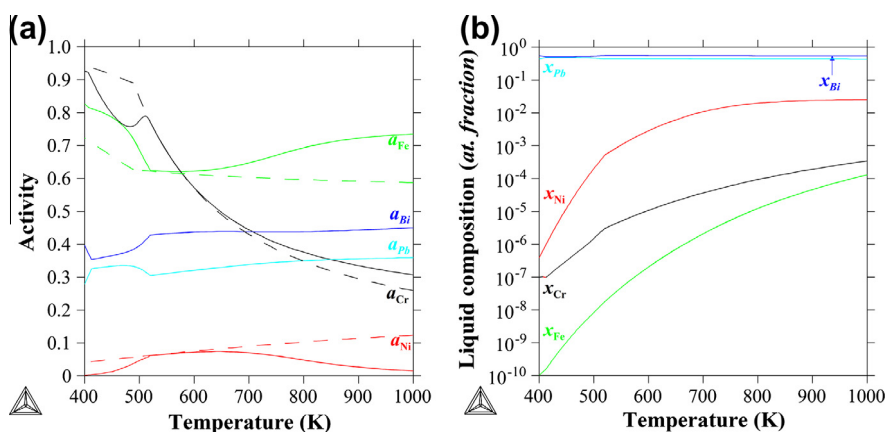


Fig. 9. (a) Cr, Fe, Ni activities in FCC for the  $Fe_{0.57}Cr_{0.18}Ni_{0.25}$  composition and Bi, Pb activities in the liquid (dash lines represent the activities in FCC without considering the interaction with LBE) and (b) composition of the liquid in atomic fraction as a function of temperature.

**Table 3**

Calculated Cr, Fe, Ni solubilities at 723 K and 773 K.

Model alloy (in wt.%)  (in at.%)	Solubility (in wt.%) Solubility (in at.%)			Solubility (in wt.%) Solubility (in at.%)		
	Cr	Fe	Ni	Cr	Fe	Ni
	<b>T = 723 K</b>			<b>T = 773 K</b>		
Cr <sub>18</sub> -Fe <sub>71</sub> -Ni <sub>11</sub>	9.95e-04	9.69e-05	1.90e-01	1.59e-03	2.29e-04	2.39e-01
Cr <sub>19.18</sub> -Fe <sub>70.44</sub> -Ni <sub>10.38</sub>	3.96e-03	3.60e-04	6.69e-01	6.33e-03	8.47e-04	8.42e-01
Cr <sub>22</sub> -Fe <sub>67</sub> -Ni <sub>11</sub>	1.17e-03	9.20e-05	1.94e-01	1.89e-03	2.17e-04	2.42e-01
Cr <sub>23.37</sub> -Fe <sub>66.27</sub> -Ni <sub>10.36</sub>	4.68e-03	3.41e-04	6.87e-01	7.51e-03	8.04e-04	8.54e-01
Cr <sub>18</sub> -Fe <sub>68</sub> -Ni <sub>14</sub>	1.03e-03	9.56e-05	2.35e-01	1.65e-03	2.27e-04	3.00e-01
Cr <sub>19.21</sub> -Fe <sub>67.56</sub> -Ni <sub>13.23</sub>	4.10e-03	3.54e-04	8.27e-01	6.54e-03	8.40e-04	1.057
Cr <sub>18</sub> -Fe <sub>57</sub> -Ni <sub>25</sub>	1.17e-03	8.91e-05	3.76e-01	1.87e-03	2.18e-04	5.08e-01
Cr <sub>19.31</sub> -Fe <sub>56.93</sub> -Ni <sub>23.76</sub>	4.65e-03	3.29e-04	1.3197	7.41e-03	8.01e-04	1.779

nominal conditions where the corrosion issues in LBE coolant become predominant. Furthermore, this 723–773 K range is representative of the temperatures studied during numerous corrosion tests. Then, these fundamental data can be helpful to establish corrosion mechanisms or to assess dissolution processes driven by the solubility of each element in LBE [35].

Whatever the composition of the model alloy, this table confirms the prominent solubility of Ni in LBE. The gaps with Cr and Fe solubilities are respectively about two and three orders of magnitude in the 723–773 K temperature range.

Furthermore, the thermodynamic calculations always highlight the formation of the so-called  $\epsilon$  HCP intermetallic phase from the Bi–Pb system (Fig. 1) for the lowest temperature ranges. Because no data on the Cr, Fe or Ni solubilities in this  $\epsilon$  phase is available, it was considered as only made of Bi and Pb. However, at thermodynamic equilibrium, the composition of this phase could be sensitive to the composition of the alloy.

## 5. Conclusion

Using the Calphad method, a thermodynamic database was developed to assess the interaction between Cr–Ni–Fe alloys and LBE. The thermodynamic modeling performed in this study makes it possible to calculate the thermodynamic properties of any solid, liquid or gas phase in the Bi–Cr–Fe–Ni–Pb quinary system as a function of composition and temperature conditions.

To better highlight the effect of each transition metal in LBE, the Bi–Cr and Cr–Pb binary systems were assessed using experimental data. Furthermore, some complementary ternary parameters were used to model the Cr, Ni and Fe solubilities in the metallic liquid at the specific LBE composition. Very good consistency is observed between the experimental solubility results from the literature and the thermodynamic calculations. Among the transition metals, the most soluble element in LBE is Ni. The experimentally measured change of slope of the Ni solubility in LBE as a function of temperature is correctly predicted by the calculations. This change is assigned to the precipitation of the BiNi intermetallic phase from the Bi–Ni binary system.

Some applied calculations were performed to establish more accurate Cr, Fe and Ni activity values and solubility laws for four compositions of austenitic model alloys (in wt.%): Cr<sub>18</sub>-Fe<sub>71</sub>-Ni<sub>11</sub>, Cr<sub>22</sub>-Fe<sub>67</sub>-Ni<sub>11</sub>, Cr<sub>18</sub>-Fe<sub>68</sub>-Ni<sub>14</sub> and Cr<sub>18</sub>-Fe<sub>57</sub>-Ni<sub>25</sub>. These calculations may provide a better thermodynamic description of the dissolution phenomena in the Bi–Cr–Fe–Ni–Pb system when dissolution or precipitation processes partly drive corrosion mechanisms.

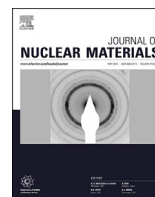
## Acknowledgments

The author wants to thank Dr. Christine Guéneau for the stimulating discussions and helpful advices given throughout the

thermodynamic modeling. Dr. Laure Martinelli is also thanked for the interest taken in this study and for the careful reading of the manuscript.

## References

- [1] M. Roy, Mécanisme de dissolution des aciers austénitiques dans l'eutectique plomb-bismuth à 500 °C, Thèse à l'Université de Technologie de Compiègne, France, 9 Novembre 2012.
- [2] <http://www.gen-4.org/Technology/systems/lfr.htm>.
- [3] S.W. Yoon, H.M. Lee, Calphad 22 (1998) 167–178.
- [4] J. Zhang, N. Li, J. Nucl. Mater. 373 (2008) 351–377.
- [5] I. Diop, N. David, J.M. Fiorani, R. Podor, M. Vilasi, Mater. Sci. Forum 595–598 (2008) 473–481.
- [6] J.L. Courouau, J. Nucl. Mater. 335 (2004) 254–259.
- [7] J. Abella, A. Verdaguier, S. Colominas, K. Ginestar, L. Martinelli, J. Nucl. Mater. 415 (2011) 329–337.
- [8] L. Martinelli, F. Vanneroy, J.C. Diaz Rosado, D. L'Hermite, M. Tabarant, J. Nucl. Mater. 400 (2010) 232–239.
- [9] H. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, Computational Thermodynamics: The Calphad Method, Cambridge University Press, Cambridge UK, 2007.
- [10] <http://www.thermocalc.com/products-services/software/thermo-calc/>.
- [11] L. Kjellqvist, M. Selleby, B. Sundman, Calphad 32 (2008) 577–592.
- [12] D. Boa, S. Hassam, G. Kra, K.P. Kotchi, J. Rogez, Calphad 32 (2008) 227–239.
- [13] I. Vaajamo, P. Taskinen, Thermochim. Acta 524 (2011) 56–61.
- [14] G.P. Vassilev, J. Romanowska, G. Wnuk, Int. J. Mater. Res. 98 (2011) 468–475.
- [15] I. Kainulainen, P. Taskinen, J. Gisby, Calphad 34 (2010) 441–445.
- [16] G.P. Vassilev, V. Gandova, P. Docheva, Cryst. Res. Technol. 44 (2009) 25–30.
- [17] G.P. Vassilev, J. Romanowska, G. Wnuk, Int. J. Mater. Res. 98 (2007) 468–475.
- [18] J. Wang, F.G. Meng, L.B. Liu, Z.P. Jin, Trans. Non Ferrous Met. Soc. China 21 (2011) 139–145.
- [19] S.K. Seo, M.G. Cho, H.M. Lee, J. Electron. Mater. 36 (2007) 1536–1544.
- [20] A.T. Dinsdale, Calphad 15 (1991) 317–425.
- [21] O. Redlich, A.T. Kister, Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 345–348.
- [22] B. Sundman, Calphad 15 (1991) 109–119.
- [23] Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-Hydraulics and Technologies, OECD, Nuclear Science, 2007, (Chapter 3). <<http://www.oecd-nea.org/science/reports/2007/nea6195-handbook.html>>.
- [24] Comparative Assessment of Thermophysical and Thermohydraulic Characteristics of Lead, Lead-Bismuth and Sodium Coolants for Fast Reactors, IAEA-TECDOC-1289, 2002.
- [25] I. Diop, Contribution à l'étude de la résistance chimique et mécanique des matériaux métalliques, (Acier T91 9%Cr–1%Mo) en environnements complexes dans les réacteurs nucléaires, Ph.D. Thesis at Université Henri Poincaré, Nancy I, France, 19 décembre 2008.
- [26] M. Venkatraman, J.P. Neumann, Bull. Alloy Phase Diagrams 9 (1988) 271.
- [27] M. Venkatraman, J.P. Neumann, Bull. Alloy Phase Diagrams 9 (1988) 155–157.
- [28] R.S. Williams, Z. Anorg. Chem. 55 (1907) 1–33.
- [29] G. Hindrichs, Z. Anorg. Chem. 59 (1908) 414–449.
- [30] J.R. Weeks, A.J. Romano, Corros. NACE 25 (1969) 131–136.
- [31] T. Alden, D.A. Stevenson, J. Wulff, J. Trans. Metall. Soc. AIME (1958) 15–17.
- [32] P.N. Martinov, K.D. Ivanov, in: Proceedings of Four Technical Meetings Held Between December 1995 and April 1998, 1998, pp. 177–184.
- [33] T.B. Massalski, Binary Alloys Phase Diagrams, The Materials Information Society, Materials Park, 1990.
- [34] G. Rosenblatt, J.R. Wilson, Proceeding of the Session IV on Corrosion by Liquid Metals, Fall Meeting of the Metallurgical Society of AIME, Philadelphia, Pennsylvania, 1969, pp. 469–477.
- [35] E. Yamaki, K. Ginestar, L. Martinelli, Corros. Sci. 53 (2011) 3075–3085.



# Thermodynamic assessment of the Pd–Rh–Ru system using calphad and first-principles methods



S. Gossé<sup>a,\*</sup>, N. Dupin<sup>b</sup>, C. Guéneau<sup>a</sup>, J.-C. Crivello<sup>c</sup>, J.-M. Joubert<sup>c</sup>

<sup>a</sup> DEN-Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

<sup>b</sup> Calcul Thermodynamique, Rue de l'avenir, 63670, Orcet, France

<sup>c</sup> Chimie Métallurgique des Terres Rares, Université Paris Est, ICMPE (UMR 7182), CNRS, UPEC, F-94320, Thiais, France

## HIGHLIGHTS

- The mixing enthalpy of solid solutions in the Pd–Rh–Ru system was calculated using the DFT and SQS methods.
- A thermodynamic assessment of the Pd–Rh–Ru ternary system was performed using the Calphad method.
- The extrapolation based on only binary interaction parameters leads to a good agreement with the data on the ternary.

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 15 December 2015

Received in revised form

15 March 2016

Accepted 25 March 2016

Available online 28 March 2016

### Keywords:

Palladium

Rhodium

Ruthenium

Nuclear waste

Nuclear fuel

Thermodynamics

Calphad

SQS

## ABSTRACT

Palladium, rhodium and ruthenium are abundant fission products that form in oxide fuels in nuclear reactors. Under operating conditions, these Platinum-Group Metal (PGM) fission products accumulate in high concentration at the rim of the oxide fuel and mainly precipitate into metallic solid solutions. Their thermochemistry is of significant interest to predict the high temperature chemical interactions between the fuel and the cladding or the possible precipitation of PGM phases in high level nuclear waste glasses.

To predict the thermodynamic properties of these PGM fission products, a thermodynamic modeling is being developed on the ternary Pd–Rh–Ru system using the Calphad method. Because experimental thermodynamic data are scarce, Special Quasirandom Structures coupled with Density Functional Theory methods were used to calculate mixing enthalpy data in the solid solutions. The resulting thermodynamic description based on only binary interaction parameters is in good agreement with the few data on the ternary system.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Uranium oxide is the most common fuel of Light Water Reactors (LWR). During burnup, many fission products form and among them Pd, Rh and Ru are very abundant. According to Guillaumont [1], the fission yields of these fission products (in grams per ton of fissile uranium) are about 1245 g of Pd, 487 g of Rh and 2157 g of Ru for an UOX1 spent fuel 3.5% enriched in <sup>235</sup>U with a burnup of 33GWj t<sup>-1</sup>. In this framework, numerous studies were undertaken to point out the chemical interactions between platinoids and fuel materials [2–4] or under waste disposal conditions [5,6].

During reactor operation, the evolution of these platinoid based phases is of major importance. Pd, Rh and Ru fission products exhibit no solubility in the fluorite structure of the oxide fuel [2,3]. They mainly form metallic precipitates revealed by post irradiation examination of the fuels. These so-called “white inclusions” are constituted of Pd–Rh–Ru generally alloyed with two other fission products: Mo and Tc [2,7]. If chalcogen fission products (Se,Te) are present, these PGMs may also form chalcogenide rich solid solutions or intermetallic phases. The white inclusions can be single-phase or two-phase constituted; their compositions depend mainly on burnup, temperature gradient and oxygen potential of the oxide fuel [2].

In the glass matrix of high level nuclear wastes, these fission products partly precipitate either as metal or oxide phases as function of the oxygen potential [6,8–10]. Palladium and rhodium

\* Corresponding author.

E-mail address: [stephane.gosse@cea.fr](mailto:stephane.gosse@cea.fr) (S. Gossé).



preferentially react with chalcogen elements (Se,Te) to form complex intermetallic phases [11–15] whereas ruthenium forms both metallic Ru or RuO<sub>2</sub> particles and/or RuO<sub>2</sub> needles [9–16]. But, in case of the occurrence of rhodium, a mixed solid solution of rhodium and ruthenium dioxide: (Rh,Ru)O<sub>2</sub> can precipitate [6,8,17]. In order to predict the formation of these different phases, the description of the thermodynamic properties of all the competing phases is needed.

The thermodynamic and phase diagram data of the ternary system Pd–Rh–Ru were thus reviewed and a description of the stable phases was proposed in the present work. New Differential Thermal Analysis (DTA) experiments were performed to provide additional phase diagram data. Furthermore, the mixing enthalpies of the FCC and HCP solid solutions were calculated using the Special Quasirandom Structures (SQS) methodology coupled with Density Functional Theory (DFT) calculations to compensate the lack of experimental thermodynamic data for most of the systems under consideration. Using the Calphad method, all these results were used to describe thermodynamically the binary systems Pd–Rh, Pd–Ru and Rh–Ru as well as the ternary system Pd–Rh–Ru.

## 2. Bibliography

As far as the authors know, no intermetallics form in any of the three binary systems. The solid phases are the solid solutions based on Ru (HCP) and Pd and Rh (FCC). To make the paper clearer these ternary extension of the solutions (Pd,Rh,Ru)-FCC and (Pd,Rh,Ru)-HCP solid solutions are merely noted FCC and HCP.

The three binary systems have been already reviewed by Tripathi et al. [18–20] and by Okamoto [21–23]. All these binary systems were thermodynamically assessed by Gürler et al. [24], Rand and Potter [25] and Gürler [26]; the ternary system was assessed by Kaye et al. [7]. However, the fact that they used a description of the elements inconsistent with the one widely used nowadays [27] makes this ternary description incompatible within extended thermodynamic works like those undertaken within the FuelBase database [28] or the TAF-ID project [29].

### 2.1. The Pd–Rh system

The Pd–Rh system exhibits a large, quite symmetrical, miscibility gap in the FCC phase, with a critical point located between 51 and 52 at. % Rh. Raub determined the binodal curve in the temperature range 873–1173 K and found a homogeneous solid solution at 1573 K [30]. According to Myles [31], the decomposition of the FCC solid solution occurs below 1118 K. Shield and Williams [32] determined a higher critical temperature of 1184 K by electrical resistivity measurements. According to Gürler et al. [24], the critical point is calculated at 1183 K for a composition slightly richer in Rh than the experimental value in Ref. [30]: 55.4 at. % Rh vs. 51–52 at. % Rh.

Myles [31] measured the palladium equilibrium vapor pressures above Pd–Rh alloys at 1575 K using the torsion-effusion method. These data were used to derive the thermodynamic properties of the alloys at 1575 K (see Table II in Ref. [31]). The large positive deviations from ideal behavior of the activities and the mixing enthalpies corroborate the demixing at low temperature [30–32].

In the Pd–Rh assessment after Gürler et al. [24], the liquid phase parameters were estimated from the enthalpies of formation of the solid solution because no data were available. Later, solid/liquid transitions were experimentally investigated by Kaye et al. [7]; the measurements were performed by DTA with a temperature uncertainty of approximately  $\pm 3$  K. These measurements are in good agreement with the Pd–Rh assessment by Gürler et al. [24]. In their assessment, Jacob et al. [33] computed erroneous solidus/liquidus

values with a minimum around 1600 K at 40 at. % Rh for the liquid considered without interaction parameters.

### 2.2. The Pd–Ru system

Ruthenium is the most abundant PGM fission product; it is also the most refractory with a melting point at 2607 K. The Pd–Ru phase diagram has been studied by several authors [34–37]. The review of Pd–Ru phase diagram after Okamoto [22] shows both solidus and liquidus of the Pd rich side coming from Kleykamp [34]. The Ru solubility in (Pd)-FCC comes from Rudnitskii and Polyakova [36] and that of Pd in (Ru)-HCP is drawn from the study of Darling and Yorke [35]. Tripathi et al. also reviewed the Pd–Ru diagram from the same works [19]. They gathered many data obtained by X-ray diffraction and microanalysis, DTA, electromotive force measurements, electrical resistance analysis [34–37]. In spite of some discrepancies – mainly on the Pd solubility in the HCP solid solution – both diagrams are consistent, particularly concerning the shape of the liquidus curve and the Ru solubility in FCC.

This binary system has been modeled by Rand and Potter [25] and also by Gürler [26]; this last assessment was used recently by Kaye et al. [7] who reviewed and modeled the quinary system Mo–Pd–Rh–Ru–Tc [7].

In their paper, Rudnitskii and Polyakova [36] observed a first peritectic reaction at 1866 K due to the decomposition of a metastable palladium rich  $\beta$ -phase; the composition range of this  $\beta$ -phase is about 15–20 at.% Ru. The second peritectic reaction at 1848 K would come from the transition with the  $\beta$ -phase and not from the FCC + Liquid reaction at 12 at.% Ru.

Darling and Yorke [35] also carried out experiments in the Pd–Ru system, but unlike Rudnitskii and Polyakova [36], they did not find evidence of any intermediate intermetallic compound. Thus, this metastable  $\beta$  phase was not retained for the modeling. Even if no intermetallic structure exists in the Pd–Ru binary system, Guo [38] calculated by DFT method the total energies for five metastable structures with a RuPd<sub>3</sub> stoichiometry.

The peritectic temperature (1867 K) and the maximum solubility of ruthenium in (Pd)-FCC slightly change from one to another author. Obrowski [37] measured the peritectic temperature at  $1858 \pm 3$  K with maximum solubilities of 16 at.% Ru in (Pd)-FCC and 9 at.% Pd in (Ru)-HCP. Kleykamp [34] established a peritectic temperature of  $1869 \pm 3$  K for a maximum solubility of 19 at.% Ru in (Pd)-FCC and 8 at.% of Pd in (Ru)-HCP.

Finally, the only selected invariant reaction in this assessment is the peritectic decomposition in the Pd-rich composition range defined between 15 and 20 at.% Ru. Because the liquid composition at the peritectic reaction after Rudnitskii and Polyakova [36] is not consistent with the results from Kleykamp [34] and Darling and Yorke [35], the liquidus measurements after [36] were discarded. The only liquidus data comes from Ref. [34] for a 50 at.% Ru composition. All the phase diagram data about the peritectic reaction are gathered in Table 1.

The only thermodynamic data are ruthenium activities calculated from electromotive force (EMF) measurements carried out by Kleykamp [34]. These values ( $a_{\text{Ru}} = 0.53$  @ 1100 K and 1200 K) were not considered because of their inconsistency with the proposed phase diagram.

### 2.3. The Rh–Ru system

Due to the refractory behavior of these metals, the Rh–Ru system was poorly investigated; the review of the literature revealed no experimental thermodynamic data for this system. The only available data on the Rh–Ru phase diagram come from the experimental work of Paschoal [39] and Paschoal et al. [40] who have

**Table 1**  
Temperature and phase composition at the peritectic reaction in the Pd–Ru system.

Peritectic reaction	Temperature	Liquid composition	FCC composition	HCP composition
Darling & Yorke [35] (Experimental)	1852 ± 1 K	From Rudnitskii	≈ 18 at. % Ru	83 at. % Ru
Kleykamp [34] (Experimental)	1867 ± 3 K	≈ 12 at. % Ru	19 at. % Ru	92.3 at. % Ru
Obrowski [37] (Experimental)	1858 ± 5 K	≈ 9 at. % Ru	16 at. % Ru	≈ 70 at. % Ru
Okamoto [22] (Review)	1856 K	From Kleykamp [34]	From Kleykamp [34]	From Darling & Yorke [35]
Rudnitskii [36] (Experimental)	1866 ± 3 K	≈ 2 at. % Ru	≈ 18 at. % Ru Not measured	≈ 71 at. % Ru Not measured
Tripathi [19] (Review)	1867 K	From Rudnitskii	≈ 21 at. % Ru	From Kleykamp
Gürler [26] (Modeling)	1866 K	10 at. % Ru	18.5 at. % Ru	92.3 at. % Ru

investigated the constitution of this system in the 1173 K–2573 K temperature range by performing heat treatments and DTA.

Paschoal et al. [40] conducted analyses on arc melted pellets made from Rh and Ru powders. The samples were annealed at 1973 K for 24 h, 1673 K for 80 h and 1223 K for 450 h, respectively and quenched at 250 K/min. They were analysed using metallography, X-ray diffraction and electron micro-probe analyses. From these results, the reciprocal solubilities of Ru in (Pd)-FCC and of Pd in (Ru)-HCP are very large and depend poorly on temperature. Hence, the two-phase composition range is very narrow.

Further DTA analyses were also performed on these samples using stabilized ZrO<sub>2</sub> crucibles under argon at 10 K/min. The temperature uncertainties are equal to ±10 K. The peritectic reaction was measured at 2363 K with compositions equal to 34.5 at. % Ru in (Rh)-FCC, and 40 at. % Ru in (Ru)-HCP and 30 at. % Ru in the liquid phase. Some solidus temperatures were measured too but the liquidus could not be determined due to the too narrow solidus/liquidus domain [40]. No experimental data are available on the Rh–Ru liquidus.

Using these data, the Rh–Ru system was thermodynamically described by Gürler [26]. The peritectic reaction is calculated at 2364 K. The experimental compositions in the two-phase field from Ref. [40] were considered as phase boundaries. The calculated reciprocal solubilities sketch nearly vertical lines thanks to the use of large unjustified entropic terms for FCC and for HCP phases.

Recently, Bordier [41] performed isothermal heat treatments in the ternary Rh–Ru–O system at 1373 K. Several samples revealed a three-phase domain where the (Rh,Ru)O<sub>2</sub> rutile phase was in equilibrium with both FCC and HCP solid solutions. No oxygen solubility was observed in the metallic phases; their compositions were respectively 30 at. % and 40 at. % of Ru; these data were used in the assessment.

#### 2.4. The Pd–Rh–Ru ternary system

No ternary intermetallic compound is reported in the Pd–Rh–Ru system. The ternary phase diagram was studied by Raevskaya et al., at 1673 K [45] and Paschoal et al., at 1973 K [46]. No data were found on the extent of the (Pd,Rh)-FCC miscibility gap into the Pd–Rh–Ru phase diagram.

Raevskaya et al. [45] prepared alloys from the pure elements by arc furnace melting under an extremely pure argon atmosphere and heat treated for 500 h at 1673 K. Thirteen compositions were studied, initially supposed to be in the FCC + HCP two phase domain. All the samples were analysed by electron microprobe to determine the tielines; this work was complemented by hardness, micro-hardness and lattice cell volume measurements. Unfortunately, the results are only drawn on a poorly readable ternary section. This representation (i.e. Fig. 1c in Ref. [45]) gives an uncertainty of about 2 at. % on the composition of the single and two-phase domains at 1673 K.

Paschoal et al. [46] prepared samples from compacted powder mixtures and then melted in an arc furnace under argon

atmosphere. The samples were annealed under high vacuum from 20 to 100 h; the specific duration for each sample is not given. Some samples exhibited an important mass loss; those with a loss higher than 10% were discarded. Thermodynamic calculations permit to highlight that in absence of any pollution of the samples, the mass loss by vaporisation is mostly due to Pd. Thus, the actual compositions could present a slight deficit in Pd.

The reported ternary section at 1973 K is characterized by the extension of the three single phase domains from the pure elements. The liquid phase extends from melted Pd, the solubility of Ru and Rh are about 10 at. % Ru and 28 at. % Rh, respectively. The FCC solid solution is homogeneous in a large domain. The HCP solid solution exhibits an important Rh amount due to the large reciprocal solubilities in the Rh–Ru binary system; the maximum Pd amount in HCP is about 15 at. %. A narrow three-phase region appears parallel to the Pd–Ru edge at a composition of 15–20 at. % Rh; the compositions could not be exactly determined because of large discrepancies in the electron microprobe analyses due to the bad quality of the microstructures.

Kaye et al. thermodynamically assessed the Pd–Rh–Ru phase diagram [7] introducing ternary excess correction to the binary solid solution phases proposed by Gürler [24,26]. The agreement between the section calculated at 1973 K and the experimental data from Paschoal et al. [46] is reasonable but doesn't agree in detail on the two phase field involving the FCC and liquid phases as well as on the three-phase field that is calculated at lower Rh content as reported by Paschoal [46]. These differences can be linked to the high uncertainty on the experimental phase diagram data. Kaye et al. [7] did not show a comparison with Raevskaya et al. [45] at 1673 K.

### 3. Thermodynamic modeling

#### 3.1. DFT and SQS methodologies

The SQS methodology [48] has been coupled with DFT calculations [49] in order to estimate the mixing enthalpy of binary and ternary solid solutions. The solid solutions have been treated by the SQS method: i.e. a random-like distribution of atoms into a given lattice is considered at a given composition and with a finite number of total atoms in a cell.

All SQS structures have been calculated in the frame of the DFT within a pseudo-potential approach using the VASP package within projector augmented-wave (PAW) method [50,51]. The generalized gradient approximation (GGA) described with the PBE functional [52] has been used with a cut-off energy of 400 eV and a high k-mesh density. Preserving the original crystal symmetry, each structure has been fully relaxed (volume and ionic relaxation) without the electronic spin-polarization. All the SQS calculations have been conducted using the ZenGen code [53].

The binary A–B solution (A–B = {Pd–Rh}, {Pd–Ru}, {Rh–Ru}) has been treated by considering a 16-atom cell in SQS structure for 3 different compositions ( $x_A = \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ ), and infinite dilution ( $x$

$x_A = 1/16, 15/16$ ) and the two lattices FCC [54] and HCP [55]. The binary results are gathered in Table 2.

Furthermore, the FCC solution has been considered in the ternary A–B–C by a 24 and 32 atom cell for the two types of compositions ( $x_A = x_B = x_C = 1/3$ ) and ( $x_A = 1/2; x_B = x_C = 1/4$ ) corresponding to four ternary configurations [56]. The ternary results are gathered in Table 3.

### 3.2. Calphad method

The Calphad method allows coupling phase diagrams and thermodynamic properties. Thermodynamic equilibria are calculated by minimization of the total Gibbs energy of the system for a given pressure, temperature and composition [42]. The fundamental properties necessary for such calculations are the Gibbs energies of each phase. These Gibbs energies are modeled by mathematical functions whose parameters are optimized fitting experimental and theoretical data by a least square minimization method. During the present work, the optimisation of the thermodynamic parameters was carried out by using the Parrot module [43] of the Thermo-Calc software [44].

In all the models, the Gibbs energy of the phase under consideration is referred to the enthalpy of the pure elements in their reference state at 298.15 K and  $p = 1$  bar where their reference state correspond to the phase stable at 298.15 K and  $p = 1$  bar.

#### 3.2.1. Thermodynamic models for pure elements

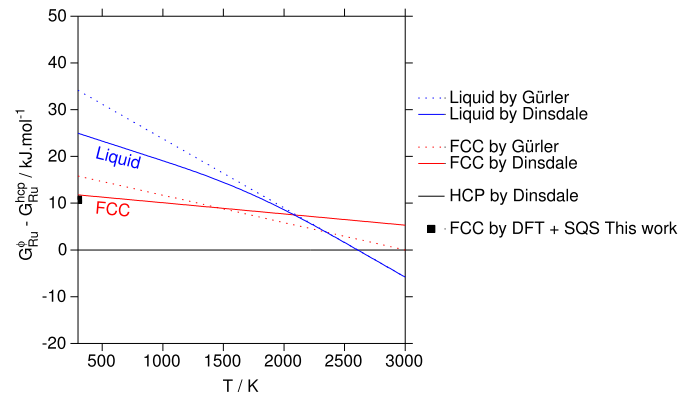
The Gibbs energy of a pure element “ $i$ ” at the temperature  $T$  in the state  $\varphi$ ,  ${}^\circ G_i^\varphi(T)$ , is expressed by:

$${}^\circ G_i^\varphi(T) - {}^\circ H_i^{SER}(298.15K) = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n \quad (1)$$

where  $n$  is an integer typically taking the values 2, 3,  $-1$ . Such relations need to be defined not only in the range of stability of the phase under consideration but in the entire temperature range. For instance, this allows to describe the equilibria involving the liquid phase below the Ru melting temperature. In order to be able to describe solution phases, such expressions must be defined for each stable phase of the elements but also for the other structures where they enter in solution; the HCP state of Ru for Pd and Rh or the FCC state of Pd and Rh for Ru. Many of these Gibbs energy functions for the pure elements are available in the SGTE database presented by Dinsdale [27]. The use of this internationally recognized database allows the consistency of independent assessments. It is the set we have chosen to use in order to be able to couple our work with other ones, in particular those undertaken in the FuelBase [28] and TAF-

**Table 3**  
FCC ternary mixing enthalpies calculated by DFT and SQS (in kJ/mol).

$x_{Pd}$	$x_{Rh}$	$x_{Ru}$	Mixing enthalpy (kJ/mol)
$1/3$	$1/3$	$1/3$	5.3716
$1/4$	$1/4$	$1/2$	5.5693
$1/4$	$1/2$	$1/4$	4.0450
$1/2$	$1/4$	$1/4$	6.6098



**Fig. 1.** Calculated Gibbs energies of pure Ru in the liquid and FCC phases referred to stable element reference (SER) of Ru, comparison with Gürlér [26] (identical to Kaye et al. [7]) and Dinsdale [27] used in the present work.

ID [29] projects. The descriptions previously published [7,24–26] were not using this set.

Fig. 1 shows the Gibbs energies of the liquid and FCC phase of Ru referred to the HCP state as modeled by Dinsdale [27]; these values are compared with Gürlér [26]. They are identical for the stable phases but differ significantly for the undercooled liquid and for the FCC state; these differences justify the need of the reassessment reported herein. It is interesting to notice that the DFT stability of the FCC phase – calculated at 0 K and reported at 298 K – is very close to the value proposed by Dinsdale [27].

#### 3.2.2. Thermodynamic model for the solution phases

In the present work, the liquid phase and the FCC and HCP solution phases are described as substitutional solutions (Pd,Rh,Ru). The Gibbs energy of such a phase is classically described by the following equations (2)–(5) [42]:

**Table 2**  
FCC and HCP binary mixing enthalpies calculated by DFT and SQS (in kJ/mol).

$x_{Pd}$	$x_{Rh}$	$x_{Ru}$	FCC mixing enthalpy (kJ/mol)	HCP mixing enthalpy (kJ/mol)
0.06	0.94	–	1.9837	2.4254
0.25	0.75	–	4.7264	4.9894
0.50	0.50	–	6.4400	6.2174
0.75	0.25	–	4.9550	4.8144
0.94	0.06	–	1.1741	1.0935
0.06	–	0.94	2.8853	5.0026
0.25	–	0.75	6.1722	10.8249
0.50	–	0.50	8.9651	12.1563
0.75	–	0.25	7.6001	10.0727
0.94	–	0.06	1.6291	2.5136
–	0.06	0.94	0.0707	0.2358
–	0.25	0.75	–1.2926	–0.4479
–	0.50	0.50	–1.2842	–0.8385
–	0.75	0.25	–1.3808	–0.2123
–	0.94	0.06	–0.9132	–0.3147



$$G^\varphi - \sum_i x_i^\varphi \circ H_i^{SER}(298.15K) = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \quad (2)$$

With:

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_i x_i^\varphi \left( G_i(T) - H_i^{SER}(298.15K) \right) \quad (3)$$

$${}^{id}G^\varphi = RT \sum_i x_i^\varphi \ln(x_i^\varphi) \quad (4)$$

$${}^{ex}G^\varphi = \sum_i \sum_{j \neq i} x_i^\varphi x_j^\varphi \sum_\nu L_{i,j}^{\nu,\varphi} (x_i^\varphi - x_j^\varphi)^\nu \quad (5)$$

$x_i^\varphi$  is the molar fraction of the element  $i$  in the phase  $\varphi$  under consideration.  $j \neq i$  means that the element  $j$  appears after  $i$  in the alphabetical order.

The term  ${}^{ref}G^\varphi$  is a reference term corresponding to the weighted mean of the Gibbs energies of the pure elements discussed in the previous section.

The term  ${}^{id}G^\varphi$  is the Gibbs energy of the ideal mixing of the elements constituting the phase.

The excess term of the Gibbs energy  ${}^{ex}G^\varphi$  is described by a Redlich-Kister power series [42] in which the parameters  $L_{i,j}^{\nu,\varphi}$  (with  $\nu = 0, 1$ ) are made temperature dependent by the adjustable  $\alpha$  and  $\beta$  coefficients (6):

$$L_{i,j}^{\nu,\varphi} = \alpha + \beta T \quad (6)$$

## 4. Results

### 4.1. DTA experiments

Differential Thermal Analysis (DTA) analyses were performed using a Setaram Setsys device calibrated using the melting point of pure gold, nickel and palladium. From this calibration, the temperature uncertainty is estimated to be  $\pm 3$  K.

Due to temperature limitations, these DTA experiments were performed only in the Pd rich domain of the Pd–Rh system. Several heating and cooling ramps were performed at: 20 K/min, 10 K/min, 5 K/min and 3 K/min. In all cases, the samples were produced *in situ* by melting about 150 mg samples from pure metallic elements. For this reason, the measurements from the first 20 K/min cycle were never treated. The transition temperatures were measured during heating ramps. The retained value was obtained by extrapolation of the results toward a null heating rate.

The solidus temperatures measured in the Pd–Rh system are in excellent agreement with Kaye et al. [7] and confirm the almost ideal behavior of the liquid interactions (Table 4).

### 4.2. Thermodynamic modeling

The parameters assessed to describe the interaction in the different systems are presented in the appendix.

**Table 4**

Pd–Rh solidus temperature measured by DTA ( $\pm 3$  K).

Composition in Rh at. %	0.0	3.54	5.44	10.39	24.17
Solidus Temperature (K)	1827.8 K	1832.8	1833.3	1842.2	1878.6

#### 4.2.1. Assessment of the Pd–Rh system

The calculated Pd–Rh phase diagram is shown in Fig. 2; the FCC solid solution exhibits a quite symmetrical miscibility gap. The use of all the experimental data led to a critical point at 53.6 at.% Rh in good accordance with [30,32,36]. The critical temperature is calculated at 1204 K. This temperature is slightly higher than the electrical resistivity results by Shield and Williams [32] and the 1183 K calculated value by Gürlér et al. [24]. The calculated solidus line is in good agreement with the present DTA measurements and with the experimental results after Kaye et al. [7].

Myles [31] measured the palladium equilibrium vapor pressures of Pd–Rh alloys at 1575 K using the torsion-effusion method and Jacob et al. [33] determined the rhodium activity in the 950–1350 K temperature range.

The comparison of these thermodynamic data [31,33] to the calculated thermodynamic properties of the Pd–Rh alloys in Fig. 3 shows a good agreement. The positive deviations from ideal behavior of the activities and the mixing enthalpies are consistent with the phase separation at low temperature [30,32,36].

In Fig. 4a, the calculated mixing enthalpy in the FCC phase is compared with that derived from experimental activity measurements by Jacob et al. [33] and to the values estimated by Monte Carlo with the embedded atom method [47]. The present mixing enthalpies calculated using DFT with SQS cells also lead to symmetrical repulsive interactions. All these results agree well with each other. Both Calphad descriptions, from Kaye et al. [7] and the present work, are slightly less exothermic than the other estimates.

Fig. 4b shows the same kind of comparison for the metastable HCP phase. The DFT-SQS energies are slightly larger than for the FCC phase with an asymmetrical behavior towards Pd-rich alloys. The two Calphad descriptions are in close agreement with the SQS estimates even if results after Kaye et al. [7] are slightly less endothermic.

#### 4.2.2. Assessment of the Pd–Ru system

This binary system was modeled by Rand and Potter [25] and Gürlér [26]; this last model was used in the thermodynamic modeling of the quinary system Mo–Pd–Rh–Ru–Tc by Kaye et al. [7]. Fig. 5 compares the phase diagram calculated with this previous description to the one derived in the present work and to the experimental information.

If the main features of the phase diagram are reproduced by the two Calphad descriptions, Kaye's description predicts a larger solubility in the solid phases. The HCP extent better fits solvus data from Kleykamp [34] but the FCC + HCP solvus shows a rather low agreement on the Pd-rich side where the different experimental data are in reasonable agreement.

The absence of Pd solubility decrease in the HCP phase at low temperatures reported by Kleykamp [34] does not seem reasonable and may probably be attributed to difficulties to reach equilibrium at these temperatures. For this reason, the low temperature data were not taken into account in the present assessment (Fig. 5). The peritectic reaction is calculated at 1867 K where the maximum solubilities are 19.2 at.% Ru in the FCC and 93.9 at.% Pd in the HCP solid solutions and the liquid composition is 13.7 at.% Ru.

Despite thorough efforts, the selected Ru activities at 1100 K and 1200 K by Kleykamp [34] could not be fitted; these results disagree with the solubility data in the HCP solid solution. The calculated activity of Ru at 1100 K and 1200 K are about 0.99 while Kleykamp [34] reported an experimental value of 0.53. This mismatch can be due to possible sample/crucible interactions or ruthenium oxides vaporization during the electromotive force measurements.

As in Pd–Rh, mixing enthalpies from DFT-SQS calculations highlight a nearly symmetric repulsive behavior in both the FCC and HCP solid solutions (Fig. 6a,b). Like in the previous system, the

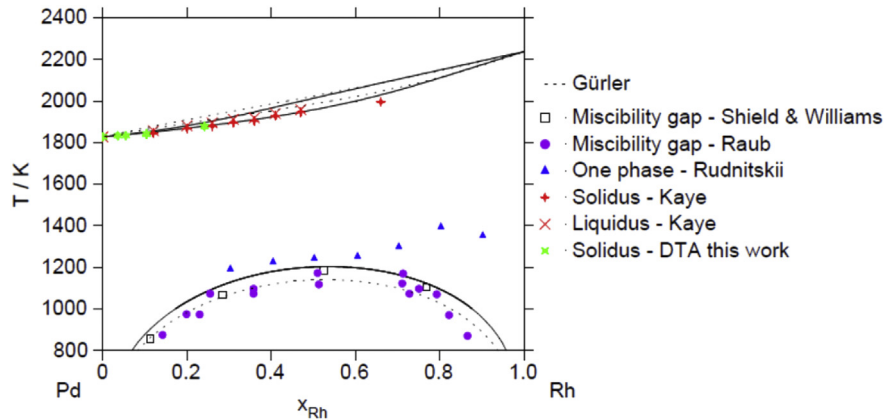


Fig. 2. Calculated Pd–Rh phase diagram, comparison with Gürlér [24], Raub [30], Shield & Williams [32] and Rudnitskii et al. [36].

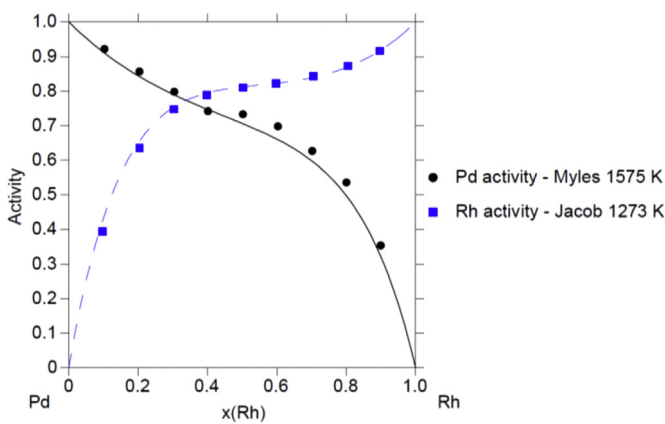


Fig. 3. Calculated Pd activity at 1575 K and Rh activity at 1273 K, comparison with Myles [31] and Jacob et al. [33].

energies are slightly larger with an asymmetrical behavior towards the Pd-rich alloys. These results were used in the present work and the calculated mixing curves fit them reasonably while the description of Kaye et al. [7] does not.

#### 4.2.3. Assessment of the Rh–Ru system

The Rh–Ru system was modeled using the few data available in the literature. Many phase diagram results come from heat

treatments and DTA by Paschoal [39] and Paschoal et al. [40]. Because no oxygen solubility was observed in the metallic phases during the investigations performed by Bordier [41] in the Rh–Ru–O system, the analyses from his heat treatment were used to fit the two phase field boundary between the (Pd)-FCC and (Ru)-HCP solid solutions at 1373 K.

Due to limited sample analyses in Paschoal et al. [40], only few constraints were given to the high temperature compositions of the FCC, HCP and liquid solutions (Fig. 7). The 35 at.% Ru solidus and invariant lines measured by DTA in Paschoal et al. [40] are calculated as solidus and liquidus lines. The invariant compositions are respectively: 40.1 at.% Ru, 48.2 at.% Ru, 37.8 at.% Ru at the peritectic reaction calculated at 2360 K (Fig. 7).

In the Rh–Ru system, the mixing energies from DFT-SQS calculations at 0 K are close to zero and therefore indicates an almost ideal behavior for this system. The description by Kaye et al. [7] shows a larger attractive interaction.

The present optimization was performed using entropic parameters as small as possible. This procedure made it possible to calculate mixing enthalpies of the same order of magnitude in the FCC and HCP phases in agreement with the DFT-SQS results. No excess parameters was considered in the liquid phase.

For an equimolar composition, the maximum mixing enthalpy is about  $-1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  in the FCC phase and  $-0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  in the HCP phase, respectively (Fig. 8). The important weight assigned to these only energetic data explain the poor agreement with the FCC phase

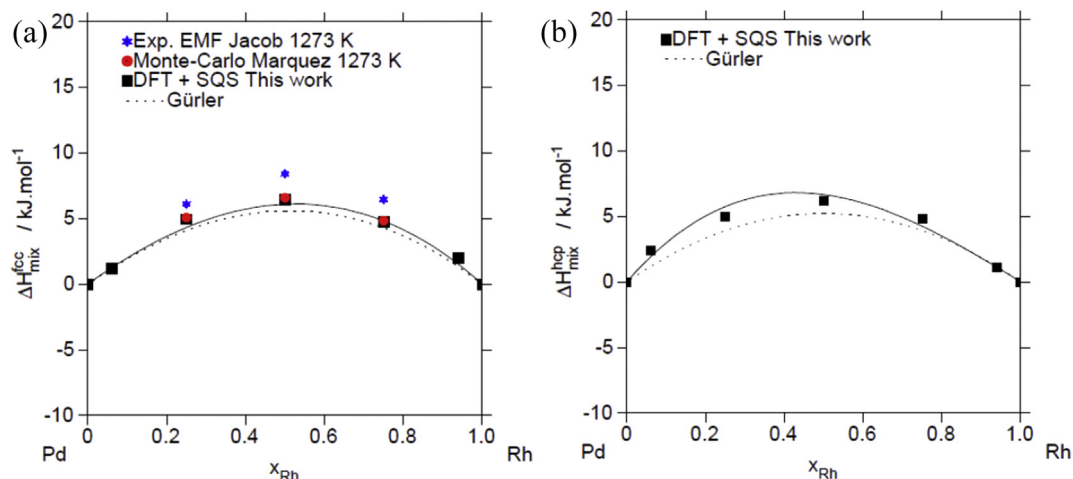


Fig. 4. a) Calculated (Pd,Rh)-FCC mixing enthalpy, comparison with Jacob et al. [33] and Marquez et al. [47]. b) Calculated (Pd,Rh)-HCP mixing enthalpy.

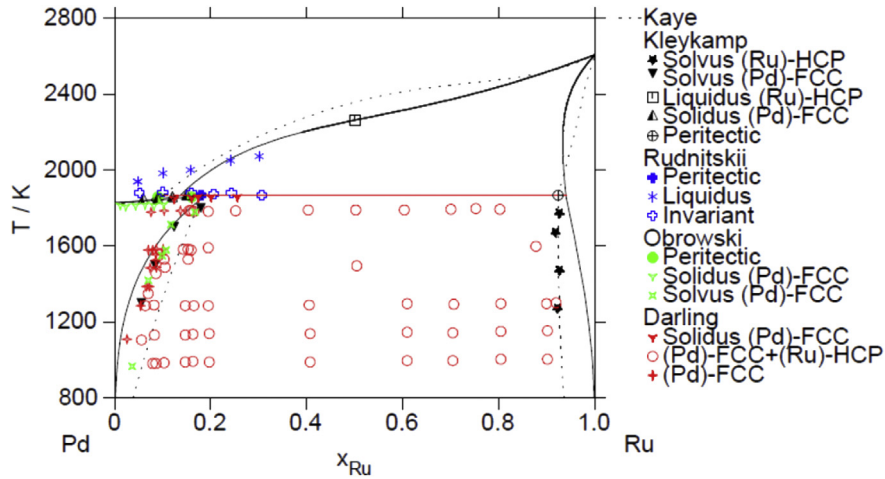


Fig. 5. Calculated Pd–Ru phase diagram, comparison with Kaye et al. [7], Kleykamp [34], Rudnitskii [36], Darling and Yorke [35], Obrowski [37].

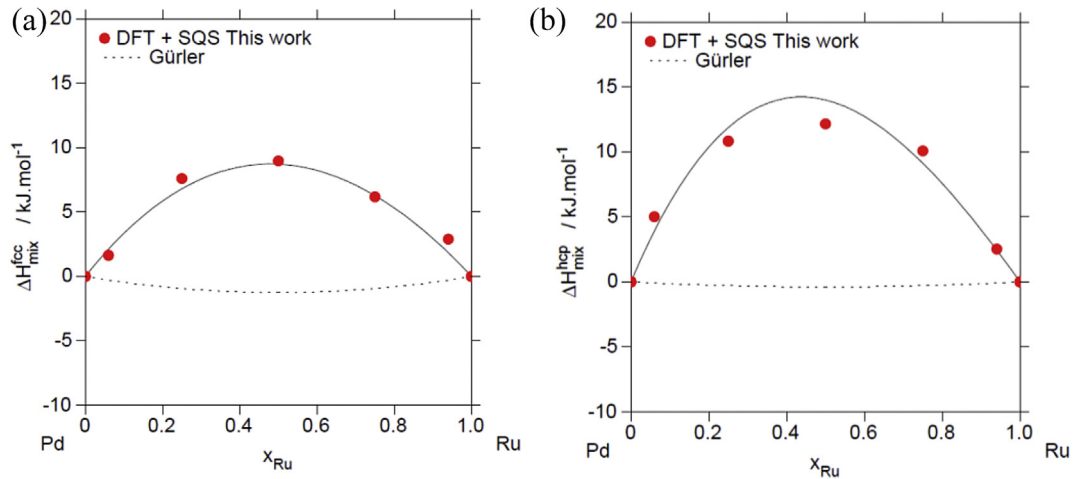


Fig. 6. a) Calculated (Pd,Ru)-FCC mixing enthalpy. b) Calculated (Pd,Ru)-HCP mixing enthalpy.

boundary at 1373 K. Experimental activity measurements in this system are desirable to better describe this system.

#### 4.2.4. Assessment of the Pd–Rh–Ru ternary system

The thermodynamic properties of the Pd–Rh–Ru ternary system were calculated by extrapolation of the models on the Pd–Rh,

Pd–Ru and Rh–Ru systems using equation (5). The comparison of these calculations with the ternary DFT-SQS results shows a very good agreement even without ternary excess correction (Fig. 9). On the contrary, the ternary thermodynamic modeling by Kaye et al. [7] shows a more attractive behavior due to the mixing enthalpies of the FCC solid solution in the Pd–Ru and Rh–Ru systems; this

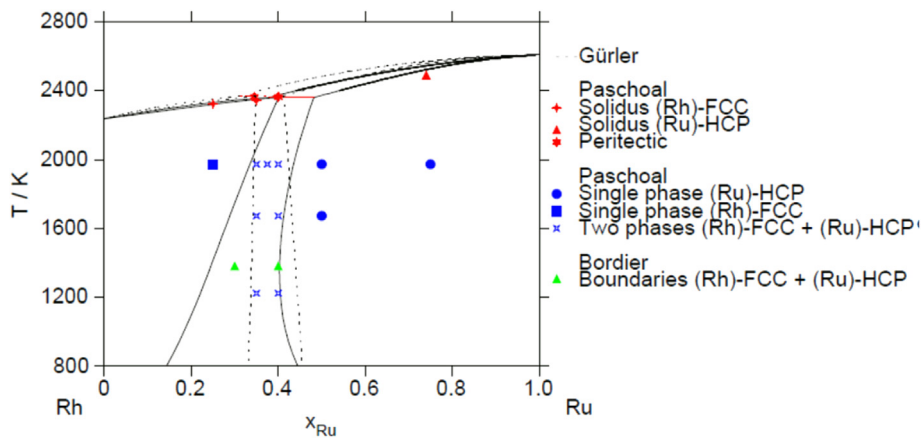


Fig. 7. Calculated Pd–Ru phase diagram, comparison with Paschoal [39] Paschoal et al. [40], Bordier [41].

behavior is enhanced by their extra ternary interaction parameters.

In Fig. 10, the calculation done by combining the thermodynamic assessment of the three binary systems is now confronted to the available experimental phase diagram data from Raevskaya et al. [45] and from Paschoal et al. [46]. The consistency between these experimental results and the thermodynamic assessment of the ternary system is compared with Raevskaya et al. [45] and Paschoal et al. [46] in two isothermal sections calculated at 1673 K and 1973 K, respectively.

At 1673 K, the FCC phase extends in a wide ternary range. It is in equilibrium with the HCP solution. The narrow HCP single phase field exists in the Ru rich domain due to the extent of the (Rh,Ru)-HCP phase from the Rh–Ru system (Fig. 10a). The agreement between the calculations and the experimental data from Raevskaya et al. [45] is quite good except for one composition in the HCP solid solution.

The description of Kaye et al. [7] shows a similar agreement but with a higher solubility of Pd in the HCP phase (Fig. 10 a). However the stabilisation introduced by their ternary interaction parameters seems too important as two experimental points reported in the two phase field are calculated in the single HCP region.

At 1973 K, the liquid has already formed in the Pd rich corner (Fig. 10b). This liquid is in equilibrium with both the HCP phase in the Ru rich corner and with the FCC phase in the Rh-rich corner; a narrow three-phase region forms between the three two-phase regions.

The calculated section at 1973 K (Fig. 10b) is compared with the experimental tielines and phase equilibria determined by Paschoal et al. [46] and with the calculated diagram by Kaye et al. [7]. Our calculations predict a three-phase domain (Liquid + HCP + FCC) slightly richer in Rh than in the experimental work. The sample experimentally reported in this field are all located very close to our calculated field, while Kaye et al. [7] model's is in larger disagreement with Paschoal et al. [46].

In the HCP + FCC two phase domain, the calculated HCP solvus is richer in Ru than in Kaye et al. [7] and Paschoal et al. [46]. In this region, the orientation of the calculated and experimental tielines (red lines) are consistent for the Ru-rich sample while in poor accordance for the Rh-richer composition (see red squares in Fig. 10b). Attempts to introduce ternary interaction parameters to improve the agreement did not fully resolve the problem. The same issue actually appears when comparing the calculated tielines in this two phase region with the description of Kaye et al. [7]; the discrepancies shall be more due to the quite large uncertainties on

the experimental data than to our thermodynamic assessment.

The orientation of the calculated tielines in the liquid + FCC two phase region are consistent with the experimental ones. But, the calculated compositions of the liquid and FCC phases in equilibrium show a large discrepancy with the experimental ones measured by EPMA analyses. The same tendency is found for the calculated section after Kaye et al. [7]. The experimental difficulty to freeze the phase equilibria where a liquid phase is formed could explain these differences.

The ternary description obtained by extrapolation from the binary models is thus in reasonable agreement with the few available experimental phase diagram data for this system considering the high uncertainty of these results [45,46]. This description permits to predict equilibria at any temperatures.

Fig. 11a) and b) present, respectively, a calculated isothermal section at 1273 K and the calculated liquidus projection where the isothermal lines are reported from 1850 K to 2550 K with a step of 50 K. Because no experimental data exist at 1273 K, the calculated section shown in Fig. 11a) must be regarded with caution. At 1273 K, the ternary diagram is compared with the model from Kaye et al. [7]; the calculated phase diagrams look quite different.

In the present calculations, the FCC solid solution exhibits a large ternary miscibility gap originating from the one in the Pd–Rh system at lower temperature. The present ternary miscibility gap is symmetrical towards Pd and Rh compositions while Kaye's et al. [7] model leads to larger single phase domains for the FCC and HCP phases and a smaller miscibility gap shifted towards Pd rich compositions. As a result, the [FCC<sub>1</sub> + FCC<sub>2</sub> + HCP] three-phase regions with both models are calculated in quite different composition ranges.

This discrepancy is strongly related to more stabilizing binary excess parameters in the systems Pd–Ru and Rh–Ru and also in the ternary excess parameters in the model of Kaye. The use of DFT-SQS calculations to assess the enthalpic part of these excess parameters permits a more reliable description at low temperature.

In Fig. 11b), the black lines correspond to isothermal projections of the liquidus. For a given temperature, they indicate the composition of the liquid phase in equilibrium with a solid phase. The red line corresponds to the composition of the liquid phase in equilibrium with both the FCC and HCP phases. The corresponding monovariant reaction is the peritectic HCP + liquid = FCC. The monovariant lines corresponding to the composition of the HCP and FCC phases along this equilibrium, not shown here, are both above the red line, linking the binary invariant compositions in

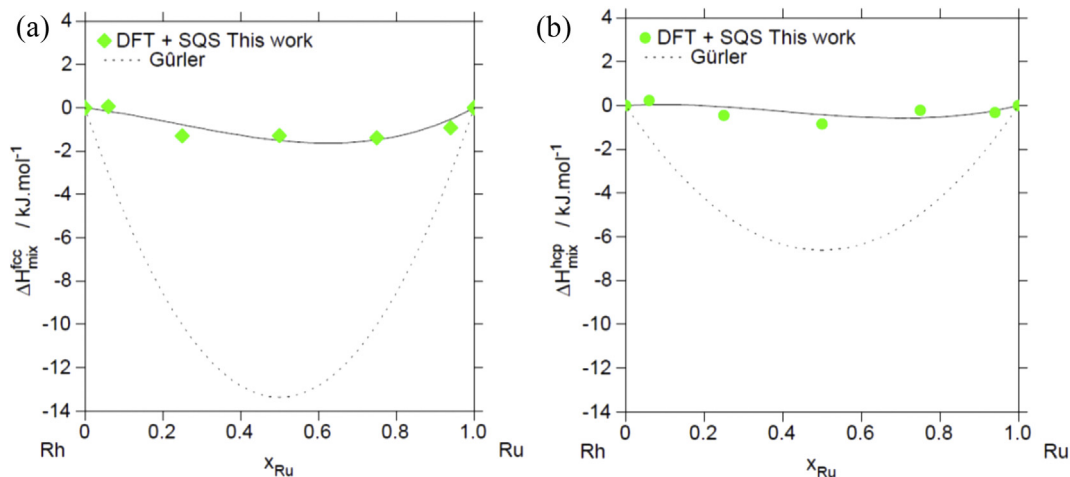
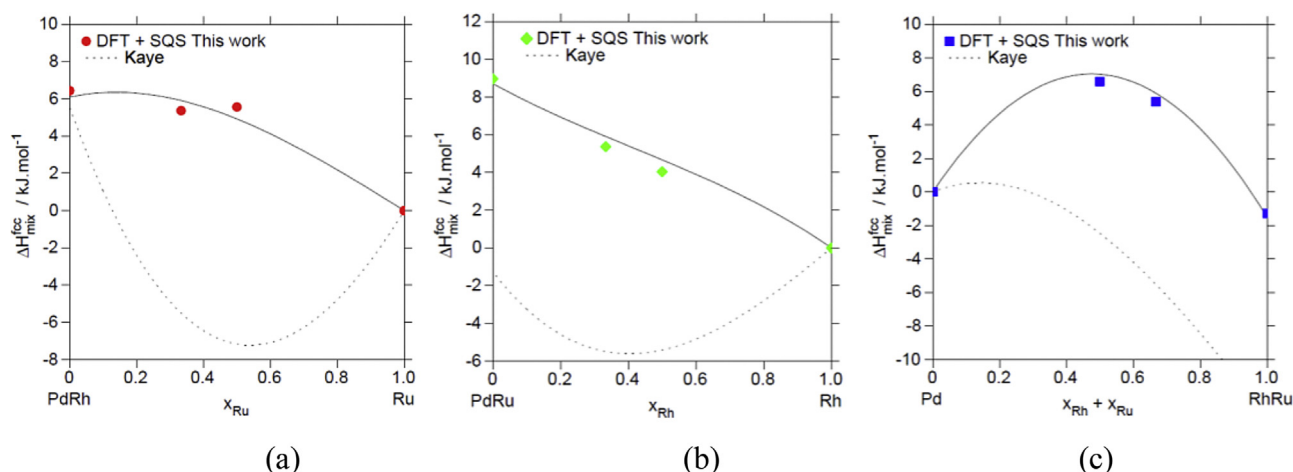
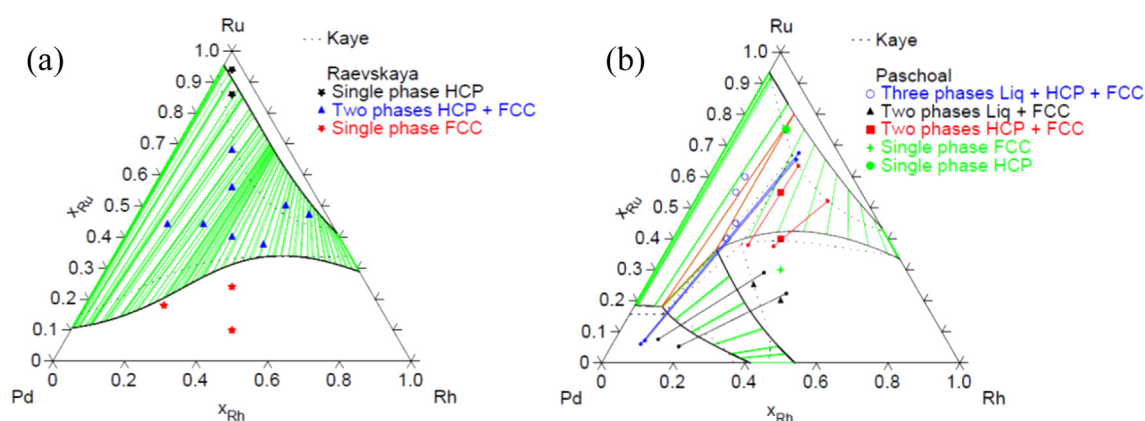


Fig. 8. Calculated Rh–Ru mixing enthalpy a) FCC solid solution, b) HCP solid solution.

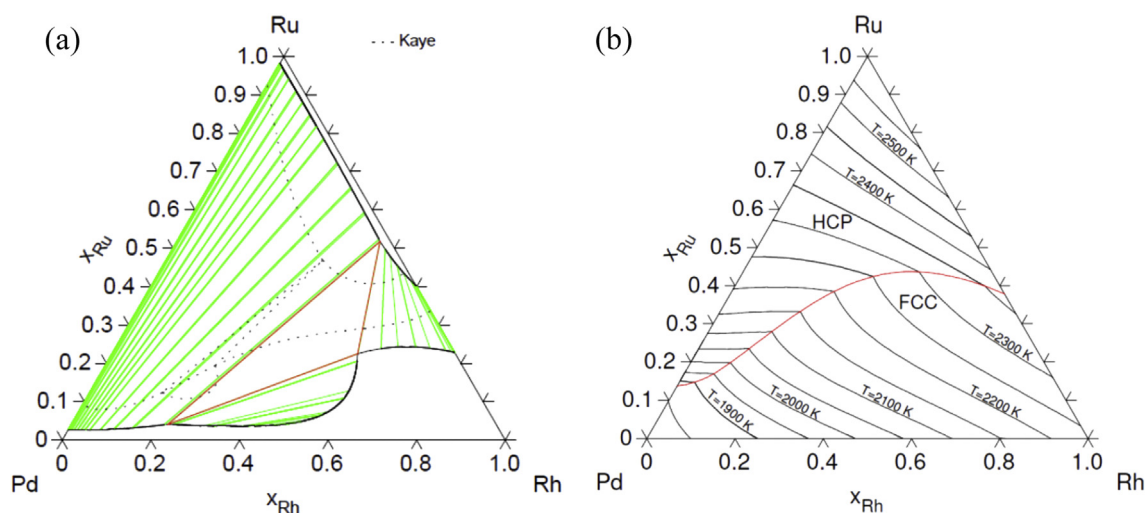




**Fig. 9.** Calculated mixing enthalpies in the FCC phase using the present modeling, comparison with the DFT + SQS calculations (this work) and with the model of Kaye (dotted line). a)  $\text{Pd}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{-Ru}_{(1-2x)}$ , b)  $\text{Pd}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{-Ru}_{(1-2x)}$ , c)  $\text{Pd}_{(1-2x)\text{-Rh}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}}$ .



**Fig. 10.** a) Pd–Rh–Ru isothermal section at 1673 K, comparison with Raevskaya et al. [45]. b) Pd–Rh–Ru isothermal section at 1973 K, comparison with Paschoal et al. [46].



**Fig. 11.** a) Pd–Rh–Ru isothermal section at 1273 K, comparison with Kaye et al. [7]. b) Pd–Rh–Ru liquidus projection from 1850 K to 2550 K with a step of 50 K.

Pd–Ru and Rh–Ru.

For alloys below the red line, *i.e.* with lower Ru content, the solidification will lead to the formation of a single FCC phase. For alloys with higher Ru contents, a primary Ru-rich HCP phase will

first form, depleting the liquid in Ru. For compositions above the monovariant line of the HCP phase, it will be the only solid phase formed. For compositions between the FCC and HCP monovariant lines, the peritectic reaction will consume part of the HCP primarily

formed and the solidification will end with a two phase state HCP + FCC. For the compositions between the FCC monovariant line and the red line, all the HCP phase will react with the liquid to end up with a single FCC solid phase.

These behaviors correspond to the solidification at equilibrium under a very slow cooling rate. It is usually not the case, in particular when peritectic reactions are involved. During the peritectic reaction, the FCC phase is formed between the liquid and the HCP phase. Very rapidly, the FCC layer formed may stop the continuation of the reaction. The remaining liquid phase can then continue its solidification in the FCC field. Even at high temperature, the peritectic nature of the monovariant reaction can explain the difficulty to reach equilibrium and thus justify the problems mentioned by Paschoal et al. [46] to assess the three-phase field limits.

## 5. Conclusion

A thermodynamic assessment of the Pd–Rh–Ru system was performed to better predict and understand the formation of the metallic fission product precipitates observed in post-irradiation examinations in oxide fuels. A literature review was carried out on the Pd–Rh, Pd–Ru and Rh–Ru binary systems and on the Pd–Rh–Ru ternary system.

As experimental thermodynamic data are scarce on these sys-

tem, DFT-SQS calculations were performed to determine binary mixing enthalpy data for the FCC and HCP phases and ternary mixing enthalpy data for the FCC phase. The binary systems were modeled using selected experimental phase diagram data and these mixing enthalpy calculations by the DFT-SQS method. Then, a complete Calphad assessment of the Pd–Rh–Ru system is obtained by combining the three binary systems. The use of ternary parameters was proved not to be necessary. This description can be used to model the high temperature thermodynamics of the PGM fission products forming the “white inclusions”.

Furthermore, binary interaction parameters were chosen in a rational manner—few parameters and lower order of magnitude—to address the specific issues of extrapolation. The comparison between all the available results and the calculations from the extrapolated ternary database shows a good consistency, which is not the case in the model of Kaye et al. [7] who introduced large ternary parameters for all the phases.

It can be noted that the mixing enthalpies obtained by DFT-SQS method on these PGM elements are astonishingly in good agreement with the few available data, demonstrating the reliability of such computational method. Thus, DFT-SQS could be used for systems without experimental information in the case of elements with similar electronic properties, such as other PGMs, but should be extended to other elements with care.

Thanks to this thermodynamic assessment compatible with many other databases, it is from now possible to address the thermodynamic behavior of the PGM fission products as a function of temperature and composition. The present description can also help to plan upcoming experiments to enhance the weak experimental knowledge on this system.

## Acknowledgments

DFT calculations were performed using HPC resources from GENCI-CINES (Grant 2015-096175).

## Appendix

**Table 5**  
Thermodynamic parameters assessed during the present work.

Element (phase)	Sub lattice model <i>Prototype</i>	Thermodynamic Parameters (J mol <sup>-1</sup> )
Pd, Rh (FCC_A1)	(Pd,Rh,Ru) <sub>1</sub> <b>Cu</b>	$L_{Pd,Rh}^{0,FCC} = +24373 - 3.7 \times T$ $L_{Pd,Rh}^{1,FCC} = -2655 + 1.4 \times T$ $L_{Pd,Ru}^{0,FCC} = +34852 - 5.308 \times T$ $L_{Pd,Ru}^{1,FCC} = +2767.19$ $L_{Rh,Ru}^{0,FCC} = -6013.6 - 1.62 \times T$ $L_{Rh,Ru}^{1,FCC} = +3727.8$
Ru (HCP_A3)	(Pd,Rh,Ru) <sub>1</sub> <b>Mg</b>	$L_{Pd,Rh}^{0,HCP} = +26701$ $L_{Pd,Rh}^{1,HCP} = +7969$ $L_{Pd,Ru}^{0,HCP} = +55996.64 - .261 \times T$ $L_{Pd,Ru}^{1,HCP} = +14662.79$ $L_{Rh,Ru}^{0,HCP} = -1654$ $L_{Rh,Ru}^{1,HCP} = +2703.8$
Liquid	(Pd,Rh,Ru) <sub>1</sub>	$L_{Pd,Rh}^{0,Liq} = +18897 - 2.46 \times T$ $L_{Pd,Ru}^{0,Liq} = +21698.3 + 2.496 \times T$ $L_{Rh,Ru}^{0,Liq} = +0$

tems, DFT-SQS calculations were performed to determine binary mixing enthalpy data for the FCC and HCP phases and ternary mixing enthalpy data for the FCC phase. The binary systems were modeled using selected experimental phase diagram data and these mixing enthalpy calculations by the DFT-SQS method. Then, a complete Calphad assessment of the Pd–Rh–Ru system is obtained by combining the three binary systems. The use of ternary parameters was proved not to be necessary. This description can be used to model the high temperature thermodynamics of the PGM fission products forming the “white inclusions”.

Furthermore, binary interaction parameters were chosen in a rational manner—few parameters and lower order of magnitude—to address the specific issues of extrapolation. The comparison

## References

- [1] R. Guillaumont, C. R. Chim. 7 (2004) 1129–1134.
- [2] J.I. Bramman, R.M. Sharpe, D. Thom, G. Yates, J. Nucl. Mater. 25 (1968) 201–215.
- [3] H. Kleykamp, J. Nucl. Mater. 206 (1993) 82–86.
- [4] K. Maeda, Ceramic Fuel–cladding Interaction, Elsevier Ltd, Japan Atomic Energy Agency, O-arai, Ibaraki, Japan, 2012.
- [5] O. Pinet, S. Mure, J. Non-Cryst. Solids 355 (2009) 221–227.
- [6] T. Sugawara, T. Ohira, K. Minami, S. Komamine, E. Ochi, J. Nucl. Sci. Technol. (2015), <http://dx.doi.org/10.1080/00223131.2015.1050474>. <http://dx.doi.org/10.1080/00223131.2015.1050474>.
- [7] M.H. Kaye, B.J. Lewis, W.T. Thompson, J. Nucl. Mater. 366 (2007) 8–27.
- [8] T. Sugawara, T. Ohira, S. Komamine, E. Ochi, J. Nucl. Mater. 465 (2015) 590–596.
- [9] P.B. Rose, D.I. Woodward, M.I. Ojovan, N.C. Hyatt, W.E. Lee, J. Non-Cryst. Solids

- 357 (2011) 2989–3001.
- [10] R. Pflieger, L. Lefebvre, M. Malki, M. Allix, A. Grandjean, *J. Nucl. Mater.* 389 (2009) 450–457.
- [11] T. Hartmann, H. Penttinghaus, *J. Nucl. Mater.* 422 (2012) 124–130.
- [12] Ch Krause, B. Luckscheiter, *J. Mater. Res.* 6 (No. 12) (1991) 2535–2546.
- [13] S. Gossé, C. Guéneau, *Intermetallics* 19 (2011) 621–629.
- [14] S. Bordier, A. Chocard, S. Gossé, *J. Nucl. Mater.* 451 (2014) 120–129.
- [15] S. Gossé, C. Guéneau, S. Bordier, S. Schuller, A. Laplace, J. Rogez, *Proc. Mater. Sci.* 7 (2014) 79–86.
- [16] H. Boucetta, et al., *Inorg. Chem.* 51 (6) (2012) 3478–3489.
- [17] H. Mitamura, T. Murakami, T. Banba, Y. Kiriya, H. Kamizono, M. Kumata, S. Tashiro, *Nucl. Chem. Waste Manag.* 4 (1983) 245–251.
- [18] S.N. Tripathi, S.R. Bharadwaj, *J. Phase Equilib.* 15 (5) (1993) 208–212.
- [19] S.N. Tripathi, S.R. Bharadwaj, S.R. Dharwadkar, *J. Phase Equilib.* 14 (1993) 638–642.
- [20] S.N. Tripathi, S.R. Bharadwaj, M.S. Chandrasekharaiah Dharwadkar, *J. Phase Equilib.* 17 (4) (1996) 362–365.
- [21] H. Okamoto, *J. Phase Equilib.* 15 (3) (1994), 369–369.
- [22] H. Okamoto, in: T.B. Massalski (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 3, 1990, pp. 3037–3039.
- [23] H. Okamoto, *J. Phase Equilib.* 15 (2) (1994), 232–232.
- [24] R. Gürlér, L.A. Cornish, J.N. Pratt, *J. Alloys Compd.* 191 (1993) 165–168.
- [25] M.H. Rand, P.E. Potter, *Physica* 103B (1981) 21–30.
- [26] R. Gürlér, *J. Alloys Compd.* 191 (1993) 31–35.
- [27] A.T. Dinsdale, *Calphad* 15 (1991) 317–425.
- [28] C. Guéneau, et al., *J. Nucl. Mater.* 419 (1–3) (2011) 145–167.
- [29] *Thermodynamics of Advanced Fuels – International Database (TAF-ID) OECD Project*, <https://www.oecd-nea.org/science/taf-id/>.
- [30] E. Raub, *J. Less-Common Met.* 1 (1959) 3–18.
- [31] K.M. Myles, *Trans. Metall. AIME* 242 (1968) 1523–1526.
- [32] J.E. Shield, R.K. Williams, *Scr. Metall.* 21 (11) (1987) 1475–1479.
- [33] K.T. Jacob, S. Priya, Y. Waseda, *J. Phase Equilib.* 19 (4) (1998) 340–350.
- [34] H. Kleykamp, *J. Nucl. Mater.* 167 (1989) 49–63.
- [35] S. Darling, J.M. Yorke, *Platin. Met. Rev.* 4 (1960) 104–110.
- [36] A.A. Rudnitskii, R.S. Polyakova, *Russ. J. Inorg. Chem.* 4 (6) (1959) 631–636.
- [37] W. Obrowski, G. Zwingmann, *Z. Metallk.* 33 (1962) 453–455.
- [38] H.B. Guo, X.Y. Li, B.X. Liu, *J. Phys. Soc. Jpn.* 71 (2002) 2933–2935.
- [39] J.O.A. Paschoal, *Kernforschungszentrum Karlsruhe Report, KfK 3473*, 1983.
- [40] J.O.A. Paschoal, H. Kleykamp, F. Thümmeler, *J. Less-Common Met.* 98 (1984) 279–284.
- [41] S. Bordier, Ph. D. Thesis, *Faculté des Sciences d'Aix Marseille*, ED 352 (2015).
- [42] H. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman, *Cambridge University Press*, Cambridge UK (2007).
- [43] B. Jansson, Ph D thesis, *Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden: KTH* 1984.
- [44] B. Sundman, B. Jansson, J.-O. Andersson, *Calphad* 9 (1985) 153–199.
- [45] M.V. Raevskaya, V.V. Vasekin, I.G. Sokolova, *J. Less-Common Met.* 99 (1984) 137–142.
- [46] J.O.A. Paschoal, H. Kleykamp, F. Thümmeler, *Z. Met.* 74 (10) (1983) 652–664.
- [47] F.M. Marquez, C. Cienfuegos, B.K. Ponsai, M. Yu Lavrentiev, N.L. Allan, J.A. Purton, G.D. Barrera, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 11 (2003) 115–126.
- [48] A. Zunger, S.H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 353.
- [49] W. Kohn, *Nobel Lectures, Chemistry*, World Scientific Publishing, Singapore, 2003, pp. 1996–2000.
- [50] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169–11186.
- [51] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [52] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1396.
- [53] J.-C. Crivello, R. Souques, A. Breidi, N. Bourgeois, J.-M. Joubert, *Calphad* 51 (2015) 233–240. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2015.09.005>.
- [54] C. Wolverton, *Acta Mater.* 49 (2001) 3129–3142.
- [55] D. Shin, R. Arróyave, Z.-K. Liu, A. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 024204.
- [56] D. Shin, A. Van de Walle, Y. Wang, Z.-K. Liu, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 144204.



# Thermodynamic assessment of the rhodium-ruthenium-oxygen (Rh-Ru-O) system



S. Gossé <sup>a,\*</sup>, S. Bordier <sup>a</sup>, C. Guéneau <sup>a</sup>, E. Brackx <sup>b</sup>, R. Domenger <sup>b</sup>, J. Rogez <sup>c</sup>

<sup>a</sup> DEN-Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

<sup>b</sup> DEN, MAR, DTEC, SGCS, LMAC, Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, Centre de Saclay, 30207, Bagnols sur Cèze, France

<sup>c</sup> Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, UMR 6242 CNRS, Université Paul Cézanne Aix Marseille III, 13397, Marseille, France

## H I G H L I G H T S

- A thermodynamic assessment of the Rh-O and Ru-O systems are proposed using the Calphad method.
- Equilibrium vapor pressures of main gaseous ruthenium oxides RuO<sub>2(g)</sub>, RuO<sub>3(g)</sub>, RuO<sub>4(g)</sub> are provided.
- Using experiments performed in Rh-Ru-O, the rhodium solubility in the ternary (Ru,Rh)O<sub>2</sub> rutile phase is evaluated.
- The influence of Rh solubility on the Ru/RuO<sub>2</sub> Red/Ox couple is calculated at 1473 K.

## A R T I C L E I N F O

### Article history:

Received 1 September 2017

Received in revised form

22 December 2017

Accepted 22 December 2017

Available online 28 December 2017

### Keywords:

Calphad  
Fission product  
Phase diagram  
Thermodynamics  
Rhodium  
Ruthenium  
Volatile

## A B S T R A C T

Ruthenium (Ru) and rhodium (Rh) are abundant platinum-group metals formed during burn-up of nuclear fuels. Under normal operating conditions, Rh and Ru accumulate and predominantly form metallic precipitates with other fission products like Mo, Pd and Tc.

In the framework of vitrification of high-level nuclear waste, these fission products are poorly soluble in molten glasses. They precipitate as metallic particles and oxide phases. Moreover, these Ru and Rh rich phases strongly depend on temperature and the oxygen fugacity of the glass melt.

In case of severe accidental conditions with air ingress, oxidation of the Ru and Rh is possible. At low temperatures ( $T < 1422$  K for rhodium sesquioxide and  $T < 1815$  K for ruthenium dioxide), the formed oxides are relatively stable. On the other hand, at high temperatures ( $T > 1422$  K for rhodium sesquioxide and  $T > 1815$  K for ruthenium dioxide), they may decompose into (Rh)-FCC or (Ru)-HCP metallic phases and radiotoxic volatile gaseous species.

A thermodynamic assessment of the Rh-Ru-O system will enable the prediction of: (1) the metallic and oxide phases that form during the vitrification of high-level nuclear wastes and (2) the release of volatile gaseous species during a severe accident.

The Calphad method developed herein employs a thermodynamic approach in the investigation of the thermochemistry of rhodium and ruthenium at high temperatures. Current literature on the thermodynamic properties and phase diagram data enables preliminary thermodynamic assessments of the Rh-O and Ru-O systems. Additionally, select compositions in the ternary Rh-Ru-O system underwent experimental tests to complement data found in literature and to establish the phase equilibria in the ternary system.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Rhodium (Rh) and ruthenium (Ru) are two Platinum-Group

Metal (PGM) fission products formed during the burn-up of nuclear oxide fuels. Both elements can precipitate as oxide phases under low oxygen partial pressure. Ruthenium is the major PGM fission product; rhodium is also formed but in lower concentrations. Under normal operating conditions, these fission products accumulate at the edge of the UO<sub>2</sub> or MOX fuel pellets under metallic solid solution precipitates in association with other

\* Corresponding author.

E-mail address: [stephane.gosse@cea.fr](mailto:stephane.gosse@cea.fr) (S. Gossé).



transition metals (predominately including Mo, Pd and Tc). These alloys, coined white inclusions, generally crystallize into HCP hexagonal crystal structures [1].

In the framework of the vitrification processes of high-level nuclear wastes, ruthenium and rhodium are present as metallic fines. Both elements are rather insoluble in the glass matrix, they precipitate as metallic (Ru)-HCP solid solutions or oxide phases. At particular temperatures and oxygen partial pressure conditions of the glass melt, the rhodium dissolves into the rutile structure of RuO<sub>2</sub> [2–9].

In case of a severe accident with the ingress of air in a pressurized water reactor, the PGM (semi-)volatile fission products are released from the oxidized, and potentially, molten fuel. Under these conditions, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and RuO<sub>2</sub> partly evaporate. PGM reports concerning the Chernobyl [10,11] and Fukushima severe accidents imply this scenario [12]. These highly toxic, and radiotoxic, oxides decompose into a metallic (Ru,Rh)-HCP solid solution and major volatile gaseous oxide species: RuO<sub>3</sub>(g) and RuO<sub>4</sub>(g) [10,11].

In particular, calculation of the vapor pressure of the rhodium and ruthenium gaseous species (Rh(g), RhO(g), RhO<sub>2</sub>(g) and RuO(g), RuO<sub>2</sub>(g), RuO<sub>3</sub>(g) RuO<sub>4</sub>(g)) is a key factor for a better prediction of the speciation and the transport properties of the rhodium and ruthenium source-terms responsible for the emission of radiotoxic aerosols.

Thus, a critical assessment of the Rh-O and Ru-O systems is presented here to provide an updated set of thermodynamic data. No thermodynamic assessment exists with the exception of the critically assessed description in SGTE Substance Database [13]. Thus, this paper also focuses on the thermodynamic assessments of the Rh-O and Ru-O systems using the Calphad method. To feed the Calphad method data, select experiments were performed in the ternary system Rh-Ru-O to determine the rhodium solubility in the ternary (Ru,Rh)O<sub>2</sub> rutile phase. To validate the phase diagram and thermodynamic properties, the results are compared and contrasted with available data from the literature [14].

The resulting thermodynamic assessment of the Rh-Ru-O system enables a proper prediction of the phase equilibria and vapor pressures of rhodium and ruthenium gaseous species under two scenarios:

- In the case of a severe accident, this data is of prior importance because the volatility of rhodium and ruthenium species depends on the redox conditions of the atmosphere.
- During vitrification of high level nuclear wastes, ruthenium present as (Ru)-HCP or RuO<sub>2</sub> disperses in the molten glass and partly influences the behavior of the other PGMs (Pd,Rh) and their interactions with chalcogen elements (Te,Se) [4,6]. Therefore, it is of interest to predict properly the redox equilibria of all the PGM fission products as a function of temperature and oxygen pressure.

## 2. Review of the literature

### 2.1. Review of the system Rh-O

#### 2.1.1. Phase diagram data

No phase diagram data is available for the Rh-O binary system, despite a number of authors investigating the thermodynamic properties [16–28]. In this system, the oxide phases exist for only two compositions: RhO<sub>2</sub> and Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

RhO<sub>2</sub> has a rutile structure; the lattice parameters for RhO<sub>2</sub> are:  $a = 4.489 \text{ \AA}$  and  $c = 3.090 \text{ \AA}$  [16]. Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has a corundum structure with  $a = 5.485 \text{ \AA}$  and  $\alpha = 55.73^\circ$  at low temperature [17] and is orthorhombic with  $a = 5.1477 \text{ \AA}$   $b = 5.4425 \text{ \AA}$   $c = 14.6977 \text{ \AA}$  at

higher temperatures [18]. This allotropic transition is sluggish, so no accurate transition temperature could be determined. It is estimated to occur around 1200 K [16]. No specific data was found about the oxygen solubility in the rhodium metallic solid solution (Rh)-FCC. According to Jacob et al. [19], the oxygen solubility in the solid alloy is negligible (<0.01 at. % O).

#### 2.1.2. Thermodynamic data

In the literature, the only available thermodynamic data concerning the decomposition of RhO<sub>2</sub> (according to the reaction:  $\text{RhO}_2 = \frac{1}{2} \text{Rh}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4} \text{O}_2$ ) are oxygen pressure data. These measurements concern both Müller et al. [16] and Jacob and Prusty [20] works. Müller and Roy [16] determined the metallic or oxide phases at equilibrium as a function of temperature and oxygen pressure in a controlled pressurized vessel. On the other hand, Jacob and Prusty [20] established the standard ( $p = 101325 \text{ Pa}$  and  $T = 298.15 \text{ K}$ ) Gibbs free energy of RhO<sub>2</sub> formation using a solid-state cell in the temperature range of 850–1050 K. These more precise results using EMF (electromotive force) techniques [20] were favored for this assessment.

Concerning Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decomposition into metallic (Rh)-FCC, the O<sub>2</sub>(g) pressure measurements were carried out by several authors:

- Bayer and Wiedemann [21] using both Thermo Gravimetry (TG) and Differential Thermo Gravimetry (DTG) methods,
- Kleykamp [22] carried out electrochemical measurements by EMF techniques using a Fe/FeO couple as the reference electrode (this is disadvantageous as the reference electrode adds experimental uncertainties),
- Mallika et al. [23] also performed EMF measurements but used air as the reference. This reference method is particularly sensitive to the influence of humidity on local oxygen pressure,
- Tagirov et al. performed High Temperature Mass Spectrometry (HTMS) on Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. However, they do not detail their experimental protocol; only a correlation is given as a result [24],
- Schmahl and Minzl [25] performed manometric measurements.

Most of the studies about the decomposition of Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concern only oxygen pressure measurements or EMF experiments. Then, these authors use their results to establish the enthalpy of formation of Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The present assessment only uses experimental raw data to perform the thermodynamic modeling.

Furthermore, Müller and Roy [16] investigation of the equilibrium phases as a function of temperature and oxygen pressure also considers the Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RhO<sub>2</sub> phase boundary. Nell et al. [26] carried out EMF measurements in ambient conditions and precisely estimated small thermal gradients between the sample and the reference electrode. Jacob et al. [27] also performed EMF measurements using a three-electrode system and referenced to pure oxygen.

Literature presents large discrepancies for the standard enthalpies of formation. Yet, literature also displays two general trends. The results by Bayer and Wiedemann [21], Kleykamp [22], Nell et al. [26] and Jacob et al. [27,28] provide high-values; whereas the data from Mallika et al. [23], Tagirov et al. [24] and Schmahl and Minzl [25] concern a lower-value range. Due to these discrepancies, the present assessment considers the Gibbs energy functions of the oxide phases calculated by this first set of authors by using the raw pressure data measured by Jacob and Prusty [20] for RhO<sub>2</sub> and by Nell et al. [26] and Jacob et al. [27,28] for Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Table 1 summarizes these results.

The heat capacity ( $C_p$ ) of high temperature Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was measured by differential scanning calorimetry (DSC) by Jacob et al. [28] between 300 K and 1100 K and by Nell et al. [26] in the temperature range of 400–1100 K. Both sets of data are nearly similar; the slight

discrepancies are considered to be within the mutual uncertainty ranges of both sets of measurements. Because the range of temperature investigated by Jacob et al. [28] is slightly broader than Nell et al. [26], their data were preferentially chosen.

Reuter and Scheffler [29] estimated the enthalpy of formation of  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  at 0 K by Density-Functional Theory (DFT); the calculated result was  $-366.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Grillo [30] highlighted the sensitivity of rutile and corundum rhodium oxides towards oxygen potential by DFT calculations where the oxygen potential oxygen  $\mu_{\text{O}_2}$  is defined in equation (1) where  $p_0$  is the standard oxygen pressure of  $\text{O}_2(\text{g})$  and  $R$  is the gas constant:

$$\mu_{\text{O}_2} = RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p_0} \quad (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad (1)$$

The formation energies of  $\text{RhO}_2$  and  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  at 0 K are respectively  $-188.99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $-353.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . These DFT results were not considered in the assessment.

## 2.2. Review of the system Ru-O

To the best of the co-authors knowledge, literature does not detail a Ru-O phase diagram. Pisch & Bernard [31] performed some oxygen partial pressure calculations in the Ru-O system. They use the SGTE substance database [13] for the Gibbs energy functions for  $\text{RuO}_2$  and for the gaseous species; and the SGTE unary database [32] for (Ru)-HCP. As a matter of fact, this work did not consider any solid solution and lacks thermodynamic modeling.

Fortunately, some phase diagram and thermodynamic data are available [33–37]. Furthermore, Rard [38] provides a review on the thermodynamics of ruthenium and some of its inorganic compounds. Compilations of EMF and energy data for  $\text{RuO}_2$  (standard decomposition enthalpy, standard Gibbs energy of formation) were also performed by Jacob et al. [39] – with some errors in the tables – by Cordfunke and Konings [40] and more recently by Brunetti et al. [41]. The experimental raw results: decomposition temperatures, phase transformations and equilibrium pressure measurements make way for thermodynamic assessments of the Ru-O binary system.

### 2.2.1. Phase diagram data

Ruthenium is a very refractory white metal. Metallic Ru has a hexagonal close packed structure (herein called (Ru)-HCP). The melting point of (Ru)-HCP is 2607 K, and an estimation of the boiling point is 4423 K [32,38].

No precise data on the oxygen solubility in the (Ru)-HCP solid solution were found; the only estimate comes from Prosychev and Shaplygin [42] who claim that (Ru)-HCP dissolves at less than 1.5 mass. % of oxygen at 1070 K [38]. In the review by Rard [38], the Ru-O binary system exhibits only two solid oxides:  $\text{RuO}_2$  and  $\text{RuO}_4$  even if other oxides were claimed to exist by early authors [34,39].

Rard [38] concluded that hydroxyl groups might stabilize all other postulated oxides.

When  $\text{RuO}_2$  is exposed to oxygen at high temperature, it decomposes into metallic (Ru)-HCP and gaseous species  $\text{RuO}_3(\text{g})$  and  $\text{RuO}_4(\text{g})$ . Gaseous  $\text{RuO}_3(\text{g})$  does not exist in the solid state, so it decomposes into solid  $\text{RuO}_2$  and  $\text{O}_2(\text{g})$  during cooling. Solid  $\text{RuO}_4$  is metastable above room temperature; the recommended decomposition temperature into solid  $\text{RuO}_2$  and  $\text{O}_2(\text{g})$  is  $298 \pm 0.5 \text{ K}$ . Furthermore, extrapolating of pressure measurements [38] gives the boiling point of  $\text{RuO}_4$  about  $406 \pm 5 \text{ K}$ . For these reasons this solid oxide phase was not taken into account in the present Calphad modeling; only  $\text{RuO}_4(\text{g})$  is considered.

The single oxide phase modeled in this assessment is  $\text{RuO}_2$ ; this rutile phase has no clearly defined composition range. By extrapolation of pressure measurements, Bell and Tagami [34] estimated the  $\text{RuO}_2$  dissociation temperature to be 1813 K. Chaston [35] also considers this decomposition temperature for Ru-O pressure diagram.

### 2.2.2. Thermodynamic data

The literature on the standard enthalpy of formation of  $\text{RuO}_2$  is quite exhaustive; Jacob et al. [39] provides a review with Brunetti et al. [41] providing a more recent review. Both papers list numerous  $\text{RuO}_2$  standard Gibbs energies of formation ( $\Delta_f G_{298.15}^\circ$ ) and enthalpies of formation ( $\Delta_f H_{298.15}^\circ$ ) measured by EMF methods or by vapor dissociation of  $\text{RuO}_2$  established by mass spectrometry or static/transpiration methods. The  $\text{RuO}_2$  standard Gibbs energies of formation are gathered in the paper of Jacob et al. [39] and many dissociation oxygen pressures are listed in the paper of Brunetti et al. [41].

Pizzini and Rossi [36] measured the EMF of the Pt/Ru +  $\text{RuO}_2/\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{O}_2(\text{p})/\text{Pt}$  galvanic cell to determine the dissociation pressure of  $\text{RuO}_2$  in the temperature range 750 K–1250 K. Like Cordfunke and Konings [43], they used an oxygen electrode under air or oxygen flows with both air and oxygen references. Like in Schäfer [37], the  $\text{RuO}_2$  samples were prepared in a silica tube by oxidation of ruthenium metal under a continuous gas flow of oxygen at 1473 K. In this study, gaseous  $\text{O}_2$  is the only species in the vapor and no significant oxygen solubility in (Ru)-HCP occurred. The calculated pressure obtained from these measurements is (2):

$$\log p_{\text{O}_2}(\text{bar}) = 14.177 \pm 0.1 - \frac{16061.1 \pm 74.7}{T} \quad (750 - 1250 \text{ K}) \quad (2)$$

O'Neill and Nell [33] measured the oxygen chemical potential using an electrochemical method with calcia-stabilized zirconia solid electrolytes. Kleykamp [44] used a reference electrode made of a Fe/FeO buffer. Chatterji and Vest [45], Mallika and Sreedharan [46] used a Cu/Cu<sub>2</sub>O mixture or air for the reference electrodes. All these EMF results are consistent with each other.

**Table 1**  
 $\text{Rh}_2\text{O}_3$  standard enthalpy of formation and Gibbs free energy from the literature.

Authors	Method	Standard enthalpy of formation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Gibbs free energy ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Temperature (K)
Bayer and Wiedemann [21] <sup>a</sup>	TG and DTG	-387.586		–
Kleykamp [22]	EMF	$-451.9 \pm 16.7$	$-505452 + 443.6T - 0.058T^2$	900–1190 K
Mallika et al. [23]	EMF	$-360.0 \pm 3.0$	$-352090 + 244.54T$ ( $\pm 1480$ )	769–1263 K
Tagirov et al. [24]	HTMS	-338.21		–
Schmahl and Minzl [25]	manometric	-340.72		–
Nell et al. [26]	EMF	$-405.96 \pm 1.15$	$-278500 + 283.8T - 11.69T \ln(T)$	860–1355 K
Jacob and coauthors [27,28]	DSC, EMF	$-405.53 \pm 0.26$	$-396365 + 282T$	At 1273 K

<sup>a</sup> Reported from a value measured at 1287 K.

Bell and Tagami [34] performed RuO<sub>2</sub> dissociation pressure measurements by both static (manometric) and dynamic (transpiration) methods. These authors also determined that RuO<sub>2</sub> is the only stable condensed oxide under the specified temperature and pressure conditions of their work [34]. Below 1800 K, other authors confirm that RuO<sub>2</sub> is the only stable phase under oxygen atmosphere [35,38]. Even if no precise vapor data were determined, Chaston [35] highlighted the predominance of RuO<sub>3</sub>(g) in the gas phase at high temperature ( $T > 1773$  K) whereas RuO<sub>4</sub>(g) preferentially forms at lower temperatures.

Brunetti et al. [41] measured eight datasets of oxygen dissociation pressure above solid RuO<sub>2</sub> by the torsion-effusion method to obtain absolute decomposition oxygen pressures in equilibrium with RuO<sub>2</sub>. Using their results at 1100 K, the decomposition standard enthalpy of RuO<sub>2</sub> was derived at 298 K by the second law ( $306.2 \pm 8$  kJ·mol<sup>-1</sup>) and third law methods ( $307 \pm 2$  kJ·mol<sup>-1</sup>). These results agree with other spectrometric measurements [24] but are slightly lower than the EMF values; generally ranging between  $312$  kJ·mol<sup>-1</sup> and  $314$  kJ·mol<sup>-1</sup> [36,44]. Brunetti et al. [41] justify this  $6$  kJ·mol<sup>-1</sup> mismatch by the composition of the gas phase not only made of O<sub>2</sub>(g) but also of condensable RuO<sub>2</sub>(g), RuO<sub>3</sub>(g) and RuO<sub>4</sub>(g) that are not explicitly measured in manometric or torsion-effusion methods. By applying a correction due to both the vaporization of some unidentified impurities and the contribution of other species in the vapor above RuO<sub>2</sub>, the recommended enthalpy value is  $310 \pm 4$  kJ·mol<sup>-1</sup>.

Among these pressure data, the dissociation enthalpy ( $\Delta H_{298.15}^\circ = 297.5$  kJ·mol<sup>-1</sup>) by Schäfer [37] displays large discrepancy with experimental values; thus, they were discarded. The value calculated by Pizzini and Rossi [36] ( $\Delta H_{298.15}^\circ = 306.94$  kJ·mol<sup>-1</sup>) matches better other experimental values derived from pressure measurements. Overall, the RuO<sub>2</sub> dissociation pressure measurements show larger discrepancies when compared with the EMF results mainly due to the consideration of O<sub>2</sub>(g) as the only gaseous species.

Furthermore, literature contains several predictions of the RuO<sub>2</sub> heat capacity ( $C_p$ ) and the enthalpic increment ( $H_T^\circ - H_{298.15}^\circ$ ): O'Neill et al. [33], Jacob et al. [39], Cordfunke et al. [43], Mitsuhashi and Watanabe [47], Cordfunke and Konings [40,48].

In Cordfunke et al. [43],  $C_p$  measurements were done over the low temperature range 5–350 K in an adiabatic calorimeter. At 298.15 K, the  $C_p$  of RuO<sub>2</sub> is  $56.42 \pm 0.08$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>. The enthalpy increment measurements (in J/mol) were performed in the temperature range 410–757 K using an isothermal diphenyl-ether calorimeter. It can be represented by equation (3):

$$H_T^\circ - H_{298.15}^\circ = 53.644 \times T + 20.19049 \cdot 10^{-3} \times T^2 + 8.23298 \cdot 10^5 \times T^{-1} - 20550.1 \quad (3)$$

The high temperature heat capacity of RuO<sub>2</sub> (in J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) is calculated by differentiation of the previous equation from 410 K to 757 K, making it is very sensitive to small errors in measurement. Nevertheless, both sets of data are consistent and join smoothly in between the low and high temperature intervals. The results from Cordfunke et al. [43] are recommended in Cordfunke and Konings [48].

In Cordfunke and Konings [40], the standard enthalpy of formation of RuO<sub>2</sub> at 298.15 K was derived from a third law analysis of high temperature EMF measurements in the temperature range 962–1070 K. The obtained value is  $-314.15 \pm 0.02$  kJ·mol<sup>-1</sup>. This value is slightly different from the review of Rard [38], but it is consistent with many enthalpy of formation data calculated by third-law methods [24,34,36,37,44,45].

Jacob et al. [39] measured the  $C_p$  of RuO<sub>2</sub> by DSC in the

temperature range 370–1100 K. The experimental values are slightly higher than in O'Neill and Nell [33], but they differ significantly from the drop calorimetry measurements by Cordfunke et al. [43] at high temperature. The heat capacity of RuO<sub>2</sub> measured by Jacob et al. [39] can be expressed by equation (4):

$$C_p = 103.6 + 0.005587 \times T - 885600 \times T^{-2} - 676 \times T^{-0.5} \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad (4)$$

Mitsuhashi and Watanabe [47] investigated the anomalies in heat capacity of the TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> rutile structures by DSC. The heat capacity of pure RuO<sub>2</sub> was measured in the temperature range from 300 to 1170 K. Even if some discrepancies appear among the literature data of RuO<sub>2</sub>, the results are consistent with the DSC results by Jacob et al. [39] and with the RuO<sub>2</sub> heat capacity review after Barin [49] estimated in a lower temperature range. The RuO<sub>2</sub> heat capacity in the Substance database by SGTE [13] shows large discrepancies due to lower values at high temperatures when compared with other results.

Some heat capacity measurements exist from 370 to 1065 K using DSC techniques. In parallel, the Gibbs free energy of formation of RuO<sub>2</sub> was determined by O'Neill and Nell [33] by measuring the oxygen chemical potential  $\mu_{O_2}$  defined by the reactions  $\text{Ru} + \text{O}_2 = \text{RuO}_2$ . These electrochemical measurements used calcia-stabilized zirconia solid electrolytes. The third-law analysis of the results provides oxygen potentials  $\mu_{O_2}$  in the temperature range 700–1800 K.

Bell and Tagami [34] performed pressure measurements over the temperature range 1073–1773 K. From these pressure measurements, they estimated RuO<sub>2</sub> decomposition temperature to be 1813 K. The calculated RuO<sub>2</sub> heat of formation and standard entropy are respectively:  $\Delta_f H^\circ = -302.0848 \pm 8.368$  kJ·mol<sup>-1</sup> and  $S^\circ = 52.3 \pm 8.368$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>.

After Reuter & Scheffler [29], the formation enthalpy of RuO<sub>2</sub> calculated by DFT at  $T = 0$  K is  $-328.05$  kJ·mol<sup>-1</sup>; this value is coarsely consistent with the experimental recommended value:  $-313.52 \pm 0.08$  kJ·mol<sup>-1</sup> by Jacob et al. [39]. Grillo [30] calculated by DFT methods ( $T = 0$  K) the rutile (RuO<sub>2</sub>) and corundum (Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) formation energies. The calculated values are respectively  $-314.13$  kJ·mol<sup>-1</sup> and  $-369.07$  kJ·mol<sup>-1</sup>. The rutile structure is always the most stable structure of ruthenium oxide regardless of the oxygen potential  $\mu_{O_2}$ . Table 2 gathers these results.

### 2.3. Review of the system Rh-Ru-O

The ternary system Rh-Ru-O has been scarcely investigated. Using samples prepared by sol-gel method under air atmosphere, Fernández et al. [14] synthesized Rh-Ru rutile type oxides with the general composition Rh<sub>x</sub>Ru<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> at normal pressure. Some samples were made by thermal decomposition of rhodium and ruthenium chlorides (1073 K) under air, some others were made by heat treatments of Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and RuO<sub>2</sub> binary oxides (1173 K–1273 K).

The  $c$  parameter of the rutile structure smoothly increases from RhO<sub>2</sub> to RuO<sub>2</sub>. On the contrary,  $a$  parameter exhibits a slight minimum at 40% at. RhO<sub>2</sub>. This particular behavior, also observed for the unit cell volume, is attributed to the entrance of Rh<sup>+4</sup> in the rutile lattice. At 1073 K, the solubility limit of tetravalent Rh<sup>+4</sup> in the cation site of the rutile structure extends up to 50 at.% starting from gel-like hydrous oxides.

All the rutile RhO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> dioxides and corundum Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sesquioxides have very close lattice parameters. Table 3 presents the structural parameters and DFT thermodynamics of these stable and metastable oxides. This data comes from Muller & Roy [16], Reuter and Scheffler [29], Grillo [30] and Bolzan et al. [50].

**Table 2**  
RuO<sub>2</sub> standard enthalpy of formation and Gibbs free energy from the literature.

Authors	Method	$\Delta_f H_{298.15}^0$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f G^0$ (J·mol <sup>-1</sup> )	Temperature (K)
Tagirov [24]	HTMS	-306.27 ± 6.3.		985–1190 K
Reuter & Scheffler [29]	DFT	-328.05		At 0 K
Grillo [30]	DFT	-314.13		At 0 K
O'Neill and Nell [33]	EMF	-313.67 ± 0.29	-324563 + 344.151 T - 22.1155 T · ln(T)	700–1800 K
Bell and Tagami [34]	manometric	-302.08 ± 8.37		1073–1773 K
Schäfer et al. [37]	manometric	-297.08		1173–1523 K
Jacob et al. [39]	EMF	-313.52 ± 0.03	-324720 + 354.21 T - 23.49 T · ln(T)	900–1200 K
Cordfunke and Konings [40]	EMF 3 <sup>rd</sup> law	-314.15 ± 0.02		962–1070 K.

Gossé et al. [51] provides a review of the system Rh-Ru. The authors propose a thermodynamic assessment based on literature data and on mixing enthalpies determined by DFT + SQS first principle calculations in the metallic solid solutions. This description is used as the metallic contribution in the Rh-Ru-O assessment.

### 3. Thermodynamic modeling

The thermodynamic modeling was performed using the Calphad method [52]. In all the considered models, the Gibbs energy of the phases is referred to the enthalpy of the pure elements in their stable physical state at 298.15 K ( $p = 1$  bar);  ${}^\circ H_i^{SER}(298.15K)$  where “SER” means “Stable Element Reference”.

The metallic (Rh)-FCC and (Ru)-HCP phases are described as solid-solutions whereas Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is a stoichiometric phase, the ternary line compound between RhO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> is treated as Rh<sub>x</sub>Ru<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub>. The two-sublattice model for ionic liquids is used for the liquid phase; no parameters are considered for the oxide systems. This modeling does not take into account the higher-valence (Ru<sup>+8</sup>) tetra-oxide solid phase because the solid ruthenium tetra-oxide RuO<sub>4</sub> decomposes at room temperature and because it is metastable with regard to RuO<sub>2</sub> [38].

#### 3.1. Pure elements: Rh, Ru and O

The Gibbs energy of the pure elements “i” at temperature  $T$  in a state  $\varphi$ , represented as  ${}^\circ G_i^\varphi(T)$ , related to its enthalpy at 298.15 K;  ${}^\circ H_i^{SER}(298.15K)$ , are expressed by (5):

$${}^\circ G_i^\varphi(T) - {}^\circ H_i^{SER}(298.15K) = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n \quad (5)$$

where  $n$  is an integer typically taking the values 2, 3, -1. In the present work, the coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  and  $d_n$  presented by Dinsdale [32] are used.

#### 3.2. Oxide phases: Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Ru,Rh)O<sub>2</sub>

There is no evidence of any composition range for RhO<sub>2</sub> and

RuO<sub>2</sub> rutile oxides, for this reason these phases were considered stoichiometric, and a simple (Rh<sup>+4</sup>,Ru<sup>+4</sup>)<sub>1</sub>(O<sup>-2</sup>)<sub>2</sub> two-sublattice model was used to describe the substitution on the cationic site. In the same way, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was described as (Rh<sup>+3</sup>)<sub>2</sub>(O<sup>-2</sup>)<sub>3</sub>.

The Gibbs energy of the stoichiometric Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide is as follows (6):

$${}^\circ G_{Rh^{+3},O^{-2}}^{Rh_2O_3}(T) - 2 \cdot {}^\circ H_{Rh}^{SER} - 3 \cdot {}^\circ H_O^{SER} = a + bT + cT \ln T + \sum_2^n d_n T^n \quad (6)$$

Because no heat capacity data is available for RhO<sub>2</sub>, a variation of the Neumann-Kopp model was used to have a homogeneous heat capacity contribution in the Gibbs energy functions for RhO<sub>2</sub> (7) based on the  $C_p$  of Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6):

$${}^\circ G_{Rh^{+4},O^{-2}}^{RhO_2}(T) - 2 \cdot {}^\circ H_O^{SER} - {}^\circ H_{Rh}^{SER} = a + bT + 2/3 G_{C_p,Rh_2O_3} - 1/3 ({}^\circ G_{Rh}^{SER} - {}^\circ H_{Rh}^{SER}) \quad (7)$$

With  $a$ ,  $b$  two coefficient to fit the experimental data and  $G_{C_p,Rh_2O_3}$  the fitted heat capacity contribution to the Gibbs free energy function of Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> defined as (8):

$$G_{C_p,Rh_2O_3} = + cT \ln T + \sum d_n T^n \quad (8)$$

The solubility of Rh into the RuO<sub>2</sub> rutile phase is considered in the sublattice model (Rh<sup>+4</sup>,Ru<sup>+4</sup>)<sub>1</sub>(O<sup>-2</sup>)<sub>2</sub>. According to the results from Fernández et al. [14], no Rh<sup>+3</sup> species was considered in this line compound.

#### 3.3. Liquid phase

In the oxide systems, the liquid phase is described with the (Rh<sup>+4</sup>,Ru<sup>+4</sup>)<sub>p</sub>(O<sup>-2</sup>,Va)<sub>q</sub> ionic two-sublattice solution model [53] to be consistent with the larger thermodynamic database developed for nuclear applications: Thermodynamics of Advanced Fuels – International Database [15]. Nevertheless, due to the lack of high temperature data, no specific interaction parameters were used

**Table 3**  
Lattice parameters of Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RhO<sub>2</sub> and Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub> binary oxides with corundum and rutile structures [16,50] and Gibbs free energy data calculated by DFT [29,30].

Phase		Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [30]	RhO <sub>2</sub> [50]	Ru <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [30]	RuO <sub>2</sub> [16]
Structure		Trigonal Corundum	Tetragonal Rutile	Trigonal Corundum (metastable)	Tetragonal Rutile
Space group		$R\bar{3}c$	$P4_2/mmm$	$R\bar{3}c$	$P4_2/mmm$
Parameters (Angstrom)	$a$	5.208 [30]	4.489 [50]	5.293 [30]	4.4968 (2) [16]
	$c$	14.155 [30]	3.090 [50]	12.984 [30]	3.1049 (1) [16]
Gibbs free energy by DFT at 0 K (kJ·mol <sup>-1</sup> )		-366.65 [29] -353.42 [30]	-188.99 [30]	-369.07 [30]	-328.05 [29] -314.13 [30]



within the liquid phase.

### 3.4. FCC and HCP solid solutions

In a binary A-B system, a substitution solution (A,B)<sub>1</sub> of atoms A and B is described by the following equations (9)–(12):

$$G^\varphi - \sum_{i=A,B} x_i^\varphi \circ H_i^{SER}(298.15K) = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \quad (9)$$

With:

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_{i=A,B} x_i^\varphi \left( G_i^\varphi(T) - \circ H_i^{SER}(298.15K) \right) \quad (10)$$

$${}^{id}G^\varphi = RT \sum_{i=A,B} x_i^\varphi \ln(x_i^\varphi) \quad (11)$$

$${}^{ex}G^\varphi = x_A^\varphi x_B^\varphi \sum_n L_{A,B}^n (x_A^\varphi - x_B^\varphi)^n \quad (12)$$

As already mentioned, the description of FCC and HCP phases in the metallic system Rh-Ru comes from Gossé et al. [51]. These solid solutions are described according to (Rh,Ru)<sub>1</sub>(Va)<sub>1</sub> and (Rh,Ru)<sub>1</sub>(Va)<sub>0.5</sub> sublattice models respectively, no peculiar parameters were used to consider the oxygen solubility in both metallic PGM solid solutions.

### 3.5. Gas phase

The gas phase is described as an ideal mixture of the gaseous species (O(g), O<sub>2</sub>(g), O<sub>3</sub>(g), Rh(g), RhO(g), RhO<sub>2</sub>(g), Ru(g), RuO(g), RuO<sub>2</sub>(g), RuO<sub>3</sub>(g), RuO<sub>4</sub>(g)). All the data about pure elements and oxidized PGM vapor species come from the SGTE Substance database [13]. All the following graphs concerning pressure calculations are in bar units (1 bar = 10<sup>5</sup> Pa).

The Gibbs energy of the gas phase is expressed as (13):

$$G^\varphi = \sum_i y_i \circ G_i^\varphi + RT \sum_i y_i \ln y_i + RT \ln p/p_0 \quad (13)$$

$\circ G_i^\varphi$  designates the Gibbs energy of the specie “i”,  $p_0$  is the already defined standard pressure and “ $y_i$ ” is the site fraction of each “i” species.

## 4. Results

In the Calphad method, the thermodynamic assessment is based on a least square fitting of experimental and DFT results from the literature. The review of some selected data permitted to retain a consistent set of reliable data. Many reviewed experimental phase diagram and thermodynamics data were used for the modeling; the optimized parameters of the phases are reported in the appendix (Appendix 1).

From these data, a reliable thermodynamic assessment of the Rh-O and Ru-O binary systems was performed. Furthermore, some experimental heat treatments make it possible to propose an extrapolation towards the Rh-Ru-O ternary system. In all cases, the optimization of the thermodynamic parameters was carried out using the Parrot module [54] of the Thermo-Calc software [55].

### 4.1. Thermodynamic assessment of the Rh-O system

The data chosen for this assessment comes from studies after Jacob and co-authors [20,27,28]. As emphasized above in the

literature review, the Gibbs free energy of RhO<sub>2</sub> comes from oxygen pressure measurements from Jacob and Prusty [20]. The Gibbs free energy of Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comes from oxygen pressure data from Jacob et al. [27] whereas the heat capacity values come from a subsequent study [28].

The calculated standard enthalpy of formation of Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and RhO<sub>2</sub> are  $-398.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and  $-240.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  respectively. These values are consistent with the results from Bayer and Wiedemann [21], Nell et al. [26], Jacob and coauthors [27,28]. Due to the lack of data, the heat capacity of RhO<sub>2</sub> was calculated using a variation of the Neumann-Kopp model (see § 3.2). The obtained  $C_p$  for RhO<sub>2</sub> (in  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) comes from the following equation (14):

$$C_p(\text{RhO}_2) = 22.88691 + 3.33 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.12021 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 609730.22222 \cdot T^{-2} \quad (14)$$

Because no thermodynamic data is available for the low-temperature corundum form of Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and because the transition temperature towards the high-temperature Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (about 1173 K in Bayer and Wiedemann [21]) is not known accurately, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is modeled as the stoichiometric orthorhombic allotrope formed by oxidation of Rh-FCC [20].

Fig. 1 provides (a) the assessed phase diagram of Rh-O and (b) the heat capacity of Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compared with data from the literature.

Fig. 2 provides the calculated equilibrium oxygen pressures of the decomposition of (a) RhO<sub>2</sub> and (b) Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In Fig. 2 b, the calculations are compared to the results of Müller and Roy [16], Bayer and Wiedemann [21], Kleykamp [22], Mallika et al. [23], Tagirov et al. [24], Schmahl and Minzl [25] and Jacob and coauthors [27,28].

In the Rh-O system, the calculated transition temperatures are in a good agreement with the experimental results after Müller and Roy [16] and Bayer and Wiedemann [21] as shown in Table 4:

### 4.2. Thermodynamic assessment of the Ru-O system

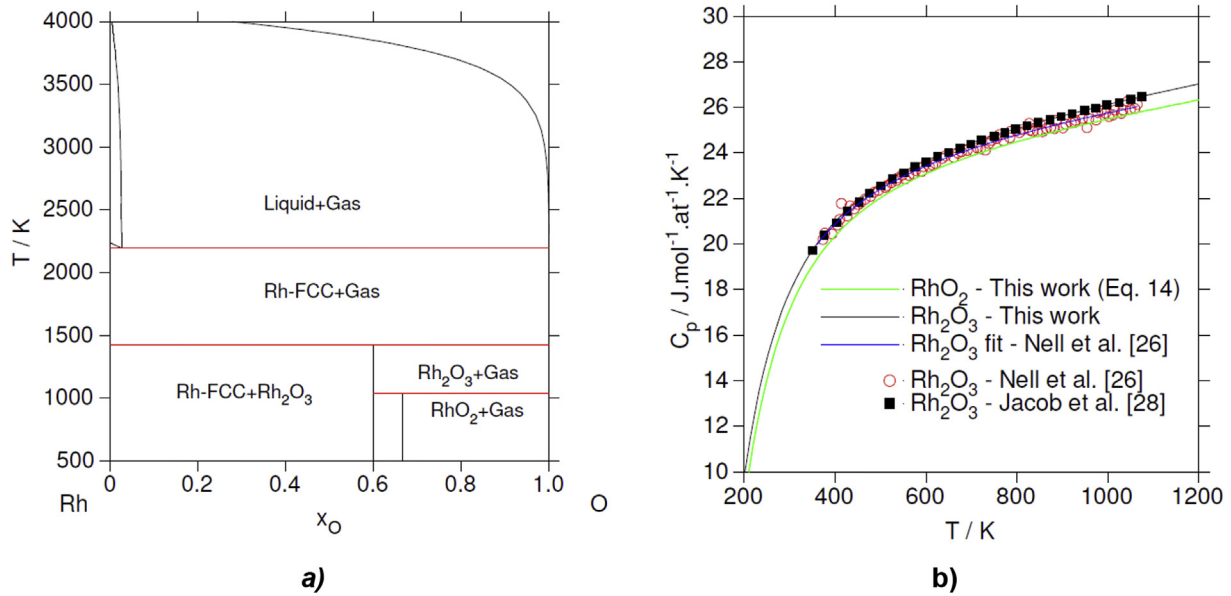
In Table 3, the crystalline structures of oxide phases are established to describe the occupancy of the sites. Given the lack of information concerning the RuO<sub>2</sub> possible narrow homogeneity range, this rutile structure oxide was considered stoichiometric [56].

In the Ru-O system, the phase diagram optimization was performed mainly using data from Bell and Tagami [34], Chaston [35] and Jacob et al. [39], also including RuO<sub>2</sub> decomposition temperature. Because no data was found on the liquidus or about the high temperature reaction: Liquid → (Ru)-HCP + Gas, no excess parameter was added in the liquid phase.

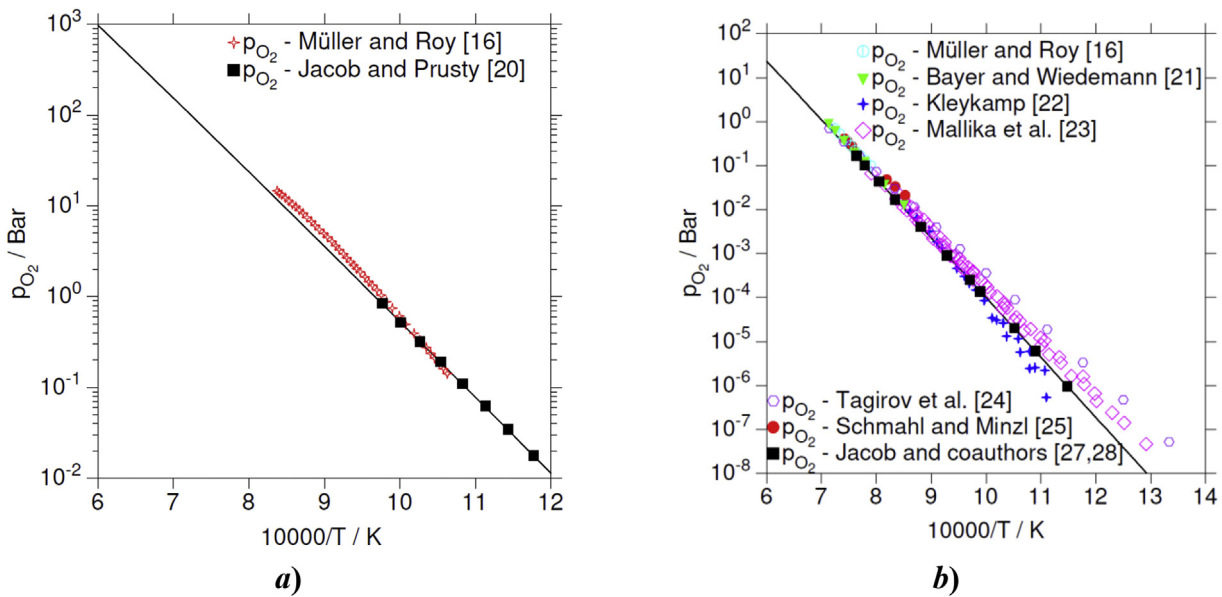
Fig. 3 a presents the assessed Ru-O phase diagram, and Fig. 3 b) illustrates calculated equilibrium pressures for solid RuO<sub>2</sub> vaporization into Ru-O gases at the Ru-RuO<sub>2</sub> equilibrium. This figure also provides a comparison of the calculated equilibrium pressures with Bell and Tagami (black squares) [34], Pizzini and Rossi (pink hashed line) [36], Schäfer (red circles) [37] and Brunetti et al. (blue stars) [41] data. The decomposition temperature of RuO<sub>2</sub> into Ru-HCP for one bar O<sub>2</sub> is calculated to be 1815 K.

Finally, the RuO<sub>2</sub> dissociation temperature calculated in the present phase diagram is in good agreement with experimental results reported in Table 5.

The heat capacity ( $C_p$ ) of RuO<sub>2</sub> was fitted on Mitsuhashi and Watanabe [47] results, this data is consistent with the review of Barin [49]. The values by Cordfunke et al. [43] and both fits proposed by SGTE [13] and O'Neill [33] show a slight deviation at high temperature; all these results were discarded.



**Fig. 1.** a) Calculated Rh-O phase diagram b) Calculated heat capacity of RhO<sub>2</sub> and Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compared with experimental results after Nell et al. [26] (red circles) and Jacob et al. [28] (black circles). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

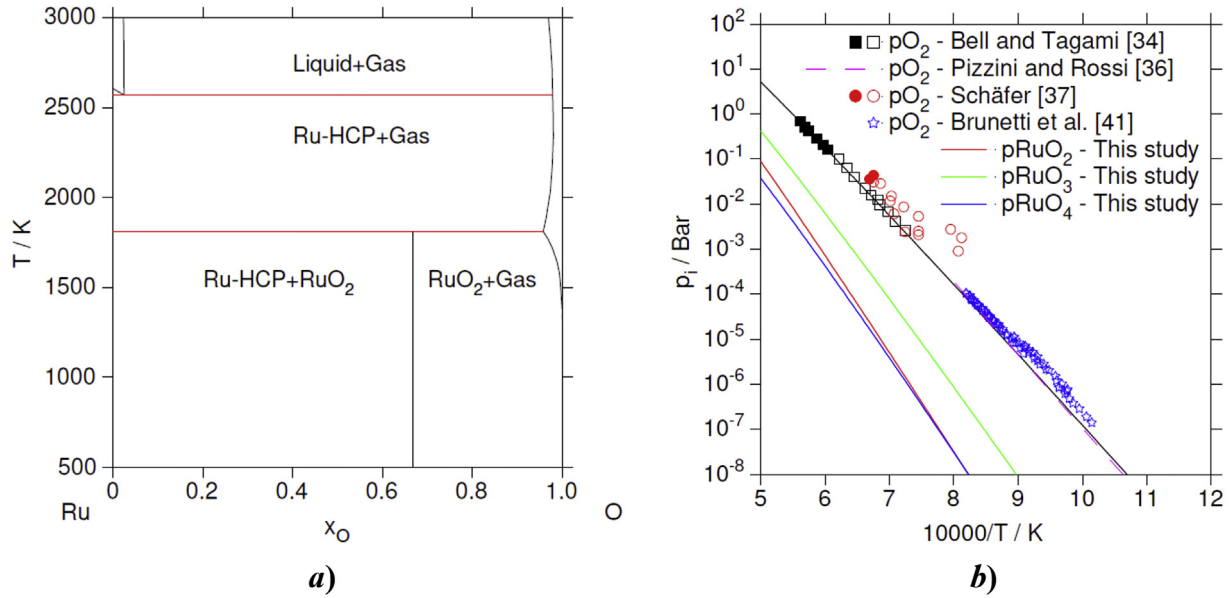


**Fig. 2.** a) Calculated equilibrium pressures  $p_{O_2}$  at RhO<sub>2</sub> decomposition (in bar) as a function of  $10^4/T$  (units inverse K) compared with O. Müller and Roy (red plus sign) [16] and Jacob and Prusty (black squares) [20] results. b) Calculated equilibrium pressures  $p_{O_2}$  at Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decomposition (in bar) as a function of  $10^4/T$  (units inverse K) compared with Müller and Roy (turquoise circles) [16], Bayer and Wiedemann (green triangle) [21], Kleykamp (blue plus) [22], Mallika et al. (pink diamond) [23], Tagirov et al. (open pink circle) [24], Schmah and Minzl (filled red circle) [25] and Jacob and coauthors (black squares) [27,28] results. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

**Table 4**

Comparison of the calculated and experimental data on invariant reactions in the Rh-O system.

Reaction	Type	T/K Calculated	T/K Experimental	Reference
Liquid $\rightarrow$ (Rh)-FCC + Gas	Eutectic	2196 K	No data	–
(Rh)-FCC + Gas $\rightarrow$ Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Peritectic	1422 K	$\approx$ 1403 K	[16,21]
(Rh)-FCC + Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\rightarrow$ RhO <sub>2</sub>	Peritectoid	1033 K	$\approx$ 1023 K	[16,21]



**Fig. 3.** a) Calculated Ru-O phase diagram. b) Calculated equilibrium pressures  $p_i$  at RuO<sub>2</sub> dissociation (in Bar), comparison with Bell and Tagami [34], Pizzini and Rossi [36], Schäfer [37], Brunetti et al. [41].

**Table 5**

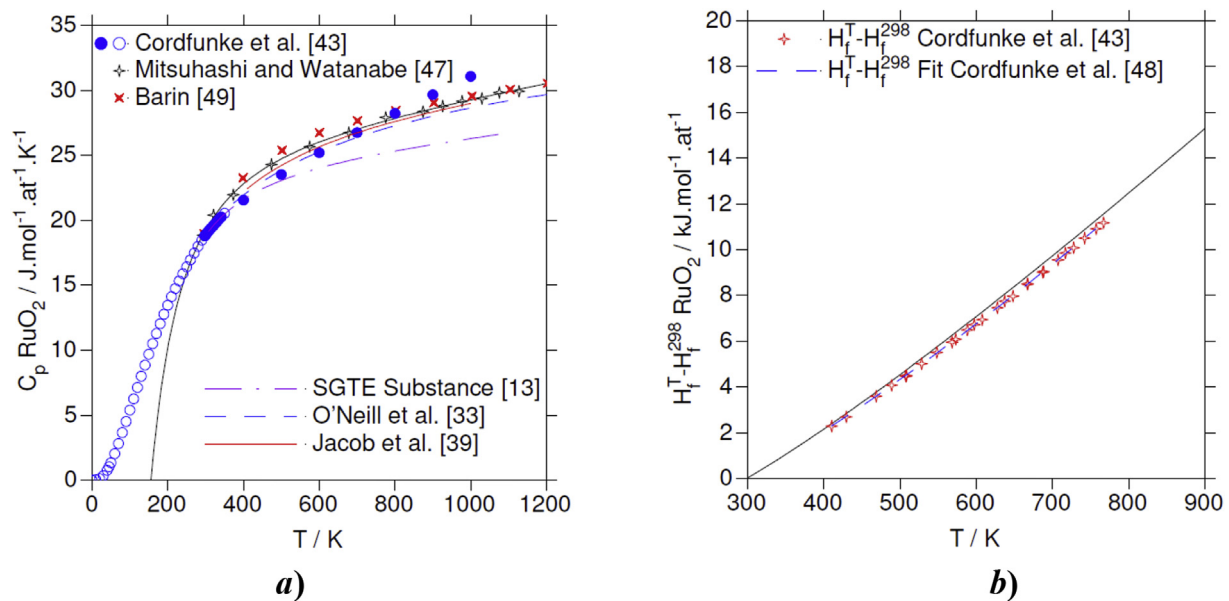
Comparison of the calculated and experimental data on invariant reactions in the Ru-O system.

Reaction	Type	T (K) Calculated	T (K) Experimental	Reference
Liquid $\rightarrow$ (Ru)-HCP + Gas	Eutectic	2607 K	No data	–
(Ru)-HCP + Gas $\rightarrow$ RuO <sub>2</sub>	Dissociation	1815 K	1813 K	[34,35]

Fig. 4 presents the calculated value of  $C_p$  for RuO<sub>2</sub> (Fig. 4 a) and the enthalpy increment (Fig. 4 b) as a function of  $T$ . The  $C_p$  of RuO<sub>2</sub> is compared to data found in literature: SGTE [13], O'Neill [33], Jacob et al. [39], Cordfunke et al. [43], Mitsuhashi and Watanabe [47] and Barin [49]. The RuO<sub>2</sub> enthalpy increment agrees well with literature

[43,48] even if some deviation appears in the high temperature domain.

Finally, the heat of formation of the rutile structure of RuO<sub>2</sub> was compared with both retained data from the compilations of Jacob et al. [39] and Brunetti et al. [41] and also with DFT calculations



**Fig. 4.** a) Heat capacity of RuO<sub>2</sub>, comparison with SGTE [13], O'Neill [33], Jacob et al. [39], Cordfunke et al. [43], Mitsuhashi and Watanabe [47] and Barin [49] and b) Enthalpy increment of RuO<sub>2</sub>, comparison with Cordfunke et al. [43,48].

[29,30]. All these data are in good agreement with the assessed value:  $-314.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

#### 4.3. Thermodynamic assessment of the Rh-Ru-O system

The present binary descriptions were used to assess the ternary system Rh-Ru-O; the description of the Rh-Ru metallic system was based on Gossé et al. [51]. Because very little data was available [46] about  $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$ , new experiments were performed to establish the Rh solubility in the rutile phase. Some heat treatments were carried out on ternary samples to determine the phase equilibria at 1373 K. Due to the refractory behavior of PGMs, these supplementary data were only focused on the thermochemistry of the solid phases.

##### 4.3.1. Experimental results

First heat treatments established the relationships between solid phases; these samples were made from mixtures of  $\text{RuO}_2$  and  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  annealed for two weeks at 1273 K. The analyses performed on these samples revealed that they were out of equilibrium. A second run conducted at 1373 K over a five-week period enabled samples made of both metal and oxide mixtures.

Six different samples were synthesized using metallic powders (Rh-99.9%, Ru-99.9% provided by Goodfellow<sup>®</sup>) and oxide powders ( $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -99.8%,  $\text{RuO}_2$ -99.9% provided by Aldrich<sup>®</sup>). The samples were heated at 1373 K in evacuated sealed silica tubes, no specific interactions were observed with the crucible [31]. The mass of the samples was about 200 mg; Table 6 presents their compositions in atomic fraction.

After the heat treatments, no specific sintering of the samples was observed. The powders were homogenized and milled in a mortar. Half of the powder were analyzed by X-ray powder diffraction diagram using a Bruker-AXS D8 Advance diffractometer with  $\text{CuK}\alpha$  radiation and a LynxEye fast linear detector ( $2\theta$  angular range). The second half was coated, prepared by ion polishing with Iliion + Gatan and observed by SEM FEG (Carl Zeiss Merlin) at 15 kV and 5 nA. WDS analyses has been realized with a CAMECA SX 100 at 10 kV and 10 nA; LPC1 and LPET crystals were used. These analyses made it possible to observe the phase domains at 1373 K in samples A to F; Table 7 presents the results.

In accordance with Fernández et al. [14], these experiments highlighted Rh solubility into  $\text{RuO}_2$  to form the solid solution  $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$ . The observed equilibria are consistent with the calculations. Only  $(\text{Rh,Ru})$ -FCC solid solution could not be detected in sample D, due to the low sensitivity of X-ray diffraction towards the very low amount of the metallic solid solution.

As an example, the X-ray diffraction diagram of sample B is shown in Fig. 5; the phase  $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$  is indexed with  $\text{RuO}_2$  pattern; no significant differences were noticed between the lattice parameters of both rutile structures. Fig. 6 and Fig. 7 present typical SEM images of samples B and E, respectively.

##### 4.3.2. Thermodynamic assessment of the Rh-Ru-O system

The previous experimental results were combined with data

**Table 6**  
Composition of the Rh-Ru-O samples annealed at 1373 K for five weeks.

Sample	Sample composition in atomic fraction		
	Rh	Ru	O
A	0.199	0.337	0.464
B	0.534	0.050	0.416
C	0.324	0.179	0.497
D	0.311	0.074	0.615
E	0.522	0.367	0.111
F	0.138	0.402	0.460

from Fernández et al. [14] to establish the rhodium solubility in the rutile phase  $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$  when equilibrated with the metallic solid solutions. Fig. 8 a presents the ternary diagram calculated at 1373 K. The black squares represent the composition of the six annealed samples investigated experimentally. At this temperature, the only oxide phase is the  $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$  line compound originating from  $\text{RuO}_2$ . The phase presence in all the samples correspond well to the phases calculated at 1373 K.

Fig. 8 b presents the  $\text{RhO}_2$ - $\text{RuO}_2$  cross-section. In this figure, the calculated tielines are not in the plane of calculation. This graph shows the large extent of the rutile phase involved in many equilibria along this pseudo binary diagram. The solubility results from Fernández et al. [14] are in blue circles and the  $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$  solubility limit measured at 1373 K is shown by a red square.

At 1073 K, we can notice that the rutile phase is stable on the almost whole domain of composition between  $\text{RuO}_2$  and  $\text{RhO}_2$  (Fig. 9 a). At 1273 K, the rutile solid solution involved in the three-phase equilibrium  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ - $(\text{Rh,Ru})\text{O}_2$ - $\text{O}_2(\text{g})$  has a nearly equivalent cationic site occupancy between  $\text{Rh}^{+4}$  and  $\text{Ru}^{+4}$  (Fig. 9 b).

##### 4.3.3. PGM thermodynamics during vitrification process and severe accidents

Ruthenium exhibits quite more volatile behavior than rhodium. The gaseous release is known to occur during HAVL vitrification [3,4] and is also known to exist in the case of severe accidents [11]. For these reasons, vapor pressure calculations were also performed to consider the volatile behavior of ruthenium. Using the present thermodynamic modeling, the partial pressures of ruthenium oxide species were calculated at  $\text{RuO}_2$  decomposition into gas and Ru-HCP. Four oxidized vapor species exist in the Ru-O system:  $\text{RuO}(\text{g})$ ,  $\text{RuO}_2(\text{g})$ ,  $\text{RuO}_3(\text{g})$  and  $\text{RuO}_4(\text{g})$  [13]. The most volatile species are  $\text{RuO}_3(\text{g})$  and  $\text{RuO}_4(\text{g})$ .

In this framework, the assessed vapor pressures of  $\text{RuO}(\text{g})$ ,  $\text{RuO}_2(\text{g})$ ,  $\text{RuO}_3(\text{g})$  and  $\text{RuO}_4(\text{g})$  at  $\text{RuO}_2$  composition were calculated in a large temperature range. The calculations confirm that  $\text{RuO}(\text{g})$  pressures are not significant, more than four orders of magnitude lower than  $\text{RuO}_4(\text{g})$ .

The  $\text{RuO}_2(\text{g})$ ,  $\text{RuO}_3(\text{g})$  and  $\text{RuO}_4(\text{g})$  results were fitted using a simplified mathematical model to make them easy to use. Equations (15)–(17) gather the corresponding vapor pressures (in bar):

$$\log p_{\text{RuO}_2} = 26.32 - \frac{51771}{T} - \frac{9.32 \cdot 10^5}{T^2} + \frac{1.19 \cdot 10^8}{T^3} - 1.323 \cdot 10^{-3} T \quad (500 - 4000 \text{ K}) \quad (15)$$

$$\log p_{\text{RuO}_3} = 24.55 - \frac{44956}{T} - \frac{1.77 \cdot 10^6}{T^2} + \frac{2.44 \cdot 10^8}{T^3} - 1.27 \cdot 10^{-3} T \quad (500 - 4000 \text{ K}) \quad (16)$$

$$\log p_{\text{RuO}_4} = 23.21 - \frac{46960}{T} - \frac{2.61 \cdot 10^6}{T^2} + \frac{3.71 \cdot 10^8}{T^3} - 1.22 \cdot 10^{-3} T \quad (500 - 4000 \text{ K}) \quad (17)$$

As another example of the interest of this thermodynamic assessment, calculations were applied to the Red/Ox behavior of Rh-Ru mixtures (Fig. 10 a). The calculated oxygen pressures of stoichiometric compounds are consistent with known Red/Ox values. For example, the assessed decimal logarithm of  $p(\text{O}_2)$  at 1473 K is  $-1.935$  for  $\text{Ru/RuO}_2$  [3].

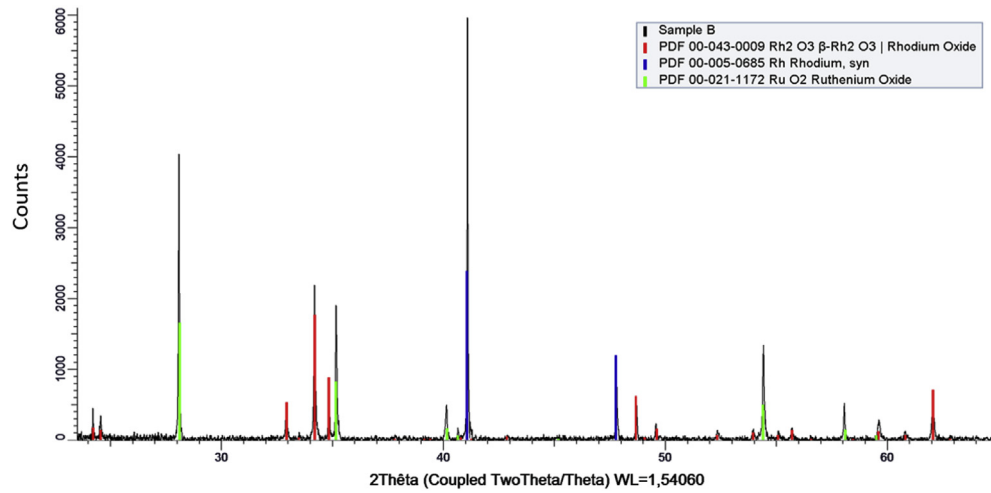
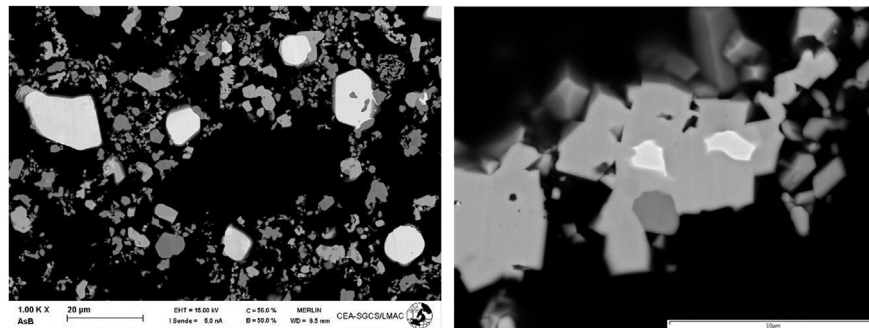
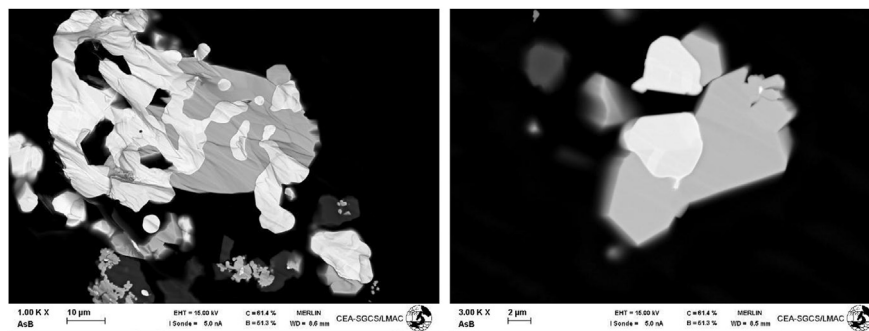
To consider the presence of rhodium and its solubility into the  $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$  rutile structure some oxygen pressure calculations were performed for the  $(\text{Rh}_x\text{Ru}_{1-x})\text{O}$  composition with 61 at. % of O (to be between the  $\text{M}_2\text{O}_3$ - $\text{MO}_2$  composition) and  $x = 0.10, 0.25$  and

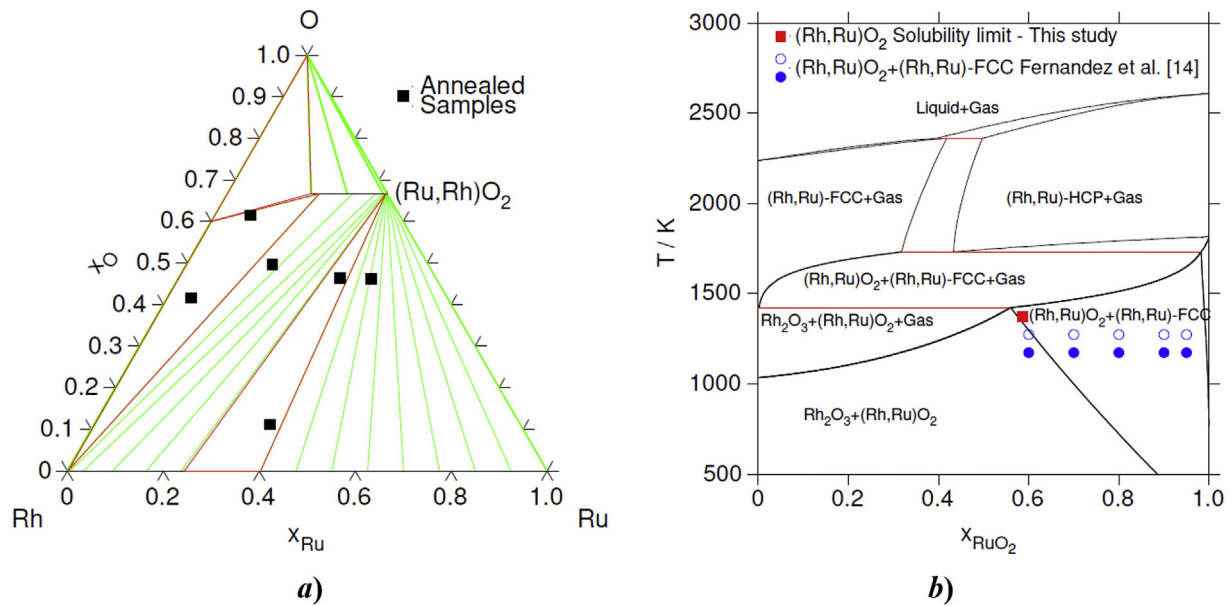


**Table 7**

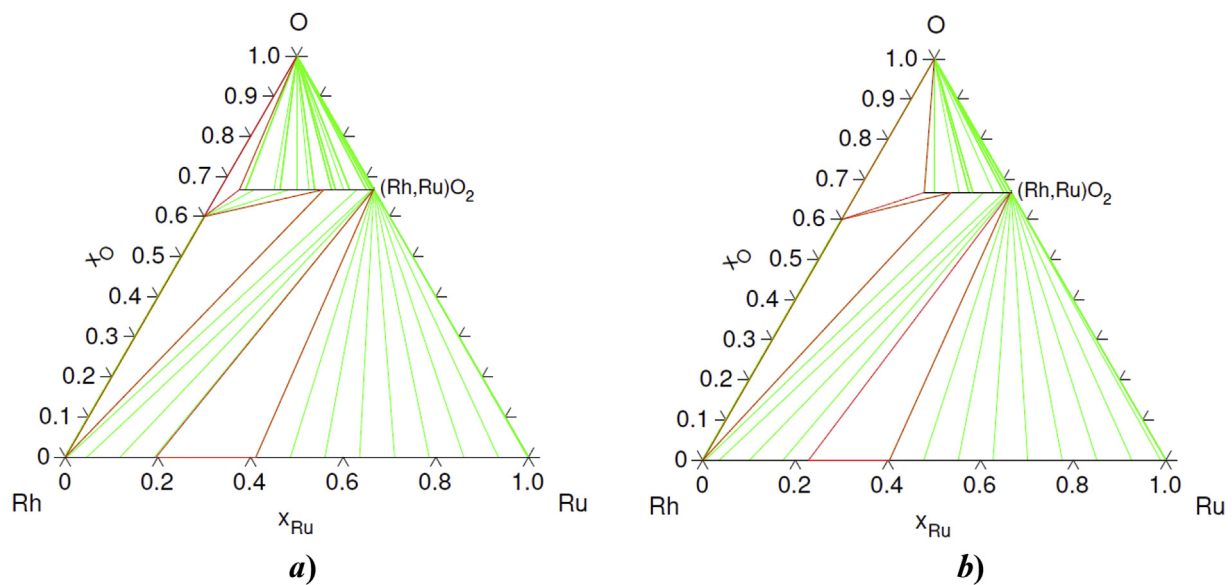
WDS composition of the samples heat treated at 1373 K.

Sample	Phases at equilibrium Exp./Calc.	WDS Analyses of the phases at equilibrium
A	3/3	$(\text{Rh}_{0.02}, \text{Ru}_{0.98})\text{O}_2 + (\text{Rh}_{0.7}\text{Ru}_{0.3})\text{-FCC} + (\text{Rh}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})\text{-HCP}$
B	3/3	$\text{Rh}_2\text{O}_3 + (\text{Ru}_{0.59}\text{Rh}_{0.41})\text{O}_2 + \text{Rh-FCC}$
C	2/2	$(\text{Ru}_{0.75}\text{Rh}_{0.25})\text{O}_2 + \text{Rh-FCC}$
D	2/3	$(\text{Ru}_{0.59}\text{Rh}_{0.41})\text{O}_2 + \text{Rh}_2\text{O}_3$
E	3/3	$(\text{Rh}_{0.01}, \text{Ru}_{0.99})\text{O}_2 + (\text{Rh}_{0.7}\text{Ru}_{0.3})\text{-FCC} + (\text{Rh}_{0.6}\text{Rh}_{0.4})\text{-HCP}$
F	2/2	$(\text{Ru}_{0.55}\text{Rh}_{0.45})\text{-HCP} + (\text{Rh}_{0.01}\text{Ru}_{0.99})\text{O}_2 (+1 \text{ at.}\% \text{ Rh})$

**Fig. 5.** X-ray powder diffraction diagram of sample B with signal  $K\alpha_2$  subtraction. Indexation with PDF files 2016: 00-043-0009 for  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , 00-005-0685 for (Rh,Ru)-FCC and 00-021-1172 for  $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$ .**Fig. 6.** SEM pictures of sample B. The bright grey phase is  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ; the dark grey phase is the rutile phase  $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$  and the white phase is the metallic solid solution (Rh)-FCC.**Fig. 7.** SEM pictures of sample E. The grey phase is  $\text{RuO}_2$ ; there are two shades in the white phase, which are the metallic solutions  $\text{Rh}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}$  and  $\text{Rh}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ .



**Fig. 8.** a) Ternary phase diagram Ru-Rh-O calculated at 1373 K; the compositions of the annealed samples are displayed. b) Calculated  $Rh_2O_2$ - $RuO_2$  cross section ( $x_0 = 2/3$ ), comparison with Fernández et al. [14].



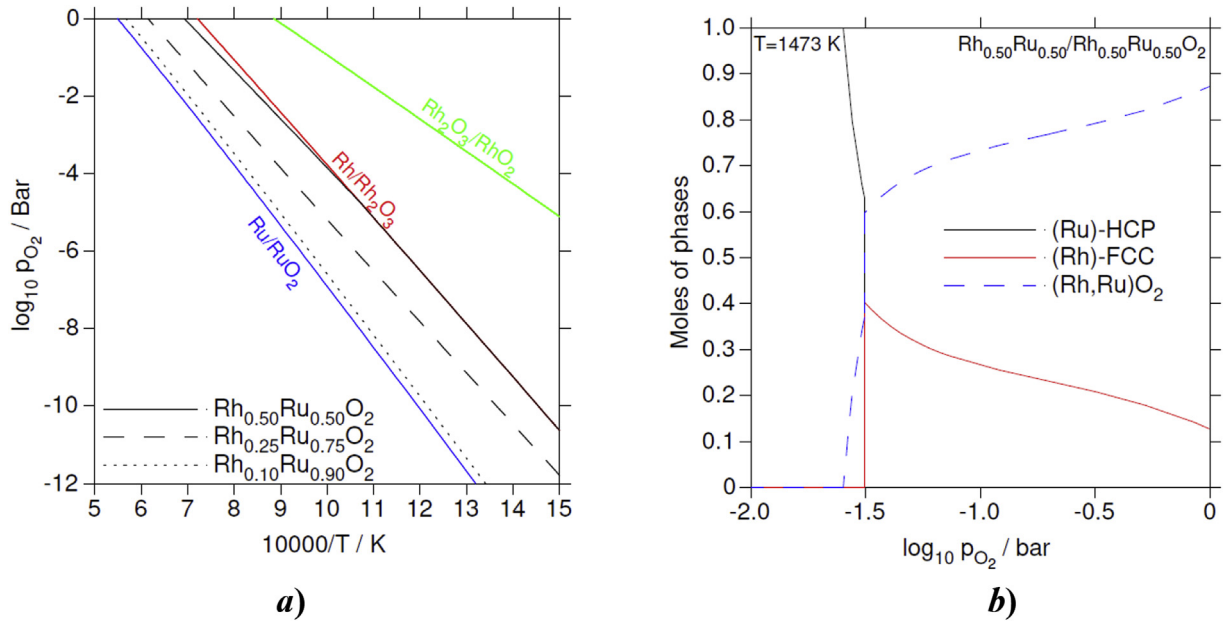
**Fig. 9.** a) Rh-Ru-O isotherm calculated at 1073 K where the rutile phase  $(Rh,Ru)O_2$  is nearly stable on the whole domain of composition between  $Rh_2O_3$  and  $RuO_2$  and b) Rh-Ru-O isotherm calculated at 1273 K, the Rh solubility in  $(Rh,Ru)O_2$  is about 50% in the cationic site.

0.50 to impose a two-phase equilibrium between the metallic solutions FCC and HCP and the most stable oxide.

For a fixed temperature, the formation of the ternary  $(Rh,Ru)O_2$  oxide slightly shifts the Ru/ $RuO_2$  Red/Ox couples towards higher values of oxygen partial pressure (Fig. 10 a). The increase of oxygen pressures is proportional to the  $x$  values in  $Rh_x$ - $Ru_{(1-x)}$ -O composition. The lower amount of rhodium ( $x = 0.1$ ) shows a Red/Ox behavior slightly higher than Ru/ $RuO_2$ .

At low temperature, the Red/Ox behavior for the highest  $x$  value ( $x = 0.5$ ) is superimposed with Rh/ $Rh_2O_3$  due to the  $(Rh)$ -FCC/ $Rh_2O_3$  equilibrium. Above 930 K, a slight deviation occurs because of the decomposition of  $Rh_2O_3$ . The metallic solution is then in equilibrium with  $(Ru,Rh)O_2$ .

The specific behavior of the phase equilibria for  $x = 0.5$  composition is calculated at 1473 K. At low oxygen pressure, the only phase in presence is  $(Ru)$ -HCP. Above  $\log p(O_2) = -1.6$ ,  $(Ru,Rh)O_2$  forms. This Red/Ox potential is higher than the one established at the same temperature in the Ru-O binary system:  $\log p(O_2) = -1.935$ . Then,  $(Ru)$ -HCP decreases and is replaced by  $(Rh)$ -FCC which becomes the solid solution in equilibrium with  $(Ru,Rh)O_2$  above  $\log p(O_2) = -1.5$  (Fig. 10 b). These statements are consistent with the three-phase domains calculated in Figs. 8 and 9. From this example, it can be also concluded that a thorough analysis of the metallic solution in equilibrium with  $(Ru,Rh)O_2$  can be an indicator of the local oxygen potential  $\mu_{O_2}$  imposed to Rh-Ru-O mixtures.



**Fig. 10.** a) Calculated oxygen pressures of Red/Ox stoichiometric compounds Ru/RuO<sub>2</sub>, Rh/Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RhO<sub>2</sub> and for the (Rh<sub>x</sub>Ru<sub>(1-x)</sub>)O compositions (with 61% at. fr. of O and with x = 0.10, 0.25, 0.50) as a function of inversed temperature and b) Normalized amounts of phases in equilibrium as a function of oxygen pressure for the Rh<sub>0.50</sub>Ru<sub>0.50</sub>/(Rh<sub>0.50</sub>Ru<sub>0.50</sub>)O<sub>2</sub> overall composition.

## 5. Conclusion

The objective of this work is to predict better the thermodynamic range of stability of the metallic or oxide forms in the Rh-Ru-O system in the nuclear fuel under oxidizing accident conditions and in the vitrification process of nuclear fuel waste as a function of temperature and composition.

Thermodynamic assessments of the Rh-O, Ru-O and Rh-Ru-O systems were performed using the Calphad method. After a thorough bibliographic review on both Rh-O and Ru-O systems, the most accurate sets of experimental results were used to calculate the phase diagrams. The calculated thermodynamic properties were compared with data from the literature; these results confirm the consistency of many of these data.

In the Rh-O system, two oxide phases were considered; RhO<sub>2</sub> and Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The calculations show a good accordance between the experimental oxygen pressures measured for both decompositions of Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and RhO<sub>2</sub>. The heat capacity of Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is well reproduced too. Nevertheless, the solubility of oxygen in the (Rh)-FCC solid solution and in the high temperature metallic liquid still suffers

from a certain lack of data.

In the Ru-O system, only one stable RuO<sub>2</sub> oxide forms; the tetraoxide RuO<sub>4</sub> which is considered metastable above room temperature. The heat capacity of RuO<sub>2</sub> is well fitted and the calculated pressures are consistent with the experimental results. RuO<sub>2</sub> decomposition is calculated to occur at 1815 K. Due to the volatile behavior of ruthenium under oxidizing conditions, the assessed vapor pressure laws for RuO<sub>2</sub>(g), RuO<sub>3</sub>(g) and RuO<sub>4</sub>(g) are given.

The Rh-Ru-O system was also assessed from heat treatment experiments and using some available results. The calculated ternary isotherms shows the evolution of rhodium solubility in the rutile structure of (Ru,Rh)O<sub>2</sub> and the Red/Ox behavior of ternary mixtures are also considered. The uses of this ternary assessment could be a useful tool to predict high temperature rhodium and ruthenium behaviors for nuclear applications under oxidizing conditions.

## Appendix I

Thermodynamic models and list of the optimized parameters

Phase	Sublattice model Prototype	Thermodynamic Parameters/J.mol <sup>-1</sup>	References
Rh (FCC_A1)	(Rh,Ru) <sub>1</sub> (O,Va) <sub>1</sub> <b>Cu</b>	$G_{Rh:Va}^{o,FCC} - H_{Rh}^{o,SER} = GH_{SER}Rh$ $G_{Ru:Va}^{o,FCC} - H_{Ru}^{o,SER} = GFCC_{Ru}$ $I_{Rh,Ru:Va}^{o,FCC} = -6013.6 - 1.62 \times T L_{Rh,Ru:Va}^{o,FCC} = +3727.8$	[32] [51]
Ru (HCP_A3)	(Rh,Ru) <sub>1</sub> (O,Va) <sub>0.5</sub> <b>Mg</b>	$G_{Rh:Va}^{o,HCP} - H_{Rh}^{o,SER} = GH_{SER}Rh$ $G_{Ru:Va}^{o,HCP} - H_{Ru}^{o,SER} = GH_{SER}Ru$ $I_{Rh,Ru:Va}^{o,HCP} = -1654 L_{Rh,Ru:Va}^{o,HCP} = +2703.8$	[32] [51]
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Orthorhombic)	(Rh <sup>+3</sup> ) <sub>2</sub> (O <sup>-2</sup> ) <sub>3</sub> <b>Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	$G_{Rh^{+3}:O^{2-}}^{o,Rh_2O_3} - 2 \cdot H_{Rh}^{o,SER} - 3 \cdot H_O^{o,SER} = -442928 + 708.3 \times T$ $-115 \times T \cdot \ln(T) - .00921 \times T^2 + 1399816 \times T^{-1}$	Present work
RuO <sub>2</sub> (Rutile)	(Rh <sup>+4</sup> , Ru <sup>+4</sup> ) <sub>1</sub> (O <sup>-2</sup> ) <sub>2</sub> <b>TiO<sub>2</sub></b>	$G_{Ru^{+4}:O^{2-}}^{o,Rutile} - H_{Ru}^{o,SER} - 2 \cdot H_O^{o,SER} = -343228.92 + 463 \times T$ $-73.487961 \times T \cdot \ln(T) - .0080607 \times T^2 + 924554.189 \times T^{-1}$ $G_{Rh^{+4}:O^{2-}}^{o,Rutile} - H_{Rh}^{o,SER} - 2 \cdot H_O^{o,SER} = -270042 + 464.8 \times T$ $I_{Rh^{+4},Ru^{+4}:O^{2-}}^{o,Rutile} = -16000$ With: $G_{CpRh_2O_3} = -115 \times T \cdot \ln(T) - .00921 \times T^2 + 1399816 \times T^{-1}$	Present work

## References

- [1] M.H. Kaye, B.J. Lewis, W.T. Thompson, *J. Nucl. Mater.* 366 (2007) 8–27.
- [2] S. Gin, P. Jollivet, M. Tribet, S. Peugeot, S. Schuller, *Radiochim. Acta* 105 (2017) 927–959.
- [3] O. Pinet, S. Mure, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 221–227.
- [4] R. Pflieger, L. Lefebvre, M. Malki, M. Allix, A. Grandjean, *J. Nucl. Mater.* 389 (2009) 450–457.
- [5] H. Boucetta, et al., *Inorg. Chem.* 51 (6) (2012) 3478–3489.
- [6] P.B. Rose, D.I. Woodward, M.I. Ojovan, N.C. Hyatt, W.E. Lee, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2989–3001.
- [7] T. Sugawara, T. Ohira, K. Minami, S. Komamine, E. Ochi, *J. Nucl. Sci. Technol.* 53 (2016) 380–390.
- [8] T. Sugawara, T. Ohira, S. Komamine, E. Ochi, *J. Nucl. Mater.* 465 (2015) 590–596.
- [9] Y. Okamoto, H. Shiwaku, M. Nakada, S. Komamine, E. Ochi, M. Akabori, *J. Nucl. Mater.* 471 (2016) 110–115.
- [10] C. Mun, L. Cantrel, C. Madic, *Nucl. Technol.* 156 (3) (2006) 332–346.
- [11] N. Vér, L. Matus, M. Kunštár, J. Osán, Z. Hózer, A. Pintér, *J. Nucl. Mater.* 396 (2010) 208–217.
- [12] Y.-H. Koo, Y.-S. Yang, K.-W. Song, *Prog. Nucl. Energy* 74 (2014) 61–70.
- [13] SGTE Substance Database version 5.2, <http://sgte.net/en/thermochemical-databases>.
- [14] M.P. Herrero Fernández, M.A. Alario Franco, J.C. Joubert, *Mater. Res. Bull.* 3 (18) (1983) 347–353.
- [15] Thermodynamics of Advanced Fuels – International Database (TAF-ID) OECD Project, <https://www.oecd-nea.org/science/taf-id/>.
- [16] O. Müller, R. Roy, *J. Less Common. Met.* 16 (1968) 129–146.
- [17] J.M.D. Coey, *Acta Cryst. B* 26 (1970) 1876.
- [18] J.W.M. Biesterbos, J. Hornstra, *J. Less Common. Met.* 30 (1973) 121–125.
- [19] K.T. Jacob, S. Priya, Y. Waseda, *J. Phase Equil.* 19 (4) (1998) 340–350.
- [20] K.T. Jacob, D. Prusty, *J. Alloys Comp.* 507 (2010) 117–120.
- [21] G. Bayer, H.G. Wiedemann, *Thermochim. Acta* 15 (1976) 213–226.
- [22] H. Kleykamp, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* 67 (1969) 277–283.
- [23] C. Mallika, M. Sreedharan, *J. Less Common. Met.* 107 (1985) 203–212.
- [24] V.K. Tagirov, D.M. Chizhikov, E.K. Kazenas, L.K. Shubochkin, *Russ. J. Inorg. Chem.* 2 (8) (1975) 1133–1135.
- [25] N.G. Schmahl, E. Minzl, *Z. für Physikalische Chemie Neue Folge* 41 (1964) 78–96.
- [26] J. Nell, H. St. C. O'Neill, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (19) (1997) 4159–4171.
- [27] K.T. Jacob, M.V. Sriram, *Metall. Mater. Trans.* 25A (1994) 1347–1357.
- [28] K.T. Jacob, T. Uda, T.H. Okabe, Y. Waseda, *High Temp. Mater. Process. (London)* 19 (1) (2000) 11–16.
- [29] K. Reuter, M. Scheffler, *Appl. Phys. A* 78 (2004) 793–798.
- [30] M.E. Grillo, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 184115.
- [31] A. Pisch, C. Bernard, *Calphad* 25 (4) (2001) 639–644.
- [32] A.T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, *Calphad* 15 (1991) 317–425.
- [33] H. St. C. O'Neill, J. Nell, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (24) (1997) 5279–5293.
- [34] W.E. Bell, M. Tagami, *J. Phys. Chem.* 67 (11) (1963) 2432–2436.
- [35] J.C. Chaston, *Platin. Met. Rev.* 9 (2) (1965) 51–56.
- [36] S. Pizzini, L. Rossi, *Z. Naturforsch. A* 26A (1971) 177–179.
- [37] H. Schäfer, G. Schneiderei, W. Gerhard, *Z. Anal. Allg. Chem.* 319 (1963) 327–336.
- [38] J.A. Rard, *Chem. Rev.* 85 (1) (1985) 1–39.
- [39] K.T. Jacob, S. Mishra, Y. Waseda, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (7) (2000) 1745–1752.
- [40] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, *Thermochim. Acta* 129 (1988) 63–69.
- [41] B. Brunetti, P. Scardala, V. Piacente, *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 145–149.
- [42] I.I. Prosychev, I.S. Shaplygin, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Trans.)* 26 (1981) 1677.
- [43] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, E.F. Westrum, R. Shaviv, *J. Phys. Chem. Solid.* 50 (4) (1989) 429–434.
- [44] H. Kleykamp, *Z. Phys. Chem.* 66 (1–3) (1969) 131–136.
- [45] D. Chatterji, R.W. Vest, *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (2) (1971) 73–74.
- [46] C. Mallika, O.M. Sreedharan, *J. Less Common. Met.* 162 (1990) 51–60.
- [47] T. Mitsuhashi, A. Watanabe, *J. Therm. Anal. Calorim.* 60 (2000) 683–689.
- [48] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, *Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products: The ECN Database, North Holland, 1990, ISBN 0-444-88485-8*.
- [49] I. Barin, *Thermochemical Properties of Pure Substances*, VdCh, Weinheim, Germany, 1989.
- [50] A.A. Bolzan, C. Fong, B. Kennedy, C.J. Howard, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci* 53 (1997) 373.
- [51] S. Gossé, N. Dupin, C. Guéneau, J.-C. Crivello, J.-M. Joubert, *J. Nucl. Mater.* 474 (2016) 163–173.
- [52] H. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman, Cambridge University Press, Cambridge UK (2007).
- [53] M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, *J. Agren. Metall. Trans. A* 16 (2) (1985) 261–266.
- [54] B. Jansson, Royal Inst. Techn, Ph D Thesis, KTM, Stockholm, Sweden, 1984.
- [55] B. Sundman, B. Jansson, J.-O. Andersson, *The thermo-calc databank system, Calphad* 9 (1985) 153–190.
- [56] K. Frisk, M. Selleby, *J. Alloy. Comp.* 320 (2001) 177–188.

