

ORSAY

N° d'ordre : 8630

Université de PARIS-XI
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE de PARIS-XI

Spécialité « Chimie-Radiochimie »

Par

Christian MUN

**Etude du comportement du produit de fission ruthénium dans
l'enceinte de confinement d'un réacteur nucléaire, en cas
d'accident grave.**

Soutenue le 08 Mars 2007 devant la commission d'examen :

M SIMONI Eric, Professeur, Université de Paris-XI

M ABRAHAM Francis, Professeur, Université de Lille

M COTE Gérard, Professeur, Université de Paris-VI

Mme HOUEE-LEVIN Chantal, Professeur, Université de Paris-XI

M MADIC Charles, Directeur de Recherches CEA, Professeur à l'INSTN

M CANTREL Laurent, Ingénieur-Chercheur, IRSN de Cadarache

M METIVIER Henri, Professeur Emérite à l'INSTN de Saclay

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Examineur

Examineur

Invité

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé de Janvier 2004 à Décembre 2006, à l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), sur le site de Cadarache (13). Je remercie Monsieur SCHWARZ, Chef de la Direction de la Prévention des Accidents Majeurs (DPAM), et Monsieur GONZALEZ, Chef du Service d'Etudes et Modélisation de l'Incendie, du corium et du Confinement (SEMIC), pour m'avoir permis de réaliser ces travaux au sein de leurs unités.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Monsieur GIORDANO, Chef du Laboratoire d'Etudes du corium et du Transfert de Radioéléments (LETR), pour son intérêt pour mon travail et son attention tout au long de ces trois années, ayant ainsi contribué au bon déroulement de cette thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur SIMONI, Professeur à l'Université de Paris-XI, qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Mes remerciements s'adressent particulièrement à Monsieur ABRAHAM, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille et Monsieur COTE, Professeur à L'ENSCP, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Que Madame HOUEE-LEVIN, Professeur à l'Université de Paris-XI, trouve ici le témoignage de ma reconnaissance pour avoir accepté de participer à ce travail d'évaluation. Un grand Merci aussi à Monsieur METIVIER, Professeur Emérite et Conseiller Scientifique de l'IRSN.

Un immense Merci à Monsieur MADIC, Directeur de Recherche au CEA et Professeur à l'INSTN, qui a accepté de diriger ces travaux de recherche et qui, malgré l'éloignement géographique, les a toujours suivis avec une très grande attention, et a toujours su se montrer disponible. En outre, grâce à son implication, différentes collaborations fructueuses avec divers organismes de recherche (CNRS, CEA) ont pu être établies.

Je souhaite également remercier très sincèrement Monsieur CANTREL, Ingénieur-Chercheur à l'IRSN, qui a encadré ce travail et qui m'a accordé toute sa confiance tout au long de ces trois années. Il a toujours prêté une grande attention à mon travail et à mon égard, et a toujours su se rendre disponible afin de m'apporter son aide et ses précieux conseils. Je le remercie d'avoir été particulièrement présent aux différentes périodes charnières de ces travaux de thèse. Chanceux sera le thésard qui me succèdera, et de ce fait bénéficiera de son encadrement.

J'adresse toute ma sympathie à Monsieur CLEMENT, Expert scientifique à l'IRSN, pour avoir accepté de relire l'ensemble des articles et autres documents scientifiques émis au cours de cette thèse. La pertinence de ses commentaires s'est toujours révélée d'une grande aide.

Je tiens à remercier Madame FAURY, Chef du Service d'Etudes et Recherches Expérimentales sur les Accidents (SERA), et Monsieur JACQUEMAIN, Chef du Laboratoire d'Essais Analytiques (LEA), qui m'ont permis de réaliser la partie expérimentale de cette thèse au sein de leurs unités, en mettant à ma disposition les différents équipements et appareillages dont ils disposaient.

REMERCIEMENTS

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Monsieur EHRHARDT, Directeur de Recherches au CNRS, pour son aide et son implication dans l'interprétation des résultats obtenus par XPS, ainsi qu'à Monsieur LAMBERT, ingénieur au LCPME (CNRS/Nancy), pour avoir accepté de passer du temps avec moi sur l'acquisition de spectres XPS, opération se révélant bien souvent très délicate notamment sur les poudres d'oxydes de Ru.

Je souhaite également remercier Madame GRANDJEAN, Ingénieur au CEA de Marcoule, pour avoir réalisé les analyses MEB, ainsi que Messieurs GRANDJEAN et VIGIER, respectivement Chef du Laboratoire de Chimie des Actinides (LCA) et Doctorant, pour leur disponibilité et leur accueil fort sympathique à Marcoule.

Qu'Electricité de France (EDF) soit remercié pour son soutien financier, et par conséquent pour sa contribution à la réalisation de différents dispositifs expérimentaux.

Un merci particulier à Christophe SEROPIAN, ingénieur au LETR, pour son dynamisme, mais également pour ses conseils avisés lors de la phase de modélisation, et surtout son aide précieuse lors de l'utilisation du code de calcul ASTEC.

Merci à Vincent CARROGET, étudiant en deuxième année d'IUT Chimie à Paris-XI, qui a également contribué à cette étude dans le cadre d'un stage de fin d'études.

Je remercie Sylvie FILLET, adjointe au Chef du LEA, pour sa gentillesse.

Je voudrais exprimer toute mon amitié à Calogero TORNABENE, technicien chimiste au LEA, pour nos nombreuses heures passées à résoudre des soucis techniques aussi bien en SAA qu'en ICP-MS, mais aussi pour son éternelle bonne humeur y compris dans les moments difficiles.

Mes sentiments amicaux s'adressent aussi à Séverine GUILBERT, Ingénieur au LEA, sans qui aucune irradiation d'échantillons de ruthénium dans EPICUR n'aurait pu avoir lieu. Un grand Merci encore pour sa gentillesse, et son soutien lors de la phase de préparation des essais d'irradiation.

Un petit clin d'œil à l'«EPIC team » (Laurent, Cédric, Cécile et Karine) pour leur aide lors de mon passage sur l'installation EPICUR.

Je tiens à remercier Bernard NOE pour les nombreux coups de pouces qu'il n'a jamais hésité à me donner lors de l'élaboration des dispositifs expérimentaux, et qui m'ont toujours permis de gagner un temps considérable.

Un grand Merci à Christian DURIEZ, Sergio SAO JOAO et Gaëlle MONTIGNY pour leur disponibilité et leur aide concernant les analyses par microsonde électronique.

Je n'oublie pas Marie-Claire, Pascale et Nathalie, respectivement secrétaires du LETR, LEA et SEREA, que je remercie pour m'avoir toujours assisté dans toutes les tâches administratives, et ainsi fait gagner un temps précieux.

REMERCIEMENTS

Enfin, je remercie Guy et Florence qui ont successivement partagé mon bureau, ainsi que l'ensemble des collègues du LETR : Frédéric, Guillaume, Cathy, Roland, Nathalie, Loïc, William, Katia, Sandrine, Marc, Michel, Bénédicte ainsi que Alain et Laurent. Que soient aussi remerciés tous les collègues du LEA : Hervé, Marie-Noëlle, Stéphanie, Christina, Doris, Serge, Alain ainsi que Raphaël.

Finalement, je voudrais remercier du fond du cœur mes parents pour le soutien et sans qui je ne serais pas là aujourd'hui. Et bien sûr, je terminerai en remerciant la personne qui m'a accompagné tout au long de ces travaux, et avec qui je partage ma vie depuis près de six ans maintenant, Dorothee, pour son soutien de chaque instant et son amour de tous les jours.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	I
TABLE DES MATIERES	V
LISTE DES FIGURES	IX
LISTE DES TABLEAUX	XII
LISTE DES ANNEXES	XIV
NOTE LIMINAIRE.....	XV
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : CONTEXTE ET OBJECTIFS	5
1 LE REACTEUR A EAU SOUS PRESSION.....	5
1.1 <i>Caractéristiques de l'installation</i>	5
1.2 <i>Rappel sur le fonctionnement général d'un réacteur à eau sous pression</i>	5
2 NOTION D'ACCIDENT DE REACTEUR.....	6
2.1 <i>Généralités</i>	6
2.2 <i>Phénoménologie des accidents graves</i>	7
2.3 <i>Accidents avec entrée d'air dans la cuve du réacteur</i>	7
3 PROBLEMATIQUE RUTHENIUM VIS A VIS DE LA SURETE NUCLEAIRE.....	8
4 CONCLUSIONS.....	10
CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES.....	12
1 LE RUTHENIUM ET SES OXYDES MAJEURS.....	12
1.1 <i>L'élément ruthénium</i>	12
1.1.1 Propriétés générales.....	12
1.1.2 Propriétés nucléaires.....	13
1.2 <i>Les oxydes majeurs du ruthénium</i>	14
1.3 <i>Généralités sur la réactivité du ruthénium</i>	15
2 COMPORTEMENT DU RUTHENIUM AU SEIN DU COMBUSTIBLE.....	16
2.1 <i>Le relâchement « théorique » sous air de ruthénium</i>	16
2.2 <i>Observations expérimentales du relâchement du ruthénium</i>	18
2.2.1 Essais canadiens.....	18
2.2.2 Essais français.....	18
2.2.3 Enseignements issus de l'accident de Tchernobyl.....	19
3 TRANSPORT DU RUTHENIUM DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE.....	19
3.1 <i>Essais finlandais</i>	19
3.2 <i>Essais anglais</i>	20
3.3 <i>Essais hongrois</i>	20
4 COMPORTEMENT DU RUTHENIUM DANS L'ENCEINTE DE CONFINEMENT, EN CAS D'ACCIDENT GRAVE.....	21

4.1	<i>L'enceinte de confinement</i>	21
4.1.1	Caractéristiques de l'enceinte.....	21
4.1.2	Conditions physico-chimiques.....	22
4.2	<i>Comportement des oxydes de ruthénium en phase gazeuse</i>	25
4.2.1	Les espèces du ruthénium susceptibles d'exister.....	25
4.2.2	Le tétr oxyde de ruthénium.....	26
4.2.3	Le dioxyde de ruthénium.....	29
4.2.4	Autres espèces du ruthénium.....	30
4.2.5	Réactivité de RuO ₄ (g) vis-à-vis des surfaces internes.....	30
4.3	<i>Comportement des oxydes de ruthénium en phase aqueuse</i>	33
4.3.1	Stabilité thermique hors rayonnement.....	33
4.3.2	Comportement d'espèces dissoutes du ruthénium sous radiolyse.....	38
4.3.3	Réactivité des formes dissoutes de Ru vis-à-vis des surfaces immergées.....	39
5	ETUDES CONNEXES.....	40
6	CONCLUSIONS.....	41

CHAPITRE III : MATERIELS, TECHNIQUES ANALYTIQUES ET PROCEDURES OPERATOIRES

.....		43
1	MATERIELS.....	43
1.1	<i>Réactifs chimiques</i>	43
1.2	<i>Les échantillons représentatifs des surfaces internes des réacteurs</i>	43
1.2.1	Application au cas du laboratoire.....	43
1.2.2	Procédure normalisée de réalisation des échantillons de surfaces.....	44
1.2.3	Procédure de pré-traitement des échantillons peints.....	44
2	TECHNIQUES ANALYTIQUES : PRINCIPE ET APPAREILLAGE UTILISE.....	45
2.1	<i>Techniques de caractérisation de surface</i>	45
2.1.1	La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS).....	45
2.1.2	La Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	48
2.1.3	La Diffraction des Rayons X (DRX).....	48
2.1.4	La Microsonde Electronique.....	49
2.2	<i>Techniques de dosage d'éléments en solution</i>	50
2.2.1	La Spectrométrie UV-Visible.....	50
2.2.2	La Spectroscopie d'Absorption Atomique à Flamme (SAAF).....	51
2.2.3	La Spectrométrie de Masse couplée à une Torche à Plasma (ICP-MS).....	52
3	PROCEDURES OPERATOIRES.....	54
3.1	<i>Méthodes préliminaires développées</i>	54
3.1.1	Méthode de lixiviation oxydante de dépôts d'oxydes de ruthénium.....	54
3.1.2	Méthode de dosage d'oxydes de ruthénium en milieu basique.....	56
3.2	<i>Protocoles opératoires</i>	60
3.2.1	Essais de stabilité de RuO ₄ (g) et adsorption sur substrats représentatifs des enceintes.....	61
3.2.2	Essais d'oxydation de dépôts de ruthénium par action de l'ozone (ou des oxydes d'azote).....	63

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX HORS RAYONNEMENT ET INTERPRETATION

.....		69
1	PROCEDE DE GENERATION DE $\text{RuO}_4(\text{C})$	69
1.1	<i>Méthodes existantes</i>	69
1.2	<i>Mise au point du procédé</i>	69
2	STABILITE DU TETROXYDE DE RUTHENIUM GAZEUX.....	72
2.1	<i>Conditions expérimentales</i>	72
2.2	<i>Résultats</i>	73
2.2.1	Présentation des résultats.....	73
2.2.2	Incertitudes.....	74
2.3	<i>Interprétation</i>	77
2.3.1	Analyse en terme d'adsorption de $\text{RuO}_4(\text{g})$	79
2.3.2	Analyse en terme de décomposition de $\text{RuO}_4(\text{g})$	82
2.4	<i>Conclusions</i>	86
3	CARACTERISATION DES DEPOTS DE RUTHENIUM.....	87
3.1	<i>Réalisation de dépôts significatifs de Ru sur substrats spécifiques</i>	87
3.2	<i>Résultats des observations par microscopie</i>	87
3.3	<i>Résultats des analyses par Diffraction des Rayons X</i>	89
3.4	<i>Résultats des analyses par microsonde électronique</i>	90
3.5	<i>Caractérisation des dépôts de Ru par XPS</i>	92
3.5.1	Conditions expérimentales.....	93
3.5.2	Résultats et interprétation.....	93
3.5.3	Bilan réactionnel de décomposition du tétr oxyde de ruthénium gazeux.....	99
3.6	<i>Conclusions</i>	101
4	OXYDATION DES DEPOTS DE RUTHENIUM.....	103
4.1	<i>Etude préliminaire qualitative et semi-quantitative</i>	103
4.1.1	Résultats qualitatifs de l'action de l'ozone.....	103
4.1.2	Résultats qualitatifs de l'action des oxydes d'azote.....	104
4.1.3	Méthodologie de l'étude semi-quantitative: approche statistique.....	104
4.1.4	Effets des oxydes d'azote et de l'ozone sur l'oxydation des dépôts de Ru.....	105
4.1.5	Approche détaillée.....	106
4.2	<i>Etude quantitative</i>	108
4.2.1	Conditions expérimentales.....	108
4.2.2	Résultats.....	109
4.2.3	Interprétation.....	109
4.3	<i>Conclusions</i>	117

CHAPITRE V : RESULTATS EXPERIMENTAUX SOUS RAYONNEMENT GAMMA ET INTERPRETATION	119
1 L'IRRADIATEUR EPICUR	119
2 MISE EN ŒUVRE D'ESSAIS D'IRRADIATION D'ECHANTILLONS DE RU	121
2.1 Phase préparatoire.....	121
2.2 Phase d'irradiation dans EPICUR.....	122
2.3 Phase post-irradiation.....	122
3 CONDITIONS EXPERIMENTALES	123
4 RESULTATS ET INTERPRETATION.....	124
4.1 Résultats qualitatifs des essais d'irradiation de Ru en phase aqueuse	125
4.2 Résultats et interprétation des essais d'irradiation de dépôts de Ru.....	126
4.2.1 Comparaison des résultats	126
4.2.2 Modélisation des résultats	128
5 CONCLUSIONS	133
CHAPITRE VI : MODELISATION PRELIMINAIRE DU TERME-SOURCE RUTHENIUM.....	135
1 HYPOTHESES POUR LA MODELISATION PRELIMINAIRE DU TS RU	135
1.1 Séquence accidentelle retenue.....	135
1.2 Description de la phénoménologie d'une séquence de type H2	135
1.3 Conditions aux limites.....	136
1.3.1 Paramètres thermohydrauliques.....	136
1.3.2 Fractions de ruthénium atteignant l'EC.....	137
1.3.3 Débit de dose.....	140
1.3.4 Lois de comportement du Ru.....	142
1.4 Grille des calculs réacteur	144
2 RESULTATS	145
2.1 Résultats thermohydrauliques	145
2.2 Résultats du calcul réacteur n°1	147
2.3 Résultats du calcul réacteur n°2	148
2.4 Résultats du calcul réacteur n°3	149
2.5 Résultats du calcul réacteur n°4	150
3 ANALYSE COMPARATIVE DES TS	151
CONCLUSION GENERALE	154
REFERENCES.....	158
RESUME DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS ORALES	B
LISTE DES ANNEXES	H
REFERENCES DES ANNEXES	LL

LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : VUE SCHEMATIQUE D'UN REP.....	5
FIGURE 2 : SCENARIOS D'ACCIDENTS GRAVES (AG), AVEC ENTREE D'AIR.....	8
FIGURE 3 : IMPORTANCE RELATIVE DE RU AU COURS DU TEMPS EN CAS D'AG (% ACTIVITE) [10].....	9
FIGURE 4 : DOMAINES THEORIQUES DE CORROSION, D'IMMUNITE ET DE PASSIVATION DU RUTHENIUM, A 25 °C (EN L'ABSENCE DE SUBSTANCES COMPLEXANTES).....	13
FIGURE 5 : SCHEMAS DE DESINTEGRATION DE ¹⁰³ RU ET ¹⁰⁶ RU.....	14
FIGURE 6 : DIAGRAMME D'ELLINGHAM POUR DIFFERENTS OXYDES DE PRODUITS DE FISSION ET ACTINIDES.....	17
FIGURE 7 : TAUX DE RELACHEMENT DE RU EN FONCTION DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE [32].....	18
FIGURE 8 : VUE SCHEMATIQUE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL DES ESSAIS PHEBUS - RUSSET.....	20
FIGURE 9 : VUE SCHEMATIQUE D'UNE ENCEINTE DE CONFINEMENT (EC) POUR UN REP TYPE 900 MWE.....	21
FIGURE 10 : DOMAINE DE STABILITE THERMODYNAMIQUE DE RUO ₄ (G), RUO ₃ (G) ET RUO ₂ (S).....	25
FIGURE 11 : DIAGRAMME D'EQUILIBRE POTENTIEL-PH DU SYSTEME RUTHENIUM-EAU, A 25 °C (MILIEU EXEMPT DE SUBSTANCES COMPLEXANTES) [23].....	35
FIGURE 12 : PROCEDURE NORMALISEE DE REALISATION DES ECHANTILLONS SPECIFIQUES PEINTS.....	44
FIGURE 13 : EXEMPLE D'ECHANTILLONS DE SURFACE UTILISES (ACIER PEINT ET ACIER INOXYDABLE).....	44
FIGURE 14 : PRINCIPE DES PHENOMENES DE SHAKE UP ET SHAKE OFF.....	47
FIGURE 15 : APPAREILLAGE XPS UTILISE (AXIS ULTRA DE CHEZ KRATOS).....	48
FIGURE 16 : SPECTRE UV-VISIBLE DES ESPECES (RUO ₄ ⁻) ET (RUO ₄ ²⁻) DANS NaOH A. 1N ET B). 0,1N [87].....	51
FIGURE 17 : SCHEMA DE PRINCIPE FONCTIONNEMENT DE LA SAAF.....	51
FIGURE 18 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT SIMPLIFIE D'UN ICP-MS.....	52
FIGURE 19 : VALEURS OPTIMISEES DES PARAMETRES INSTRUMENTAUX DE L'ICP-MS.....	53
FIGURE 20 : EVOLUTION DE L'ACTION DE LA LIXIVIATION SUR LA DESORPTION DU DEPOT DE RUTHENIUM.....	54
FIGURE 21 : EXEMPLES DE SPECTRES, OBTENUS PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE, DE COUPONS ACIER RECOUVERTS D'UN DEPOT DE RU, AVANT LIXIVIATION : A)., ET APRES 24H DE LIXIVIATION : B).....	55
FIGURE 22 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU BRULEUR SUR L'INTENSITE DU SIGNAL D'ABSORBANCE RELATIVE A LA CONCENTRATION CARACTERISTIQUE EN RU (ABS=0,2).....	56
FIGURE 23: VOLATILISATION DE RUO ₄ (AQ) EN MILIEU ACIDE (HCL 10 %).....	57
FIGURE 24 : PREUVE VISUELLE DE LA VOLATILISATION DE RUO ₄ EN MILIEU ACIDE (HCL 10 %).....	57
FIGURE 25 : COMPARAISON DES RESULTATS DE CONCENTRATION EN RU PAR SAAF ET ICP-MS.....	60
FIGURE 26 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR L'ETUDE DE LA STABILITE DE RUO ₄ (G).....	61
FIGURE 27 : OZONEUR PROTOTYPE.....	63
FIGURE 28 : GENERATEUR « D'AIR ZERO ».....	64

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

FIGURE 29 : SCHEMA DE PRINCIPE DE L'OZONEUR.....	65
FIGURE 30 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR L'ETUDE DE L'OXYDATION DES DEPOTS DE RUTHENIUM SOUS L'ACTION DE L'OZONE.	66
FIGURE 31 : SCHEMA EXPERIMENTAL DE GENERATION ET PIEGEAGE DE RuO_4 SOUS FORME CONDENSEE.	70
FIGURE 32 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL MIS EN ŒUVRE AU LABORATOIRE.	71
FIGURE 33 : CRISTAUX JAUNES DE RuO_4 DEPOSES SUR UN LIT DE BILLES DE VERRE.	71
FIGURE 34 : EVOLUTION DE LA FRACTION DE $\text{RuO}_4(\text{G})$, EN AIR SEC.	77
FIGURE 35 : COMPARAISON DE LA FRACTION PERSISTANTE DE $\text{RuO}_4(\text{G})$, A 90°C , ENTRE AIR SEC ET AIR HUMIDE.....	78
FIGURE 36 : FRACTION DE RU DEPOSEE SUR LES COUPONS.	78
FIGURE 37 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN $\text{RuO}_4(\text{G})$ EN AIR SEC, A 40°C ET 90°C	82
FIGURE 38 : EVOLUTION DE LA FRACTION DE $\text{RuO}_4(\text{G})$ EN AIR HUMIDE, A 40°C ET 90°C	83
FIGURE 39 : MICROGRAPHIES PAR MEB ET SPECTRES EDS DES DEPOTS DE RU SUR COUPON ACIER.	88
FIGURE 40 : MICROGRAPHIES PAR MEB, ET SPECTRES EDS DES DEPOTS DE RU SUR COUPON PEINT.	89
FIGURE 41 : SPECTRE DRX D'UN DEPOT DE RU SUR SUBSTRAT PEINT.	90
FIGURE 42 : PROFONDEUR DE LA POIRE D'INTERACTION DES ELECTRONS INCIDENTS, EN FONCTION DE LA TENSION D'ACCELERATION.	91
FIGURE 43 : RAPPORT DES MOYENNES D'INTENSITES EN FONCTION DE LA TENSION D'ACCELERATION.	92
FIGURE 44 : SPECTRES XPS DES NIVEAUX DE CŒUR $\text{Ru}3\text{d}$: DE L'ECHANTILLON DE RU METALLIQUE BOMBARDE (A), D'UNE POUDRE DE DIOXYDE ANHYDRE (B), D'UNE POUDRE DE DIOXYDE HYDRATE (C).	94
FIGURE 45 : SPECTRES XPS DES NIVEAUX $\text{O}1\text{s}$ SUR UN ECHANTILLON DE DIOXYDE ANHYDRE (A), ET HYDRATE (B).	96
FIGURE 46 : SPECTRES XPS DES NIVEAUX $\text{Ru}3\text{d}$ (A), ET $\text{O}1\text{s}$ (B), DU DEPOT DE RU SUR SUBSTRAT ACIER.	97
FIGURE 47 : SPECTRES XPS DES NIVEAUX $\text{Ru}3\text{d}$ (A), ET $\text{O}1\text{s}$ (B), DU DEPOT DE RU SUR SUBSTRAT PEINT.	98
FIGURE 48 : SPECTRE XPS DU NIVEAU $\text{Ru}3\text{d}$ DU DEPOT DE RU SUR SUBSTRAT VERRE.	98
FIGURE 49 : EVOLUTION DU DEPOT DE RU SUR UN ECHANTILLON PEINT, APRES 24 H D'OZONATION A UNE CONCENTRATION DE 250 PPM-V.	103
FIGURE 50 : ECHANTILLONS V0, V1 ET V2, VUS PAR MICROSCOPIE OPTIQUE.	105
FIGURE 51 : EFFET DE LA CONCENTRATION D'OZONE ET DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE DISPARITION DU DEPOT DE RU SUR LE COUPON PEINT, EN AIR SEC.....	110
FIGURE 52 : CONSTANTES DE VITESSE D'OXYDATION (40°C ET 90°C) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN O_3	111
FIGURE 53 : TEMPERATURE DE L'EAU DU RGV (T _{LIQ}) ET DU GAZ A L'INTERFACE (T _{FLU}), EN FONCTION DU TEMPS.	113
FIGURE 54 : DIFFERENTES PRESSIONS PARTIELLES ET PRESSION TOTALE DANS LE RGV, EN FONCTION DU TEMPS.	113
FIGURE 55 : EFFET DE L'HUMIDITE SUR LA VITESSE DE DISPARITION DU DEPOT DE RU SUR LE COUPON PEINT.	114
FIGURE 56 : CONSTANTES DE VITESSE RELATIVES AUX CONCENTRATIONS EN O_3 « NORMALISEES » A 60 ET 250 PPM, EN FONCTION DE LA FRACTION MOLLAIRE EN VAPEUR D'EAU DANS LE REC.....	116
FIGURE 57 : DISPOSITIF D'IRRADIATION EPICUR.	120
FIGURE 58: AMPOULE D'IRRADIATION EN VERRE CONTENANT LES ECHANTILLONS DE RU A IRRADIER.	121
FIGURE 59 : FRACTION DE RU REVOLATILISEE AU COURS DU TEMPS (DDD = 4 kGy/h , 90°C ET 35 % VOL. $\text{H}_2\text{O}_{\text{VAP}}$).	127
FIGURE 60 : VITESSE DE PRODUCTION DE RU VOLATIL (%/H) EN FONCTION DU TAUX D'HUMIDITE.	128
FIGURE 61 : EXEMPLE DES PROFILS DE CONCENTRATION EN PRODUITS RADIOLYTIQUES OBTENUS PAR LE CODE DE CALCUL DE RADIOLYSE DE L'AIR, POUR LE CAS D'ETUDE : 90°C - 32 kGy - 35 % VOL. H_2O	129

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

FIGURE 62 : COMPARAISON DE L'EVOLUTION DE LA QUANTITE DE $\text{RuO}_4(\text{G})$ PERSISTANTE EN PHASE GAZEUSE ET DE CELLE DEJA DEPOSEE AU COURS DES PHASES D'IRRADIATION ET DE POST-IRRADIATION (DONNEES CALCULEES PAR LE LOGICIEL DE CALCUL FACSIMILE).	131
FIGURE 63 : FRACTION DE RU VOLATIL PRODUITE AU COURS DU TEMPS, SOUS RADIOLYSE SECHE ET HUMIDE (DONNEES CALCULEES PAR LE LOGICIEL DE CALCUL FACSIMILE).	131
FIGURE 64 : DISCRETISATION EN 12 ZONES DE L'EC D'UN REP 900 MWE.	137
FIGURE 65 : REPRESENTATION DES FRACTIONS ESTIMEES DE RU ATTEIGNANT L'EC AU COURS DE LA SEQUENCE.	139
FIGURE 66 : NIVEAUX D'ACTIVITE DANS L'EC ET DANS L'ENVIRONNEMENT AU COURS DU TEMPS.	141
FIGURE 67 : ACTIVITE DU Xe AU COURS DU TEMPS.	141
FIGURE 68 : ACTIVITE DU Kr AU COURS DU TEMPS.	141
FIGURE 69 : ACTIVITE DE I AU COURS DU TEMPS.	142
FIGURE 70 : ACTIVITE DE Cs AU COURS DU TEMPS.	142
FIGURE 71 : CONSTANTES DE VITESSE K_0 EN FONCTION DE LA DOSE γ INTEGREE (SELON N° ESSAI).	143
FIGURE 72 : PARAMETRE K EN FONCTION DE $1/T$	144
FIGURE 73 : TEMPERATURE DE LA ZONE C02 (CAS N° 1).	145
FIGURE 74 : P_{VAP} ET P_{TOT} DE LA ZONE C02 (CAS N° 1).	145
FIGURE 75 : DEBIT DE FUITES NATURELLES (CAS N° 1).	145
FIGURE 76 : DEBIT DE FUITES DU A U5 (CAS N° 1).	145
FIGURE 77 : TEMPERATURE DE LA ZONE C02 (CAS N° 2).	146
FIGURE 78 : P_{VAP} ET P_{TOT} DE LA ZONE C02 (CAS N° 2).	146
FIGURE 79 : DEBIT DE FUITES NATURELLES (CAS N° 2).	146
FIGURE 80 : DEBIT DE FUITES DU A U5 (CAS N° 2).	146
FIGURE 81 : MASSE DE RU DANS L'EC, SOUS FORME $\text{RuO}_4(\text{G})$	147
FIGURE 82 : MASSE DE RU DEPOSEE SUR LES PAROIS.	147
FIGURE 83 : MASSE DE RU RELACHEE DANS L'ENVIRONNEMENT, SOUS FORME $\text{RuO}_4(\text{G})$	147
FIGURE 84 : $\text{TS } ^{106}\text{Ru}$	147
FIGURE 85 : MASSE DE RU DANS L'EC, SOUS FORME $\text{RuO}_4(\text{G})$	148
FIGURE 86 : MASSE DE RU DEPOSEE SUR LES PAROIS.	148
FIGURE 87 : MASSE DE RU RELACHEE DANS L'ENVIRONNEMENT, SOUS FORME $\text{RuO}_4(\text{G})$	148
FIGURE 88 : $\text{TS } ^{106}\text{Ru}$	148
FIGURE 89 : MASSE DE RU DANS L'EC, SOUS FORME $\text{RuO}_4(\text{G})$	149
FIGURE 90 : MASSE DE RU DEPOSEE SUR LES PAROIS.	149
FIGURE 91 : MASSE DE RU RELACHEE DANS L'ENVIRONNEMENT, SOUS FORME $\text{RuO}_4(\text{G})$	149
FIGURE 92: $\text{TS } ^{106}\text{Ru}$	149
FIGURE 93 : MASSE DE RU DANS L'EC, SOUS FORME $\text{RuO}_4(\text{G})$	150
FIGURE 94 : MASSE DE RU DEPOSEE SUR LES PAROIS.	150
FIGURE 95 : MASSE DE RU RELACHEE DANS L'ENVIRONNEMENT, SOUS FORME $\text{RuO}_4(\text{G})$	150
FIGURE 96 : $\text{TS } ^{106}\text{Ru}$	150

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : CARACTERISTIQUES DU RUTHENIUM ELEMENTAIRE.....	12
TABLEAU 2 : ABONDANCE RELATIVE DES ISOTOPES NATURELS DU RUTHENIUM ET PERIODE RADIOACTIVE DES ISOTOPES RADIOACTIFS.	13
TABLEAU 3 : CARACTERISTIQUES NUCLEAIRES DES DEUX RADIO-ISOTOPES DU RUTHENIUM : ^{103}Ru ET ^{106}Ru	13
TABLEAU 4 : RECAPITULATIF DES ESPECES DE RU RENCONTREES DANS CETTE ETUDE, EN FONCTION DE L'ETAT D'OXYDATION.....	16
TABLEAU 5 : RENDEMENTS RADIOLYTIQUES POUR DE L'EAU IRRADIEE AVEC DES RAYONS γ DU ^{60}Co	24
TABLEAU 6 : VITESSES DE DECOMPOSITION DU TETROXYDE ENTRE 20 ET 150 ° C ETABLIES PAR ORTNER [74].	27
TABLEAU 7 : RESULTATS D'ESSAIS DE DEPOSITION DE $^{103}\text{RuO}_2$ SUR DES SURFACES EN ACIER INOX.	31
TABLEAU 8 : SOLUBILITE DE RuO_4 DANS L'EAU EN FONCTION DE LA TEMPERATURE [16].	34
TABLEAU 9 : POTENTIELS D'OXYDO-REDUCTION EN MILIEU ACIDE ET BASIQUE, CALCULES AVEC UNE CONCENTRATION DE REFERENCE DE 10^{-10} MOL.L $^{-1}$ EN RUTHENIUM [23].	35
TABLEAU 10 : DOMAINE DE STABILITE DES OXYDES DE RU, EN FONCTION DU PH DE LA SOLUTION AQUEUSE.	37
TABLEAU 11 : COEFFICIENTS D'EXTINCTION MOLAIRE DE RuO_4^- ET DE RuO_4^{2-} EN MILIEU NaOH 1M [87].	50
TABLEAU 12 : COMPOSITION CHIMIQUE DU MELANGE NO_x	65
TABLEAU 13 : RENDEMENT DE GENERATION DE $\text{RuO}_4(\text{C})$	72
TABLEAU 14 : GRILLE EXPERIMENTALE DES ESSAIS DE STABILITE/ ADSORPTION DE $\text{RuO}_4(\text{G})$	72
TABLEAU 15 : RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA STABILITE DE $\text{RuO}_4(\text{G})$, EN PRESENCE DE COUPONS ACIER.	75
TABLEAU 16 : RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA STABILITE DE $\text{RuO}_4(\text{G})$, EN PRESENCE DE COUPONS PEINTS.	76
TABLEAU 17 : CONSTANTES DE DISPARITION DE RuO_4 EN PHASE GAZEUSE.	80
TABLEAU 18 : CONSTANTES CINETIQUES D'ADSORPTION DERIVEES DES DONNEES EXPERIMENTALES.	81
TABLEAU 19 : CONSTANTES D'ADSORPTION MOYENNEES.	81
TABLEAU 20 : CONSTANTES CINETIQUES DE DECOMPOSITION DE $\text{RuO}_4(\text{G})$ EN AIR SEC.	83
TABLEAU 21 : CONSTANTES CINETIQUES DE DECOMPOSITION DE $\text{RuO}_4(\text{G})$ EN AIR HUMIDE.	84
TABLEAU 22 : COMPARAISON DES CONTRIBUTIONS DES CONSTANTES CINETIQUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.	85
TABLEAU 23 : PROPOSITION D'UN BILAN REACTIONNEL DE DECOMPOSITION DE $\text{RuO}_4(\text{G})$, AVEC OU SANS VAPEUR D'EAU DANS LE SYSTEME.	101
TABLEAU 24 : TABLE THEORIQUE DU « T » DE STUDENT, POUR UN INTERVALLE DE CONFIANCE A 99 %.	104
TABLEAU 25 : EXEMPLE DE RESULTATS DE COMPARAISON DE DEUX MOYENNES, VIA LA METHODE STATISTIQUE.	105
TABLEAU 26 : GRILLE EXPERIMENTALE DES ESSAIS D'OXYDATION DES DEPOTS DE RU PAR ACTION D' O_3	108
TABLEAU 27 : CONSTANTES DE VITESSE D'OXYDATION DES DEPOTS DE RU EN AIR SEC.	110
TABLEAU 28 : VALEURS DES CONCENTRATIONS EN O_3 ET CONSTANTES DE VITESSES DANS LE SI.	111
TABLEAU 29 : DEBIT D'EVAPORATION ET FRACTION MOLAIRE DE $\text{H}_2\text{O}_{(\text{VAP})}$ CALCULES PAR E.17.	112
TABLEAU 30 : RECAPITULATIF DES VALEURS DES DEBITS D'EVAPORATION ET DES FRACTIONS MOLAIRES DE $\text{H}_2\text{O}_{(\text{VAP})}$, CALCULEES PAR LE CODE CPA.	114
TABLEAU 31 : CONSTANTES DE VITESSE D'OXYDATION DES DEPOTS DE RU EN AIR HUMIDE.	115
TABLEAU 32 : VALEURS NORMALISEES DES CONSTANTES DE VITESSE PAR RAPPORT AUX $[\text{O}_3]$ DE REFERENCE.	115
TABLEAU 33 : GRILLE EXPERIMENTALE DES ESSAIS D'IRRADIATION D'ECHANTILLONS DE RUTHENIUM.	123

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

TABLEAU 34 : RECAPITULATIF DES DISTRIBUTIONS DU RU A L'ISSUE DES ESSAIS D'IRRADIATION DANS EPICUR.	124
TABLEAU 35 : POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION EN FONCTION DU PH, CALCULES AVEC UNE CONCENTRATION REPRÉSENTATIVE DE 10^{-4} MOL.L ⁻¹ EN ÉLÉMENT RU [23].	125
TABLEAU 36 : CONCENTRATIONS ESTIMÉES PAR CALCUL DES PRODUITS DE RADIOLYSE DE L'AIR EN FONCTION DU DDD ET DU RH..	129
TABLEAU 37 : RENDEMENTS DE FORMATION DES ESPÈCES PRIMAIRES OBTENUS PAR RADIOLYSE DE H ₂ O _(VAP) (W=30,0 eV : 3,33 PAIRES D'IONS / 100 eV) [45]	132
TABLEAU 38 : FRACTIONS ESTIMÉES DE RU ATTEIGNANT L'EC AU COURS DE LA SÉQUENCE ACCIDENTELLE.	139
TABLEAU 39 : HYPOTHÈSES DE CALCULS POUR L'APPLICATION AU CAS REACTEUR.	144
TABLEAU 40 : RECAPITULATIF DES VALEURS DES TS ¹⁰⁶ Ru OBTENUES.	151

LISTE DES ANNEXES

Liste des annexes

ANNEXE 1 : NATURE ET COMPOSITION DE LA PEINTURE DES EC DE REP	I
ANNEXE 2 : CERTIFICAT D'ETALONNAGE DU MELANGE DE NO _x	K
ANNEXE 3 : EXEMPLE DE RESULTAT DE MESURE DE SURFACE SPECIFIQUE D'UN ECHANTILLON PEINT, OBTENU PAR « BET ».....	L
ANNEXE 4 : NON-FORMATION DE NO _x AVEC L'OZONEUR	N
ANNEXE 5 : RECAPITULATIF DES RESULTATS DES ESSAIS D'OXYDATION PAR L'OZONE DES DEPOTS DE RUTHENIUM, EN AIR SEC ET EN AIR HUMIDE	O
ANNEXE 6 : RESERVOIR D'IRRADIATION	T
ANNEXE 7 : SCHEMA DE PRINCIPE DU DISPOSITIF D'IRRADIATION EPICUR	U
ANNEXE 8 : ESTIMATION DU RISQUE HYDROGENE EN CAS DE RUPTURE DES AMPOULES SCELLEES, ET PROTOCOLE OPERATOIRE PREVENTIF	V
ANNEXE 9 : ENSEMBLE DES OPERATIONS NECESSAIRES A LA PHASE D'IRRADIATION D'ECHANTILLONS DE RUTHENIUM DANS EPICUR.....	BB
ANNEXE 10 : RECAPITULATIF DES MODULES INTEGRES DANS LE LOGICIEL ASTEC (LOGICIEL DEDIE A LA MODELISATION DES AG)	KK

NOTE LIMINAIRE

- L'espèce « tétroxyde de ruthénium » sera en général notée RuO₄ mais il peut arriver qu'elle soit notée H₂RuO₅ (acide hyperruthénique) lorsqu'elle est en solution.
- Le terme « revolatilisation » correspond dans cette étude à la production de tétroxyde de ruthénium (RuO₄, forme volatile), par oxydation de dépôts de ruthénium. Ces conditions fortement oxydantes sont notamment obtenues par la présence d'ozone dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement.
- Le terme « échantillon de surface » spécifique des EC de REP (acier inoxydable ou acier peint), pourra indistinctement être appelé « coupon » (de surface), ou encore « substrat spécifique ».
- Le terme « corium » désigne le bain fondu constitué par le mélange des matériaux en fusion initialement présents dans la cuve du réacteur (crayons combustible, gaines de zicaloy, barre de commandes...).

Abréviations :

- ✓ AG : Accident Grave
- ✓ AU : Arrêt d'Urgence
- ✓ CP : Circuit Primaire
- ✓ COV : Composés Organiques Volatils
- ✓ ddd : débit de dose
- ✓ DRX : Diffraction des Rayons X
- ✓ EC : Enceinte de Confinement (ou BR : Bâtiment Réacteur)
- ✓ GV : Générateur de Vapeur
- ✓ HR : Humidité Relative (ou RH : Relative Humidity)
- ✓ ICB : Interaction Corium-Béton
- ✓ ICP-MS : Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
- ✓ IR : Spectroscopie Infra-Rouge
- ✓ MOX : « Mixed Oxides », combustible composé d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium
- ✓ PF : Produit de Fission
- ✓ REP : Réacteur à Eau sous Pression
- ✓ SAAF : Spectrophotométrie d'Absorption Atomique à Flamme
- ✓ TC : Taux de Combustion (ou BU : Burn-Up)
- ✓ TS : Terme Source
- ✓ XPS : Spectroscopie de Photoélectrons X

INTRODUCTION GENERALE

Dans les centrales nucléaires françaises, la démarche de sûreté repose essentiellement sur le principe de défense en profondeur et sur le confinement des matières radioactives. La méthode de défense en profondeur met en place plusieurs lignes de défense successives, à différents niveaux. Dès la conception de la centrale, on imagine les scénarios possibles de défaillance des matériels ou des hommes, et on prévoit pour y faire face, des dispositifs et équipements de secours appropriés, souvent doublés voire triplés. Les risques d'agression externe, tels que l'incendie, l'inondation, le séisme, la chute d'avion, sont également pris en compte dès la conception. Pendant la phase d'exploitation de l'installation, le second niveau de défense vise à limiter l'occurrence des incidents et à arrêter leur évolution. Toutes ces opérations sont effectuées selon des procédures précisément définies et par des équipes qualifiées et entraînées. Au cas où une situation accidentelle surviendrait malgré tout, une troisième ligne de défense est prévue pour y faire face ; il s'agit à la fois de stopper la progression de l'accident et de limiter les conséquences, c'est à dire les rejets de produits radioactifs dans l'environnement : c'est ce que l'on appelle la mitigation de l'accident.

Un des principaux dispositifs prévus pour garantir la sûreté des centrales nucléaires et se prémunir de toute dissémination de radioactivité dans l'environnement, consiste à confiner dans trois barrières successives les produits radioactifs présents dans le cœur du réacteur. Il s'agit du concept « multi-barrières », on retrouve successivement :

- la gaine du combustible,
- le Circuit Primaire (CP),
- l'Enceinte de Confinement (EC).

Malheureusement, un Accident Grave (AG) survenant sur un réacteur nucléaire, même s'il est admis que sa probabilité d'occurrence est extrêmement faible¹, a pour conséquences directes la fusion du cœur et la perte des deux premières barrières. De ce fait, de nombreux Produits de Fission (PF) pourraient atteindre l'EC. Dans le cas de la catégorie particulière d'AG se produisant avec une entrée d'air dans la cuve du réacteur (conditions oxydantes), l'élément ruthénium serait susceptible d'être relâché depuis le combustible sous forme d'oxydes, et pourrait alors lui aussi atteindre l'EC.

Plusieurs facteurs que nous détaillerons ultérieurement, ont conduit l'IRSN à démarrer un programme de recherche sur le comportement spécifique de ce PF, afin de répondre aux différentes interrogations posées par la problématique ruthénium.

A l'heure actuelle, très peu d'informations sont disponibles dans la littérature concernant la stabilité et la réactivité des oxydes de ruthénium dans les conditions représentatives d'un AG, et notamment celle du tétr oxyde et du dioxyde de ruthénium. Ce travail de thèse s'est donc attaché à explorer ces champs encore inconnus afin de mieux appréhender la chimie complexe relative à RuO₄(g) et RuO₂(c).

¹ Les études probabilistes de sûreté de niveau 1 menées à l'IRSN sur les REP 900 MWe (EPS 1), évaluent la probabilité d'occurrence d'un accident menant à la fusion du cœur à 10⁻⁵/année.réacteur. Même s'il s'agit d'une probabilité très faible, les conséquences radiologiques seraient tellement importantes qu'il est impossible d'ignorer ce type d'accident.

Afin de présenter les travaux menés, ce mémoire s'articule autour de six chapitres.

- Le premier chapitre décrit le contexte des recherches et définit plus précisément la notion d'AG, avec un éclairage particulier sur la catégorie spécifique d'accident pouvant conduire à un relâchement important de ruthénium, depuis le combustible. La problématique ruthénium est ensuite détaillée ce qui permet de dégager clairement les objectifs de ces travaux de thèse.
- Le deuxième chapitre s'attache à dresser un état des connaissances sur le comportement du ruthénium et plus spécifiquement sur celui des espèces dioxyde (RuO_2) et tétroxyde (RuO_4) de ruthénium. Après avoir rappelé succinctement le comportement du Ru au sein du combustible et son transport dans le circuit primaire, les données spécifiques sur son comportement attendu dans les conditions de l'EC sont détaillées. Une dernière partie est consacrée aux études connexes sur le ruthénium, qui, à divers degrés, apportent des informations complémentaires à cette étude.
- Le troisième chapitre est consacré à la mise en œuvre de la partie expérimentale, avec une première partie dédiée aux matériels utilisés et aux techniques analytiques employées. Parmi ces techniques, on trouve la Spectroscopie de Photoélectrons (XPS), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Diffraction des Rayons X (DRX), la Microsonde Electronique, la Spectrométrie UV-Visible, la Spectrométrie d'Absorption Atomique à Flamme (SAAF), et enfin la Spectrométrie de Masse couplée à une Torche à Plasma (ICP-MS). Dans un deuxième temps, les procédures opératoires sont détaillées, avec notamment les modes opératoires concernant l'étude de la stabilité de $\text{RuO}_4(\text{g})$, et l'étude du phénomène d'oxydation des dépôts de ruthénium par action de l'ozone (ou des oxydes d'azote). Finalement, les différentes méthodes spécifiques ayant dues être développées en amont des procédures opératoires, sont exposées. On trouve alors la méthode de lixiviation oxydante des dépôts de ruthénium, ou encore la mise au point du dosage, par SAAF et ICP-MS, d'oxydes de ruthénium en milieu basique.
- Le quatrième chapitre traite des résultats expérimentaux obtenus hors rayonnements ionisants, et de leurs interprétations associées. Tout d'abord, le procédé de génération de $\text{RuO}_4(\text{c})$ est exposé. Ensuite, les résultats de l'étude de la stabilité du tétroxyde de ruthénium gazeux dans l'EC en conditions accidentelles, sont discutés. Un autre volet concerne les résultats de la caractérisation des dépôts de Ru. Après la présentation de résultats d'essais préliminaires par différentes techniques telles que la DRX, la MEB/EDS ou encore la microsonde électronique, l'étude se focalise par la suite sur les données recueillies par la technique XPS. Enfin, une dernière partie traite de la cinétique d'oxydation des dépôts de ruthénium en conditions oxydantes, conditions résultant de la radiolyse de l'air dans l'EC en cas d'AG.
- Le cinquième chapitre expose le volet expérimental sous rayonnement gamma. Tout d'abord, le principe de fonctionnement de l'irradiateur EPICUR utilisé est présenté. Par la suite, la démarche technologique adoptée pour la mise en œuvre d'essais d'irradiation d'échantillons de Ru, en accord avec les contraintes d'exploitation et de sécurité en vigueur, est exposée. Par la suite, les résultats des différents échantillons irradiés, à la fois les échantillons de Ru dissous en solution aqueuse ou sous forme de dépôts, sont détaillés. Pour terminer, une interprétation de ces résultats est proposée.

➤ Le sixième et dernier chapitre propose une modélisation préliminaire du terme source (TS)² ruthénium. Cette première modélisation issue des résultats expérimentaux obtenus au cours de ces travaux, vise à réaliser une application au cas réacteur par l'intermédiaire du logiciel ASTEC V 1.3 (logiciel de calcul d'AG de référence européenne) [1]. L'objectif final est de faire une confrontation préliminaire de la valeur enveloppe de référence du TS ruthénium prise en compte actuellement, avec les nouvelles données expérimentales obtenues au cours de la thèse.

² Le terme source (TS) est ici une expression technique utilisée pour décrire le rejet accidentel de matières radioactives à partir d'une installation nucléaire dans l'environnement. Notons que ce ne sont pas seulement les niveaux de radioactivité libérés qui sont importants, mais aussi leur répartition dans le temps ainsi que les formes physiques et chimiques de ces matières.

Chapitre I : CONTEXTE ET OBJECTIFS

1	LE REACTEUR A EAU SOUS PRESSION.....	5
1.1	CARACTERISTIQUES DE L'INSTALLATION	5
1.2	RAPPEL SUR LE FONCTIONNEMENT GENERAL D'UN REACTEUR A EAU SOUS PRESSION	5
2	NOTION D'ACCIDENT DE REACTEUR	6
2.1	GENERALITES.....	6
2.2	PHENOMENOLOGIE DES ACCIDENTS GRAVES	7
2.3	ACCIDENTS AVEC ENTREE D'AIR DANS LA CUVE DU REACTEUR	7
3	PROBLEMATIQUE RUTHENIUM VIS A VIS DE LA SURETE NUCLEAIRE	8
4	CONCLUSIONS.....	10

CHAPITRE I : CONTEXTE ET OBJECTIFS

1 LE REACTEUR A EAU SOUS PRESSION

1.1 Caractéristiques de l'installation

Une centrale s'organise autour du réacteur, ou cœur nucléaire. Le combustible est placé dans une cuve en acier de 4 mètres de diamètre et 12 mètres de hauteur, dont les parois ont une vingtaine de centimètres d'épaisseur pour un REP 900 MWe. Cette cuve est dimensionnée pour résister à de hautes pressions, la pression en fonctionnement nominal s'élève à 155 bars. Le cœur ainsi que les autres organes nécessaires au fonctionnement du réacteur sont contenus dans l'enveloppe étanche que constitue l'EC. Il s'agit d'un bâtiment cylindrique en béton d'environ 40 mètres de diamètre et 60 mètres de hauteur.

1.2 Rappel sur le fonctionnement général d'un réacteur à eau sous pression

Le principe de production de l'électricité dans une centrale nucléaire est le même que celui utilisé dans les centrales thermiques classiques fonctionnant avec du charbon, du pétrole ou du gaz, à cette différence près que le combustible employé comme source de chaleur est de l'uranium (mélangé ou non à du plutonium). Le principe de fonctionnement d'un réacteur à eau sous pression (REP) est schématisé sur la Figure 1.

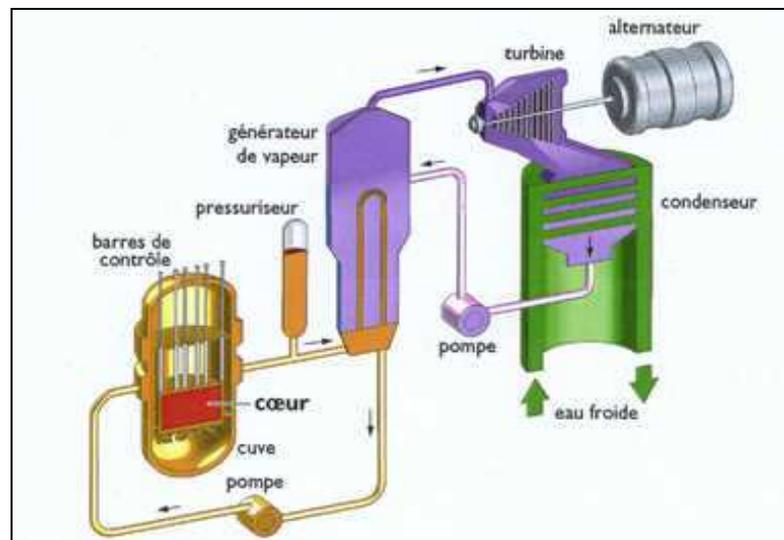


Figure 1 : Vue schématique d'un REP.

Dans la cuve en acier, se trouve le cœur du réacteur qui est constitué d'assemblages (crayons) contenant des pastilles d'oxydes d'uranium (UO_2) ou d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium (combustible dit « MOX »).

Lors de leur fission, les noyaux d'uranium ou de plutonium fissiles émettent des neutrons qui provoquent, à leur tour, d'autres fissions : c'est la réaction en chaîne. Ces fissions nucléaires dégagent une grande quantité d'énergie, sous forme de chaleur. L'eau sous pression du circuit primaire (CP) pénètre dans le cœur par la partie inférieure de la cuve, à une température d'environ 285°C, remonte le long des crayons combustibles, et ressort en partie supérieure à une température de l'ordre de 320°C. Elle a pour rôle d'extraire la chaleur (caloporteur) mais aussi de ralentir les neutrons émis (modérateur). La réaction en chaîne, et donc la puissance du réacteur, sont maîtrisées par les barres de contrôle qui pénètrent dans le cœur, ainsi que par la variation de la teneur en acide borique de l'eau du CP (les barres de contrôle et H_3BO_3 étant absorbeurs de neutrons). Les barres de contrôle permettent de démarrer et d'arrêter le réacteur et de contrôler les variations de charge. Leur chute par gravité permet l'Arrêt d'Urgence (AU) du réacteur. Quant à l'acide borique, sa concentration est ajustée tout au long du cycle en fonction de l'épuisement progressif du combustible en matière fissile.

Le CP extrait la chaleur dégagée dans le cœur du réacteur par circulation d'eau sous pression dans les boucles de refroidissement. Sur l'une des boucles du CP, un pressuriseur contrôle les variations de pression. L'échange de chaleur entre le CP et le circuit secondaire se fait dans le générateur de vapeur (GV), à travers les parois de milliers de tubes : l'eau du CP circule à l'intérieur de ces tubes, et celle du circuit secondaire entre les tubes. L'eau du circuit secondaire s'échauffe et, contrairement à ce qui se passe dans le cœur, elle est portée à ébullition : entrant par le bas sous forme liquide, elle se vaporise au contact des tubes et sort par le haut sous forme de vapeur. Cette vapeur produite, sous une pression de 60 bars, est ensuite envoyée vers une série de turbines, la première dite « haute pression », puis trois dites « basse pression », d'où elle s'échappe finalement vers le condenseur. La condensation de la vapeur se fait grâce à l'eau d'un troisième circuit appelé circuit de refroidissement.

2 NOTION D'ACCIDENT DE REACTEUR

2.1 Généralités

En fonctionnement normal ou à la suite d'un accident, la chute des barres de contrôle (AU) permet de réduire très fortement la puissance dégagée par le réacteur en stoppant les réactions en chaînes. Du fait de la présence de produits de fission, celui-ci continue cependant à produire une « puissance résiduelle » qui ne décroît que lentement. Le refroidissement du combustible doit donc être maintenu, car cette puissance résiduelle pourrait, à elle seule, suffire à endommager, voire à faire fondre le combustible. Ce refroidissement est réalisé par le circuit de refroidissement du réacteur à l'arrêt (RRA). Celui-ci sert aussi à vidanger la piscine du réacteur après rechargement du combustible.

Afin de pallier une défaillance du système de refroidissement principal, les règles de sûreté nucléaire imposent l'existence de systèmes de sauvegarde.

On retrouve essentiellement : les circuits d'injection de sécurité (RIS), le circuit d'aspersion dans l'enceinte (EAS) du bâtiment réacteur et le circuit d'eau d'alimentation de secours des générateurs de vapeur (ASG). Les circuits RIS injectent de l'eau borée dans le cœur du réacteur en cas d'accident afin de refroidir le combustible en évacuant la puissance résiduelle. Le circuit EAS, en cas de rupture du CP ou d'une tuyauterie de GV, pulvérise de l'eau additionnée de soude, afin de diminuer la pression et rabattre rapidement les PF relâchés sous forme d'aérosols et de gaz dans l'EC. Le circuit ASG permet de maintenir le niveau d'eau secondaire dans les GV et donc de préserver le refroidissement de l'eau du CP.

On distingue deux types d'accident, les accidents dits de dimensionnement (AD) et les accidents graves (AG). Par définition, les AD sont prévus dès la conception et aboutissent à un relâchement de PF limité et acceptable d'un point de vue sanitaire ; a contrario les AG conduisent à des rejets significatifs de PF dans l'EC [2].

2.2 Phénoménologie des accidents graves

L'accident grave (AG) pourrait avoir lieu dans le cas où se produiraient :

- la perte du refroidissement primaire due à un événement initiateur,
- et la défaillance partielle ou totale des systèmes de sauvegarde.

La fusion du cœur et le relâchement de produits radioactifs dans le CP, puis dans l'EC en seraient des conséquences inéluctables. La gravité de l'accident dépend du degré d'endommagement du combustible et du degré de perte de confinement. Au cours d'un AG, les différents phénomènes physiques susceptibles de se produire et de conduire au relâchement de PF depuis le combustible jusqu'à l'EC sont les suivants :

- vidange du cœur (« découverture » ou « dénoyage »),
- échauffement des crayons combustible, puis oxydation des gaines des crayons par la vapeur d'eau (réaction très exothermique),
- dégradation des crayons, puis rupture des gaines,
- fusion des matériaux (gaines et combustibles),
- volatilisation et entraînement des PF, sous forme gazeuse ou aérosol, dans le CP, par les gaz chauds issus du cœur (vapeur d'eau et H_2), puis dépôt dans le CP et/ou dans l'EC,
- percée de la cuve et érosion du radier, due à l'interaction corium-béton (ICB),
- fuites éventuelles de certains PF après filtration, sous forme gazeuse ou aérosol, au-delà de l'EC, provoquant ainsi une contamination radioactive de l'environnement : c'est le TS.

Le ruthénium métallique est une espèce considérée comme faiblement volatile ; en effet la fraction émise, lors d'un AG, d'une pastille d' UO_2 chauffée à $2300^\circ C$ est comprise entre 1 % et 10 % [3]. Cependant, en présence de conditions oxydantes, le Ru_m s'oxyde en des formes beaucoup plus volatiles. C'est pourquoi, les accidents avec entrée d'air (conditions accidentelles les plus oxydantes) sont particulièrement associés à la problématique ruthénium.

2.3 Accidents avec entrée d'air dans la cuve du réacteur

L'occurrence des différentes voies d'entrée d'air possibles lors de ces scénarios accidentels a été étudiée. Deux voies principales ont été identifiées (cf. Figure n°2).

Il s'agit premièrement de l'entrée d'air au moment du rechargement du combustible. Dans les centrales nucléaires, le remplacement du combustible usé, oblige l'exploitant à arrêter périodiquement l'installation afin d'ouvrir la cuve : c'est ce qu'on appelle un « arrêt de tranche ». Au début de cette étape existe un intervalle de temps où la piscine n'est pas totalement remplie et où le couvercle de la cuve est enlevé. Pendant ce laps de temps, un accident provoquant la vidange de la piscine réacteur est envisageable et conduirait alors au « découverture » du cœur, impliquant la mise au contact du combustible avec l'air [4].

La seconde voie correspond à l'entrée d'air consécutive à la percée du fond de cuve par les matériaux en fusion dans le cœur (corium). Suite à ce phénomène, une circulation de gaz apparaît entre le puits de cuve et la brèche via la cuve et le CP. Des études [5] [6] ont montré que, même si juste après la rupture du fond de cuve, l'air est chassé de la cavité vers les zones environnantes dû aux forts débits de gaz provenant de l'ICB (H_2 , CO_2 , CO), quelques minutes après, un état quasi-stationnaire s'établit, avec des débits de gaz générés par l'érosion du radier de l'ordre de $0,5$ à $1 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$.

Cet état quasi-stationnaire permet alors d'équilibrer les pressions entre le puits de cuve et les zones environnantes, et dû au fait de forts gradients thermiques existant entre ces zones, une boucle de convection induit l'entrée d'air dans le puits de cuve. Ce débit d'air est alors de l'ordre de quelque kg.s^{-1} .

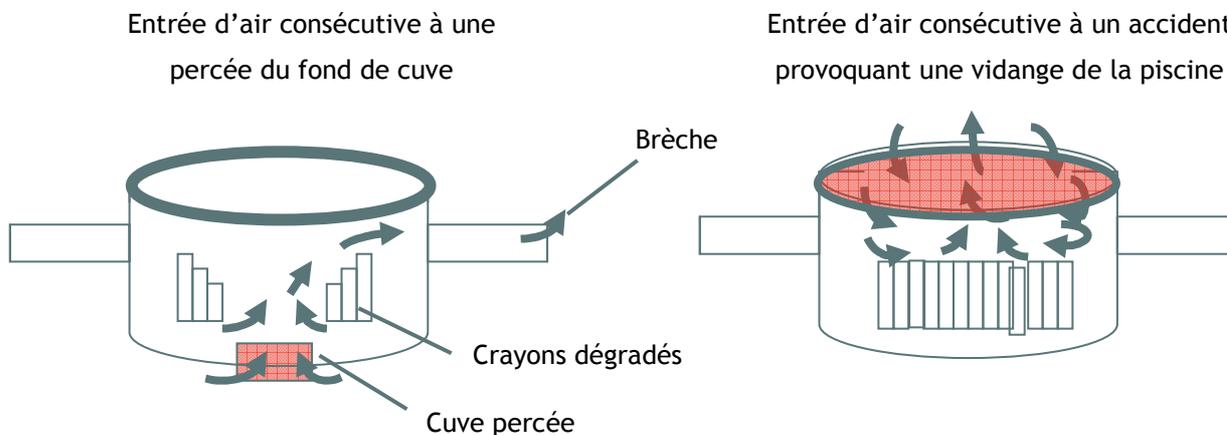


Figure 2 : Scénarios d'accidents graves (AG), avec entrée d'air.

Il convient de souligner l'existence d'autres accidents potentiels pouvant conduire à une mise en contact du combustible avec de l'air. Il s'agit des accidents de manutention ou de transport de combustibles usés, ou encore la possible vidange des piscines d'entreposage de combustibles usés. En effet dans ces cas là également, une mise en contact du combustible usé avec l'air ambiant, donc l'oxygène, est possible et de ce fait la problématique ruthénium serait une fois encore à considérer.

3 PROBLEMATIQUE RUTHENIUM VIS A VIS DE LA SURETE NUCLEAIRE

Si à l'heure actuelle le comportement du ruthénium fait l'objet d'études, aussi bien au sein de l'IRSN qu'au sein d'autres organismes internationaux de recherche en sûreté nucléaire [7], cela provient de plusieurs raisons.

Premièrement, une quantité significative de ruthénium est formée par fission directe de ^{235}U et ^{239}Pu , pendant le fonctionnement d'un réacteur nucléaire (cf. Tableau 3). Cette quantité augmente proportionnellement avec le Taux de Combustion (TC) du combustible. La teneur en ruthénium est plus importante dans un combustible MOX que dans un combustible UO_2 classique. Il est donc très probable que dans le futur, la quantité de ruthénium formée au cours de la vie du combustible ne cessera d'augmenter, étant donné les constantes recherches d'optimisation des performances du combustible par les exploitants.

Deuxièmement, le ruthénium est un produit de fission à haute activité spécifique. La Figure 3 montre l'évolution, au cours des 2 premières années après un AU, de la part occupée par le ruthénium en termes d'activité relative par rapport à l'inventaire des autres PF relâchés (^{131}I , ^{133}Xe , etc.) [8] [9]. Il a été supposé que 50 % de l'inventaire en Ru était relâché³.

³ Le taux de 50% est tout à fait réaliste compte tenu des résultats des différents essais expérimentaux et des informations contenues dans le chapitre II, paragraphes 2 et 3.

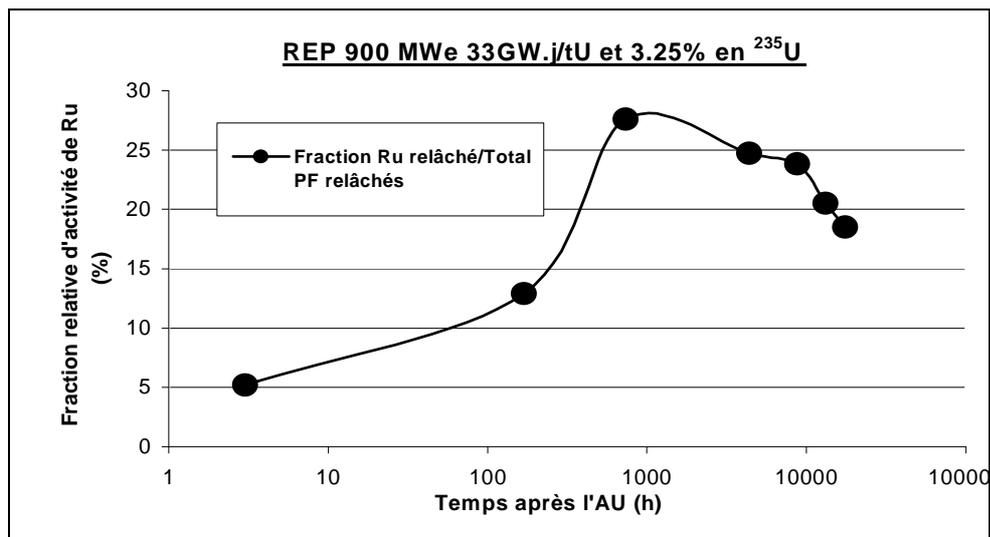


Figure 3 : Importance relative de Ru au cours du temps en cas d'AG⁴ (% activité) [10].

D'autre part, le ruthénium présente, outre sa toxicité chimique déjà bien connue lors d'études toxicologiques [11] [12] [13], une radiotoxicité élevée au travers essentiellement des isotopes ¹⁰⁶Ru ($T_{1/2}=369$ j) et ¹⁰³Ru ($T_{1/2}=39,3$ j). Cela en fait donc un radio-contaminant important à court et moyen terme. Notons que le détriment radiologique est nettement supérieur aux impacts chimiques. Par ailleurs, soulignons qu'en radioprotection quatre groupes ont été définis [14]. L'isotope ¹⁰⁶Ru a été classé dans le groupe 2 « forte radiotoxicité », au même titre que ¹³¹I, et l'isotope ¹⁰³Ru dans le groupe 3 « radiotoxicité modérée », au même titre que le ¹³⁷Cs.

Le danger des particules de ruthénium réside essentiellement dans leur activité spécifique élevée, entraînant ainsi un risque d'irradiation externe important. En effet, il n'est pas possible d'inhaler les particules de grandes dimensions ; une particule de 8 μm de diamètre ayant une activité de 1500 Bq (calculé pour un combustible type RBMK [Tchernobyl], de TC moyen), peut induire une dose de plus de 1,6 $\text{mGy}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ à la peau [15]. En outre, en cas de dissémination de Ru dans l'environnement, le risque de contamination interne est peu probable car le risque qu'il soit intégré aux cycles biologiques par solubilisation est faible, celle-ci étant généralement très limitée.

En revanche, la situation devient tout à fait différente en présence d'espèces volatiles du ruthénium (RuO_4) qui présentent alors un risque majeur d'un point de vue de la contamination interne. Ces composés volatils sont potentiellement susceptibles de se former au cours de l'AG. Le ruthénium qui arrive majoritairement dans l'enceinte de confinement (EC) sous forme d'aérosols de ruthénium pourrait être oxydé jusqu'au degré d'oxydation +VIII : RuO_4 , espèce volatile. Ce phénomène d'oxydation est rendu possible en cas d'AG, par la présence dans l'EC d'espèces oxydantes issues soit de la radiolyse de l'air, soit de celle du puisard⁵.

⁴ Ces données ont été obtenues à l'aide du code PHADO, pour plus de détails voir réf. [10].

⁵ L'eau provenant du CP et éventuellement des injections de sécurité, procédure déclenchée au moment de l'accident visant à refroidir le combustible par apport d'eau boriquée, conduit à la formation d'une phase aqueuse sur le radier de l'EC, appelée puisard. Suivant le fonctionnement effectif des systèmes de sauvegarde, le volume du puisard peut être équivalent à 200 m^3 ou 1800 m^3 .

4 CONCLUSIONS

Etudier le devenir du PF ruthénium dans l'EC dans les conditions spécifiques précitées, représente un enjeu crucial pour la sûreté nucléaire.

En admettant que seule une fraction de l'ordre de quelques pour-cents de l'inventaire du cœur en ruthénium atteigne l'EC (sous forme majoritairement d'aérosols de Ru), l'impact radiologique du Ru est tel qu'il pourrait avoir une incidence significative sur le calcul des rejets en situation accidentelle. Cette fraction relâchée est très probable lors d'accidents avec entrée d'air.

L'objectif de ce travail de thèse est de mieux appréhender la chimie du ruthénium, et plus précisément celle des oxydes RuO_2 et RuO_4 , en travaillant dans la gamme de température régnant dans l'EC en cas d'AG (40°C - 140°C), sous atmosphère sèche ou humide, en présence ou non de rayonnements ionisants, et à des échelles de temps réalistes, afin de proposer une première modélisation du terme-source en ruthénium.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

1	LE RUTHENIUM ET SES OXYDES MAJEURS	12
1.1	L'ELEMENT RUTHENIUM	12
1.1.1	<i>Propriétés générales.....</i>	<i>12</i>
1.1.2	<i>Propriétés nucléaires</i>	<i>13</i>
1.2	LES OXYDES MAJEURS DU RUTHENIUM	14
1.3	GENERALITES SUR LA REACTIVITE DU RUTHENIUM.....	15
2	COMPORTEMENT DU RUTHENIUM AU SEIN DU COMBUSTIBLE	16
2.1	LE RELACHEMENT « THEORIQUE » SOUS AIR DE RUTHENIUM.....	16
2.2	OBSERVATIONS EXPERIMENTALES DU RELACHEMENT DU RUTHENIUM	18
2.2.1	<i>Essais canadiens</i>	<i>18</i>
2.2.2	<i>Essais français.....</i>	<i>18</i>
2.2.3	<i>Enseignements issus de l'accident de Tchernobyl.....</i>	<i>19</i>
3	TRANSPORT DU RUTHENIUM DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE.....	19
3.1	ESSAIS FINLANDAIS	19
3.2	ESSAIS ANGLAIS.....	20
3.3	ESSAIS HONGROIS	20
4	COMPORTEMENT DU RUTHENIUM DANS L'ENCEINTE DE CONFINEMENT, EN CAS D'ACCIDENT GRAVE.....	21
4.1	L'ENCEINTE DE CONFINEMENT.....	21
4.1.1	<i>Caractéristiques de l'enceinte.....</i>	<i>21</i>
4.1.2	<i>Conditions physico-chimiques.....</i>	<i>22</i>
4.2	COMPORTEMENT DES OXYDES DE RUTHENIUM EN PHASE GAZEUSE	25
4.2.1	<i>Les espèces du ruthénium susceptibles d'exister.....</i>	<i>25</i>
4.2.2	<i>Le tétr oxyde de ruthénium.....</i>	<i>26</i>
4.2.3	<i>Le dioxyde de ruthénium</i>	<i>29</i>
4.2.4	<i>Autres espèces du ruthénium.....</i>	<i>30</i>
4.2.5	<i>Réactivité de RuO₄(g) vis-à-vis des surfaces internes</i>	<i>30</i>
4.3	COMPORTEMENT DES OXYDES DE RUTHENIUM EN PHASE AQUEUSE	33
4.3.1	<i>Stabilité thermique hors rayonnement.....</i>	<i>33</i>
4.3.2	<i>Comportement d'espèces dissoutes du ruthénium sous radiolyse</i>	<i>38</i>
4.3.3	<i>Réactivité des formes dissoutes de Ru vis-à-vis des surfaces immergées.....</i>	<i>39</i>
5	ETUDES CONNEXES.....	40
6	CONCLUSIONS.....	41

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

1 LE RUTHENIUM ET SES OXYDES MAJEURS

1.1 L'élément ruthénium

1.1.1 PROPRIETES GENERALES

Le ruthénium fut découvert en 1808 par J.A. Sniadecki à l'Université de Vilno, en Pologne, puis dans un second temps par G.W. Osnann en 1828 à l'Université de Tartu en Russie. Il n'a réellement pu être identifié qu'en 1844 par le professeur russe Karl Klaus qui obtint un échantillon pur d'oxyde, et le baptisa ruthénium en l'honneur de la Russie (Ruthénia en latin).

Le ruthénium est un élément rare du même groupe de métaux que le platine (la quantité de ruthénium dans la croûte terrestre est de 0,001 ppm). Les applications du métal sont limitées, en tant que métal pur, le ruthénium est extrêmement dur et cassant, donc difficile à usiner. Il est relativement peu réactif et est utilisé comme élément d'alliage avec le platine et le palladium pour produire des alliages dont la résistance à l'usure est améliorée ainsi qu'avec le titane pour améliorer la tenue à la corrosion. Dans tous les cas, l'addition de ruthénium doit être inférieure à 15%, afin que l'alliage résultant soit usinable. Il trouve également une utilité en électrolyse. Comme les autres métaux du groupe du platine, le ruthénium présente une activité catalytique considérable, très utilisée dans le cas de l'hydrogénation.

Le numéro atomique du ruthénium est 44 et sa masse atomique moyenne de $101,07 \text{ g.mol}^{-1}$. Le Tableau 1 rassemble quelques caractéristiques physico-chimiques de cet élément.

Caractéristiques	Valeurs
Rayon atomique	131.6 pm - 134 pm
Rayon covalent	124 pm
Rayon ionique	VII : 36 pm, IV : 62 pm
Structure électronique externe	$4d^75s^1$
Point de fusion	2273 °C - 2334 °C
Point d'ébullition	3900 °C - 4126 °C
Electronégativité	2,2
Densité	$12,2 \text{ g.cm}^{-3}$
Pression de vapeur	$9,8.10^{-10} \text{ atm}$ à 1600 °C

Tableau 1 : Caractéristiques du ruthénium élémentaire.

Le ruthénium est un métal blanc satiné qui n'est pas affecté par l'air, l'eau et les acides, ni même par l'oxygène à température ambiante. Par contre, la fusion alcaline corrode rapidement et complètement le ruthénium métallique (Ru_m). Si des températures élevées sont atteintes, une mince couche bleue de dioxyde se forme à sa surface. Il est le moins fusible des platinoïdes [16].

La Figure 4 indique les différents domaines théoriques de corrosion, passivation et immunité du ruthénium à 25 °C, en l'absence de substances formant avec lui des complexes solubles et des sels insolubles [17].

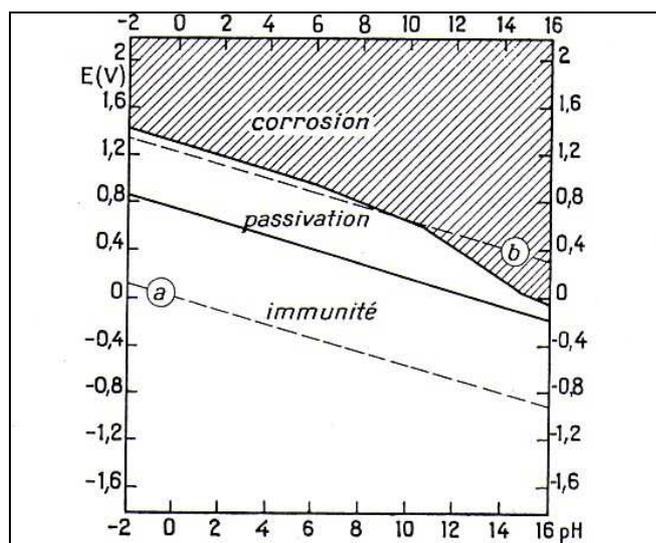


Figure 4 : Domaines théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du ruthénium, à 25°C (en l'absence de substances complexantes).

1.1.2 PROPRIETES NUCLEAIRES

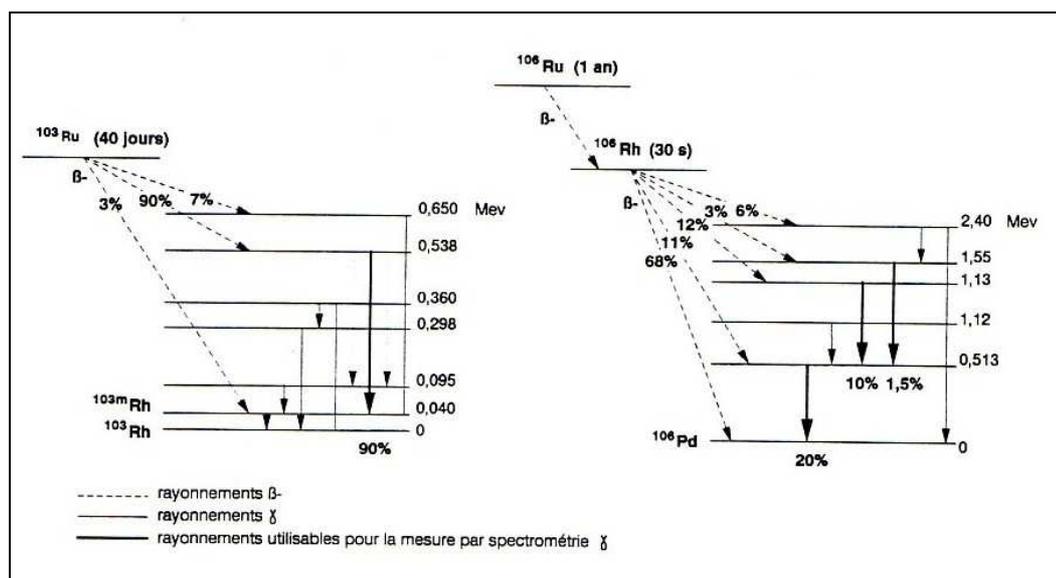
Le ruthénium possède plusieurs isotopes répertoriés dans le Tableau 2, dont sept isotopes stables, et un très grand nombre d'isotopes radioactifs mais de périodes de demi-vie extrêmement courtes. Seuls ^{103}Ru et ^{106}Ru ont des temps de demi-vie significatifs d'un point de vue du TS. Leurs caractéristiques nucléaires sont rassemblées dans le Tableau 3 et leurs schémas de désintégration sur la Figure 5.

Isotopes	Abondance relative	Période radioactive
96	5,50%	
98	1,91%	
99	12,70%	
100	12,69%	
101	17,01%	
102	31,52%	
103	/	39 jours
104	18,67%	
106	/	372 jours

Tableau 2 : Abondance relative des isotopes naturels du ruthénium et période radioactive des isotopes radioactifs.

Isotopes	Rendement de fission (%)		Période (j)	E_{β^-} (MeV)	E_{γ} (MeV)	Fils (période)
	^{239}Pu	^{235}U				
^{103}Ru	5,80	3,00	39	0,23	0,497	^{103}Rh (104 min)
^{106}Ru	5,00	0,38	372	0,04	0,620	^{106}Rh (30 s)

Tableau 3 : Caractéristiques nucléaires des deux radio-isotopes du ruthénium : ^{103}Ru et ^{106}Ru .


 Figure 5 : Schémas de désintégration de ^{103}Ru et ^{106}Ru .

1.2 Les oxydes majeurs du ruthénium

Dans ce paragraphe, les principales caractéristiques des oxydes sont énoncées.

➤ RuO

Cet oxyde est uniquement gazeux. A une température supérieure à 1000°C , les trois oxydes : RuO_4 , RuO_3 et RuO_2 se décomposent en RuO [18]. Cependant, différents auteurs, comme Rard [19] ou Bell [20] doutent de son existence. A l'issue de travaux expérimentaux, Eichler et al. [21] affirment que le monoxyde RuO n'existerait qu'à des températures supérieures à 1900 K. L'enthalpie de formation à 1900 K aurait même été déterminée par Norman et al. [22].

➤ RuO₂

Cet oxyde est le plus stable. Il se présente sous forme d'une poudre de couleur brun-noir et de structure rutile tétragonale (type TiO_2). Il peut être obtenu notamment par grillage au moufle du métal dans un courant d'oxygène à très haute température [16], mais aussi par déshydratation de l'hydroxyde $\text{Ru}(\text{OH})_3$ à 450°C [23]. En chauffant RuO_2 sous courant d'oxygène, une volatilisation se produit par formation d'oxydes supérieurs. Ces oxydes, thermodynamiquement instables, se décomposent en se refroidissant pour former des cristaux bleus de RuO_2 anhydre, phénomène confirmé par Rard [19].

Sous forme anhydre, le dioxyde est insoluble, mais sous sa forme hydratée ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec $2 < x < 3$), la dissolution est partiellement possible [23]. RuO_2 existerait aussi sous forme gazeuse mais à des températures très élevées ($>$ à 2000 K) [24].

➤ RuO₃

Il s'agit sans aucun doute de l'oxyde le moins référencé dans la littérature. Son existence sous forme gazeuse a longtemps été mise en doute, avant que l'équipe de Schäfer [18] et celle de Bell [20] en 1963 ne prouvent son existence.

Selon eux, $P_{\text{RuO}_3(\text{g})} = P_{\text{RuO}_4(\text{g})}$ dans le système $\text{RuO}_2 + \text{O}_2$ (1 atm) à 1327 K. RuO_3 prédomine dans la phase gazeuse au-dessus de cette température et RuO_4 au-dessous.

Eichler et al. [21] indiquent que le trioxyde en phase gazeuse peut se condenser sous forme de dioxyde. En outre, $\text{RuO}_3(\text{g})$ pourrait également se condenser sous forme de RuO_3 solide [25] même si cette hypothèse ne fait pas l'unanimité.

➤ RuO₄

Le tétr oxyde de ruthénium est aussi bien connu sous forme gaz qu'à l'état condensé. Les propriétés de ce composé sont détaillées dans la suite du document. A ce stade, retenons essentiellement que cet oxyde est très volatil, et que ses vapeurs sont très toxiques.

Un calcul réalisé avec la base de données thermodynamiques COACH (Société Thermodata) [26], sur l'équilibre liquide-vapeur du tétr oxyde de ruthénium illustre d'ailleurs clairement la forte volatilité de cette espèce à température ambiante, et a fortiori aux températures régnant dans l'enceinte de confinement lors d'un AG :



La constante de cette réaction étant assimilable à la pression de saturation.

1.3 Généralités sur la réactivité du ruthénium

Le ruthénium appartient à la deuxième triade du groupe VIII de la classification périodique des éléments. Sa structure électronique externe est en $4d^75s^1$, ce qui lui confère neuf états d'oxydation stables compris entre 0 et +VIII, ainsi que le degré d'oxydation -II (complexe carbonylé $\text{Ru}(\text{CO})_4^{2-}$) [16]. De plus, en raison de la capacité de ses ions à former des complexes polynucléaires, de nombreuses espèces de degré d'oxydation apparent fractionnaire sont également connues.

Bien qu'étant un homologue du fer, le ruthénium n'a pas pour autant la même réactivité ni la même chimie. Celle du ruthénium est extrêmement vaste, de nombreux composés sont connus, tant inorganiques qu'organiques. Nous allons ici nous restreindre aux composés susceptibles d'être rencontrés dans nos conditions.

Avec les alcalins et alcalino-terreux présents en grande quantité en tant que PF, le ruthénium peut former des ruthénates (Cs_2RuO_4 , SrRuO_4 , BaRuO_3 ,...). Les halogénures de ruthénium sont aussi à citer : RuF_6 à RuF_3 , RuCl_3 , RuCl_2 , RuI_3 , RuI_2 ,...[27].

En phase aqueuse, les états d'oxydation +VI, +VII, et VIII, donnent essentiellement des oxo-complexes tétraédriques : les ions ruthénates RuO_4^{2-} , et perruthénates RuO_4^- , ainsi que le tétr oxyde RuO_4 et sa forme hydrolysée H_2RuO_5 .

Soulignons aussi la probable existence de formes hydroxylées du ruthénium, voire même oxo-hydroxylées, même si la littérature reste très floue quant à leur existence.

Outre le ruthénium métal, les aérosols de ruthénium (type Cs_2RuO_4), et éventuellement les hydroxydes de ruthénium, les oxydes précités sont les principaux composés de ruthénium susceptibles de se former lors d'un AG [21].

Le Tableau 4 recense l'ensemble des espèces de Ru que l'on pourra rencontrer dans cette étude, en fonction de l'état d'oxydation (les indices (g), (aq), et (c) représentent respectivement les états physiques gazeux, aqueux et phase condensée).

Etat d'oxydation	Espèce	Nom	Etat physique
+8	RuO_4 (associé à $\text{H}_2\text{RuO}_5/\text{HRuO}_5^-$)	Téetroxyde de ruthénium	(c), (aq), (g)
+7	RuO_4^-	Ion perruthénate	(aq)
+6	RuO_4^{2-} RuO_3	Ion ruthénate Trioxyde de ruthénium	(aq) (g)
+5	$\text{Ru}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$	Oxyde de ruthénium pentavalent hydraté	(c)
+4	RuO_2 $\text{RuO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ru}(\text{OH})_2^{2+}/\text{Ru}_4(\text{OH})_{12}^{4+}$ $\text{Ru}(\text{OH})_4$	Dioxyde de ruthénium Dioxyde de ruthénium hydraté Monomère/tétramère de Ru Hydroxyde de ruthénium	(c) (c) (et (aq)) (aq) (aq)
+3	$\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}(\text{OH})_3$	Cation trivalent	(aq)
+2	Ru^{2+}	Cation divalent	(aq)
0	Ru	Ruthénium métallique	(c)

Tableau 4 : Récapitulatif des espèces de Ru rencontrées dans cette étude, en fonction de l'état d'oxydation.

Avant d'approfondir spécifiquement le comportement du ruthénium dans l'EC, il convient au préalable de s'intéresser aux étapes en amont qui conditionnent l'arrivée du ruthénium dans l'EC. Il s'agit premièrement du relâchement de ruthénium depuis le combustible UO_2 ou MOX lors d'un accident, puis de son transport dans le CP.

2 COMPORTEMENT DU RUTHENIUM AU SEIN DU COMBUSTIBLE

2.1 Le relâchement « théorique » sous air de ruthénium

Comme nous l'avons vu au chapitre I, le ruthénium métallique est une espèce considérée comme faiblement volatile. Le ruthénium au sein du combustible se retrouve principalement sous forme d'inclusions métalliques (dites « inclusions blanches »), alliages principalement formés de Mo, Tc, Rh, Pd et Ru, dont la composition est très variable et est fonction du rapport initial O/(U+Pu), du potentiel d'oxygène, des gradients de température au sein du combustible et de son taux de combustion [28]. Le molybdène et le ruthénium sont cependant les principaux composants de la phase métallique [29].

L'analyse du diagramme d'Ellingham (cf. Figure 6), représentant notamment l'énergie libre de formation des oxydes d'uranium, de plutonium, et de divers PF, permet de prévoir le comportement des PF dans le combustible par l'étude des stabilités relatives de leurs oxydes. D'après ce diagramme, la présence d'oxydes de ruthénium est peu probable d'un point de vue thermodynamique. En effet, l'excès d'oxygène généré par les réactions de fission de l'uranium (combustible UO_2) lors du fonctionnement du réacteur, va d'abord oxyder le plutonium formé puis, ultérieurement, le molybdène en MoO_2 .

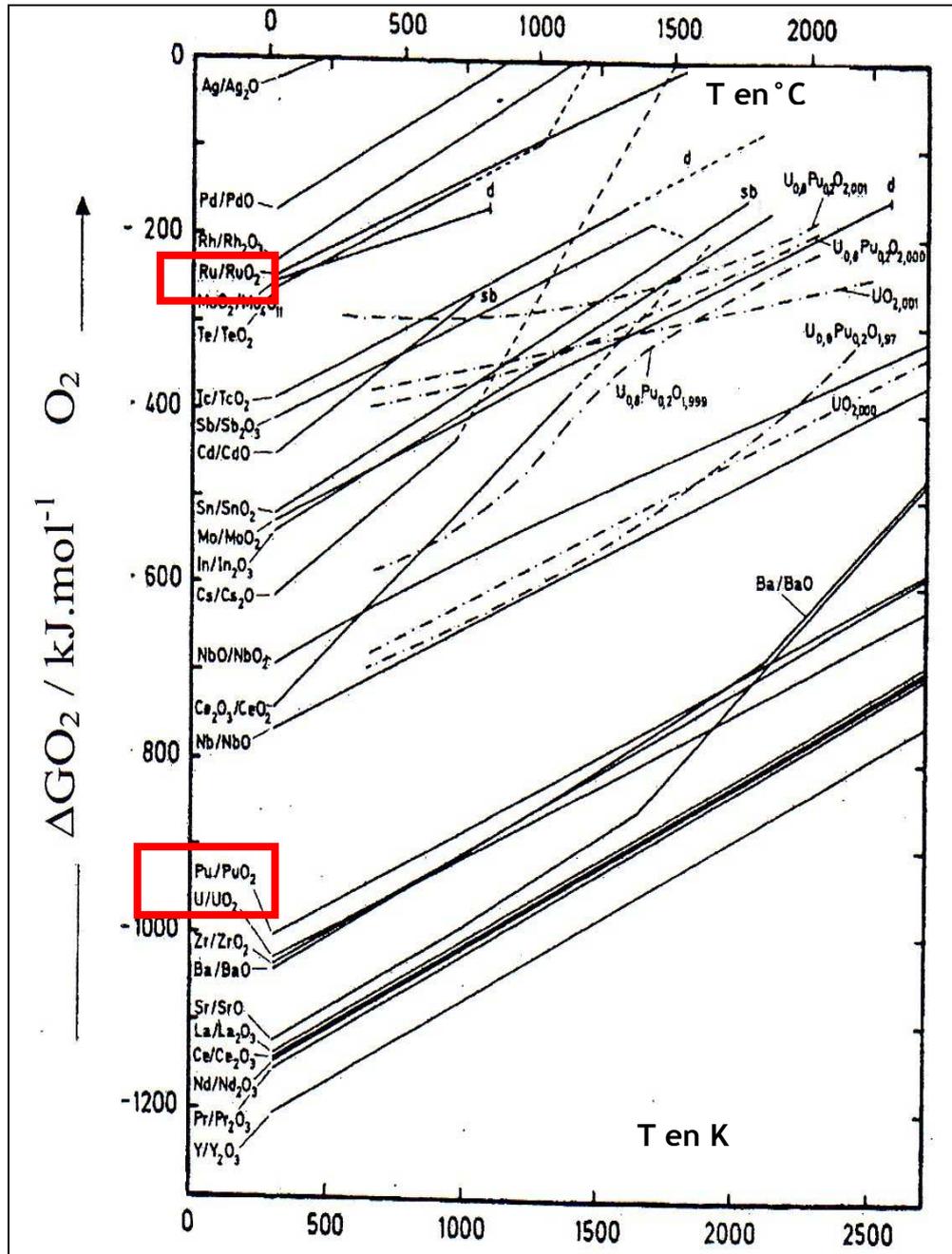


Figure 6 : Diagramme d'Ellingham pour différents oxydes de produits de fission et actinides.

Comme il a déjà été mentionné, la présence de formes volatiles de ruthénium n'est possible que si le combustible subit une forte oxydation, telle que celle consécutive à une entrée d'air dans la cuve. Ce flux d'air provoque une augmentation du potentiel d'oxygène, qui pourra alors être suffisant pour provoquer un relâchement de ruthénium par formation de ses oxydes volatils. Comme l'affinité pour l'oxygène est par ordre décroissant : $\text{Zr} > \text{UO}_2 > \text{Ru}$, la disponibilité de l'oxydant vis-à-vis de Ru dépend fortement de l'état d'oxydation de la matrice UO_2 [4]. Comme l'indique Hunt [30], certains éléments ne peuvent s'oxyder (cas extrême du Ru) avant que l' UO_2 ne soit au préalable oxydé en UO_{2+x} . En résumé, le potentiel d'oxygène conditionne le taux de relâchement du ruthénium.

2.2 Observations expérimentales du relâchement du ruthénium

Expérimentalement, le relâchement sous air du ruthénium a pu être mis en évidence par différents essais hors pile (canadiens, français,...), synthétisés ci-après [31].

2.2.1 ESSAIS CANADIENS

Ces essais ont consisté à chauffer des morceaux de pastilles de combustible déjà irradiées, sous des atmosphères de compositions différentes. Le taux de combustion du test dénommé H02 était de 10 GWj/tU. Ce test a été conduit sous une atmosphère Ar/H₂, puis en air, sous une température stabilisée de 1890°C. La Figure 7 montre clairement que, dès l'apparition d'une atmosphère oxydante (passage du mélange Ar/H₂ à celui d'air), le taux de relâchement du ruthénium devient voisin de celui du ¹³³Xe, caractéristique d'un composé très volatil, relâché à presque 100 %. Soulignons la présence d'une période d'incubation, d'environ 5000 secondes, interprétée comme correspondant au temps nécessaire à l'oxydation de la matrice UO₂ par l'air. Le relâchement de Ru est ensuite extrêmement rapide [32].

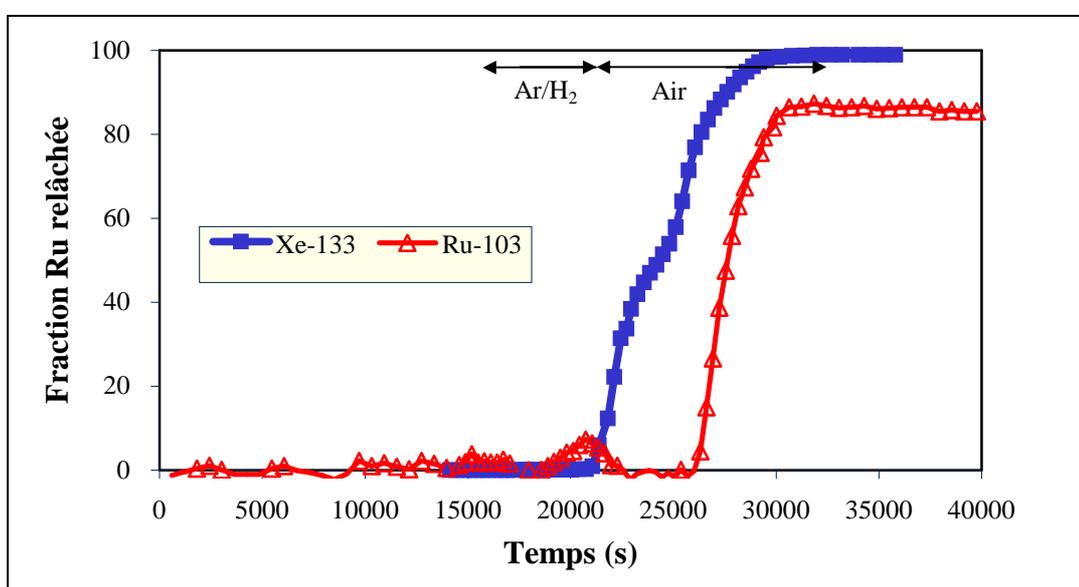


Figure 7 : Taux de relâchement de Ru en fonction de l'atmosphère gazeuse [32].

2.2.2 ESSAIS FRANÇAIS

Dans le but d'améliorer les connaissances sur le relâchement des PF, le programme VERCORS [33], cofinancé par l'IRSN et EDF, a été réalisé au CEA. Revenons sur deux essais en particulier : les essais RT8 et HT2. L'essai RT8 a consisté à chauffer (jusqu'à 2670 K environ) une pastille d'UO₂ déjà irradiée en centrale nucléaire avec un taux de combustion de l'ordre de 70 GWj/tU, puis ré-irradiée dans le réacteur expérimental OSIRIS (CEA/Saclay) afin de reformer les PF à vies courtes. Cet essai a été réalisé sous atmosphère d'H₂O + H₂, puis He, et enfin He + air [34]. Les résultats montrent que le relâchement progressif de ruthénium a eu lieu pour atteindre près de 20 % en fin d'essai [35]. Le principe opératoire de l'essai HT2 est similaire à celui de RT8, cependant la température maximale atteinte est plus faible, 2420 K, et surtout l'atmosphère est désormais constituée par de la vapeur d'eau pure. Les calculs thermodynamiques montrent que le potentiel d'oxygène a été plus élevé dans HT2 que dans RT8. La fraction de ruthénium émis a été très importante, près de 40 % [35].

2.2.3 ENSEIGNEMENTS ISSUS DE L'ACCIDENT DE TCHERNOBYL

Si le type d'accident de Tchernobyl est différent de notre problématique puisqu'il s'agit d'un accident de réactivité suivi d'une explosion vapeur, son examen est néanmoins intéressant dans le sens où un fort rejet de ruthénium a été constaté. En effet, les rejets totaux de ^{103}Ru ont été supérieurs à ceux du ^{137}Cs , $9,3 \cdot 10^{16}$ contre $4,7 \cdot 10^{16}$ Bq [36], soit environ 2,9 % de l'inventaire initial [37]. Beaucoup de particules radioactives émises contiennent du ruthénium, essentiellement sous forme métallique [36]. Différents auteurs ont tenté d'expliquer les phénomènes mis en jeu lors de cette émission mais les avis divergent. Néanmoins, on peut citer l'hypothèse pertinente postulée par Broda et al. [38] qui expliquent que certains composés radioactifs, émis sous forme gaz, auraient condensé en pénétrant dans le panache résultant de la combustion du graphite. Les oxydes volatils de Ru (et de Mo), réduits ou décomposés à haute température, sont probablement les composés majeurs de tels précipités. Ce scénario a été suggéré suite à la très haute pureté du ruthénium radioactif et au fait que beaucoup de particules ont été retrouvées incorporées dans de larges fragments de matière non radioactive. En outre, la formation de composés volatils est aussi confirmée par le fait que les particules de Ru condensées ont un rapport isotopique $^{103}\text{Ru}/^{106}\text{Ru}$ constant. Cela n'est possible que si elles proviennent d'une espèce gazeuse car ce rapport dépend du taux de combustion, donc variable en fonction de l'emplacement dans le combustible. Dans le cas d'une simple oxydation en surface de particules du ruthénium présentes dans le combustible, ce rapport ne pourrait pas être identique, il varierait en fonction des fragments analysés [39].

L'ensemble des observations expérimentales indique que le ruthénium peut se volatiliser en quantités importantes voire très importantes selon les conditions. Mais une fois relâchés du combustible, comment se comportent les composés du ruthénium émis? Dans le paragraphe suivant, le transfert du ruthénium depuis le combustible vers l'EC, au travers du CP est abordé. La gamme de température dans le CP s'échelonne approximativement entre 2200°C et 150°C .

3 TRANSPORT DU RUTHENIUM DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE

Une fois relâché hors du combustible, le ruthénium doit transiter dans le CP où règne un fort gradient thermique avant de pouvoir atteindre l'EC. Une partie de ce ruthénium va être piégé dans le circuit. Le taux de piégeage, ou rétention, est fonction de la forme de l'espèce transportée. Les différentes formes possibles sont le trioxyde de ruthénium ($\text{RuO}_3(\text{g})$), le tétroxyde de ruthénium ($\text{RuO}_4(\text{g})$), les aérosols type RuO_2 , ou aérosols mixtes (par exemple Cs_2RuO_4). Cette problématique du transport a fait récemment l'objet de plusieurs études expérimentales résumées ci-après.

3.1 Essais finlandais

L'organisme finlandais, VTT-Processes, a étudié ce transport en portant du dioxyde de ruthénium à haute température ($1230\text{-}1430^\circ\text{C}$), puis en réalisant un balayage avec un flux gazeux (de composition variable) dans une ligne en acier inoxydable ou en alumine, avec ou sans présence d'aérosols d'argent, censés représenter des germes de condensation ou de nucléation. Une forme volatile de ruthénium (probablement RuO_4) a pu atteindre les bulleurs en aval, indiquant alors que du $\text{RuO}_4(\text{g})$ pourrait atteindre l'EC en cas d'AG. [40].

3.2 Essais anglais

L'organisme anglais AEA Technology a lui aussi réalisé des essais similaires, sous air en chauffant du dioxyde de ruthénium à 1000°C, et observé le comportement en aval dans un tube progressivement refroidi. Les résultats ont montré que la pression partielle de RuO₄ est largement supérieure à sa pression d'équilibre thermodynamique, autrement dit la réaction de décomposition du tétr oxyde a été très limitée [41].

3.3 Essais hongrois

Dans le cadre du programme PHEBUS-PF [42], une équipe hongroise de l'organisme de sûreté AEKI a procédé en 2002 à des essais d'oxydation sous air de poudre de dioxyde de ruthénium, inclus ou non dans une matrice de ZrO₂ [43]. Ces essais visaient à étudier le transport du Ru en conditions oxydantes. Le schéma du dispositif expérimental est représenté en Figure 8. Les résultats ont montré que la totalité du ruthénium présent dans le creuset s'échappe, mais près de 60 % condense sur les parois plus froides du tube en sortie du four (900-1000 K). Néanmoins, une fraction de ruthénium (très variable suivant les conditions initiales) traverse les filtres pour venir se piéger dans le piège liquide « outlet gas absorber » situé en sortie du tube, à température ambiante ; ceci confirme la présence d'une forme gazeuse de ruthénium suffisamment stable, même à température ambiante. Enfin, une émission de RuO₄, à partir de dépôts de RuO₂, est suggérée par les expérimentateurs, avec une pression partielle de l'ordre de 10⁻⁶ bar [43]. Ils ont en effet continué à observer du ruthénium dans les bulleurs, alors que la « source » était épuisée au niveau du creuset : seul le balayage du gaz porteur sur des dépôts de ruthénium en aval du creuset, peuvent être à l'origine de ce transport.

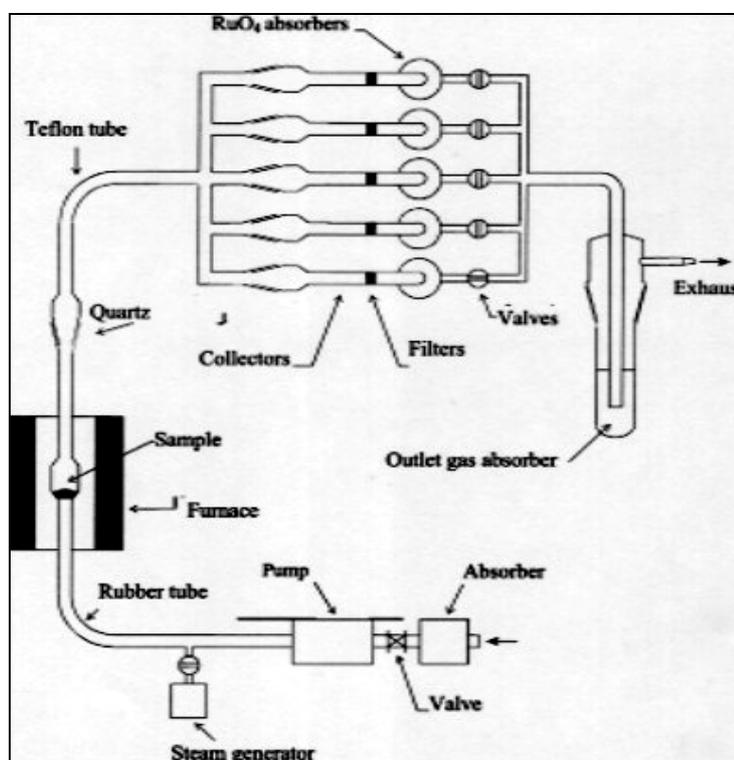


Figure 8 : Vue schématique du dispositif expérimental des essais PHEBUS - RUSSET.

4 COMPORTEMENT DU RUTHENIUM DANS L'ENCEINTE DE CONFINEMENT, EN CAS D'ACCIDENT GRAVE

Après avoir rappelé brièvement les caractéristiques des EC des REP français et les conditions physico-chimiques qui y règnent en cas d'AG, la réactivité des oxydes de ruthénium, essentiellement celle de RuO_2 et RuO_4 , en phases gazeuse et aqueuse sera détaillée.

4.1 L'enceinte de confinement

4.1.1 CARACTERISTIQUES DE L'ENCEINTE

L'EC des REP-900 MWe (cf. Figure 9) est composée principalement d'un bâtiment cylindrique en béton précontraint de 37 m de diamètre et de 59 m de hauteur environ, avec un volume interne de l'ordre de 60000 m³. L'épaisseur de la paroi de la jupe cylindrique est de 0,90 m, celle du dôme de 0,80 m. Le radier, d'une épaisseur de 3,5 à 4 m, est en béton armé. La paroi interne de l'enceinte est revêtue d'une peau métallique, en acier de nuance A42 P1, norme française NF A 36 205, voisine de la nuance ASTM SA 516 grade 60 [44].

Cette peau métallique, de 6 mm d'épaisseur, est peinte pour des raisons d'étanchéité, de protection contre la corrosion, mais aussi pour une décontamination plus aisée en cas d'incidents ou d'accidents. Cette peau recouvre toute la paroi interne de l'enceinte (jupe, dôme et radier), et représente environ 21000 m² de surface développée peinte.

Concernant les REP 1300/1450 MWe, l'EC présente un volume de l'ordre de 70000 m³, et est constituée d'une double paroi en béton. On retrouve une paroi interne en béton précontraint sans peau d'étanchéité, mais néanmoins peinte, puis une paroi externe en béton armé. De plus amples détails sur les caractéristiques des matériaux internes de l'EC sont donnés dans la partie « matériels » du troisième chapitre.

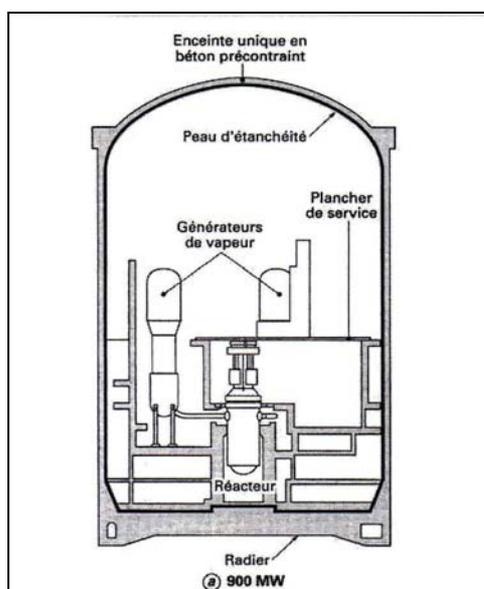


Figure 9 : Vue schématique d'une enceinte de confinement (EC) pour un REP type 900 MWe.

4.1.2 CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES

La présence de PF dans l'enceinte (sous la forme d'aérosols, de vapeurs et de gaz) conduit à des débits de dose β et γ considérables dans l'atmosphère de l'EC, et dans le puisard où sédimentent la majorité des aérosols. Les débits de dose attendus dans ces deux phases sont typiquement de l'ordre de 10 $\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$.

Quoiqu'il en soit cette valeur est bien sûr dépendante de l'état de dégradation du combustible, des PF retenus dans le CP, de la répartition des PF entre l'atmosphère et le puisard dans l'EC, elle-même fonction des conditions thermohydrauliques régnant dans l'enceinte et bien sûr du temps écoulé depuis l'AU.

Les phénomènes de radiolyse⁶ induisent de nombreuses réactions qui seront développées dans les paragraphes suivants.

Le pH du puisard peut varier entre 4 et 10 suivant le mode de fonctionnement du système d'aspersion injectant un mélange sodique dans l'EC. La température est comprise entre 40°C et 140°C suivant les scénarios et l'échelle de temps prise en compte. Quant au taux d'humidité, il peut lui aussi varier dans une gamme de 0 à 100 %, suivant la cinétique et le type d'accident envisagé.

L'atmosphère est constituée d'un mélange : air, vapeur d'eau, gaz incondensables (essentiellement H_2 , CO , CO_2 ,... résultant de l'ICB), dont les proportions peuvent être variables aussi bien d'un point de vue spatial que temporel.

4.1.2.1 La radiolyse de l'atmosphère

Willis et Boyd [45] ont publié une étude rassemblant les valeurs des rendements radiolytiques (G-values) des produits primaires issus de la radiolyse, ainsi que les réactions entre ces différentes espèces. De façon générale, les valeurs de G (quantité de matière formée pour une énergie absorbée de 100 eV) des produits de radiolyse de l'air dépendent des conditions d'irradiation et du taux d'humidité. En outre, des données cinétiques pour les réactions entre espèces intermédiaires sont fournies dans cette étude.

Les réactions des espèces primaires entre elles et avec les molécules neutres parents conduisent à la formation des espèces secondaires de la radiolyse, qui elles-mêmes sont susceptibles de réagir pour former au final des produits stables. La radiolyse peut conduire à la formation d'ozone, de protoxyde d'azote N_2O , de monoxyde d'azote NO , de dioxyde d'azote NO_2 , d'acides nitreux HNO_2 et nitrique HNO_3 .

Diverses équipes [46] [47] ont observé expérimentalement la formation d' O_3 , de NO_2 et de l'hémipentaoxyde N_2O_5 , dans l'air sec, et de O_3 , NO_2 , HNO_2 et HNO_3 dans l'air humide (fraction massique en eau de 0,5 %), mais en aucun cas du monoxyde d'azote, NO .

En phase gazeuse au-dessous de 400 K, l'ozone est stable du point de vue thermique et ne réagit ni avec H_2 ni avec H_2O [47]. Toutefois, O_3 est une molécule très réactive qui peut réagir rapidement avec les molécules du milieu [48], comme avec NO_2 , selon :



Cet équilibre s'établit rapidement [49]. O_3 peut aussi être décomposé par interaction avec les surfaces à température ambiante [50]. Ce dernier point revêt une grande importance pour notre étude dans la mesure où les parois, peintes ou non, représentent une très grande surface dans l'EC.

⁶ On définit la radiolyse ou chimie sous rayonnement ionisant, comme l'ensemble des processus chimiques initiés par l'interaction de l'un de ces rayonnements avec les molécules du milieu.

En outre, la surface spécifique développée par les aérosols, relâchés en conditions accidentelles, est-elle aussi très grande dans les premières heures de l'accident (avant sédimentation), ce qui rend difficile l'estimation de la concentration en ozone [51].

Des essais expérimentaux de radiolyse pulsée ont été menés par George et al. [52] visant à déterminer la concentration des produits radiolytiques, essentiellement l'ozone et les oxydes d'azote. Les auteurs rapportent que pour une dose de 245 Gy.h^{-1} , une concentration en O_3 de $2,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol.dm}^{-3}$ a été générée.

Kanda et al. [53], après avoir réalisé des expériences de radiolyse à haute énergie dans un synchrotron, affirment que la présence de vapeur d'eau ne modifie pas de façon significative les cinétiques de production de l'ozone et des oxydes d'azote, ni leurs proportions relatives. N_2O_5 n'est pas formé dans l'air humide du fait de la réaction des oxydes d'azote avec les produits de radiolyse de l'eau pour conduire aux acides nitrique et nitreux.

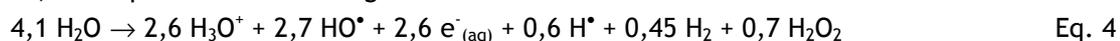
En résumé, les produits radiolytiques susceptibles d'être présents dans l'EC en cas d'AG sont majoritairement pour les NO_x : NO_2 et N_2O , et bien sûr O_3 . Cela a par ailleurs été confirmé par les résultats du programme expérimental PARIS [54].

4.1.2.2 La radiolyse dans le puisard

La présence dans le puisard de radionucléides produit un champ radiatif important dans cette phase, à l'origine du phénomène de radiolyse d'une solution aqueuse. Comme le solvant dans cette phase est l'eau, on peut aisément se ramener à un problème de radiolyse de l'eau pure ; la soude introduite par le système d'aspersion (EAS) ne remet pas en cause cette hypothèse, tout comme la présence initiale de l'acide borique (H_3BO_3) dans l'eau du CP. Précisons que si les solutés sont en faible concentration ($< 10^{-3} \text{ M}$), ce qui est le cas dans cette étude, quasiment toute l'énergie est déposée dans le solvant. Les solutés sont alors attaqués par les radicaux libres et les produits moléculaires issus de la radiolyse de l'eau (effet indirect). En effet, la probabilité de présence d'une molécule de soluté dans une grappe (zone locale de dépôts d'énergie par la particule incidente) est très faible.

4.1.2.2.1 Mécanisme mis en jeu et produits formés

Sous l'action des rayonnements ionisants, l'eau se décompose pour former des produits moléculaires et radicalaires. Ce processus s'effectue en plusieurs étapes successives, pour plus de détails se référer à [55] [56]. Buxton et al. [57] décrivent la décomposition de l'eau par le bilan stœchiométrique ci-dessous, correspondant à une énergie de 100 eV absorbée :



4.1.2.2.2 Paramètres clef de la radiolyse de l'eau

Certains paramètres, tels que la présence d' O_2 , le pH et la température, peuvent modifier la concentration des produits formés. Tout d'abord, quand l'eau contient de l'oxygène dissous, H^\bullet et $\text{e}^-_{(\text{aq})}$ réagissent avec O_2 pour donner naissance à l'ion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet -}$. D'autre part, les radicaux libres et les produits moléculaires de la radiolyse de l'eau étant impliqués dans des équilibres acido-basiques, le bilan de la radiolyse n'est pas identique en milieu acide ou basique. En guise d'illustration, en milieu très basique le radical hydroxyle OH^\bullet se convertit en sa base conjuguée $\text{O}^\bullet -$. Le Tableau 5 rassemble les valeurs des rendements radiolytiques en fonction du pH pour l'eau irradiée avec des rayons γ du ^{60}Co (exprimés ici en $\mu\text{mol.L}^{-1}$) [56].

pH	H ₂	H ₂ O ₂	e ⁻ _{aq}	H [•]	OH [•]	O ^{•-}
0,46	0,041	0,081	0	0,378	0,30	0
3 - 11	0,047	0,073	0,28	0,062	0,28	0
13	0,041	0,062	0,29	0,062	0,03	0,28

Tableau 5 : Rendements radiolytiques pour de l'eau irradiée avec des rayons γ du ⁶⁰Co.

L'effet de la température sur les rendements radiolytiques est encore mal connu, cependant, il semble que les rendements radicalaires augmentent avec la température alors que g(H₂O₂) semblerait diminuer.

Soulignons en outre la possibilité de former de l'acide nitrique dans le puisard suite à ces phénomènes de radiolyse de l'eau et de l'air, suivant la réaction globale :



Cependant, le mécanisme contrôlant la formation de cette espèce est encore mal compris. Expérimentalement, il a été démontré que le rendement radiolytique à 30°C de l'acide nitrique est de 0,007 molécule/100 eV.

4.1.2.3 Effets des rayonnements sur les matériaux internes de l'EC

Rappelons que le volume intérieur de l'EC d'un REP est de l'ordre de 60000 m³, et sa surface développée de 21000 m² environ⁷ [58], soit un ratio surface/volume de 0,35. L'ensemble du revêtement interne constitue une enveloppe étanche de grandes dimensions. Afin de répondre à un ensemble d'exigences tant mécaniques que chimiques, EDF a choisi la nuance à bas carbone, A 42 P1 [59], norme française NF A 36 205, voisine de la nuance ASTM SA 516 grade 60. Cette peau métallique, d'une épaisseur de 6 mm, est peinte. La peinture la plus employée dans les EC des centrales EDF est du type époxy polyamide hydrodiluable (marque Ripolin-Freitag[®], modèle hydrocentrifugon). Les caractéristiques complètes de cette peinture sont présentées en Annexe 1.

Les EC des réacteurs sont repeintes au minimum tous les 10 ans, avec décapage complet et application des différentes couches de peinture suivant une procédure normalisée. Les coupons de surfaces utilisés pour les essais expérimentaux ont subi scrupuleusement la même procédure normalisée (cf. Chapitre III, paragraphe 1.2.1).

Outre la peau métallique peinte, de nombreux autres éléments en acier non peint sont présents dans l'enceinte dont principalement les cerclages maintenant le calorifuge, et les générateurs de vapeur. La grande majorité de ces surfaces est constituée de matériaux en acier inoxydable de type 316L, et représente 13000 m² environ⁸ (pour la composition chimique de cet alliage Cr-Ni se référer à [60]).

Le vieillissement de la peinture interne des EC de REP est dû aux effets conjugués du temps et des rayonnements ionisants qui, sont certes faibles en conditions normales mais cependant présents. A fortiori, lors d'un AG, le débit de dose étant extrêmement important (de l'ordre de 10 kGy.h⁻¹), les modifications physiques de la peinture seront amplifiées.

⁷ Pour une enceinte de confinement de REP-900 MWe.

⁸ Pour une enceinte de confinement d'un REP-900 MWe.

Des études ont montré que l'étendue de la dégradation due aux radiations dépend seulement de la dose absorbée cumulée [61]. Les dommages causés par les radiations varient selon les pigments, additifs et type de peinture.

Les aciers inoxydables présents dans l'EC [58] peuvent eux aussi subir suite à la radiolyse une fragilisation due à un durcissement et un gonflement [62]. Etant donnée la relative faible dose reçue pendant la phase de fonctionnement normal du réacteur, nous pouvons considérer que ces modifications doivent être mineures et ne modifient pas la réactivité des aciers vis-à-vis du ruthénium.

Outre la peinture et les aciers inoxydables, d'autres matériaux présents dans l'EC peuvent eux aussi subir une dégradation. Il s'agit principalement des gaines de câbles électriques, d'huiles, de joints, de résines échangeuses d'ions et de divers débris. Néanmoins les polymères de ces matériaux sont de natures très diverses et donc leur comportement sous irradiation est aussi très singulier.

Quoiqu'il en soit, au cours de cette étude, le vieillissement des matériaux de l'EC et l'interaction des polymères (hors peinture époxy) avec le ruthénium, ne seront pas traités.

4.2 Comportement des oxydes de ruthénium en phase gazeuse

4.2.1 LES ESPECES DU RUTHENIUM SUSCEPTIBLES D'EXISTER

Dans l'EC, deux catégories d'espèces de Ru peuvent être présentes : d'une part les formes gazeuses, et d'autre part les formes aérosols qui sont largement majoritaires. Les formes gazeuses envisageables sont les oxydes RuO_3 et RuO_4 . Cependant, la température maximale de l'EC en cas d'AG restera toujours en moyenne au-dessous de 140°C , or cette valeur n'est pas compatible avec la stabilité thermodynamique du trioxyde [20] [63]. La Figure 10 obtenue à l'aide de la base thermodynamique COACH [26] indique clairement que RuO_3 se décompose vers 1500 K pour former RuO_2 et RuO_4 .

De récentes données expérimentales [40] [43] montrent que $\text{RuO}_4(\text{g})$ serait susceptible de se former dans le CP et qu'une fraction non négligeable pourrait parvenir dans l'EC, bien que les calculs d'équilibre thermodynamiques indiquent que $\text{RuO}_4(\text{g})$ n'est pas stable à basses températures ($< 140^\circ\text{C}$). L'origine de ce phénomène est très certainement liée à des aspects cinétiques qu'il conviendra de prendre en compte. Le tétraoxyde de ruthénium est exclusivement la forme gazeuse potentiellement attendue dans l'EC.

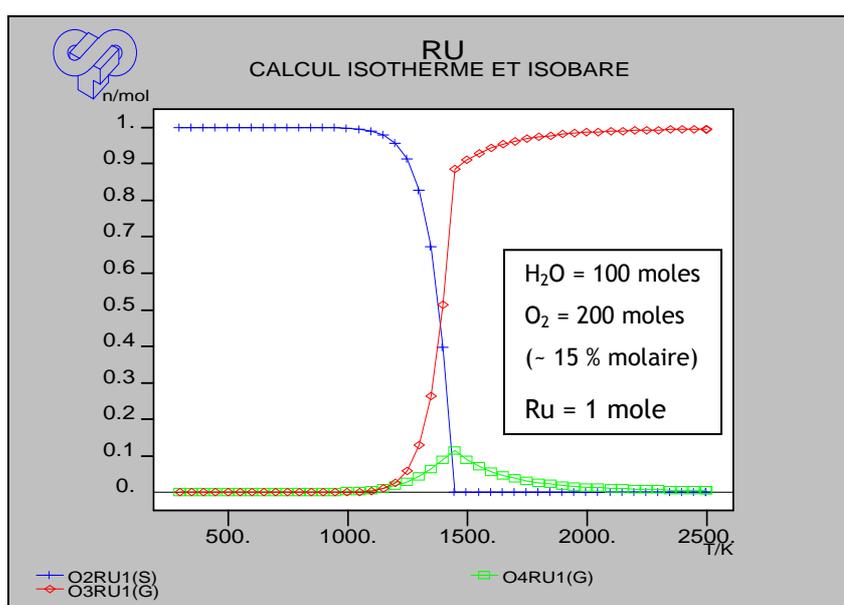


Figure 10 : Domaine de stabilité thermodynamique de $\text{RuO}_4(\text{g})$, $\text{RuO}_3(\text{g})$ et $\text{RuO}_2(\text{s})$.

Concernant les aérosols, on peut distinguer principalement les aérosols mixtes de ruthénium et le dioxyde de ruthénium $\text{RuO}_2(\text{s})$. Les aérosols étant mieux retenus par les systèmes de filtration, relativement aux formes gazeuses, leurs impacts radiologiques seraient donc moins conséquents.

Néanmoins, $\text{RuO}_2(\text{s})$ pourrait constituer une source potentielle de formation de $\text{RuO}_4(\text{g})$ par oxydation des dépôts d'aérosols sur les parois internes de l'EC. Le tétroxyde est donc la forme chimique à quantifier en priorité pour une bonne prédiction du TS en ruthénium.

4.2.2 LE TETROXYDE DE RUTHENIUM

4.2.2.1 Rappel des propriétés générales

Pour plusieurs auteurs [64] [65], le tétroxyde de ruthénium se présente sous deux formes à l'état solide :

- Des globules bruns, peu solubles dans l'eau, qui semblent constituer un état cristallin. Ils sont obtenus par solidification du tétroxyde liquide en dessous de 27°C .
- Des aiguilles jaunes, très instables, que l'on obtient par condensation de tétroxyde à l'état vapeur. Ces aiguilles fondent aux alentours de 25°C . Cette forme plus soluble dans l'eau produit une solution jaune dorée ; on estime ainsi sa solubilité dans l'eau à $17,1 \text{ g.L}^{-1}$ à 0°C , et à $20,3 \text{ g.L}^{-1}$ à 20°C [66]. Elle est par ailleurs aussi très soluble dans le tétrachlorométhane en donnant une solution rouge-orangée. Sa sublimation est observable dès 7°C à une pression de 4 à 5 mbar [64]. Cette forme cristalline peut être obtenue par sublimation puis recristallisation de la forme brune.

Toutefois, une étude de Nikol'skii [67], basée sur la détermination du point de fusion, de la pression de vapeur, et de la solubilité dans l'eau, réfute cette hypothèse de polymorphisme du tétroxyde de ruthénium.

Les vapeurs de tétroxyde sont jaunes, toxiques et présentent une forte odeur d'ozone. Elles sont réactives notamment en présence de matières organiques et de réducteurs.

Une étude par diffraction X sur un cristal de RuO_4 a permis de déterminer sa structure qui est monoclinique avec comme paramètres, $a = 0,947 \text{ nm}$, $b = 0,459 \text{ nm}$, $c = 0,863 \text{ nm}$ et $\beta = 118,3^\circ$ [68]. Sa structure contient 4 molécules, sa densité théorique est de $3,4 \text{ g.cm}^{-3}$, à comparer à une valeur expérimentale de $3,29 \text{ g.m}^{-3}$ [69]. Les études de diffraction électronique sur les vapeurs concluent à une symétrie tétraédrique (Td) avec une longueur de liaison Ru-O de $1,71 \text{ \AA}$ [70], même si certains auteurs penchent plutôt pour un tétraèdre tordu avec des distances Ru-O de $1,66$ et $2,74 \text{ \AA}$ [71].

4.2.2.2 Stabilité thermique de RuO_4

La stabilité de RuO_2 et la volatilité de RuO_4 s'expliquent aisément par le couplage de covalence : l'énergie de liaison existant entre les molécules contiguës de tétroxyde est faible, puisque celles-ci sont parfaitement saturées, et symétriques, ce composé est donc facilement fusible, sublimable et volatil.

Quelques études expérimentales sur la stabilité du ruthénium en phase gazeuse ont pu être recensées. Le tétroxyde n'est pas stable thermodynamiquement, mais la cinétique et le mécanisme de décomposition sont encore à ce jour très peu connus.

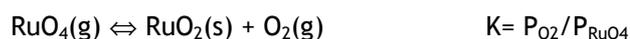
Il a été rapporté que $\text{RuO}_4(\text{liq})$ se décompose de façon explosive en RuO_2 à des températures voisines de 108°C .

En effet, en voulant volatiliser une centaine de grammes de tétr oxyde dans un appareil distillatoire en verre, chauffé dans un bain de chlorure de calcium, Sainte Claire Deville et Debray [72] ont observé une décomposition brusque et explosive, dès la température de 108 °C atteinte.

Les auteurs soulignent qu'apparemment la vapeur est la source de l'explosion dans la mesure où ils ont retrouvé, dans l'eau projetée du bain-marie, une partie significative du ruthénium initialement introduit dans le tube distillatoire encore sous sa forme originelle RuO₄ liquide.

Dans aucun autre article il n'est fait référence à ce phénomène, mais il convient de souligner que les quantités mises en jeu étaient très conséquentes donc jamais mises en œuvre à nouveau dans d'autres essais ultérieurs.

D'après Leudet [73], la décomposition du tétr oxyde à basse température s'opère selon la réaction suivante :



La constante d'équilibre associée est fournie par la relation :

$$\ln K = \frac{14880}{T} - 11,53 + 1,135 \ln T \quad (\text{T en K}) \quad \text{E. 1}$$

La stabilité de RuO₄(g) augmente avec la température. Cependant, dans le domaine de températures modérées, le calcul de la constante d'équilibre (7.10¹⁹ à 20 °C et 2.10¹⁵ à 100 °C) indique une décomposition presque totale lorsque l'équilibre est atteint.

Ortner [74] a introduit du tétr oxyde gazeux dans un tube scellé (tube de Carius), maintenu un certain temps à température constante, puis refroidi rapidement pour stopper la réaction. Il a observé qu'en présence d'air humide, la décomposition ne se fait qu'après une période d'induction, dont la durée dépend de la teneur en vapeur d'eau et de la température. En effet, après l'ajout d'un agent desséchant dans le tube, la période d'induction diminue. Il est à noter que la décomposition s'amorce en un point du tube où un dépôt de ruthénium commence à apparaître et la réaction démarre à partir de ce point, cela traduirait donc un phénomène auto-catalytique. Si l'on ajoute du RuO₂ dans le tube, la période d'induction est aussi réduite et le contrôle du début de réaction est plus aisé.

L'étude de la cinétique de décomposition entre 110 et 140 °C (avec une pression initiale de RuO₄ de l'ordre de 0,3 atm et en présence de 25 à 150 mg de RuO₂) conduit à postuler une réaction d'ordre 1, avec une constante de vitesse apparente exprimée par :

$$k \text{ (min}^{-1}\text{)} = 7,119.10^{14} \exp(-127,6.10^3 / (RT)) \quad (\text{T en K})$$

Les vitesses de décomposition ainsi obtenues à diverses températures sont reportées dans le Tableau 6.

Température	k (min ⁻¹)	Temps théorique de demi-vie (h)
20 °C	1,3.10 ⁻⁸	8,9.10 ⁵
50 °C	1,6.10 ⁻⁶	7220
100 °C	9,6.10 ⁻⁴	12
150 °C	1,2.10 ⁻¹	9,6.10 ⁻²

Tableau 6 : Vitesses de décomposition du tétr oxyde entre 20 et 150 °C établies par Ortner [74].

La cinétique de décomposition de RuO₄ est donc lente à température ambiante ce qui peut expliquer la persistance de RuO₄(g) même s'il n'est pas stable thermodynamiquement. Notons cependant que la gamme de température étudiée (110-140 °C soit un ΔT de 30 °C) est réduite.

L'influence de la présence du ruthénium métal, sous forme pulvérulente, sur la vitesse de décomposition, a aussi été étudiée. Les résultats obtenus pour différentes concentrations de tétr oxyde indiquent que:

- après 3h, à 110°C, 54 % du RuO₄ est décomposé,
- après 2h, à 140°C, 100 % du RuO₄ est décomposé.

Néanmoins, le manque d'information sur les conditions précises de l'expérimentation limite la portée de ces résultats.

Notons que déjà à la fin du XIX^e, Debray et Joly [75] avaient mis en évidence le rôle de la vapeur d'eau dans la stabilité du tétr oxyde. En effet, RuO₄ peut réagir avec la vapeur d'eau pour donner un enduit noir d'un oxyde inférieur. Ce précipité noir, amorphe, a été séché à l'étuve à 110°C, et sa composition correspond à Ru₂O₅.2H₂O. Bien qu'ayant été séché il reste hydraté.

La décomposition du tétr oxyde, lente à l'obscurité, est accélérée par la lumière solaire et surtout par les rayons ultra-violet ; elle aboutirait, d'après Wöhler et al. [76], à des hydrates du dioxyde.

Ortins de Bettencourt et Jouan [64] ont eux aussi mené des investigations concernant la cinétique de décomposition de RuO₄. Même s'ils ont éprouvé de grandes difficultés expérimentales, notamment dans la génération du tétr oxyde et son transfert dans le vase de réaction, ils ont confirmé que la réaction semble être du premier ordre.

Une sensibilité à la photolyse du tétr oxyde a également été démontrée [25]. En effet, Zimmerman et al. [25] se sont intéressés à la décomposition de RuO₄ et à la formation des produits résultant. Leur étude est basée sur l'irradiation de RuO₄(g), par un arc au mercure d'intensité constante, ou par un flash photolytique. Ils ont ainsi pu observer la décomposition au cours du temps de RuO₄(g) par diminution linéaire de son absorbance. La décomposition photolytique a donc clairement été mise en évidence. En effet, à l'abri de la lumière, en atmosphère sèche et en tube scellé, le tétr oxyde peut se conserver plusieurs années, en revanche à la lumière et en présence d'humidité, sa décomposition se produit rapidement.

4.2.2.3 Comportement de RuO₄ sous radiolyse

Il est admis que la concentration de tétr oxyde de ruthénium dans l'atmosphère de l'EC, sera toujours extrêmement faible par rapport aux constituants de l'air. Il est alors légitime d'admettre que la majeure partie de l'énergie libérée par les rayonnements ionisants va se répartir entre les molécules de N₂, O₂ et H₂O. Cela revient à dire que les espèces de ruthénium ne subiront jamais l'effet direct du rayonnement mais potentiellement un effet indirect lié à la réactivité chimique des produits de radiolyse de l'air. Les différents produits issus de la décomposition radiolytique de l'air (cf. paragraphe 4.1.2.1) créent un environnement globalement oxydant dans l'EC ; un impact sur la stabilité du tétr oxyde est donc envisageable.

Cependant, il y a un manque crucial de données expérimentales concernant des essais de stabilité de RuO₄(g) sous radiolyse. Les quelques données issues de la littérature sont résumées ci-après.

L'équipe de Igarashi [77] s'est intéressée à l'impact des NO_x sur la stabilité du RuO₄(g). Ils ont pu prouver expérimentalement que l'ajout de NO et NO₂ favorise l'absorption de ruthénium par l'eau. Cet effet est d'autant plus prononcé dans le cas du monoxyde. L'ajout de NO₂ avec un ratio molaire de NO₂/RuO₄ d'environ 189 diminue la proportion du tétr oxyde en phase gaz d'un facteur 168, et l'ajout de NO avec un ratio de 22,2 diminue cette proportion d'un facteur 1180. Ce phénomène s'expliquerait par la transformation du tétr oxyde en un complexe de nitrosylruthénium, qui est moins volatil et soluble dans l'eau.

Fletcher et al. [78] avaient dès 1955, mis en évidence la formation d'une espèce du ruthénium binucléaire à pont oxo. Cette espèce est obtenue par la réaction ci-dessous :



En présence d'eau, le produit final n'est pas uniquement la forme $\text{Ru}_2\text{N}_6\text{O}_{15}$, des formes aquo-nitrato- RuNO^{3+} sont également générées [69].

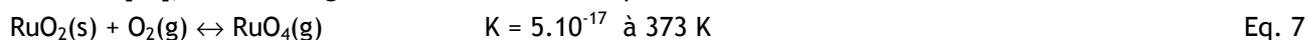
Aucune information sur l'effet de l'ozone sur la stabilité de $\text{RuO}_4(\text{g})$ n'a pu être relevée.

4.2.3 LE DIOXYDE DE RUTHENIUM

4.2.3.1 Réactivité thermique de RuO_2

Dans notre gamme de température dans l'EC, RuO_2 ne peut exister que sous forme condensée. La forme gazeuse n'est stable qu'à très hautes températures. Si la réactivité sous air de $\text{RuO}_2(\text{c})$ est légitimement limitée du fait de sa stabilité thermodynamique, elle a néanmoins pu dernièrement être mise en évidence expérimentalement par les expériences hongroises RUSSET [43], où un relâchement à 600 K de $\text{RuO}_4(\text{g})$ à partir de dépôt de $\text{RuO}_2(\text{c})$ a pu être caractérisé, avec une pression partielle mesurée en RuO_4 de l'ordre de 10^{-6} bar. Bien que la température soit largement supérieure à celles attendues dans l'enceinte en cas d'AG, il convient de s'intéresser de près à ce phénomène. Maas et Longo [79] soupçonnaient eux aussi la possibilité d'oxyder du dioxyde sous air à basses températures.

D'un point de vue plus théorique, la base de données COACH associée au code thermodynamique GEMINI 1 [26], nous renseigne sur la constante d'équilibre de la réaction :

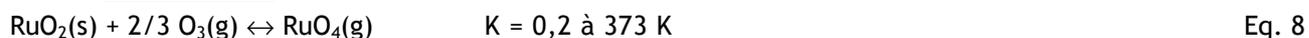


La pression partielle en oxygène étant de l'ordre de 0,2 bar dans l'EC, une concentration en tétroxyde de l'ordre de $3.10^{-19} \text{ mol.L}^{-1}$ peut être attendue. Cette valeur indique clairement que la réaction (Eq. 7) n'est pas favorable à la formation du tétroxyde.

4.2.3.2 Comportement de RuO_2 sous radiolyse

Si la réactivité de RuO_2 est limitée sous air, la physionomie des réactions change brusquement lorsque l'on s'intéresse à sa réactivité vis-à-vis des produits de la radiolyse de l'air. Les équilibres⁹ ci-dessous en attestent :

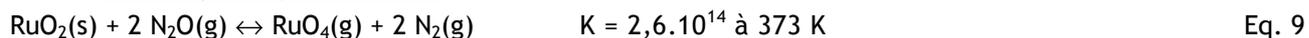
Avec l'ozone :



La concentration maximale en ozone dans l'EC est estimée aux alentours de $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ soit environ 3.10^{-7} bar, ce qui donne une pression partielle en tétroxyde de près de 2.10^{-7} bar, c'est-à-dire une concentration de l'ordre de $6.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$, valeur désormais significative en regard des conséquences radiologiques.

⁹ En l'absence de références, toutes les constantes d'équilibres sont calculées par COACH, la base de données associée à GEMINI 1.

Avec le protoxyde d'azote :



La concentration en N_2O attendue dans l'EC en cas d'AG devrait être supérieure à celle de l'ozone d'au moins deux décades, soit environ $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, donc correspondant à $3 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$ [51].

Etant donné la stœchiométrie de la réaction, tout le protoxyde d'azote va être consommé pour former RuO_4 avec une pression partielle de $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$, une fois l'équilibre atteint.

Avec le dioxyde d'azote :



Si la concentration en dioxyde d'azote est semblable à celle du protoxyde d'azote, l'équilibre est assez peu déplacé vers la formation de $\text{RuO}_4(\text{g})$. En admettant une pression partielle en NO_2 de l'ordre $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, à l'équilibre, P_{RuO_4} ne devrait pas dépasser 10^{-10} bar . Cette réaction est donc négligeable par rapport aux réactions précédemment citées vis-à-vis de la formation de RuO_4 .

4.2.4 AUTRES ESPECES DU RUTHENIUM

Si nous considérons que les deux espèces RuO_2 et RuO_4 sont les plus préoccupantes, nous devons néanmoins nous intéresser à la probabilité de former des espèces d'hydroxydes ou même d'oxyhydroxydes de ruthénium à l'état gazeux.

Malheureusement, très peu de données sont disponibles dans la littérature ; aucune preuve expérimentale n'a été publiée à ce jour mais des auteurs ont démontré d'un point de vue théorique leurs stabilités thermodynamiques en phase gaz. Il s'agit essentiellement des deux composés RuO_3OH et RuOH . Dans nos conditions, seul $\text{RuO}_3(\text{OH})$ pourrait intervenir puisqu'il serait stable à basses températures. Sa pression partielle serait voisine de 10^{-7} bar à 500 K d'après la base thermodynamique canadienne FACT¹⁰.

4.2.5 REACTIVITE DE $\text{RuO}_4(\text{G})$ VIS-A-VIS DES SURFACES INTERNES

L'étude de l'interaction entre le tétroxyde de ruthénium et une peinture (époxy) n'a encore jamais été réalisée à ce jour. Cependant, il est établi que $\text{RuO}_4(\text{g})$ est très réactif avec les composés organiques [16] [27] [66]. Cette propriété, qui explique d'ailleurs qu'il soit employé en chimie organique en tant qu'oxydant, permet alors légitimement de s'attendre à une forte réactivité des vapeurs de tétroxyde avec les surfaces peintes présentes dans l'EC. A l'inverse, l'affinité du tétroxyde pour les oxydes de fer a fait l'objet de plusieurs études traduites par des essais d'interaction RuO_4 /substrats ferreux [80]. Mentionnons aussi que du ruthénium a été retrouvé sur des particules de matériaux de structures (Fe et autres) lors de l'accident de Tchernobyl. Kashparov et al. [81] pensent que l'origine de ces particules est liée au mécanisme de transfert suivant : il y a eu d'abord oxydation du Ru en surface des particules de combustible, puis vaporisation du RuO_4 formé qui se serait condensé sur les aérosols formés par les matériaux de structure.

Maas et al. [79] rapportent que le piégeage de ruthénium par les oxydes de fer pourrait atteindre des rendements de l'ordre de 99,9 %, et avancent le mécanisme de décomposition suivant : $\text{RuO}_4(\text{g}) \leftrightarrow \text{RuO}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$. La relative importante surface spécifique des oxydes de fer et la variabilité de l'état d'oxydation du fer permettraient de fournir au RuO_4 une surface réductrice suffisante pour le piéger.

¹⁰ La base FACT est accessible sur le site internet suivant : www.crct.polymtl.ca/fact/.

En outre, ils mettent en garde sur le fait que même si RuO₂ est souvent considéré comme « fixé » irréversiblement par les oxydes de fer, empêchant ainsi toute revolatilisation ultérieure, le mécanisme de dépôt n'est pas pour autant réellement compris d'autant plus qu'aucune existence d'oxydes mixtes ruthénium/fer n'a été rapportée à ce jour.

S'il est admis que le tétr oxyde peut s'adsorber sur les substrats ferreux, il ressort cependant de l'examen de la littérature de grandes discordances dans l'interprétation des phénomènes mis en jeu, et surtout sur la nature des produits formés lors du dépôt résultant de cette interaction.

Holdoway [80] a réalisé divers essais visant à élucider les phénomènes de volatilisation du ruthénium, et de déposition de RuO₂. L'un d'eux a consisté à chauffer à 1050 °C sous courant d'O₂ une cible de dioxyde préalablement activée (¹⁰³RuO₂), puis à suivre le dépôt des gaz de sortie sur des échantillons d'acier inoxydable, placés en aval du four dans un tube à gradient de température. La répartition des dépôts en fonction de la température s'établit comme indiqué dans le Tableau 7.

Echantillon n °	Température (°C)	¹⁰³ RuO ₂ déposé (cps/min)
1	50	1139
2	51	1474
3	55	1625
4	59	2063
5	66	2695
6	80	2936
7	104	4843
8	140	16092
9	192	23068

Tableau 7 : Résultats d'essais de déposition de ¹⁰³RuO₂ sur des surfaces en acier inox.

Les résultats présentés indiquent clairement l'existence d'un composé volatil de ruthénium, y compris à basses températures, contrairement aux prévisions thermodynamiques. Le composé le plus probable reste bien sûr le tétr oxyde de ruthénium. Les réactions de déposition envisagées par Holdoway sont les suivantes :



L'auteur précise que les dépôts peuvent être de deux natures suivant la température, dépôt noir amorphe pour les basses températures et une forme cristalline, de couleur bleue, pour les températures plus élevées.

D'ailleurs, ces deux états sont certainement liés à la forme gazeuse de ruthénium (tri ou tétr oxyde) mise en jeu. L'auteur signale aussi que le dépôt de ruthénium sur l'acier n'est pas uniforme, le dépôt a lieu sur les sites de surfaces disponibles puis ensuite sur la surface même de RuO₂ déjà déposé. La présence de RuO₂ catalyserait alors le dépôt de RuO₄(g). Ce phénomène de réduction auto-catalytique est d'ailleurs aussi signalé par d'autres auteurs [25] [64] [79].

Ortins de Bettencourt et Jouan [64] ont observé une différence sur la nature des dépôts suivant la température à laquelle ils se produisent. Aux alentours de 500 °C, le composé déposé l'est de façon irréversible ; par contre les cristaux obtenus à 150 °C disparaissent complètement lorsque l'on essuie le tube. Ils pensent qu'il pourrait s'agir du RuO₂ hydraté, ou bien de Ru₂O₅, dont l'existence a déjà été mentionnée par Debray et Joly [75].

L'équipe allemande menée par Eichler [21] a aussi étudié les réactions de déposition des oxydes de ruthénium et notamment du tétr oxyde. Lors d'essais de thermochromatographie réalisés entre 1500 et 300 K, une importante fraction du ruthénium a pu être volatilisée sous courant d'oxygène, et une partie se dépose dans la colonne aux alentours de 800 K, une autre partie non négligeable, vraisemblablement sous forme RuO_4 , parvient à atteindre le piège à charbon actif, placé en aval du dispositif (T ambiante). Lors de l'utilisation de poudre de quartz dans la colonne, la volatilité du ruthénium est alors fortement réduite puisque la fraction atteignant le piège devient quasiment nulle, et surtout une deuxième zone de déposition, à des températures de l'ordre de 400K, est observée.

Les auteurs pensent que la poudre de quartz arrête les aérosols de Ru, mais a aussi la faculté de catalyser la décomposition de $\text{RuO}_4(\text{g})$, d'où la diminution de la fraction de Ru dans le filtre charbon. Les auteurs interprètent les phénomènes de déposition par les mêmes réactions qu'Holdoway à savoir par : (Eq.11) et (Eq.12). $\text{RuO}_2(\text{s})$ est alors en équilibre soit avec RuO_3 soit avec RuO_4 , en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène, comme l'ont déjà explicité Schäfer et al. [18], ainsi que Bell et al. [20].

Concernant la zone de déposition à basses températures (de l'ordre de 400 K), Eichler [21] souligne la possible formation de $\text{RuO}_3(\text{s})$ dans des conditions de non équilibre, même si son existence n'a pu être prouvée. En effet selon l'auteur, $\text{RuO}_3(\text{g})$ ne serait plus en équilibre avec RuO_2 comme c'est le cas à hautes températures mais le trioxyde se condenserait directement.

Sachant que la réaction : $\text{RuO}_4(\text{g}) \rightarrow \text{RuO}_3(\text{ads}) + 1/2 \text{O}_2$ n'est pas à exclure, elle pourrait alors donner des dépôts à des températures relativement basses. Les auteurs ont d'ailleurs calculé l'enthalpie de cette réaction de dissociation : $\Delta H^\circ_{\text{diss}} = -19,3 \pm 11 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

L'existence du trioxyde de ruthénium sous forme solide a aussi été mentionnée par Kim et al. [82] qui ont même donné son spectre XPS avec des valeurs d'énergies de liaisons pour Ru 3d5/2 et O1s. Ils ont trouvé sur du $\text{RuO}_2(\text{s})$ anhydre, une couche de surface correspondant à RuO_3 présent en tant que défaut de structure de RuO_2 .

Comme nous l'avons vu précédemment, Zimmerman et al. [25] se sont intéressés à la problématique de la décomposition photochimique de RuO_4 , mais aussi à ses produits résultant. Il en ressort la formation d'une fine couche brune de $\text{RuO}_3(\text{s})$, pour des photons irradiant de longueur d'onde λ égale à 438,5 nm. Selon ces auteurs, le seul processus élémentaire énergétiquement possible serait :



dans lequel RuO_3 pourrait être soit gazeux ($\Delta G^\circ_{298} = +197 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta H^\circ_{298} = +264 \text{ kJ.mol}^{-1}$) soit solide.

Sakurai et al. [83] ont étudié les interactions de $\text{RuO}_4(\text{g})$ avec différents substrats dont les aciers inoxydables, à température ambiante. Contrairement aux théories précitées concernant la décomposition de RuO_4 en $(\text{RuO}_2 + \text{O}_2)$, Sakurai et al. précisent qu'ils n'ont pu obtenir aucune preuve expérimentale de la formation effective du dioxyde, même si le dépôt de couleur noire laisse penser qu'il s'agissait bien de RuO_2 . Premièrement, aucune libération d'oxygène n'a été mise en évidence expérimentalement. Deuxièmement, les analyses par XRD ont donné un spectre de diffraction différent de celui de RuO_2 et même différent de ceux, bien caractérisés, des oxydes des différents métaux concernés et enfin les dépôts de ruthénium ont même eu lieu sur de l'or, matériau pourtant réputé comme inoxydable. Ces éléments permettent donc de réfuter la théorie de l'oxydation des métaux par le tétr oxyde conduisant conjointement à la réduction du tétr oxyde en RuO_2 . En outre, après avoir réalisé des analyses par XRD et XPS, aucune présence d'oxydes mixtes du ruthénium avec les atomes des différents substrats concernés, en l'occurrence le fer, n'a pu être mise en évidence. De surcroît, aucun atome du substrat métallique n'est présent en surface du dépôt, ni même en sub-surface jusqu'à une profondeur de l'ordre de 20 Å.

De plus, des températures de l'ordre de 1000°C sont généralement nécessaires pour former des oxydes mixtes [84] ; or les essais ont été réalisés à température ambiante. L'hydrolyse de ce dépôt s'est avérée concluante et a conduit à un dégagement de peroxyde d'hydrogène (production de H₂O₂ vérifiée par spectrophotométrie et iodométrie). Le produit hydrolysé restant recouvre alors le dépôt noir initial et le prévient ainsi de toute hydrolyse ultérieure. En outre, les auteurs ont montré par XPS et IR que l'état de valence du ruthénium était +IV. D'après ces résultats, il a été conclu que le dépôt était non pas du RuO₂ comme pourrait le laisser présager l'état +IV, mais bel et bien du tétroxyde, ayant subi une modification in situ sur le métal considéré.

En fait une molécule de RuO₄ serait liée à une autre par l'intermédiaire de liaisons peroxy, Ru-O-O-Ru. Le dépôt noir observé serait alors constitué de (RuO₄)_n polymérisé par des liaisons peroxy. Quant à la réaction d'hydrolyse, elle correspondrait à la formation d'hydroxyde de Ru :



Finalement, Cains et Barnes [85] ont eux aussi procédé à des caractérisations de dépôts de ruthénium formés à partir de RuO₄(g), à des températures de l'ordre de 150°C. Leurs analyses spectrales par DRX ont démontré la présence de RuO₂ cristallisé, en revanche aucune liaison avec le métal ferreux n'a pu être observée, confirmée par l'analyse XPS des raies Ru3p et Ru3d. Par ailleurs, certains pics d'intensités assez faibles ont été remarqués. La présence de ces pics, qui ne correspondent ni à RuO₃ ni RuO₄, laissent présager, d'après leur position, la possible existence d'états d'oxydation du ruthénium supérieurs à 4.

Pour résumé, l'examen des différentes observations expérimentales rapportées dans la littérature montre l'importante incertitude sur la détermination des formes chimiques déposées. Les mécanismes d'adsorption mis en jeu ne sont pas clairement identifiés.

4.3 Comportement des oxydes de ruthénium en phase aqueuse

Etant donné qu'un AG conduirait nécessairement à la formation d'un puisard dont le volume est a minima celui correspondant au volume du CP, environ 200 m³, le comportement du ruthénium en solution aqueuse est alors également à considérer pour l'évaluation du TS. En effet, on peut envisager que les réactions mises en jeu pourraient soit piéger le ruthénium en solution par précipitation, soit au contraire réémettre des formes volatiles.

4.3.1 STABILITE THERMIQUE HORS RAYONNEMENT

En admettant que les seules espèces présentes dans la phase gazeuse de l'EC sont RuO₄(g), RuO₂ sous forme condensée, et éventuellement des hydroxydes ou oxy-hydroxydes de ruthénium, ces différentes espèces peuvent tout à fait atteindre le puisard en cas d'AG. En outre, les aérosols, pour certains solubles, vont aussi se retrouver dans le puisard après avoir sédimenté. Le pH du puisard peut varier entre 4 et 10, suivant le fonctionnement des systèmes de sauvegarde (notamment l'EAS).

4.3.1.1 Le tétroxyde en solution

4.3.1.1.1 Réactivité attendue

Le tétroxyde de ruthénium est une molécule soluble dans l'eau comme en atteste les valeurs reportées dans le Tableau 8.

Température (°C)	0	10	15	20	25	30	40	50	70	75
Solubilité (g.L ⁻¹)	17,12	18,53	19,63	20,33	21,62	21,13	20,81	20,88	21,41	22,49

Tableau 8 : Solubilité de RuO₄ dans l'eau en fonction de la température [16].

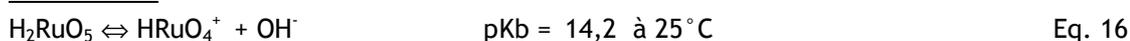
RuO₄ peut être présent en solution aqueuse sous forme d'acide H₂RuO₅, qualifié historiquement « d'hyperruthénique » et se comporter comme une espèce amphotère. H₂RuO₅ serait en fait identifié comme RuO₃(OH)₂.

Martin [86] a suggéré que RuO₄ puisse se comporter comme un acide faible et comme une base faible, représenté par les équilibres suivants.

acide faible :



base faible :



Zoubov et al. [17] précisent que le tétroxyde se décompose rapidement à la lumière en formant un dépôt noir de dioxyde hydraté RuO₂.2H₂O.

Notons que l'acide chlorhydrique réduit RuO₄ sous forme de complexes tétra- et trivalents, en s'oxydant en chlore.

L'examen du diagramme potentiel-pH proposé par Pourbaix [23] (cf. Figure 11) et celui des valeurs des potentiels rédox reportées dans le Tableau 9 montrent clairement que dans la zone de pH nous concernant [4-10], le tétroxyde n'est pas stable en solutions aqueuses exemptes d'agents oxydants et complexants à 25°C. Il est réduit en dioxyde de ruthénium hydraté, voire en Ru métallique. Le Tableau 9 récapitule les valeurs de potentiel à pH 4 et 10, avec une concentration de référence en ruthénium dissous prise égale à 10⁻¹⁰ mol.L⁻¹. Rappelons que RuO₄(aq) englobe H₂RuO₅ et HRuO₅⁻.

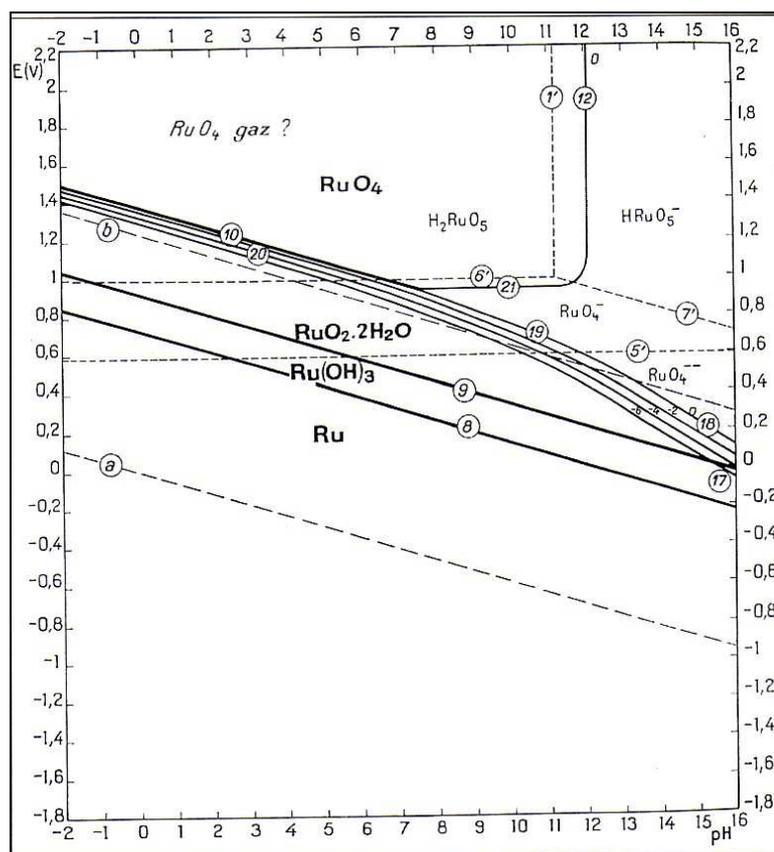


Figure 11 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système ruthénium-eau, à 25 °C (milieu exempt de substances complexantes) [23].

Oxydant /Réducteur	E° (V)	E° (V) - k pH (4)	E° (V) - k pH (10)
RuO ₄ (aq)/RuO ₄ ²⁻	1,59	1,59	1,59
RuO ₄ (aq)/RuO ₄ ⁻	1,00	1,00	1,00
RuO ₄ ²⁻ /RuO ₂	2,01	1,24	0,53
RuO ₄ ⁻ /RuO ₂	1,53	1,02	0,55
RuO ₄ (aq)/RuO ₂	1,40	1,02	0,65
RuO ₄ (aq)/Ru	1,04	0,73	0,37
RuO ₂ /Ru ²⁺	1,12	0,94	0,23
RuO ₂ /Ru	0,79	0,55	0,19
O ₂ /H ₂ O	1,23	0,99	0,64

Tableau 9 : Potentiels d'oxydo-réduction en milieu acide et basique, calculés avec une concentration de référence de 10⁻¹⁰ mol.L⁻¹ en ruthénium [23].

En milieu basique, le tétroxyde est réduit sous forme d'ions perruthénate (Ru-VII) et ruthénate (Ru-VI), suivant les réactions suivantes [66] :



Nowogrocki et al. [87] ont d'ailleurs étudié la réaction (Eq. 18) pour une concentration en RuO₄⁻ de l'ordre de 10⁻² mol.L⁻¹ et ont déterminé la loi cinétique :

$$\frac{-d[\text{RuO}_4^-]}{dt} = k [\text{RuO}_4^-]^2 \cdot [\text{OH}^-]^3 \quad \text{avec } k = 20 \text{ L}^4 \cdot \text{mol}^{-4} \cdot \text{h}^{-1} \quad (\text{à } T \text{ ambiante}) \quad \text{E. 2}$$

Notons que Nikitina et al. [88] ont eux aussi étudié la cinétique de réduction des perruthénates en solution basique, mais dans des gammes de concentration beaucoup plus faibles ($10^{-4}/10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), et ont établi la loi de vitesse suivante :

$$\frac{-d[\text{RuO}_4^-]}{dt} = k_1 [\text{RuO}_4^-]^2 \cdot [\text{OH}^-] + k_2 [\text{RuO}_4^-] \quad \text{E. 3}$$

avec $k_1 = 0,41 \pm 0,08 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_2 = (1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 20°C .

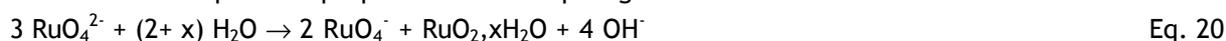
Ces deux lois de vitesse conduisent à des écarts très significatifs dans la vitesse de destruction.

Comme le montre le diagramme E-pH, à température ambiante, cf. Figure 11, les solutions orangées de ruthénate RuO_4^{2-} sont stables en milieu très basique. Si l'on abaisse suffisamment le pH, en dessous de 12, le ruthénate se dismute en dioxyde hydraté $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et en perruthénate RuO_4^- , vert, selon la réaction :



Cette réaction de dismutation des ruthénates a d'ailleurs été vérifiée expérimentalement par Connick et Hurley [89], qui ont travaillé à des concentrations assez faibles, de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ils ont cependant proposé la réaction plus générale suivante :



Le précipité obtenu a été analysé (avant et après chauffage à 140°C puis 700°C), et les résultats confirment qu'il s'agit effectivement de $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

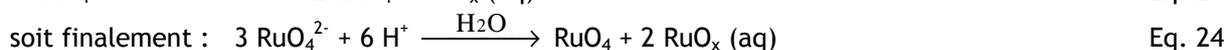
Pour des pH inférieurs à 12, les perruthénates peuvent à leur tour se réduire en dioxyde hydraté suivant :



Notons cependant que la nature précise de l'oxyde hydraté formé reste incertaine. Zoubov et al. [17] penchent pour $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, alors que d'autres auteurs comme Nowogrocki [87] ou Rard [19] se prononcent en faveur de $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Zoubov et al. [17] signalent qu'à des pH inférieurs à 7,5 la décomposition des ions ruthénates peut, en outre, donner lieu à la formation du tétraoxyde RuO_4 ou d'acide « hyperruthénique » H_2RuO_5 . Ceci est confirmé par Nowogrocki et Tridot [90] qui ont fait des essais d'acidification de solutions de ruthénates et de perruthénates, en effectuant des mesures par spectrophotométrie, pH-métrie, et conductimétrie. Les équilibres ioniques et les équilibres d'oxydo-réduction leur ont permis de confirmer les résultats de Zoubov.

Ils proposent leurs mécanismes réactionnels qui diffèrent légèrement des précédents, du fait notamment de la formation d'un oxyde hydraté de ruthénium pentavalent au lieu du dioxyde hydraté tel que :



En outre, en voulant réaliser le dosage d'espèces dissoutes de ruthénium uniquement sous forme d'ions perruthénate, donc en se plaçant en milieu 0,5 M en soude et en présence d'un oxydant (type hypochlorite), Nowogrocki et al. [87] ont observé la possibilité de former le tétr oxyde volatil, à condition que l'excès d'oxydant soit important.

Ces données sont extrêmement importantes dans le sens où si une acidification du puisard a lieu, alors que des espèces ioniques de ruthénium (VII) et (VI) sont déjà présentes, ou bien si les conditions oxydantes (générées notamment par les produits de radiolyse) dans le puisard « basique » sont présentes, cette phase aqueuse peut se révéler être une source de ruthénium volatil, qu'il faut prendre en considération pour l'évaluation du TS.

Le Tableau 10 résume les espèces stables d'après les conditions acido-basiques du milieu :

pH	4	7	10
Espèces stables	RuO ₂	RuO ₂ et RuO ₄ ⁻	RuO ₄ ⁻ et RuO ₄ ²⁻

Tableau 10 : Domaine de stabilité des oxydes de Ru, en fonction du pH de la solution aqueuse.

4.3.1.1.2 Volatilité de RuO₄

Lors d'une étude sur les coefficients de partage du RuO₄ entre phase organique et phase aqueuse, à différentes acidités, Martin [86] a observé que le tétr oxyde de ruthénium dans l'eau et dans CCl₄ constituait un mélange idéal (pour des concentrations de RuO₄ dissous inférieures à 0,2 mol.L⁻¹, la pression de vapeur de RuO₄ en équilibre avec sa solution de CCl₄ à 30 °C, suit la loi de Henry).

Nikol'skii [67] a déterminé expérimentalement la pression de vapeur saturante de RuO₄ entre 1 et 91 °C. Deux équations empiriques ont été proposées afin de calculer P_{Sat RuO4} suivant le domaine de température considéré (inférieur ou supérieur au point de fusion du tétr oxyde soit 25 °C).

Cela lui a en outre permis de calculer les enthalpies de sublimation, vaporisation, et fusion, ainsi que les points de fusion (25 °C) et de vaporisation théoriques.

Pour 1 °C < T < 25 °C :

$$\log P = \frac{2880,3}{T} + 10,673 \quad (T \text{ en K et } P \text{ en mm Hg}) \quad \text{E. 4}$$

(Incertitude associée à P de l'ordre de 5 %).

Pour 25 °C < T < 91 °C :

$$\text{Log}P = \frac{-2847,9}{T} + 1,75 \log T - 0,008406T + 8,737 \quad (T \text{ en K et } P \text{ en mm Hg}) \quad \text{E. 5}$$

(Incertitude associée à P de l'ordre de 2 %).

Si l'on compare les valeurs données par Nikol'skii, avec celles de la base thermodynamique COACH [26], il est obtenu :

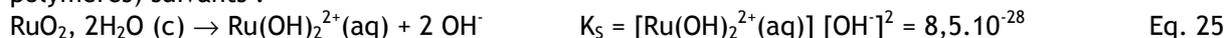
- A 300 K : P= 1,5.10³ Pa par la relation de Nikol'skii, et 4,9.10² Pa d'après COACH
- A 360 K : P=2,5.10⁴ Pa par la relation de Nikol'skii, et 8,8.10³ Pa d'après COACH

Cette donnée est donc entachée d'incertitudes.

4.3.1.2 Le dioxyde de ruthénium

Le dioxyde de ruthénium sous sa forme hydratée, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec $2 < x < 3$, peut être soluble en phase aqueuse, même si la solubilisation s'avère difficile surtout en milieu acide non complexant [23].

La solubilité passe essentiellement par la formation de composés spécifiques (monomères ou polymères) suivants :



En outre :



Il se produit une lente polymérisation du monomère de Ru(IV) qui forme le tétramère thermodynamiquement stable [91] [92].

Cette tétramère observé expérimentalement par Bremard et al. [93], peut ensuite précipiter en un hydroxyde selon Eq. 27:



Sachant que cette écriture est purement formelle car l'ion et le précipité doivent être très vraisemblablement hydratés.

Finalement, même si d'après le diagramme potentiel-pH, $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est insoluble dans les solutions acides non complexantes, il peut se dissoudre partiellement sous forme mono ou polynucléaire. Il pourrait même se présenter à l'état hexavalent sous forme de ruthénate dans des solutions basiques aérées [17].

4.3.1.3 Les hydroxydes de ruthénium

L'hydroxyde $\text{Ru}(\text{OH})_3$ est stable en phase aqueuse quel que soit le pH pour une certaine gamme de potentiel. Sinon, il est susceptible d'être oxydé en dioxyde hydraté $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ru}(\text{OH})_4$ voire même en RuO_4 , et aisément réduit en ruthénium métallique [17].

4.3.1.4 Les aérosols de ruthénium

Comme mentionné au paragraphe 3, des aérosols de ruthénium vont atteindre l'EC en cas d'AG ; or certains d'entre eux sont solubles. Il en découle alors la formation des ions ruthénate ou perruthénate. D'ailleurs, ces composés avaient déjà été retrouvés dans les eaux de pluie proches de la centrale de Tchernobyl [94]. Ils sont thermodynamiquement stables dans une large gamme de conditions [95].

4.3.2 COMPORTEMENT D'ESPECES DISSOUTES DU RUTHENIUM SOUS RADIOLYSE

La radiolyse de l'eau produit des espèces moléculaires, ioniques et radicalaires qui peuvent être soit oxydantes soit réductrices. Des réactions d'oxydo-réduction, impliquant les composés de ruthénium dissous en solution avec les produits issus de la radiolyse de l'eau, peuvent avoir lieu. Les radicaux libres les plus importants en quantité sont $e^-_{(\text{aq})}$, et OH^\bullet , H^\bullet étant relativement minoritaire [56] [55]. L'électron hydraté est un puissant réducteur, tandis que OH^\bullet est à l'inverse un oxydant puissant, y compris pour les ions métalliques.

Les constantes de vitesse mises en jeu dans ce type de réaction sont souvent élevées de l'ordre de 10^9 - 10^{10} $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, proches de la limite diffusionnelle.

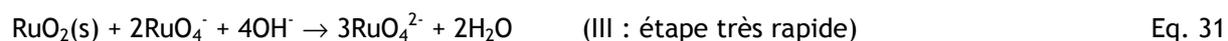
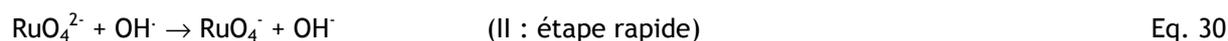
Haïssinsky et al. [96] ont étudié la radiolyse des ions ruthénate en solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Leur source de rayonnement était du ^{60}Co d'activité 1700 curies (débit de dose max. $4,8 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$). D'une façon générale, ils ont montré que les ruthénates étaient réduits en solution alcaline par les rayons γ en formant un précipité d'hydroxyde de Ru-IV.

Cependant, il se formerait transitoirement des ions perruthénate RuO_4^- par oxydation suivant la réaction :



Le rendement de réduction des ruthénates sous forme d'un précipité d'hydroxyde, diminue lorsque la concentration de RuO_4^{2-} croît, ce qui serait directement attribué à la réaction de Ru(VI) avec les radicaux-ions O^{\bullet} précurseurs de HO_2^{\bullet} . Autrement dit, cette disparition du ruthénate et la formation de l'hydroxyde de Ru(IV) augmentent en solution aérée et très peu concentrée en Ru(VI) (de l'ordre de 10^{-4} M), sans que la transformation soit néanmoins complète même pour les irradiations prolongées (100 h, soit 480 kGy).

De récents travaux ont été menés par Floquet et al. [97] sur la possibilité de dissoudre des particules solides de $\text{RuO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$, en suspension dans une solution d'hydroxyde de sodium, suite à une oxydation par l'ozone. Les auteurs indiquent que cette réaction a lieu en trois étapes décrites ci-après :



Le rôle catalytique des ions ruthénate aurait ainsi été mis en évidence dans le processus d'oxydation des particules de dioxyde de ruthénium hydraté. Par ailleurs, l'augmentation de certains paramètres comme la concentration en ozone dans le gaz, la concentration des particules de dioxyde ainsi que leur degré d'hydratation, semblerait également favoriser ce processus.

Dans la littérature, aucune étude spécifique ne fait état de la réactivité entre les composés inorganiques du ruthénium et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

4.3.3 REACTIVITE DES FORMES DISSOUTES DE RU VIS-A-VIS DES SURFACES IMMERGÉES

Les surfaces immergées dans le puisard représentent des substrats potentiellement réactifs vis-à-vis du ruthénium. Néanmoins, la surface totale immergée est relativement peu importante par comparaison à la surface totale dans l'atmosphère. Même si les surfaces immergées dans le puisard sont majoritairement peintes, il convient ici aussi de distinguer les surfaces peintes des surfaces nues en acier inoxydable.

Aucune donnée n'a pu être recueillie concernant les interactions peinture/ruthénium dissous, en revanche la réactivité vis-à-vis de l'acier inoxydable a été quelque peu abordée.

Carlson [98] a étudié le dépôt du ruthénium dissous sur de l'acier inoxydable décapé sur une période de 6 heures, en solution tamponnée à pH 7 (tampon de bore), ainsi qu'à pH 4 et 9 (tampon acétate), à 60°C . La fraction déposée au bout de 24 h (ou 168 h) est toujours relativement faible, puisque le maximum est atteint à pH 9, avec une dizaine de %, alors qu'elle n'est plus que de 1 % à pH 7 et de 0,5 % à pH 4, la déposition sur acier inox est favorisée en milieu alcalin. Notons qu'à pH 9, l'équilibre n'est pas atteint au bout de 24 h, le phénomène d'adsorption est relativement lent.

L'effet de la température est significatif dans la mesure où la fraction de ruthénium déposée augmente avec la température. De plus, le dépôt du Ru n'apparaît pas uniforme sur les plaques d'échantillons, ce qui indique qu'il dépend fortement de la nature de la surface métallique et de la présence ou non de sites d'adsorption disponibles. Finalement, des essais de redissolution du dépôt formé à la surface de l'acier n'ont donné aucun résultat, la fraction désorbée est tout à fait négligeable. Il semble donc que le ruthénium soit chimisorbé.

Enfin, l'étude menée par Belloni et al. [99], même si elle ne concerne pas précisément l'adsorption du ruthénium dissous sur de l'acier inoxydable, mais sur d'autres substrats tels que le platine, le verre, l'argent..., est intéressante puisqu'il en ressort que l'adsorption du Ru n'obéit pas, contrairement à d'autres PF, à une isotherme de Langmuir, mais suit la loi de Henry (isotherme linéaire). Comme Carlson [98], ils ont observé que l'adsorption croît avec la température, et ce phénomène est quasi irréversible.

Pour terminer, signalons l'existence d'un brevet américain [100] mettant en évidence l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable par la présence de ruthénium en solution acide en contact avec les surfaces acier. Ceci pourrait être dû au recouvrement de la surface par RuO_2 , ce dernier posséderait alors un pouvoir couvrant et une adhésion telle sur l'acier qu'il préviendrait tout phénomène de corrosion. Ce mécanisme est très probable, si on rapproche le ruthénium au cas du technétium. En effet, RuO_2 est chimiquement voisin de TcO_2 . Or il est connu [23] que les ions pertechnétate, TcO_4^- , même à très faible concentration, possèdent des propriétés inhibitrices de corrosion du fer électrolytique et de l'acier doux. Une fois réduit, il forme un film de TcO_2 insoluble à leur surface.

Il apparaît donc fort probable que les formes dissoutes du ruthénium puissent interagir avec les aciers immergés dans le puisard, ainsi que sur les peintures.

5 ETUDES CONNEXES

Si très peu d'études sur la chimie du ruthénium en conditions accidentelles ont été réalisées à ce jour, en revanche de nombreux travaux sur les oxydes de ruthénium existent dans d'autres domaines y compris « nucléaires », comme par exemple celui du retraitement des combustibles usés, ou bien encore celui des études sur les opérations de vitrification des déchets nucléaires de haute activité.

La thèse de Mousset [69] met en lumière la nécessité d'élaborer un procédé d'élimination du ruthénium en amont du procédé PUREX, afin d'alléger les opérations de purification, de limiter sa présence résiduelle dans les flux secondaires, voire même de gérer séparément cet élément problématique.

En outre, l'élément ruthénium crée des soucis en terme de relâchement intempestif au cours des opérations de vitrification des déchets de hautes activités dans les réseaux de ventilation de l'usine de retraitement de AREVA NC à la Hague. Différents modes palliatifs ont été mis en œuvre comme le piégeage de ruthénium volatil par le COPO14. Un des systèmes efficaces consiste à imprégner un filtre d'une substance organique permettant de réduire à sa surface le RuO_4 volatil. Ce filtre assure un piégeage en continu, mais doit être renouvelé fréquemment du fait de la baisse de ses performances.

6 CONCLUSIONS

L'état des connaissances que nous avons dressé fait apparaître à la fois la richesse des informations disponibles concernant la chimie du ruthénium et de ses oxydes au sens large, mais aussi malheureusement du manque de données sur le comportement des deux oxydes du ruthénium (RuO_2 et RuO_4) en phase gazeuse et aqueuse, notamment au niveau de la stabilité thermique dans la gamme de températures qui nous intéresse (40-140°C), et *a fortiori* au niveau des réactions radiolytiques susceptibles de se produire dans l'EC en cas d'AG.

En ce qui concerne la stabilité des oxydes de ruthénium, les calculs d'équilibre thermodynamiques montrent à la fois une instabilité de $\text{RuO}_4(\text{g})$ à basse température, et une très grande stabilité pour $\text{RuO}_2(\text{c})$, plusieurs arguments démontrent cependant la nécessité d'une étude expérimentale plus complète à leur sujet. Il s'agit notamment :

- des récentes données [40] [43] laissant présager que RuO_4 serait susceptible de se former dans le CP, et qu'une fraction non négligeable puisse parvenir dans l'EC,
- de la pression de vapeur saturante très élevée pour RuO_4 ,
- du fait que dans l'EC l'équilibre thermodynamique n'est pas nécessairement rapidement atteint.

En ce qui concerne l'étude de la réactivité de RuO_4 sur les surfaces en acier, de nombreux travaux ont été rapportés, et des hypothèses sur les processus de réduction de RuO_4 sur ce type de surfaces ont été émises. Des interrogations demeurent cependant quant à la nature précise des dépôts de ruthénium. En outre, il y a une absence totale d'informations concernant les interactions entre le tétroxyde de ruthénium et une peinture (époxy). Ce point est essentiel dans notre sujet d'étude étant donné la quantité très importante de surfaces peintes dans l'EC.

De plus, l'analyse des différentes réactions mettant en jeu le dioxyde de ruthénium et les produits issus de la radiolyse de l'air, laisse entrevoir la possibilité que les dépôts de RuO_2 puissent être oxydés de manière significative, afin de conduire à la formation de tétroxyde gazeux, avec des pressions partielles pouvant atteindre 10^{-7} à 10^{-5} bar. Ce phénomène de revolatilisation du ruthénium par oxydation à basses températures n'a, à ce jour, encore jamais fait l'objet d'études.

Concernant la phase aqueuse (puisard dans l'EC), des phénomènes d'oxydation d'espèces dissoutes de ruthénium sont aussi tout à fait envisageables, dans la mesure où la radiolyse du puisard peut conduire à un milieu oxydant. Le puisard pourrait alors constituer une source potentielle de ruthénium volatil (RuO_4).

Sur la base de cette revue bibliographique, il nous a paru nécessaire de mettre en œuvre des dispositifs expérimentaux visant à appréhender la stabilité en phase gazeuse du tétroxyde et du dioxyde de ruthénium dans des conditions représentatives d'un AG, notamment en terme de gamme de température, de taux d'humidité, de milieu oxydant, avec présence des matériaux spécifiques présents dans les EC des REP.

CHAPITRE III : MATERIELS, TECHNIQUES ANALYTIQUES ET PROCEDURES OPERATOIRES

1	MATERIELS.....	43
1.1	REACTIFS CHIMIQUES.....	43
1.2	LES ECHANTILLONS REPRESENTATIFS DES SURFACES INTERNES DES REACTEURS	43
1.2.1	<i>Application au cas du laboratoire.....</i>	43
1.2.2	<i>Procédure normalisée de réalisation des échantillons de surfaces.....</i>	44
1.2.3	<i>Procédure de pré-traitement des échantillons peints.....</i>	44
2	TECHNIQUES ANALYTIQUES : PRINCIPE ET APPAREILLAGE UTILISE.....	45
2.1	TECHNIQUES DE CARACTERISATION DE SURFACE.....	45
2.1.1	<i>La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS).....</i>	45
2.1.2	<i>La Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....</i>	48
2.1.3	<i>La Diffraction des Rayons X (DRX).....</i>	48
2.1.4	<i>La Microsonde Electronique.....</i>	49
2.2	TECHNIQUES DE DOSAGE D'ELEMENTS EN SOLUTION	50
2.2.1	<i>La Spectrométrie UV-Visible.....</i>	50
2.2.2	<i>La Spectroscopie d'Absorption Atomique à Flamme (SAAF).....</i>	51
2.2.3	<i>La Spectrométrie de Masse couplée à une Torche à Plasma (ICP-MS).....</i>	52
3	PROCEDURES OPERATOIRES	54
3.1	METHODES PRELIMINAIRES DEVELOPPEES	54
3.1.1	<i>Méthode de lixiviation oxydante de dépôts d'oxydes de ruthénium</i>	54
3.1.2	<i>Méthode de dosage d'oxydes de ruthénium en milieu basique.....</i>	56
3.2	PROTOCOLES OPERATOIRES	60
3.2.1	<i>Essais de stabilité de RuO₄(g) et adsorption sur substrats représentatifs des enceintes.....</i>	61
3.2.2	<i>Essais d'oxydation de dépôts de ruthénium par action de l'ozone (ou des oxydes d'azote).....</i>	63

CHAPITRE III : MATERIELS, TECHNIQUES ANALYTIQUES ET PROCEDURES OPERATOIRES

1 MATERIELS

1.1 Réactifs chimiques

Différents réactifs ont été utilisés tout au long de ces travaux expérimentaux. Ils sont résumés ci-après :

- Solution certifiée de ruthénium à 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ dans HCl 10 %, (Perkin Elmer).
- Solution de ruthénium 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (SPEX - Certiprep).
- Solution de rhodium 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (SPEX - Certiprep).
- Acide chlorhydrique (38 %, qualité Normapur, Merck).
- Hydroxyde de potassium pour analyses (max. 0,002 % Na, Merck).
- Peroxodisulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Prolabo).
- Solution de lanthane heptahydrate ($\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Prolabo).
- Chlorate de potassium (qualité extra-pure, Merck).
- Air Alphagaz 1 (fourni par l'Air Liquide ®).
- Chlorure de ruthénium (III) (99,9 %, Alfa Aesar).
- Oxyde de ruthénium (IV) hydraté (premion® 99,95 % metal basis, Alfa Aesar).
- Oxyde de ruthénium (IV) anhydre (premion® 99,99 % metal basis, Alfa Aesar).
- Perchlorate de magnésium anhydre ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, Alfa Aesar).
- Barreau de ruthénium métallique (pureté 99,9 %, Goodfellow).
- Azote liquide (fourni par l'Air Liquide ®).

1.2 Les échantillons représentatifs des surfaces internes des réacteurs

1.2.1 APPLICATION AU CAS DU LABORATOIRE

Le réacteur représentant l'EC des REP (dénommé REC pour réacteur enceinte de confinement) a un volume de 1,6 L. Quant aux dimensions des coupons de surface spécifique, de forme rectangulaire, elles étaient initialement de 8.5 mm × 8 mm × 5 mm d'épaisseur pour les échantillons en acier inoxydable (316L), et de 13.3 mm × 10 mm × 5 mm d'épaisseur pour les échantillons peints (peinture époxy). Ces dernières valeurs ont été définies de façon à respecter le ratio surface/volume du cas réacteur. Cependant, étant donné la relative faible quantité de ruthénium adsorbée sur ces coupons de surface, de grandes difficultés d'analyse ont été éprouvées en termes de limite de sensibilité par la technique de SAAF. La surface totale a donc été augmentée significativement pour les deux types d'échantillons dans un second temps. La géométrie a également évolué d'une forme rectangulaire à une forme circulaire (disque) afin d'obtenir des échantillons de faible épaisseur par usinage. Les nouvelles dimensions sont donc : 40 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Les deux types de coupons sont représentés sur la Figure 13.

1.2.2 PROCEDURE NORMALISEE DE REALISATION DES ECHANTILLONS DE SURFACES

La procédure normalisée de réalisation des échantillons suivie conformément aux spécifications des CNPE de EDF, est décrite ci-dessous (cf. Annexe 1 pour la composition de la peinture) :

- décapage DS 2,5 par projection de grenaille,
- dépoussiérage au pistolet à air comprimé, sec et propre,
- application de 3 couches de peinture (le cas échéant) selon le schéma de la Figure 12.

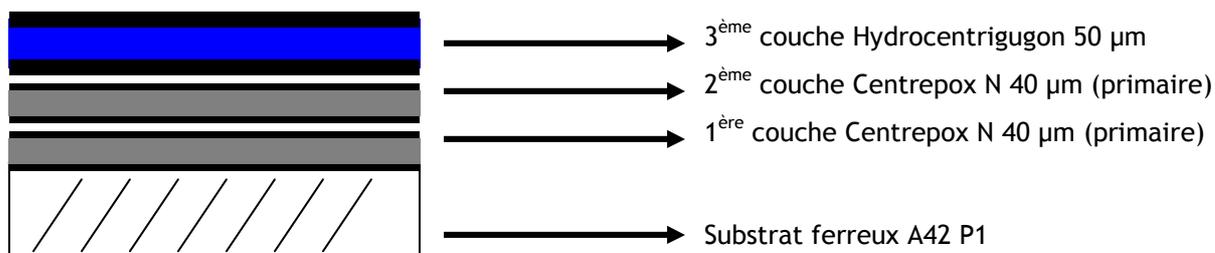


Figure 12 : Procédure normalisée de réalisation des échantillons spécifiques peints.

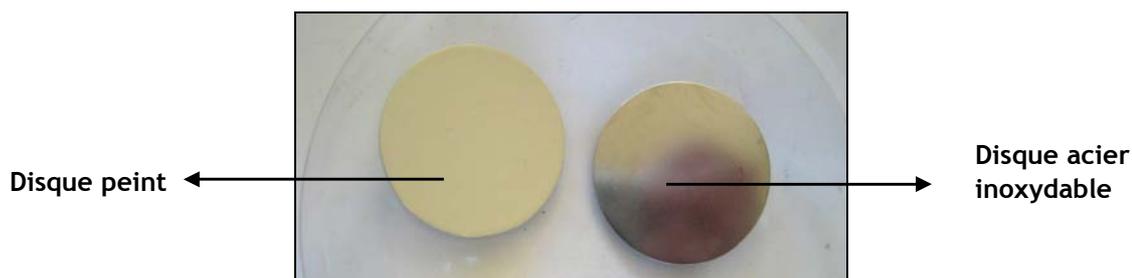


Figure 13 : Exemple d'échantillons de surface utilisés (acier peint et acier inoxydable).

1.2.3 PROCEDURE DE PRE-TRAITEMENT DES ECHANTILLONS PEINTS

Avant chaque essai utilisant un échantillon peint (étude de l'adsorption de $\text{RuO}_4(\text{g})$ sur substrats, étude de l'oxydation des dépôts de Ru par action des NO_x ou de O_3 , et tests de revolatilisation sous radiolyse), un pré-traitement de ces coupons peints est réalisé. Il consiste à chauffer le coupon à l'étuve à 120°C pendant une durée de 100 h afin de favoriser la perte de masse de l'échantillon par dégagement des co-solvants de la peinture et ainsi éviter tout cloquage ultérieur de la peinture pendant les phases d'essais (notamment ceux menés à 90°C) et ainsi interférer avec l'adsorption de $\text{RuO}_4(\text{g})$. Ce traitement permet de se placer dans les mêmes conditions initiales pour chaque test, et permet également d'être représentatif, tout au moins partiellement, du vieillissement se produisant en centrale [101], en réalisant un vieillissement accéléré à l'échelle du laboratoire.

Enfin, un conditionnement des échantillons pendant 24 h dans le REC est effectué dans les mêmes conditions que l'essai lui-même (température, humidité), afin que le coupon soit « stabilisé » au moment du chargement des vapeurs de $\text{RuO}_4(\text{g})$ dans le REC¹¹.

¹¹ Notons que cette seconde étape de conditionnement est surtout utile dans le cas des essais réalisés en atmosphère humide.

2 TECHNIQUES ANALYTIQUES : PRINCIPE ET APPAREILLAGE UTILISÉ

2.1 Techniques de caractérisation de surface

Dans le but de caractériser la nature des dépôts de ruthénium, réaliser des déterminations semi-quantitatives et/ou d'estimer l'épaisseur de la couche des dépôts de ruthénium, différentes techniques d'analyses ont été utilisées : la technique de Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Diffraction des Rayons X (DRX) et la microsonde électronique. Néanmoins, l'étude s'est essentiellement focalisée sur la technique XPS la plus informative.

2.1.1 LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X (XPS)

Cette technique est essentielle en vue de la caractérisation des surfaces. Elle consiste à irradier par des photons monoénergétiques un échantillon dont les atomes sont alors ionisés et d'étudier la distribution en énergie cinétique des électrons émis. Ce phénomène de photoémission permet de remonter aux propriétés du matériau et à l'environnement chimique des différents atomes considérés.

2.1.1.1 Principe

L'impact des photons X sur la matière induit trois phénomènes :

- d'une part des collisions élastiques, lors desquelles le photon voit sa trajectoire modifiée, mais sans perte d'énergie (effet Thomson),
- d'autre part, des collisions inélastiques :
 - ✓ le photon est dévié de sa trajectoire avec perte partielle de son énergie (effet Compton),
 - ✓ le photon perd la totalité de son énergie lors de l'ionisation de l'atome (effet photoélectrique).

Cette technique se base sur l'effet photoélectrique : $A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$. Si le photon a une énergie supérieure à l'énergie de liaison ($E_b = \text{binding energy}$) d'un électron, celui-ci est éjecté avec une énergie cinétique: $E_k = h\nu - E_b$. L'énergie du photoélectron (E_c) est inférieure à son énergie cinétique au moment où il quitte l'atome, en raison de deux phénomènes :

- Une perte d'énergie cinétique du photoélectron due au travail nécessaire pour faire passer l'électron de l'énergie de liaison zéro de l'échantillon jusqu'à l'entrée de l'analyseur d'énergie du spectromètre. Ce travail est représenté par ϕ_{sp} et est appelé fonction de travail du spectromètre.
- Dans le cas d'un échantillon isolant, l'émission d'électrons crée une charge positive à la surface de l'échantillon (effet de charge).

L'énergie cinétique du photoélectron est dès lors réduite d'un terme E , correspondant au travail nécessaire pour lui permettre d'échapper à l'attraction exercée par la charge créée en surface de l'échantillon. Cet effet n'est pas observé dans les échantillons conducteurs en contact électrique avec le spectromètre. Il en résulte que l'énergie cinétique du photoélectron émis est : $E_c = h\nu - E_b - E - \phi_{sp}$.

Les régions analysées dans les spectres obtenus par XPS sont:

Les niveaux de valence

Ce sont les niveaux occupés par les électrons possédant une énergie de liaison faible (0 à 20 eV) dans les orbitales liantes ou délocalisées. Le spectre XPS de la bande de valence est un reflet de la structure de la densité d'états occupés. En général, la section efficace d'émission des photoélectrons des niveaux de valence est beaucoup plus petite que celle des niveaux de cœur.

Les niveaux de cœur

Des différences dans l'énergie des pics de cœur et donc dans la mesure de leur énergie de liaison (E_b), ont mis en évidence la présence d'atomes non équivalents au sein d'un même élément. Ces différences sont appelées « déplacement chimique ». Elles trouvent leur origine dans divers phénomènes :

- une différence d'état d'oxydation,
- une différence d'environnement moléculaire,
- une différence dans les sites du réseau.

❖ Cas d'une transition à un électron

L'éjection d'un électron peut être caractérisée pour un niveau et un élément donné par une probabilité de transition ou section efficace de photoionisation. Cette dernière dépend de la nature de l'élément, de l'orbitale considérée et de l'énergie du photon incident.

❖ Cas d'un processus multiélectronique

Contrairement au cas précédent où il se produit une transition d'un état initial vers un état final conduisant à un seul pic sur le spectre de photoémission ; désormais plusieurs transitions vers différents états finaux peuvent se produire et donc conduire à l'apparition de plusieurs pics dont la probabilité dépend de la structure électronique du système initial.

Dédoublement dû à un couplage spin-orbite

Un système d'atomes ou de molécules est caractérisé par ses nombres quantiques L , S , J . La perte d'un électron ($l, s=1/2$) par photoionisation entraîne que ces valeurs L' et S' dans l'état final peuvent être :

$$|L-1| \leq L' \leq L+1 \text{ et } |S-1/2| \leq S' \leq S+1/2$$

Si le système initial est à couche fermée ($L=S=J=0$) son état fondamental est noté 1S_0 ($^{2S+1}L_J$). La photoextraction d'un électron $1s$ par exemple ($l=0, s=1/2$) conduit à un seul état final $^2S_{1/2}$ (un pic de photoémission). La photoextraction d'un électron $3d$ en revanche conduit à deux états finaux possibles $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ (deux pics de photoémission), ce qui est le cas pour l'élément ruthénium.

Multiplets de spin

Si le système n'est plus à couche fermée, l'interaction de spin de l'électron non apparié de la couche profonde ionisée et des électrons célibataires des couches externes conduit à plusieurs états finaux possibles. En effet, le trou créé peut coupler son spin de façon différente avec les spins des électrons célibataires soit parallèlement soit anti parallèlement, donnant lieu au moins à deux états finaux d'énergie différente.

❖ Satellites

Lors de la photoionisation, des phénomènes à deux électrons peuvent se produire conduisant à des pics situés du côté des faibles énergies cinétiques de pics principaux (cf. Figure 14). La perte d'un électron de cœur augmente la charge du noyau.

Ce phénomène conduit à une réorganisation des électrons de valence et éventuellement à l'excitation d'un de ces électrons vers un niveau vide (phénomène de shake up). L'électron peut être également excité vers des états excités du continuum donnant lieu à des transitions de type shake off. Dans ce cas, le solide subit une double photoionisation (cf. Figure 14).

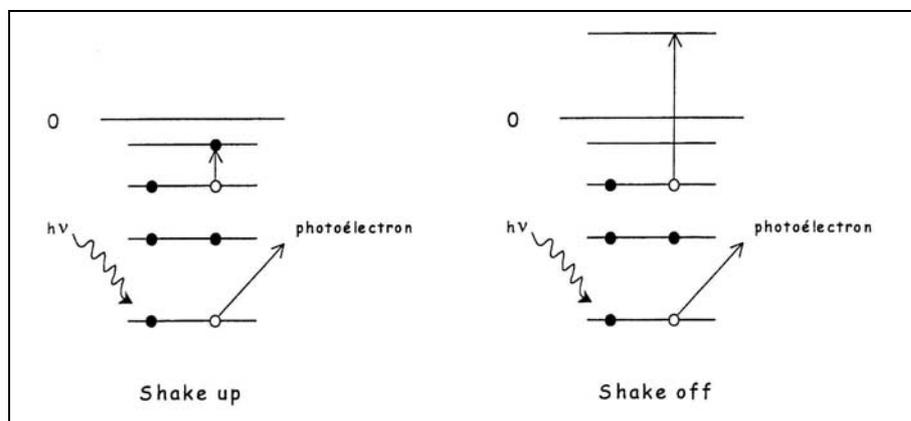


Figure 14 : Principe des phénomènes de shake up et shake off.

Pour plus de détails sur le principe de l'XPS et sur les mécanismes physiques mis en jeu, se référer à l'ouvrage de Briggs et al. [102].

2.1.1.2 Appareillage et paramètres instrumentaux utilisés¹²

Ces analyses ont été réalisées avec un appareillage XPS Axis Ultra de chez Kratos (Kratos Analytical, UK), possédant un spectromètre avec analyseur d'énergie hémisphérique et équipé d'une source $AlK\alpha$ (1486,6 eV) monochromatique.

Comme-tenu des vitesses de comptage élevées, la puissance appliquée à l'anode génératrice de rayons X a pu être limitée à 90 W, réduisant ainsi d'autant la possible dégradation de l'échantillon de ruthénium induite par le rayonnement X. La fonction de travail du spectromètre a été étalonnée à partir de la raie 4f7/2 de l'or métallique à 83,96 eV. La dispersion du spectromètre a été ajustée sur la raie 2p3/2 du cuivre métallique à 932,62 eV.

Les échantillons sont placés sur le porte-échantillon et un dégazage d'une nuit est réalisé avant chaque analyse. L'analyse XPS est réalisée à température ambiante et à une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-9} mbar. L'acquisition des spectres est réalisée avec un angle de 90° entre la normale à la surface de l'échantillon et la direction de détection des électrons. Pour l'acquisition des spectres XPS généraux, l'énergie de passage de l'analyseur a été fixée à 160 eV avec une résolution de 1 eV et pour l'acquisition des spectres des régions spécifiques à haute résolution la valeur a été diminuée à 20 eV avec un pas de 0,05 eV. La profondeur analysée est de quelques nm (max. 10 nm) et la surface analysée est d'environ $700 \mu\text{m}^2$. L'appareillage XPS utilisé est représenté sur la Figure 15.

¹² L'étude par XPS a été réalisée au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, (LCPME - UMR N°4864 CNRS/Nancy) sous la direction de Jean-Jacques Ehrhardt, Directeur de Recherches CNRS, avec la collaboration de Jacques Lambert.

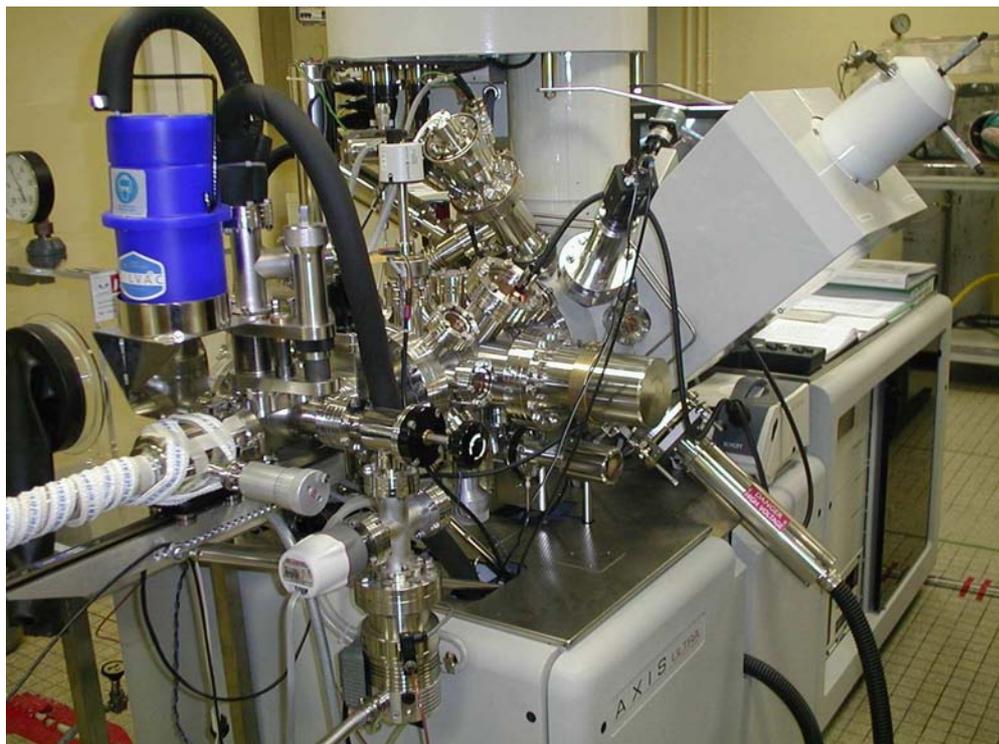


Figure 15 : Appareillage XPS utilisé (Axis Ultra de chez Kratos).

Pour l'analyse des poudres références de dioxyde de ruthénium (cf. chapitre IV, paragraphe 3.5.2), une pastille a été réalisée en compactant 50 mg de dioxyde grâce à une presse hydraulique (pression de service : 8000 psi). Le diamètre de chaque pastille est de 13 mm.

2.1.2 LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

Les dépôts de ruthénium ont été examinés avec un microscope électronique à balayage Jeol 6330F (MEB à effet de champ avec une pointe froide) équipé d'une diode Si/Li de la marque Oxford. Un analyseur X couplé au MEB a permis de faire une analyse semi-quantitative des dépôts de surface. Le système d'exploitation de l'analyse EDS est le système IMIX/PGT.

En général, les échantillons sont métallisés au carbone pour limiter les interférences lors de l'analyse X et l'analyse réalisée à 15 keV. Dans cette étude¹³, comme il s'agissait essentiellement de faire de l'imagerie, nous avons travaillé sans métallisation et à basse tension c'est-à-dire en dessous de 1,5 keV (la tension est ajustée en fonction de l'image obtenue).

2.1.3 LA DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Cette méthode non destructrice permet d'identifier les composés cristallins par comparaison avec des spectres de composés référencés dans une base de données. La diffraction du rayonnement X monochromatique ($K\alpha$), sur les différentes familles de plans réticulaires séparées par une distance d , obéit à la relation de Bragg : $n\lambda = 2d \sin \theta$

(n = ordre de réflexion, d = distance entre deux plans réticulaires, λ = longueur d'onde et θ = angle d'incidence).

¹³ L'étude par MEB/EDS a été réalisée en collaboration avec Agnès Grandjean, Ingénieur au SCDV/LEBV du CEA/Valrhô.

Pour nos analyses¹⁴, c'est le montage le plus simple qui a été utilisé, dit de géométrie Debye-Scherrer. La mesure de diffraction des rayons X a été faite en réflexion. L'enregistrement partiel du rayonnement diffusé est effectué sur un détecteur à localisation spatiale de forme courbe inel CPS 120. La tension du générateur de rayons X a été fixée à 30 kV et l'intensité à 30 mA. Le tube monochromateur en germanium permet d'isoler la radiation $K\alpha_1$ de l'anticathode de cuivre (1,54056 nm). La profondeur d'analyse est de 1 à 3 μm .

2.1.4 LA MICROSONDE ELECTRONIQUE

2.1.4.1 Principe

La microsonde électronique permet de réaliser des analyses chimiques élémentaires. La méthode consiste à analyser le rayonnement X émis par l'échantillon soumis au bombardement d'un faisceau d'électrons de quelques keV à quelques dizaines de keV. Les électrons incidents vont en effet exciter les atomes de la cible par éjection d'électrons de niveaux de cœur. Ces atomes vont se désexciter par transition d'électrons périphériques vers les niveaux de cœur vacants.

Chaque transition s'accompagne de l'émission d'un photon X dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux impliqués dans la transition. Le rayonnement émis par l'échantillon est donc constitué de raies caractéristiques des éléments qui le composent. L'identification des raies permet de remonter à la composition élémentaire de l'échantillon. La mesure peut être quantitative si on compare, pour chaque raie considérée, l'intensité mesurée sur l'échantillon à celle mesurée sur un standard de composition connue. Par ailleurs, l'analyse est locale, le volume émissif étant de l'ordre de quelques μm^3 autour du point d'impact du faisceau incident. En balayant le faisceau sur la surface de l'échantillon, on peut donc obtenir des cartographies de composition élémentaire.

L'analyse spectrale du rayonnement X se fait à l'aide de spectromètres par diffraction sur un cristal et détection des photons par un compteur à gaz. Un dispositif de déplacement du cristal et du compteur permet de faire varier l'angle de diffraction et donc la longueur d'onde diffractée. Pour un cristal diffractant donné, on ne couvre qu'une partie de la gamme de longueurs d'onde.

La machine est donc équipée de plusieurs spectromètres (5 dans notre cas), chacun comportant 2 ou 4 cristaux montés sur un barillet, ce qui permet d'avoir accès à l'ensemble des éléments de la table de Mendeleïev (à l'exception de l'hydrogène, qui n'est pas émetteur X puisque ne possédant qu'une seule couche électronique).

La microsonde électronique peut également être utilisée pour réaliser des mesures d'épaisseur d'une couche déposée sur un substrat. Les électrons incidents pénétrant dans la matière sur une profondeur de quelques microns, le rayonnement X émis à une certaine profondeur dans l'échantillon est partiellement absorbé par celui-ci, avant d'être ré-émis dans le vide et détecté, cela permet ainsi d'accéder à l'épaisseur.

2.1.4.2 Appareillage et paramètres instrumentaux utilisés

La microsonde utilisée est de marque Cameca, modèle SX 100, et le spectrophotomètre a été calé sur la raie d'émission $L\alpha$ du ruthénium.

Pour les analyses semi-quantitatives de ruthénium visant à faire une comparaison relative entre différents échantillons, les paramètres de faisceau avaient pour valeurs : 20 kV pour la tension et 10 nA pour l'intensité.

¹⁴ L'étude par DRX a été réalisée en collaboration avec Stéphane Grandjean et Nicolas Vigier, respectivement Chef du LCA et doctorant au LCA (CEA/Valrhô).

Le champ balayé de la surface des échantillons a été de 1500x1100 μm , avec un temps de comptage de 30 secondes. Pour chaque échantillon, 10 acquisitions ont été réalisées puis une valeur moyenne a été calculée ainsi que l'écart-type associé. Ces deux variables ont ensuite servi de base à l'interprétation des résultats. La méthodologie liée à la détermination de l'épaisseur du dépôt de ruthénium, spécifique à cette application, est détaillée dans le chapitre IV conjointement aux résultats.

2.2 Techniques de dosage d'éléments en solution

Dans le but de doser les différentes espèces de ruthénium dissoutes en solution aqueuse, différentes techniques de dosage d'éléments en solution ont été employées.

Les différentes phases d'essais expérimentaux ont conduit à obtenir en solution des quantités estimées de ruthénium parfois très hétérogènes (de la dizaine ou centaine de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à quelques $\mu\text{g}/\text{L}^{-1}$ dans certains tests). Ces travaux de recherche ont donc fait appel à la fois aux techniques de spectrométrie UV-Visible, Spectrométrie d'Absorption Atomique à Flamme (SAAF), et Spectrométrie de Masse couplée à une Torche à Plasma (ICP-MS). Cette dernière a permis d'accéder à des concentrations très faibles, souvent qualifiées de traces¹⁵.

2.2.1 LA SPECTROMETRIE UV-VISIBLE

Cette technique peut en général être facilement utilisée dans l'étude de la spéciation des espèces dissoutes du ruthénium, dans la mesure où plusieurs de ces espèces en solution absorbent dans le domaine UV-Visible.

Dans cette étude, il s'agit essentiellement des deux espèces ioniques : RuO_4^- (ruthénate) et RuO_4^{2-} (perruthénate). Grâce à l'absorbance spécifique de ces deux composés en milieu basique (ils absorbent tous deux à 385 nm et 460-465 nm), cette technique a pu être mise à profit pour l'analyse des solutions de ruthénium après dissolution des cristaux de $\text{RuO}_4(\text{c})$ dans l'hydroxyde de sodium par exemple.

Les valeurs des coefficients d'extinction molaire et de longueurs d'onde ont été déterminées par Nowogrocki et Tridot [87]. Par ailleurs, les auteurs ont mis en évidence l'existence d'un point isobestique à 414 nm. Plus tard, Nikitina et al. [88], a situé ce point à 416 nm, avec $\epsilon(\text{RuO}_4^-) = \epsilon(\text{RuO}_4^{2-}) = 1020$. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 11. La Figure 16 montre le point isobestique. Stoner [103] ainsi que Marshall et Rickard [104] ont eux aussi établi des méthodes pour la détermination du ruthénium par mesure de l'absorbance des ruthénates et perruthénates.

L'appareillage utilisé au laboratoire est un spectromètre de marque Agilent, modèle 8453. Contrairement à un spectromètre classique, ce modèle est un spectromètre à barrettes de diodes, lui conférant une rapidité d'acquisition des spectres ainsi qu'une grande stabilité dans le temps à court et moyen terme et donc une meilleure reproductibilité des résultats.

Espèces	Longueur d'onde (λ en nm)	Coefficients d'absorption molaire (ϵ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
RuO_4^-	385 / 465	2275 / 275
RuO_4^{2-}	385 / 465	905 / 1960
Point isobestique	414	1155

Tableau 11 : Coefficients d'extinction molaire de RuO_4^- et de RuO_4^{2-} en milieu NaOH 1M [87].

¹⁵ La définition de trace peut être adoptée pour tout élément dont la concentration dans une matrice est inférieure au millionième de celle-ci.

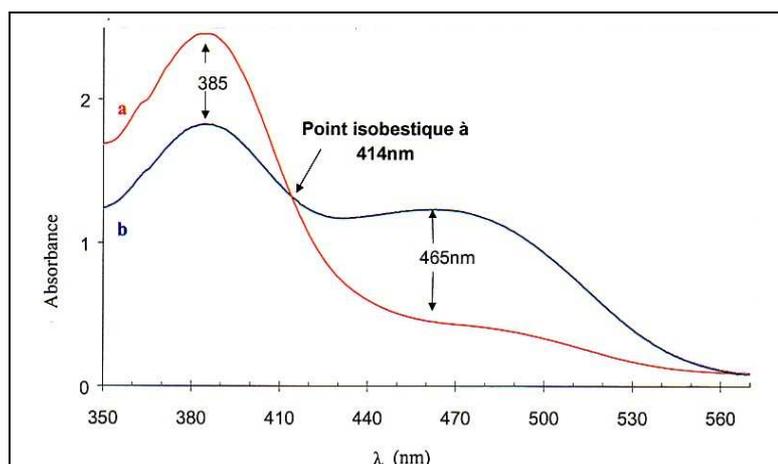


Figure 16 : Spectre UV-visible des espèces (RuO_4^-) et (RuO_4^{2-}) dans NaOH a). 1N et b). 0,1N [87].

2.2.2 LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE A FLAMME (SAAF)

2.2.2.1 Principe

La SAAF est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état E_0 peut absorber des photons d'énergie $h\nu$ et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser. En SAAF, le phénomène d'absorption se visualise lorsque la radiation caractéristique d'un élément traverse un nuage de vapeur atomique du même élément. Le spectromètre se compose d'une source lumineuse qui émet un rayonnement à une longueur d'onde spécifique de l'élément à analyser. La solution à analyser est aspirée par effet venturi via un nébuliseur qui projette en fines gouttelettes la solution dans le brûleur, dont la flamme très chaude sert d'atomiseur. Les atomes excités par la source absorbent son énergie. La disparition du signal est répercutée via des systèmes optiques puis détectée et amplifiée. On mesure une absorbance. La Figure 17 schématise ce principe.

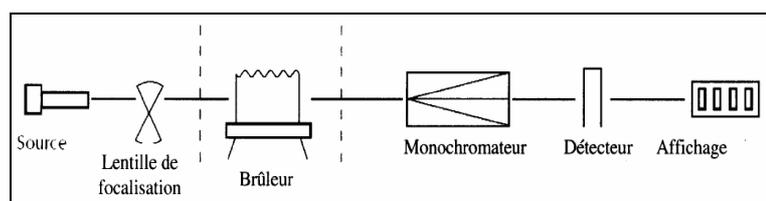


Figure 17 : Schéma de principe fonctionnement de la SAAF.

L'intensité de l'absorption atomique qui est proportionnelle au nombre d'éléments atomisés et excités, répond à la loi de Beer-Lambert selon laquelle :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = K \cdot N_0 \cdot l$$

avec : I_0 et I : intensités de la lumière incidente et de la lumière transmise, K : coefficient définissant la capacité des atomes à produire des transitions électroniques ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), N_0 : nombre d'atomes à l'état fondamental par unité de volume ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), l : épaisseur d'absorption (cm).

Cette loi n'est vraie que pour un domaine fini de concentrations. Dans la pratique, on observe souvent une saturation de l'absorbance pour les fortes concentrations. Pour plus de détails sur cette technique se référer à [105].

2.2.2.2 Appareillage utilisé et paramètres instrumentaux

Le Spectromètre d'Absorption Atomique à Flamme du laboratoire est de marque Perkin-Elmer, modèle 5100 PC. Le courant de la lampe à cathode creuse (HCL) a été fixé à 30 mA et la raie spectrale a été fixée à 349,9 nm. La largeur de la fente définissant la bande passante a été fixée à 0,2 nm. La flamme air-acétylène a été choisie comme source d'atomisation. Les pressions de détente des deux gaz ont été fixées respectivement à 5 bars et à 1,3 bars, tandis que les débits de gaz étaient respectivement de 4 mL.min⁻¹ et de 2 mL.min⁻¹. Le débit de prélèvement des échantillons jusqu'au nébuliseur a été fixé à 5 mL.min⁻¹. Ces paramètres instrumentaux ont été optimisés en utilisant une solution de ruthénium¹⁶ à 30 mg.L⁻¹, concentration caractéristique de cet élément (Abs=0,2) dans la matrice préconisée par Perkin-Elmer (HCl 10 % avec 1 g.L⁻¹ de La).

2.2.3 LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE COUPLÉE A UNE TORCHE A PLASMA (ICP-MS)

2.2.3.1 Principe

Le principe de base de cette technique, représenté sur la Figure 18, peut être résumé succinctement de la façon suivante. L'échantillon à analyser est dispersé dans un courant gazeux (aérosol) et injecté au cœur d'un plasma à très haute température, environ 7500 K. L'énergie transférée du plasma à l'échantillon entraîne tour à tour une dissociation, une atomisation, et une ionisation de ce dernier. Une partie du plasma contenant les ions est alors extraite via un cône d'échantillonnage dans une région de basse pression dite interface. Un jeu de lentilles électrostatiques disposé en aval d'un deuxième cône, appelé cône d'écrêtage, extrait les ions chargés positivement vers un filtre quadripolaire. Une partie du plasma contenant les ions est alors extraite via un cône d'échantillonnage dans une région de basse pression dite interface. Un jeu de lentilles électrostatiques disposé en aval d'un deuxième cône, appelé cône d'écrêtage, extrait les ions chargés positivement vers un filtre quadripolaire.

Ce filtre transmet les ions d'un rapport masse sur charge sélectionné vers un détecteur, on obtient alors une identification des éléments présents dans l'échantillon. Le nombre d'ions enregistrés à partir d'un isotope donné est directement fonction de la concentration de l'élément significatif dans l'échantillon.

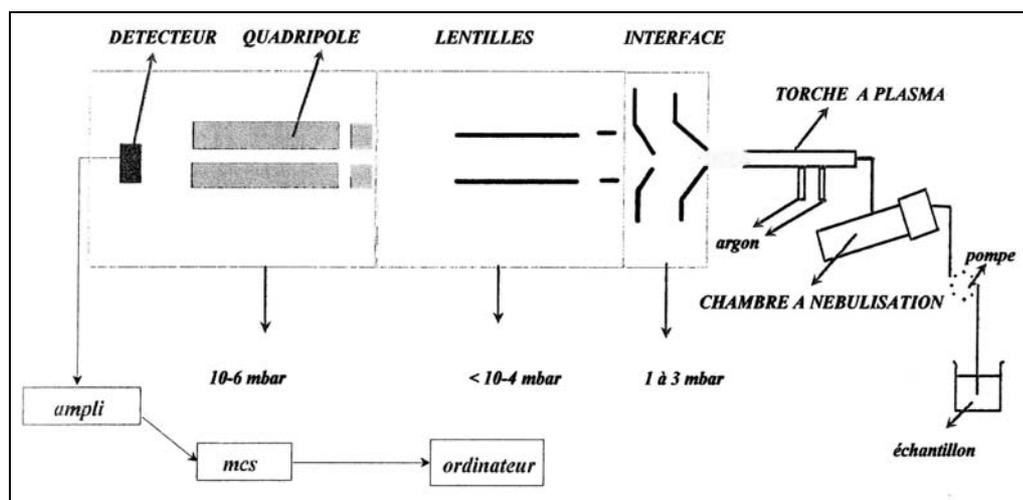


Figure 18 : Principe de fonctionnement simplifié d'un ICP-MS.

¹⁶ Solution issue de la dilution d'une solution de ruthénium certifiée (Perkin Elmer).

2.2.3.2 Appareillage et paramètres instrumentaux utilisés

L'ICP-MS acheté au laboratoire au cours de ces travaux de thèse est de marque VARIAN, modèle 810 MS. Cette dernière génération présente de nombreuses innovations, telles qu'une optique ionique à 90°C permettant d'obtenir une sensibilité inégalée jusqu'alors en ICP-MS, et une interface optimisée minimisant les interférences.

L'impact des variations de signal se situe essentiellement au niveau des paramètres de débit (plasma, gaz vecteur, nébuliseur...), ainsi que sur les paramètres de l'optique ionique tels que la tension des lentilles d'extraction successives, et celle des différents miroirs. La Figure 19 indique l'état des paramètres optimisés¹⁷ pour nos conditions (cf. chapitre III, paragraphe 3.1.2.2).

Edit Method : "Ru vérif.msws" Worksheet	
File	Edit View Windows Help
Save	Report Stop Vacuum Plasma Pump
Element	Isotope Ratios Optimization Standards Scan Settings
[-] Flow Parameters (L/min)	
Plasma Flow	14,0
Auxiliary Flow	1,65
Sheath Gas	0,22
Nebulizer Flow	1,00
[-] Torch Alignment (mm)	
Sampling Depth	5,0
[-] Other	
RF Power (kW)	1,40
Pump Rate (rpm)	3
Stabilization delay (s)	10
[-] Ion Optics (volts)	
First Extraction Lens	-15
Second Extraction Lens	-213
Third Extraction Lens	-310
Corner Lens	-330
Mirror Lens Left	18
Mirror Lens Right	35
Mirror Lens Bottom	35
Entrance Lens	4
Fringe Bias	-2,5
Entrance Plate	-60
Detector Focus	-470
Pole bias	-2,5

Figure 19 : Valeurs optimisées des paramètres instrumentaux de l'ICP-MS.

¹⁷ Optimisation réalisée avec une solution certifiée de ruthénium (SPEX-Certiprep).

3 PROCEDURES OPERATOIRES

3.1 Méthodes préliminaires développées

3.1.1 METHODE DE LIXIVIATION OXYDANTE DE DEPOTS D'OXYDES DE RUTHENIUM

Une procédure de lixiviation du matériel (verrerie) et des échantillons de surfaces (acier et peinture) a été mise en œuvre pour la récupération et la quantification du ruthénium déposé.

En général, les dépôts noirs d'oxydes de ruthénium (cf. Figure 20) sont considérés unanimement comme irréversibles (ou tout au moins très faiblement réversibles) [79] [98] [99]. En effet, différentes tentatives visant à désorber le ruthénium déposé sur les substrats acier inoxydable ou acier peint, ont été menées en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique à 37 %, d'acide sulfurique 6 M, de l'eau régale, ou bien encore des solutions d'hydroxyde de sodium concentrées, mais sont toujours restées infructueuses. Un milieu organique à base d'un sel d'ammonium quaternaire a également été testé mais sans plus de succès. Néanmoins, d'après l'article de Sakurai et al. [83], si une solution de soude n'a pas d'effet sur la désorption, la « doper » avec 1,5 % en masse de peroxydisulfate de potassium favoriserait totalement le processus de dissolution des dépôts sous forme de ruthénates.

Dans cette étude, l'hydroxyde de sodium a été remplacé par de l'hydroxyde de potassium pour les analyses ultérieures (teneur en Na < 0,002 %), étant donné l'impossibilité d'employer cette espèce en SAAF¹⁸. Les concentrations optimales ont été ajustées pour nos conditions et conduisent à une solution de KOH 0,2 M à 5 g.L⁻¹ de K₂S₂O₈. La lixiviation doit durer environ 24 h afin d'obtenir des résultats quantitatifs, le rendement de désorption étant proche de 100 %. Ce rendement est estimé de deux façons : la première visuelle (la moindre trace de dépôt de Ru est très colorée, cf. Figure 20), la seconde par des analyses par microsonde électronique (comparaison des spectres avant et après 24 h de lixiviation, cf. Figure 21).

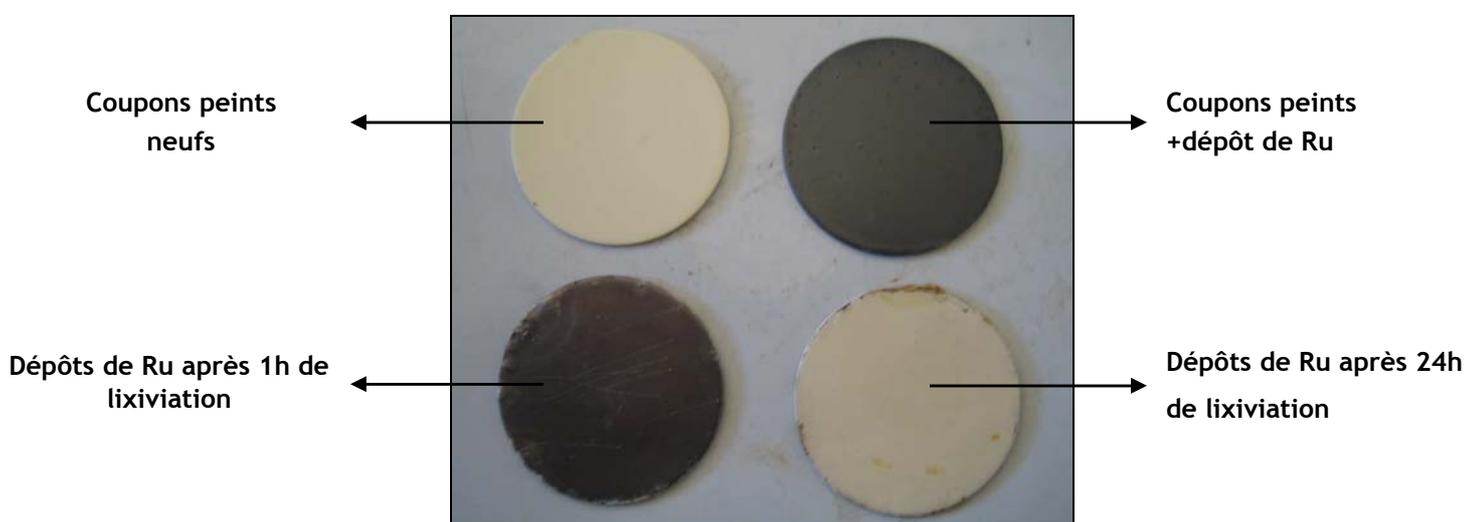


Figure 20 : Evolution de l'action de la lixiviation sur la désorption du dépôt de ruthénium.

¹⁸ NaOH a initialement été utilisé mais rapidement remplacé par KOH, puisque l'intensité du signal d'absorption du ruthénium est largement augmentée en présence de potassium. En effet, l'élément potassium possède un potentiel d'ionisation inférieur à celui du sodium, favorisant ainsi le processus d'atomisation du Ru au profit de son ionisation, d'où une plus importante absorption des photons par l'élément Ru.

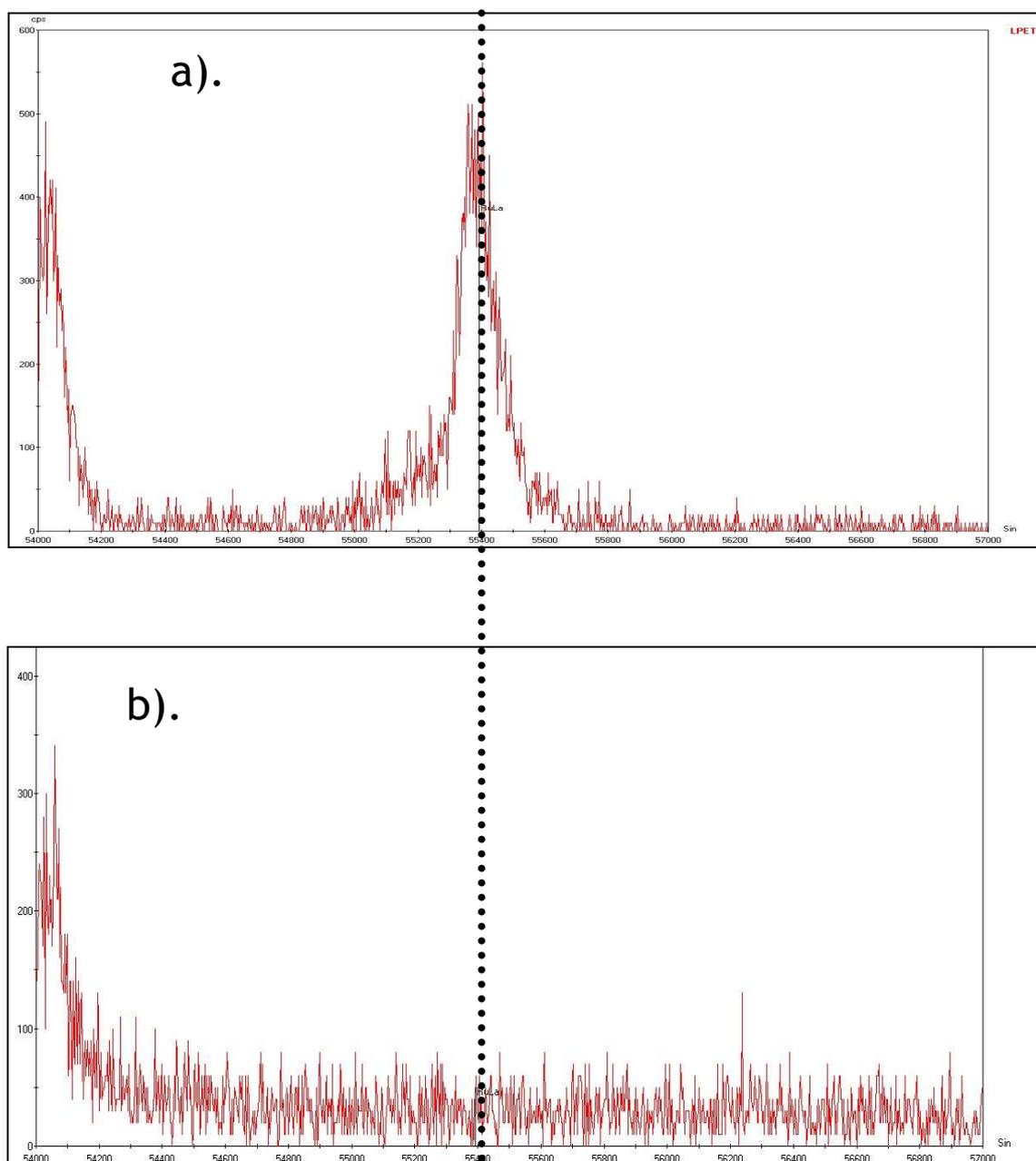


Figure 21 : Exemples de spectres, obtenus par microsonde électronique, de coupons acier recouverts d'un dépôt de Ru, avant lixiviation : a)., et après 24h de lixiviation : b).

Cette technique de lixiviation oxydante est utilisée pour la récupération des dépôts d'oxydes de ruthénium sur les différents substrats : coupons spécifiques en acier et en acier peint, parois en verre, billes de verre (cf. protocoles opératoires au paragraphe 3.2) et plus généralement l'ensemble des surfaces « contaminées » par des dépôts. Ces solutions de ruthénate, qui vont ensuite être analysées par SAAF et ICP-MS, présentent une matrice spécifique. En effet, cette matrice basique oxydante est très chargée en sels. Si le dosage d'espèces de ruthénium en milieu acide est bien connu, il convient désormais de mettre au point un dosage fiable et reproductible d'oxydes de Ru dissous dans cette matrice cible.

3.1.2 METHODE DE DOSAGE D'OXYDES DE RUTHENIUM EN MILIEU BASIQUE

3.1.2.1 Mise au point du dosage par SAAF

3.1.2.1.1 Etapes préliminaires

3.1.2.1.1.1 Température du brûleur

Après avoir ajusté les paramètres instrumentaux du spectromètre tel que définis au paragraphe 2.2.2.2, il est nécessaire de laisser stabiliser le brûleur pendant une durée de 15 minutes, avant toute analyse. En effet, le rendement d'atomisation est clairement dépendant de la température du brûleur, tel qu'indiqué par la Figure 22.

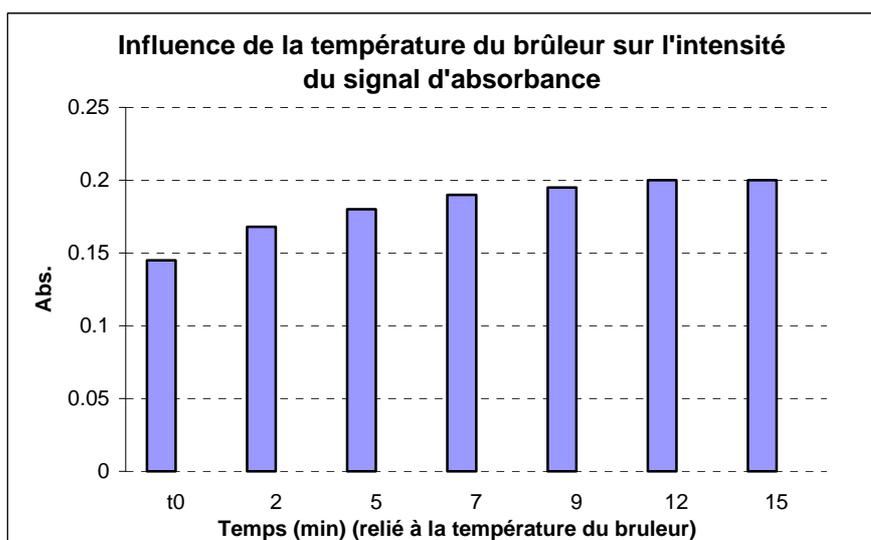


Figure 22 : Influence de la température du brûleur sur l'intensité du signal d'absorbance relative à la concentration caractéristique en Ru (Abs=0,2).

Ce point avait déjà été mis en lumière par Benzo *et al.* [106] lors d'études sur l'influence de divers paramètres (nature de la flamme, température, présence d'interférents...) sur la détermination de la concentration en Ru par SAAF. Ces études ont d'ailleurs montré que la température et la composition de la flamme avaient un effet prédominant sur la présence d'interférents.

3.1.2.1.1.2 Analyse d'oxydes de ruthénium en milieu acide

L'analyse de solutions de ruthénium (en tant que RuCl_3) en milieu acide est bien connue et relativement aisée. Cependant, dans cette étude, du ruthénium à l'état gazeux (vapeurs de RuO_4), est piégé dans des solutions aqueuses de pH basique. Dans le but de se replacer dans les conditions analytiques optimales, les solutions de $\text{RuO}_4(\text{aq})$ devraient être acidifiées avec au final de l'acide chlorhydrique à 10 %. Dans ce cas de figure, le milieu acide favorise la volatilité de RuO_4 empêchant toute mesure cohérente de la concentration en Ru dissous comme le montre la décroissance continue de la concentration en Ru au cours du temps, cf. Figure 23.

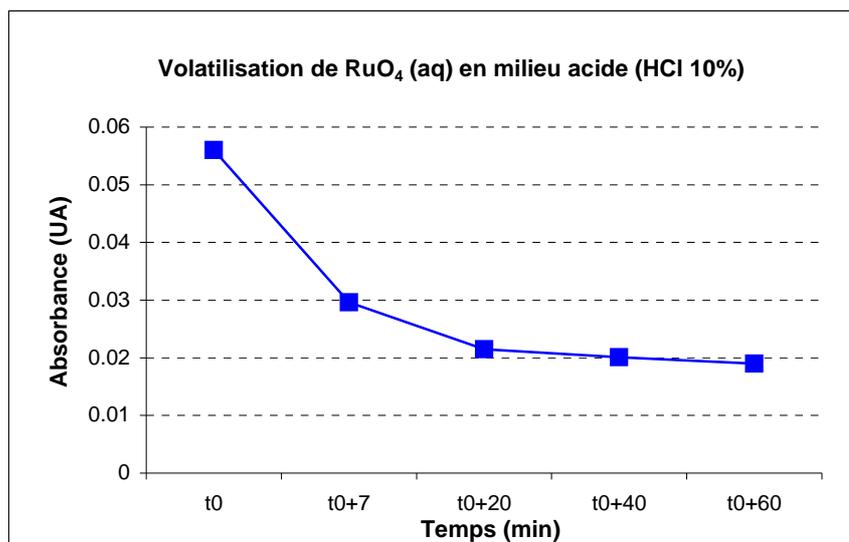


Figure 23: Volatilisation de RuO₄ (aq) en milieu acide (HCl 10 %).

Ce phénomène de volatilisation du ruthénium a en outre pu être confirmé par l'observation d'un dépôt noir de ruthénium sur du parafilm® placé sur les fioles jaugées contenant les dites solutions de RuO₄(aq) (cf. Figure 24).

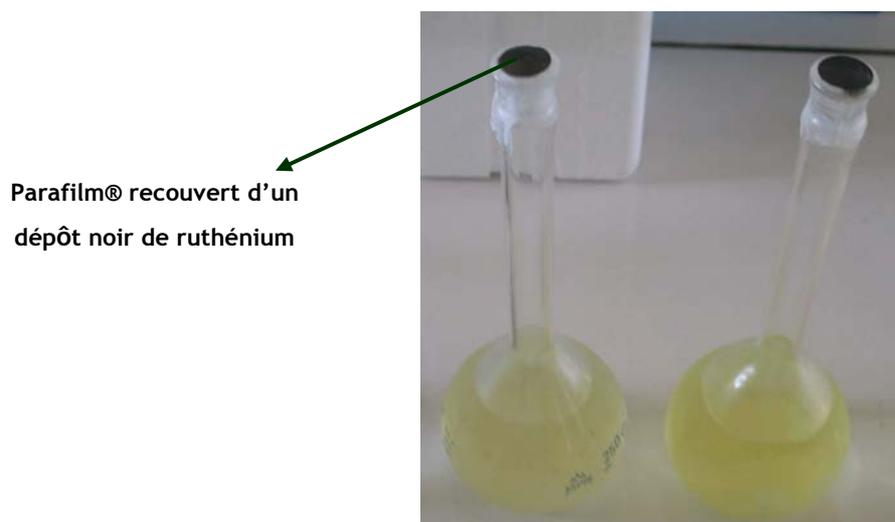


Figure 24 : Preuve visuelle de la volatilisation de RuO₄ en milieu acide (HCl 10 %).

Différentes tentatives d'amélioration de la stabilité du ruthénium et de suppression d'interférences dues à la présence d'autres éléments dans la matrice, ont été menées. Le lanthane a été testé. Cet élément est souvent utilisé lors de l'analyse du Ru dans des matrices complexes et chargées [107]. Il a souvent été rapporté que le lanthane augmente significativement le signal d'absorption du ruthénium et son utilisation est recommandée par Perkin Elmer. Ces derniers résultats, bien qu'en nette amélioration, ne se sont pas avérés satisfaisants.

3.1.2.1.1.3 Analyse d'oxydes de ruthénium en milieu basique

L'analyse directe de RuO_4 (aq) dissous dans des pièges basiques a aussi été testée. Cette méthode révèle que la sensibilité de la SAAF pour le ruthénium dans un milieu basique est significativement plus faible que dans un milieu acide, empêchant alors toute détermination de faibles concentrations en Ru (sous formes ruthénates RuO_4^{2-} et/ou perruthénates RuO_4^-). Taddia *et al.* [108] avait déjà mentionné qu'un milieu basique provoque une perte de sensibilité sur le Ru d'environ 66 %.

3.1.2.1.2 Procédure expérimentale optimisée

Afin de pallier les différents problèmes précités et donc obtenir une procédure analytique fiable pour quantifier avec précision les oxydes de ruthénium dissous en milieu basique, il a été procédé à un ajout d'acide chlorhydrique concentré aux solutions basiques. En effet, le fait d'acidifier le milieu convertit les oxydes ioniques de ruthénium (type $\text{RuO}_4^-/\text{RuO}_4^{2-}$) en un complexe stable : RuCl_6^{2-} [108] [109]. Des preuves expérimentales ont pu être fournies par des spectres UV-Visible d'échantillons standard, qui étaient en accord avec les données de la littérature concernant l'espèce hexachlororuthénate [110].

3.1.2.1.3 Procédure d'étalonnage

Quatre échantillons standard sont préparés pour la gamme étalon : 0, 5, 10, et 20 mgRu/L. (domaine de linéarité vérifié dans cette gamme). Ces standard sont obtenus par dilution à partir de la solution certifiée Perkin-Elmer à 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de Ru, dans 25 mL de matrice KOH à 0,2 M + 5 g/L de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Ensuite une aliquote de 20 mL de cette solution est mélangée à 5 mL d'acide chlorhydrique (Normapur 37 %) dans une fiole jaugée calibrée de 25 mL. Il s'agit donc de mélanger, en proportion 1/5^{ème}, HCl 37 % avec la matrice basique oxydante.

La droite d'étalonnage est obtenue par mesure de l'absorbance des standard de la gamme étalon, avec utilisation de la procédure optimisée et les paramètres instrumentaux précités¹⁹.

La matrice utilisée pour le « blanc » est la solution de KOH 0,2 M + 5 g.L⁻¹ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, acidifiée en proportion 1/5^{ème}. La procédure est identique pour la préparation des échantillons de ruthénium de concentration inconnue.

Notons que lors d'une série d'analyses, un blanc et un standard sont successivement analysés tous les 5 passages d'échantillons, afin d'une part de nettoyer le système d'une éventuelle accumulation de ruthénium (improbable) et d'autre part de vérifier toute absence de dérive de l'électronique impactant de ce fait la droite d'étalonnage.

3.1.2.2 Mise au point du dosage par ICP-MS

Les essais expérimentaux visant à quantifier le phénomène de revolatilisation de dépôts de ruthénium en phase gazeuse (hors et sous rayonnement, cf. chapitres IV et V), mettent en jeu des concentrations en Ru très faibles (de l'ordre de la dizaine à la centaine de ppb). En supposant une quantité de ruthénium déposée sur les échantillons de surfaces de l'ordre du mg (ordre de grandeur déterminé par la SAAF après lixiviation des dépôts lors des études sur la cinétique d'adsorption de $\text{RuO}_4(\text{g})$), et en supposant un rendement de revolatilisation compris entre 0,5 et 5 % ; il ressort une masse de Ru comprise entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ mg, soit des concentrations dans les pièges liquides de l'ordre de 20 ppb à 200 ppb.

¹⁹ Notons que les paramètres instrumentaux du SAAF initialement définis pour une matrice HCl 10 % + 1g.L⁻¹ de La, ont dans un second temps été validés pour cette nouvelle matrice (KOH 0,2 M + 5 g.L⁻¹ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) issue de la procédure optimisée.

La limite de quantification de l'élément Ru par SAAF a été estimée à 0,3 ppm. Pour cela, il a été envisagé d'employer la technique ICP-MS, a fortiori celle-ci étant devenue disponible au laboratoire de l'IRSN.

Le principe de la méthode SAAF a été réutilisé, seuls quelques détails diffèrent, notamment l'eau distillée de la matrice ($\text{KOH } 0,2 \text{ M} + 5 \text{ g.L}^{-1} \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) acidifiée est désormais remplacée par de l'eau ultra pure (système Millipore avec une résistivité minimale de $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$). Cette matrice acidifiée par HCl présente une intensité du signal très stable dans le temps. Il convient de déterminer quels isotopes du ruthénium l'on doit prendre en compte. Le choix peut se faire entre les isotopes du ruthénium suivants : 96, 98, 99, 100, 101, 102, 104. Finalement étant données les fortes fluctuations et la non reproductibilité des isotopes 96,98 et 100, seuls le ^{99}Ru , ^{101}Ru , ^{102}Ru et ^{104}Ru sont retenus.

L'ajustement des paramètres expérimentaux de la méthode a été réalisé avec une solution certifiée en ruthénium (SPEX-Certiprep). Quatre échantillons standard sont préparés pour la gamme étalon : 0, 10, 20, 50 et 100 ppb Ru. Ces étalons sont toujours préparés par dilution à partir de la solution certifiée Perkin-Elmer à $1000 \mu\text{g/mL}$ de Ru, dans 25 mL de la matrice spécifique. Ensuite une aliquote de 20 mL de cette solution est mélangée à 5 mL d'HCl (Normapur 37 %) dans une fiole jaugée calibrée de 25 mL afin d'obtenir la matrice basique oxydante acidifiée. La procédure est identique pour la préparation des échantillons de Ru de concentration inconnue.

Afin d'obtenir un bon compromis entre un temps d'analyse acceptable et une excellente statistique (RSD (relative standard deviation) $< 1 \%$), 10 scans par réplique et 10 répliques pour l'ensemble des échantillons sont choisis ; quant au dwell-time, une valeur de 100 ms est fixée, le tout en mode « sensibilité normale ».

En ICP-MS comme en SAAF, lors des séries d'analyses, un blanc acidifié et un standard sont successivement analysés tous les 5 passages d'échantillons, afin d'une part de nettoyer le système d'une éventuelle accumulation de ruthénium (effet rémanent) et d'autre part de vérifier l'absence de dérive de l'appareillage biaisant la droite d'étalonnage. A cela, vient s'ajouter la vérification de la cohérence des résultats par la mesure d'un standard préparé indépendamment à partir de la solution de ruthénium SPEX-Certiprep (avec le facteur de dilution nécessaire), en milieu et fin d'analyse.

L'emploi d'un étalon interne a été utilisé initialement puis a été rapidement abandonné étant donné les résultats non reproductibles obtenus. Des essais préliminaires réalisés au LCA (CNRS de Vernaison) avec l'indium ont montré que le signal de cet élément n'est absolument pas stable dans le temps et encore moins reproductible d'une mesure à l'autre, dans notre matrice spécifique.

Dans un second temps le rhodium a été testé comme 2^{ème} étalon interne, mais même si une nette amélioration a pu être constatée par rapport au premier, les résultats n'étaient toujours pas suffisamment reproductibles. Ceux-ci ne permettent donc pas de les utiliser pour recalibrer les résultats du ruthénium.

Étant donné qu'aucun étalon interne n'a pu être utilisé et malgré les précautions exposées ci-avant, un moyen supplémentaire de validation a été mis en œuvre. Il s'agit de l'intercomparaison des résultats obtenus par les deux techniques ICP-MS et SAAF. Ainsi périodiquement, les mêmes solutions aqueuses de ruthénium (aux facteurs de dilution près) sont analysées conjointement par les deux techniques. La Figure 25 donne un exemple d'une comparaison, l'écart observé est systématiquement inférieur à 4 %. Ce faible écart est vraisemblablement attribué au fait que de fortes dilutions des solutions sont nécessaires avant l'analyse par ICP-MS²⁰.

²⁰ Les dilutions des solutions de Ru sont réalisées par pesées, néanmoins une source d'incertitude persiste toujours, aussi faible soit-elle. Les écarts inférieurs à 4 % valident donc sans ambiguïté les mesures réalisées par les deux techniques de dosage.

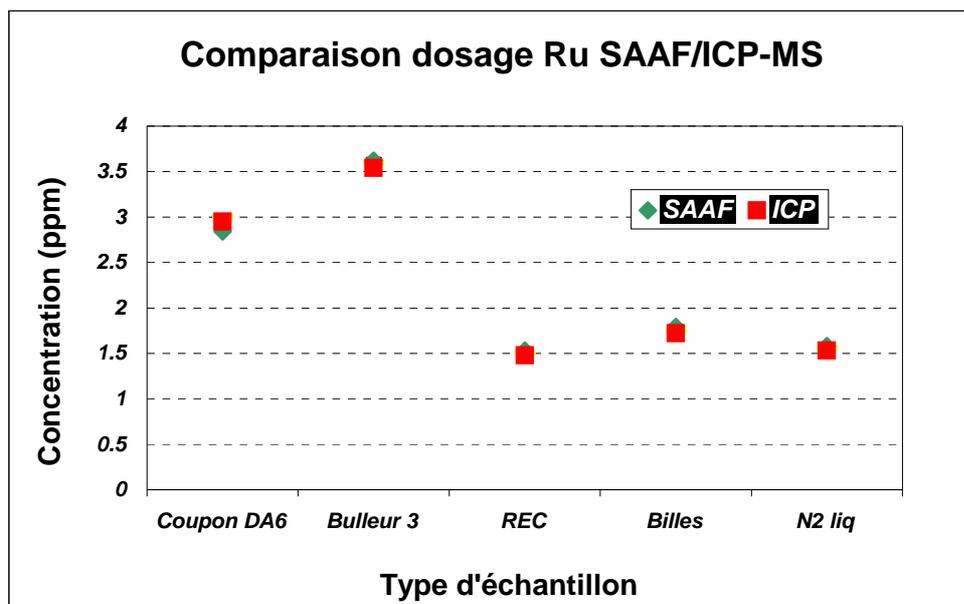


Figure 25 : Comparaison des résultats de concentration en Ru par SAAF et ICP-MS.

Signalons que la méthode des ajouts dosés a aussi été employée ponctuellement comme mode d'étalonnage, néanmoins cette méthode pose certains problèmes. En effet, le domaine de concentrations étudié doit réellement être représenté par une droite, toute extrapolation à partir d'une courbe est proscrite, or le domaine de linéarité permis par l'ICP-MS n'est pas extrêmement élevé. En outre, les ajouts ne doivent être ni trop forts, ni trop faibles, sous peine d'apporter des erreurs supplémentaires aux résultats. Enfin, cette méthode ne peut tenir compte de la valeur des blancs, ni des erreurs liées à la mise en solution et aux contaminations éventuelles, entraînant une translation de la droite d'étalonnage et non un changement de sa pente.

3.2 Protocoles opératoires

Les travaux expérimentaux²¹ se déclinent en quatre étapes majeures :

1. Le développement d'un procédé de génération de l'espèce $\text{RuO}_4(\text{c})$.
2. La caractérisation de la nature des dépôts de Ru sur substrats spécifiques.
3. L'étude de la stabilité de $\text{RuO}_4(\text{g})$ et de son adsorption sur substrats spécifiques.
4. L'étude du phénomène de revolatilisation de Ru par oxydation des dépôts du ruthénium, avec deux sous-étapes :
 - 4.1. L'oxydation par action de l'ozone (ou des oxydes d'azote).
 - 4.2. L'oxydation par les produits de la radiolyse de l'air (emploi de l'irradiateur EPICUR).

Les protocoles opératoires des deux premières étapes sont détaillés dans le chapitre IV. En effet, le protocole mis au point pour le procédé de génération de tétroxyde de ruthénium à l'état condensé constitue en lui-même un premier résultat de recherche. Quant à la deuxième étape, une procédure d'analyse a été développée.

²¹ L'ensemble des travaux expérimentaux sont effectués systématiquement sous sorbonne avec une extraction d'air en fonctionnement continu.

Concernant le point 4.2, la mise au point du protocole des essais sous rayonnement ayant découlé de la rédaction de la procédure générale d'essais incluant les contraintes d'exploitation et de sécurité associées et l'étude technique de sûreté/sécurité visant à démontrer l'absence de risque H₂ lors des essais d'irradiation ; il a été choisi d'expliciter cette procédure en détail dans le chapitre V dédié aux résultats des essais sous radiolyse.

Il ressort donc que seuls les protocoles opératoires de la troisième étape et de la partie hors irradiation de la quatrième étape sont présentés ci-après.

3.2.1 ESSAIS DE STABILITE DE RuO₄(G) ET ADSORPTION SUR SUBSTRATS REPRESENTATIFS DES ENCEINTES

3.2.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental dédié à l'étude de la stabilité de RuO₄(g) et son adsorption sur substrats spécifiques de l'EC est présenté sur la Figure 26. Les objectifs de ces essais expérimentaux sont de déterminer, pour des conditions représentatives d'un AG, les temps de demi-vie de RuO₄(g), qui eux-mêmes devraient être fonction de la vitesse d'adsorption sur les échantillons en acier inoxydable et en acier peint.

La majeure partie des matériaux composant le dispositif est réalisée en verre, ou à défaut en téflon®, dans le but de minimiser les dépôts « parasites » (autres surfaces que sur les substrats spécifiques).



Figure 26 : Dispositif expérimental pour l'étude de la stabilité de RuO₄(g).

3.2.1.2 Protocole opératoire

Initialement plusieurs tentatives se basant sur la dissolution de $\text{RuO}_4(\text{c})$ ²² en solution aqueuse ont été entreprises mais sans succès. En effet, il avait été envisagé de dissoudre les cristaux de $\text{RuO}_4(\text{c})$ pur dans un milieu chlorhydrique puis d'utiliser la pression de vapeur saturante élevée du tétroxyde en solution pour obtenir des vapeurs de RuO_4 et charger ainsi le REC. Cette méthode présente de nombreux inconvénients :

- De forts dépôts dans la ligne de transfert et sur les parois interne en verre du REC dès le début des tests, d'où une grande incertitude sur la concentration initiale en tétroxyde gazeux.
- L'impossibilité de modifier le taux d'humidité dans le REC.
- Un temps de chargement du REC en tétroxyde assez long (plusieurs heures).
- Etant donné le balayage en continu, le REC fonctionne en système ouvert, donc non représentatif du cas réacteur.

Sur la base de ces conclusions, le protocole opératoire a dû être remanié et la version retenue est détaillée ci-après (se référer à la Figure 26 pour la légende des différents composants).

1. Le réacteur condenseur (contenant les vapeurs de $\text{RuO}_4(\text{g})$, cf. Chapitre IV) est connecté au REC ($V= 1,6 \text{ L}$), dans lequel un échantillon de surface (acier ou acier peint) a été placé au préalable sur le porte-échantillon en verre.
2. Les cristaux de RuO_4 sont sublimés *in situ* dans le réacteur condenseur, pendant 3 heures. Une vanne amont est placée entre le réacteur condenseur et le REC. Celle-ci est fermée isolant ainsi le réacteur condenseur du reste du dispositif pendant toute la phase de sublimation.
3. Trois bulleurs remplis d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 0,2 M sont placés en série, en aval du REC, afin de piéger les éventuelles vapeurs de RuO_4 non décomposées/adsorbées au cours du test. Une vanne aval est placée entre le REC et le bulleur n°1.
4. Le REC est thermostaté à la température désirée par un système de double enveloppe.
5. Une fois les cristaux sublimés, la vanne aval est ouverte et un vide dans le REC est créé via une trompe à eau pendant 3 min.
6. La vanne aval est ensuite fermée après la mise sous vide.
7. La vanne amont est alors ouverte et les vapeurs de tétroxyde sont chargées en flash dans le REC, ceci constitue le t_0 de l'essai.
8. A l'issue de l'essai, la vanne aval est ré-ouverte et conjointement un tirage au vide dans les bulleurs via la trompe à eau est réalisé afin de piéger les éventuelles vapeurs restantes dans le REC. Cette étape doit a minima durer 15 min. Enfin, un nouveau bulleur témoin remplace le bulleur n°1, lequel est aussitôt analysé afin de vérifier qu'aucune trace de $\text{RuO}_4(\text{g})$ ne persiste dans le REC.

A l'issue de l'essai, les différentes fractions de ruthénium sont distribuées comme suit :

- Fraction de Ru encore présente dans le REC en phase gazeuse.
- Fraction de Ru adsorbée sur le substrat spécifique.
- Fraction de Ru adsorbée sur les parois internes en verre du REC.

²² La mise au point du procédé de génération de cristaux purs de RuO_4 est explicité au chapitre IV.

- Fraction de Ru adsorbée sur les billes de verres présentes dans le réacteur condenseur (cristaux de RuO₄ décomposés *in situ* dans le réacteur et non sublimés).
- Fraction très faible de Ru piégée dans les lignes de transfert.

Pour les essais réalisés sous atmosphère humide (40 °C ou 90 °C), 20 mL d'eau distillée sont rajoutés dans le fond du REC avant le chargement de RuO₄(g). La fraction volumique de vapeur d'eau est alors directement reliée à la pression de vapeur saturante, soit 35 % vol. pour les essais réalisés à 90 °C, et 6 % volumique pour les essais à 40 °C²³.

3.2.2 ESSAIS D'OXYDATION DE DEPOTS DE RUTHENIUM PAR ACTION DE L'OZONE (OU DES OXYDES D'AZOTE)

3.2.2.1 Appareillages

3.2.2.1.1 Ozoneur

Les essais expérimentaux d'ozonation d'échantillons d'acier ou d'acier peint recouverts d'un dépôt de ruthénium, ont mis en œuvre un dispositif original utilisant un module de génération d'ozone. Ce module comprend un ozoneur (prototype baptisé « O₃ 2000G ») spécifiquement conçu pour cette application, ainsi qu'un générateur « d'air zéro » fournissant de l'air purifié. L'ozoneur (cf. Figure 27) peut délivrer un flux d'air ozoné à des concentrations en O₃ comprises entre 7 et 250 ppm volumique, pour une plage de débit variant de 50 à 100 L.h⁻¹.



Figure 27 : Ozoneur prototype.

Associé à l'ozoneur, le générateur « d'air zéro » se présente sous la forme d'une platine (cf. Figure 28) et permet d'injecter en continu un flux d'air ultra pur dans l'ozoneur.

²³ Du fait de la contrainte de temps mais aussi des contraintes de sécurité, seules des atmosphères d'air ou bien de mélanges air/vapeur, sont envisagées. Soulignons cependant la présence dans l'EC en cas d'AG, de gaz incondensables, tels que H₂, CO et CO₂. Le seul gaz pouvant impacter la chimie de RuO₄ est, *a priori*, l'hydrogène. Or l'existence de recombineurs dans l'EC, devrait permettre de détruire en majeure partie H₂.

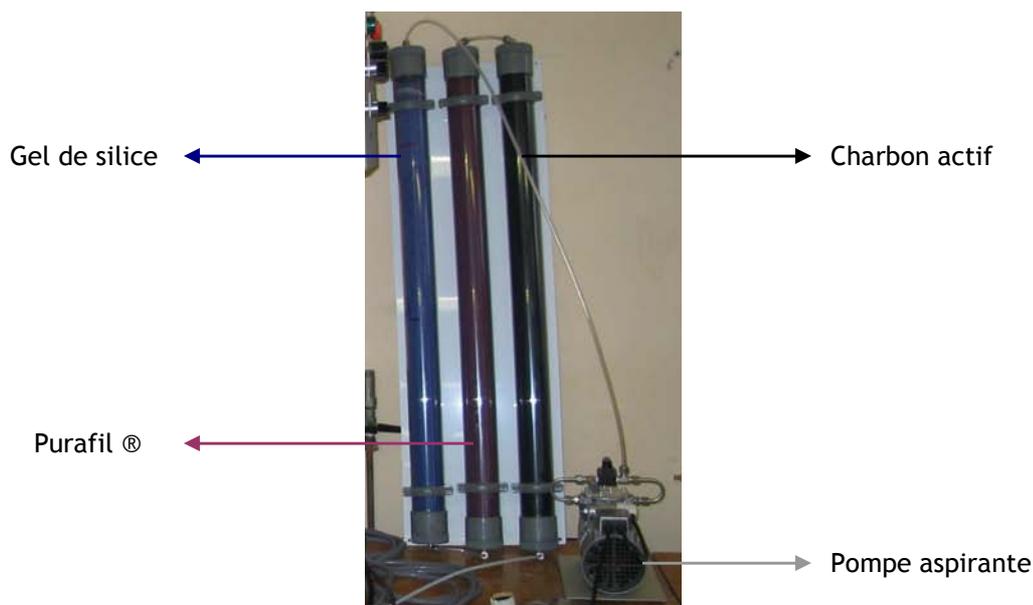


Figure 28 : Générateur « d'air zéro ».

3.2.2.1.2 Principe de fonctionnement du module de génération d'O₃

L'air ambiant est aspiré par une pompe associée à un détendeur déverseur, puis est envoyé sous pression dans un ensemble de trois cartouches (cf. Figure 28).

- Une cartouche de gel de silice qui permet de dessécher l'air.
- Une cartouche de Purafil® (KMnO₄) permettant d'oxyder l'interfèrent NO en NO₂.
- Une cartouche de charbon actif pour absorber les principaux polluants de l'air (NO₂, SO₂, O₃, COV lourds...).

« L'air zéro » ainsi généré est envoyé dans l'ozoneur, sa pression est indiquée par un manomètre. Le flux d'air entrant est alors scindé en deux parties (cf. Figure 29). Une première partie est dirigée vers la chambre d'ozonation, son débit est régulé par un détendeur de précision et une buse sonique. La chambre d'ozonation est régulée en température et contient deux lampes UV à vapeurs de mercure qui permettent de transformer une partie de l'O₂ de l'air en O₃. La seconde partie de l'air est envoyée vers un couple détendeur-manomètre afin d'être utilisée pour la dilution du mélange air/O₃ généré par la chambre d'ozonation. Le débit de dilution est alors régulé par un débitmètre massique D2. Afin d'effectuer la dilution aux niveaux requis, un régulateur de débit massique D1 prélève une aliquote connue en sortie de chambre, tandis que l'excès part vers un événement via un manomètre et un détendeur déverseur dont la fonction est d'assurer une pression suffisante pour permettre au débitmètre D1 de fonctionner. Les deux flux se rejoignent enfin dans un T-mélangeur pour obtenir la concentration finale en O₃ souhaitée.

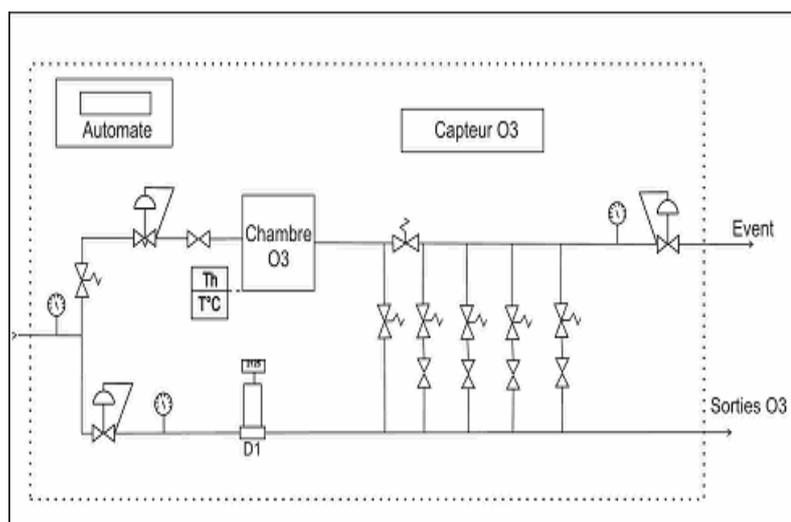


Figure 29 : Schéma de principe de l'ozoneur.

L'ozone étant un gaz très toxique, l'ozoneur a été équipé d'un capteur d'O₃ chargé de détecter d'éventuelles fuites sur le circuit fluide. Le seuil d'alarme a été réglé à 160 ppb.

En outre, par mesure de sécurité, un détecteur à ozone portatif OLDHAM ® est installé dans le laboratoire pour détecter d'éventuelles fuites d'O₃ depuis le dispositif expérimental. Le seuil d'alarme est fixé à 200 ppb.

3.2.2.1.3 Générateur d'oxydes d'azote

Concernant les essais utilisant un mélange d'oxydes d'azote comme oxydant, un mélange de NO₂/N₂O à des concentrations représentatives d'un AG dans l'EC, a été réalisé spécifiquement par la société AIR-LIQUIDE®. Le Tableau 12 indique la composition chimique de ce mélange. Le certificat d'étalonnage fourni par AIR-LIQUIDE® est présenté en Annexe 2.

Gaz	Concentration et/ou proportion
N ₂ O	46,3 ppm
NO ₂	48,9 ppm
O ₂	20,22 %
N ₂	quantité suffisante

Tableau 12 : Composition chimique du mélange NO_x.

3.2.2.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental mis en œuvre est représenté sur la Figure 30.



Bain thermostaté du REC

Injection d'O₃ (avec ou sans H₂O_{vap})

REC

Réacteur générateur de vapeur (RGV)

Bain thermostaté du RGV

Bulleur n° 1

Bulleur n° 2

Bulleur n° 3



Figure 30 : Dispositif expérimental pour l'étude de l'oxydation des dépôts de ruthénium sous l'action de l'ozone.

3.2.2.3 Protocole opératoire

La procédure employée pour l'ensemble des essais consiste à introduire en balayage continu un flux « d'air zéro », enrichi en ozone à des concentrations variables suivant les essais (ou mélange de NO_x), dans le REC. Pour les deux flux oxydants, le débit est fixé à 50 L/h²⁴.

Le protocole opératoire est détaillé ci-après. Se référer à la Figure 30 pour la légende des différents composants.

²⁴ Afin d'avoir accès à une gamme étendue de concentration en O₃ (15 - 250 ppm-V), la plage de débit possible de l'ozoneur est comprise dans l'intervalle [12 - 50 L/h¹]. La borne haute a été retenue (cf. chapitre IV, paragraphe 4.1.4).

1. Au préalable, un échantillon de surface avec dépôt de Ru (la procédure de réalisation des dépôts quantitatifs de Ru est identique à celle précédant l'étude de caractérisation de surface telle que décrite au chapitre IV, paragraphe 3.1.), est introduit dans le REC.
2. Le REC est thermostaté à la température souhaitée.
3. A la sortie du REC, trois pièges liquides (bulleurs remplis de KOH 0,2 M) sont placés en série afin de recueillir d'éventuelles vapeurs de RuO₄ (g) provenant de l'oxydation des dépôts de ruthénium, au cours du temps.
4. L'injection de l'étalon O₃ de l'ozoneur (ou mélange NO_x) est connecté au REC.
5. Dans le cas des essais en air humide, l'injection de l'étalon O₃ de l'ozoneur (ou mélange NO_x) est connecté au réacteur de générateur de vapeur (RGV), lui même connecté ensuite au REC. La température du RGV est fixée via un 2^{ème} bain thermostaté dédié et la consigne de température est déterminée en fonction de la fraction volumique de vapeur d'eau souhaitée.
6. L'automate de l'ozoneur est finalement réglé : Les deux lampes à vapeurs de mercure sont allumées (le temps de chauffe doit être égal à 3 heures minimum afin d'atteindre la stabilisation des lampes). Le débit étalon est fixé à 833 mL/min (50 L.h⁻¹). La consigne de concentration en O₃ est ajustée. La phase d'essai débute.
7. A l'issue de l'essai, la consigne de la concentration en O₃ est ramenée à une valeur nulle et le balayage est maintenu pendant 5 min afin d'évacuer toutes traces d'ozone dans le REC. Puis, la consigne du débit étalon est ramenée à une valeur nulle et les lampes sont éteintes. Si le mélange de NO_x est utilisé, l'arrivée est coupée au niveau du manodétendeur puis le REC est ouvert sous la sorbonne en fonctionnement.

A l'issue de l'essai, les différentes fractions de ruthénium distribuées comme suit, sont analysées par ICP-MS :

- Fraction de Ru contenue dans le bulleur 1.
- Fraction de Ru contenue dans le bulleur 2.
- Fraction de Ru contenue dans le bulleur 3.
- Fraction de Ru persistante sur le substrat spécifique.

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX HORS RAYONNEMENT ET INTERPRETATION

1	PROCEDE DE GENERATION DE $\text{RuO}_4(\text{C})$	69
1.1	METHODES EXISTANTES	69
1.2	MISE AU POINT DU PROCEDE	69
2	STABILITE DU TETROXYDE DE RUTHENIUM GAZEUX	72
2.1	CONDITIONS EXPERIMENTALES	72
2.2	RESULTATS	73
2.2.1	<i>Présentation des résultats</i>	73
2.2.2	<i>Incertitudes</i>	74
2.3	INTERPRETATION	77
2.3.1	<i>Analyse en terme d'adsorption de $\text{RuO}_4(\text{g})$</i>	79
2.3.2	<i>Analyse en terme de décomposition de $\text{RuO}_4(\text{g})$</i>	82
2.4	CONCLUSIONS	86
3	CARACTERISATION DES DEPOTS DE RUTHENIUM	87
3.1	REALISATION DE DEPOTS SIGNIFICATIFS DE RU SUR SUBSTRATS SPECIFIQUES	87
3.2	RESULTATS DES OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIE	87
3.3	RESULTATS DES ANALYSES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	89
3.4	RESULTATS DES ANALYSES PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE	90
3.5	CARACTERISATION DES DEPOTS DE RU PAR XPS	92
3.5.1	<i>Conditions expérimentales</i>	93
3.5.2	<i>Résultats et interprétation</i>	93
3.5.3	<i>Bilan réactionnel de décomposition du tétr oxyde de ruthénium gazeux</i>	99
3.6	CONCLUSIONS	101
4	OXYDATION DES DEPOTS DE RUTHENIUM	103
4.1	ETUDE PRELIMINAIRE QUALITATIVE ET SEMI-QUANTITATIVE	103
4.1.1	<i>Résultats qualitatifs de l'action de l'ozone</i>	103
4.1.2	<i>Résultats qualitatifs de l'action des oxydes d'azote</i>	104
4.1.3	<i>Méthodologie de l'étude semi-quantitative: approche statistique</i>	104
4.1.4	<i>Effets des oxydes d'azote et de l'ozone sur l'oxydation des dépôts de Ru</i>	105
4.1.5	<i>Approche détaillée</i>	106
4.2	ETUDE QUANTITATIVE	108
4.2.1	<i>Conditions expérimentales</i>	108
4.2.2	<i>Résultats</i>	109
4.2.3	<i>Interprétation</i>	109
4.3	CONCLUSIONS	117

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX HORS RAYONNEMENT ET INTERPRETATION

1 PROCEDE DE GENERATION DE RuO₄(C)

1.1 Méthodes existantes

Comme nous l'avons vu, le tétr oxyde de ruthénium est un produit suffisamment instable pour ne pas pouvoir être vendu commercialement. En conséquence, la première phase expérimentale a été dédiée au développement d'un procédé de génération de RuO₄ pur, à l'état condensé.

Plusieurs techniques de génération de RuO₄(g) ont pu être recensées dans la littérature. La liste ci-dessous rassemble les principales techniques déjà employées :

- Fusion alcaline du ruthénium métal avec un mélange d'hydroxyde et nitrate de potassium, puis oxydation avec du chlore ou du permanganate [111].
- Grillage du métal à la température du chalumeau oxyhydrique ou de l'arc électrique [64].
- En milieu alcalin, oxydations successives par l'hypochlorite de sodium, du ruthénium métallique en ruthénate, perruthénate et finalement RuO₄ [112].
- Distillation d'une solution de sulfate de ruthénium dans H₂SO₄ préalablement oxydée par KMnO₄ (ou KIO₄), puis passage à travers un desséchant et condensation des vapeurs de ruthénium en milieu très froid correspondant à la température de la carboglace ou de l'azote liquide [67] [89].
- Oxydation, par du chlorate de sodium, d'une solution de chlorure de ruthénium, puis entraînement des vapeurs et condensation dans de la carboglace [113].

Toutes ces méthodes présentent, comme point commun, d'oxyder le ruthénium jusqu'à l'état d'oxydation +VIII que ce soit à partir du degré 0, +III... Ensuite, les propriétés volatiles de RuO₄ sont mises à profit pour l'isoler. Ces différentes techniques plus ou moins complexes nous ont servi de support à la mise en œuvre du procédé.

1.2 Mise au point du procédé

Le procédé est basé sur l'oxydation du chlorure de ruthénium (RuCl₃, état d'oxydation +III) dissous en milieu acide. Initialement, l'acide sulfurique a été employé, comme rapporté par Backman et al. [40], mais la réaction est trop violente et difficilement contrôlable. Ce premier acide a donc été abandonné au profit de l'acide chlorhydrique qui ne présente pas ces inconvénients.

Une concentration optimale de cet acide a été déterminée afin de favoriser la réaction d'oxydation et par suite la volatilisation de RuO₄(aq). La concentration de 0,15 M permet d'obtenir les meilleurs résultats, cette valeur avait d'ailleurs été préconisée par Runkle et al. [113].

Les Figures 31 et 32 présentent le procédé mis en œuvre. Le descriptif ci-dessous indique les étapes à suivre pour une génération optimale de RuO₄(c).

- 200 mg de RuCl_3 sont dissous dans 1 litre d'acide chlorhydrique (HCl à 0,15 M). Cette solution est placée dans un réacteur en verre thermostaté (volume 2,6 L).
- 5 mL de KClO_3 à $25,5 \text{ g.L}^{-1}$ sont progressivement ajoutés toutes les 10 min afin d'oxyder RuCl_3 en RuO_4 pendant une période de génération de 3 heures²⁵.
- L'agitation est assurée par un barreau magnétique à une vitesse de 200 tr/min. La volatilisation de RuO_4 commence généralement vers 45°C , mais la température optimale se situe à 75°C , c'est donc à cette température que le réacteur est maintenu.
- Un bullage d'air sec et pur (Alfagaz 1 fourni par l'Air Liquide®) à 350 mL/min, est réalisé dans la solution de ruthénium afin d'accélérer le transfert de matière du tétroxyde depuis la phase aqueuse vers la phase gazeuse.
- Les vapeurs de RuO_4 sont entraînées dans un second réacteur en verre, via un condenseur rempli de perchlorate de magnésium anhydre ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) dans le but d'éliminer toutes traces de vapeurs d'eau.
- Ce second réacteur en verre (appelé réacteur condenseur) est préalablement immergé dans un bain d'azote liquide pour condenser très rapidement les vapeurs de tétroxyde et ainsi piéger RuO_4 sous forme de cristaux.
- La pression interne du système, fixée par l'équilibre entre le bullage d'air et la pompe à vide, est mesurée en ligne par un capteur de pression. Afin d'éviter toute dispersion de tétroxyde gazeux à la sortie du système vers l'atmosphère, deux pièges liquides remplis d'une solution de KOH à 0,2 M, sont placés en aval du réacteur condenseur et avant la pompe à vide, piégeant ainsi d'éventuelles traces de $\text{RuO}_4(\text{g})$ ²⁶.

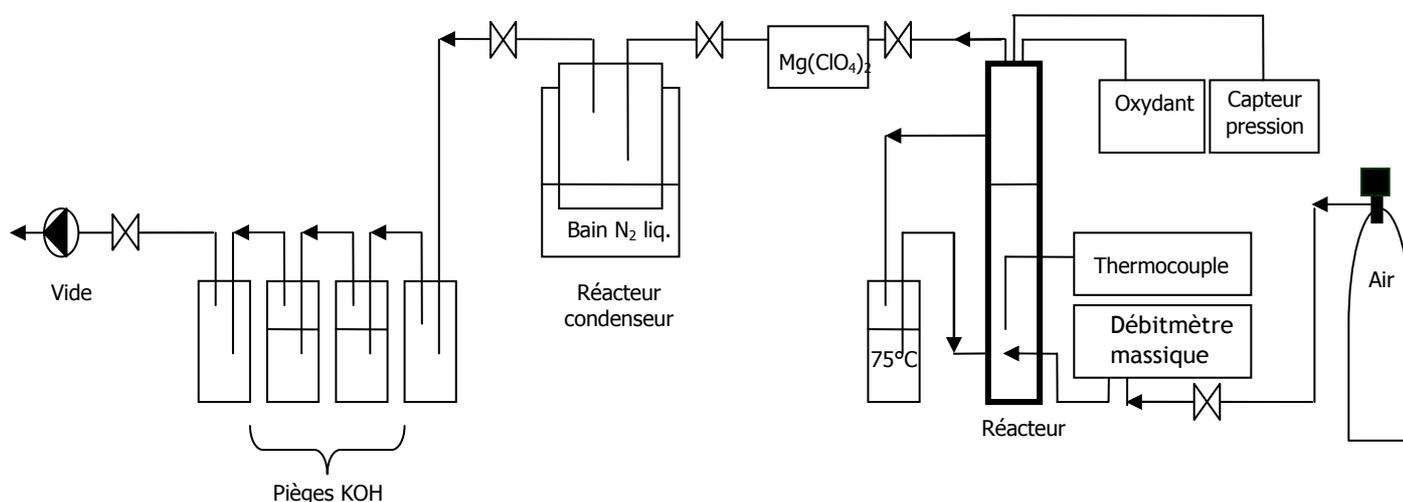


Figure 31 : Schéma expérimental de génération et piégeage de RuO_4 sous forme condensée.

²⁵ NaClO_3 avait initialement été utilisé puis rapidement remplacé par KClO_3 , du fait de la meilleure réponse du potassium vis-à-vis du dosage du Ru par SAAF (cf. note de bas de page n° 18, chapitre III, paragraphe 3.1.1).

²⁶ La valeur de 0,2 M fixée pour la concentration des pièges de KOH a déjà été optimisée lors de la mise au point de la méthode de lixiviation oxydante (cf. chapitre III, paragraphe 3.1.1). Une concentration de 1 M a été employée initialement, mais il s'avère qu'une concentration 5 fois plus faible assure toujours le piégeage quantitatif des vapeurs de $\text{RuO}_4(\text{g})$.



Figure 32 : Dispositif expérimental mis en œuvre au laboratoire.

Différents tests préliminaires de génération de $\text{RuO}_4(\text{c})$ visant à valider qualitativement la réelle production de cristaux de tétr oxyde ont été entrepris. La Figure 33 présente les cristaux jaune de RuO_4 obtenus.



Figure 33 : Cristaux jaunes de RuO_4 déposés sur un lit de billes de verre.

Premièrement, des dépôts noirs (censés être du RuO_2 d'après la littérature) ont été observés sur les parois internes du réacteur thermostaté lors de l'étape de génération. Deuxièmement, des vérifications colorimétriques de solutions aqueuses ont pu être réalisées, par l'obtention de la couleur jaune vif si caractéristique, après dissolution des cristaux de RuO_4 dans l'eau distillée ou un milieu alcalin. Cette couleur avait déjà été relevée par Avtocratova [112], ou Cotton [27]. Enfin, les solutions jaunes profond de tétr oxyde de ruthénium ont été caractérisées par spectrométrie UV-Visible. Les spectres obtenus sont cohérents avec les données de la littérature. Comme le rapportent différents auteurs [89] [103] [87] [90] [114], on retrouve le pic à 385 nm (absorption maximale des ions perruthénate), ou à 465 nm (absorption maximale des ions ruthénate), le point isobestique se situant à 414 nm.

Des essais de génération de cristaux de tétr oxyde de ruthénium visant à estimer un rendement moyen du procédé ont été conduits par SAAF, de façon à valider ce procédé en tant que méthode quantitative et reproductible pour l'obtention de cristaux purs de RuO_4 . Le Tableau 13 rassemble ces résultats. Une valeur de rendement moyen de génération a été déterminée à $96 \% \pm 1 \%$.

N° test	Température réacteur (°C)	Durée de génération (min)	Masse initiale Ru (mg)	Masse finale Ru (mg)	Masse Ru piégée (mg)	Rendement (%)
1	75	180	96	2,8	92,6	96,5
2	75	180	101	4	96,9	95,9
3	75	180	89	3,1	85	95,5
4	75	180	105	2,5	102,1	97,2

 Tableau 13 : Rendement de génération de RuO₄(c).

2 STABILITE DU TETROXYDE DE RUTHENIUM GAZEUX

2.1 Conditions expérimentales

Une fois le procédé de génération de RuO₄(c) mis au point, la stabilité de RuO₄(g) en présence de coupons a pu être étudiée (cf. protocole décrit au Chapitre III, paragraphe 3.2.1). Le Tableau 14 présente la grille expérimentale de ces essais.

Paramètres Exp. N°	Nature des substrats	Température REC (°C)	Vapeur d'eau (% vol.)	Temps de contact (min)
2S40	Acier	40	0	200
3S40	Acier	40	0	1000
1S90	Acier	90	0	60
2S90	Acier	90	0	200
3S90	Acier	90	0	1000
5S90	Acier	90	0	2520
1P40	Peinture	40	0	60
2P40	Peinture	40	0	200
3P40	Peinture	40	0	1000
4P40	Peinture	40	0	1320
5P40	Peinture	40	0	2520
5P40bis	Peinture	40	0	2520
1P90	Peinture	90	0	60
2P90	Peinture	90	0	200
3P90	Peinture	90	0	1000
4P90	Peinture	90	0	1320
5P90	Peinture	90	0	2520
1P90H	Peinture	90	35	60
3P90H	Peinture	90	35	1000
3P90Hbis	Peinture	90	35	1000
1P40H	Peinture	40	6	60
3P40H	Peinture	40	6	1000
3P40Hbis	Peinture	40	6	1000

 Tableau 14 : Grille expérimentale des essais de stabilité/adsorption de RuO₄(g).

Avec:

1^{er} chiffre : n° de l'essai, S : échantillon acier (« steel ») et P : échantillon peint (« paint »).

40 ou 90 : température du REC (40°C ou 90°C).

H : essais réalisés en air humide.

La reproductibilité des résultats expérimentaux obtenus a été vérifiée à travers la duplication de certains essais (qualifiés de « bis »).

Comme indiqué au chapitre III, paragraphe 3.2.1.2, à l'issue de chaque essai les différentes fractions de ruthénium, analysées par SAAF, sont distribuées comme suit :

- Fraction de Ru encore présente dans le REC en phase gazeuse.
- Fraction de Ru adsorbée sur le substrat spécifique.
- Fraction de Ru adsorbée sur les parois internes en verre du REC.
- Fraction de Ru adsorbée sur les billes de verres présentes dans le réacteur condenseur.

Concernant la concentration cible initiale en ruthénium, elle a été choisie de façon à satisfaire deux critères :

- Etre représentatif des concentrations en Ru attendues dans l'EC en cas d'AG
- Etre suffisamment significative pour détecter les différentes fractions de Ru, afin de boucler le bilan de masse avec la plus grande précision possible.

Dans le cas d'un combustible nucléaire enrichi en ²³⁵U à 3,7 % avec un taux de combustion de 45 GWj/tU, la quantité de ruthénium formée s'élève à 137 kg dans un cœur de REP 900 MWe [115]. Si sur la base des données expérimentales fournies par Hózer et al. [43] et Barrand [32], on considère qu'une fraction comprise entre 5 % et 10 % de l'inventaire initial en ruthénium peut être relâchée depuis le combustible et atteindre l'EC, sous forme majoritairement de RuO₄, la concentration en ruthénium dans l'EC peut alors s'élever jusqu'à près de 3.10⁻⁶ mol/L.

Cette gamme de concentration en Ru est manifestement trop faible, étant donné les limites de détection des techniques analytiques dont nous disposons. Par conséquent, des tests préliminaires ont été réalisés avec une concentration en Ru de 10⁻⁵ mol/L. Cependant y compris à ce niveau de concentration, la SAAF n'a pas permis, sans des incertitudes trop élevées, de quantifier les plus faibles fractions de Ru mises en jeu (fractions de Ru déposées sur les coupons acier et/ou acier peint). Une gamme de concentration en ruthénium de l'ordre de 10⁻⁴ mol/L a finalement été adoptée.

2.2 Résultats

2.2.1 PRESENTATION DES RESULTATS

Les Tableaux 15 et 16 rassemblent les résultats des essais de stabilité de RuO₄(g), en présence de coupons en acier inoxydable ou acier peint. Du fait des contraintes de temps, il a été choisi de dupliquer les essais 3P90H et 3P40H, au détriment des tests 2P90H et 2P40H, ceux-ci n'apportant que peu d'informations supplémentaires.

Nous intéressés aux phénomènes d'adsorption du RuO₄, la connaissance de la surface d'adsorption potentielle se révèle être un paramètre important. Si la surface géométrique ($S = 25.10^{-4} \text{ m}^2$) des coupons acier et acier peint est identique, nous avons vérifié que la surface spécifique de ces deux types de coupons ne différait pas significativement. Pour cela, la méthode BET²⁷ 5 points à l'azote [116], a été employée à l'aide de l'appareillage ASAP 2010 Micromeritics.

²⁷ La méthode d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller, dite méthode BET, permet de déterminer la surface spécifique d'une surface. Cette méthode consiste à fixer par exemple le diazote, à basse température (77 K), en monocouche sur la surface considérée, puis de mesurer le volume de gaz adsorbé.

A titre d'exemple, l'Annexe 3 présente un résultat « BET » pour un échantillon peint, mais retenons ici que seule une faible différence (non significative) de surface spécifique a été mise en évidence entre les deux substrats. L'acier inoxydable présente une surface spécifique supérieure (environ 5 %) à celle de l'acier peint, ce qui est attribué au pouvoir filmogène de la peinture masquant ainsi la rugosité de surface de l'acier. Quoiqu'il en soit, nous prenons en compte dans cette étude la surface géométrique des coupons pour la détermination des constantes d'adsorption. En effet, les surfaces internes des EC de REP ainsi que les rapports surface/volume du cas réacteur, sont toujours définis par rapport aux surfaces géométriques.

2.2.2 INCERTITUDES

Concernant l'incertitude associée à la concentration initiale en tétroxyde de ruthénium gazeux, les deux conditions limites suivantes ont été prises en compte :

- soit la quantité totale de ruthénium recouvrant la surface des billes de verre à la fin de chaque test résulte de la décomposition de $\text{RuO}_4(\text{g})$ au cours du temps et de ce fait a contribué à l'inventaire total en tétroxyde gazeux pendant la phase d'essai,
- soit la quantité totale de ruthénium recouvrant la surface des billes de verre à la fin de chaque test résulte d'une fraction de cristaux de tétroxyde non sublimés et auquel cas elle n'a jamais contribué à l'inventaire total en tétroxyde gazeux pendant la phase d'essai.

Cette source d'incertitude est prise en compte dans les valeurs rapportées dans les Tableaux 15 et 16, 5^{ème} colonne.

Lors des essais de longues durées, spécialement 3P90, 5P90, 3S90, 4S90, 5P40, 3P90H, 3P90Hbis et 2P40H, la récupération des dépôts de Ru sur les parois internes en verre du REC n'est pas totale malgré la mise en œuvre de la lixiviation oxydante. Cette fraction manquante a un effet direct sur l'incertitude associée à la quantité initiale de tétroxyde présent en phase gazeuse. En analysant les essais dont le bilan de masse est bouclé de façon satisfaisante, c'est-à-dire lorsque environ 95 % de l'inventaire initial en Ru est récupéré²⁸, des estimations de la masse effective (et non récupérée) de ruthénium déposé sur les parois internes en verre du REC, peuvent alors être réalisées. Nous avons fait l'hypothèse que le bilan de masse expérimental doit être compris dans l'intervalle de 85 % à 95 % de l'inventaire initial en Ru (comme l'indiquent les essais de courtes durées). Cet inventaire initial est basé sur la masse connue de ruthénium introduit initialement (sous forme RuCl_3) lors du procédé de génération de $\text{RuO}_4(\text{c})$. Les incertitudes dans la dernière colonne des Tableaux 15 et 16 prennent donc en considération cette hypothèse.

La technique de SAAF est relativement sensible pour l'élément ruthénium. Néanmoins, dans nos conditions l'effet de matrice est important et la limite de détection a été estimée à 0,1 mg Ru/L, valeur qui est au moins 10 fois inférieure aux plus faibles concentrations de Ru déterminées dans les 4 fractions. De ce fait, et compte tenu des paragraphes ci-avant, l'incertitude relative aux mesures par SAAF est négligeable par rapport à l'incertitude associée à la masse initiale de Ru.

²⁸ Dans ce cas là, les 5 % restants correspondent probablement à des pertes de ruthénium par dépôts parasites dans la ligne de transfert en PTFE, et dans les divers raccords et vannes présents.

Exp. N°	Temp. (°C)	Temps (min)	Vapeur d'eau (% vol.)	m ₀ (Ru) en phase gazeuse (mg) ^(a)	m(Ru) déposée sur l'acier (mg) ^(b)	m(Ru) piégée dans les bulleurs en fin d'essai (mg) ^(b)	Ru déposé sur coupon acier (%) ^(a)	Ru déposé sur les surfaces totales (verre + acier) (%) ^{(a) + (c)}	RuO ₄ persistant en phase gazeuse en fin d'essai (%) ^(a)
2S40	40	200	0	69 ± 2	0,13	66,3	0,19 ± 0,02	2,1 ± 0,1	96 ± 3
3S40	40	1000	0	62 ± 2	0,25	58,2	0,40 ± 0,01	4,4 ± 0,1	94 ± 3
1S90	90	60	0	70 ± 7	0,02	65,7	0,03 ± 0,02	0,50 ± 0,1	95 ± 10
2S90	90	200	0	69 ± 13	0,49	59,2	0,7 ± 0,2	5,4 ± 0,9	86 ± 16
3S90	90	1000	0	78 ± 4	0,41	53,5	0,5 ± 0,1	28 ± 6	69 ± 6
5S90	90	2520	0	84 ± 7	0,40	7,3	0,5 ± 0,1	89 ± 3	8,7 ± 0,7

Tableau 15 : Résultats expérimentaux de la stabilité de RuO₄(g), en présence de coupons acier.

- (a) Les incertitudes, très variables, dépendent de la quantité de dépôt de Ru mesurée sur les billes de verre, à l'issue de chaque essai. Deux conditions limites sont considérées : le ruthénium déposé sur les billes ne s'est jamais sublimé, ou le dépôt initial est nul et celui observé à la fin de l'essai correspond à une décomposition progressive de RuO₄(g) dès le début de l'essai.
- (b) Les incertitudes sont limitées aux mesures par SAAF, et sont considérées comme négligeables ici, compte tenu des conditions expérimentales (< 1 %).
- (c) Les incertitudes sont liées aux dépôts de Ru sur les surfaces internes en verre du REC, non récupérés dans leur intégralité. L'estimation de la fraction manquante de Ru est basée sur le bouclage du bilan de masse. L'hypothèse retenue définit que le bouclage du bilan de masse doit être compris entre 85 % et 95 % de l'inventaire initial en Ru gazeux (cf. chapitre IV, paragraphe 2.2.2).

Exp. N°	Temp. (°C)	Temps (min)	Vapeur d'eau (% vol.)	m ₀ (Ru) en phase gazeuse (mg) ^(a)	m(Ru) déposée sur la peinture (mg) ^(b)	m(Ru) piégée dans les bulleurs en fin d'essai (mg) ^(b)	Ru déposé sur coupon peint (%) ^(a)	Ru déposé sur les surfaces totales (verre + peinture) (%) ^{(a) + (c)}	RuO ₄ persistant en phase gazeuse en fin d'essai (%) ^(a)
1P40	40	60	0	72,1 ± 1,5	0,09	70,2	0,13 ± 0,01	1,60 ± 0,05	97 ± 2,0
2P40	40	200	0	71,5 ± 0,9	0,13	69,1	0,18 ± 0,01	2,70 ± 0,05	96,7 ± 1,2
3P40	40	1000	0	70,4 ± 1,3	0,17	66,6	0,24 ± 0,03	4,5 ± 0,1	94,6 ± 1,8
4P40	40	1320	0	64 ± 7	0,70	53,0	1,1 ± 0,1	12 ± 2	83 ± 9
5P40	40	2520	0	77,0 ± 5,6	0,81	20,5	1,1 ± 0,1	72 ± 3	27 ± 2
5P40bis	40	2520	0	71 ± 6	0,78	23,4	1,1 ± 0,1	64 ± 2	33,0 ± 2,7
1P90	90	60	0	83,9 ± 4,1	0,31	75,4	0,36 ± 0,02	7,8 ± 0,4	90 ± 4
2P90	90	200	0	75,5 ± 8,0	0,26	69,7	0,34 ± 0,04	13,6 ± 1,2	82 ± 8
3P90	90	1000	0	68 ± 6	0,87	44,2	1,3 ± 0,1	31 ± 6	65 ± 6
4P90	90	1320	0	71 ± 6	0,90	31,0	1,3 ± 0,1	52 ± 4	44 ± 4
5P90	90	2520	0	68 ± 10	0,65	5,3	1,0 ± 0,1	81 ± 11	8,0 ± 1,3
1P90H	90	60	35	69,4 ± 0,8	0,50	66,5	0,71 ± 0,01	3,6 ± 0,2	96 ± 1,0
3P90H	90	1000	35	69 ± 11	2,2	8,2	3,2 ± 0,5	77 ± 11	12 ± 2
3P90Hbis	90	1000	35	73 ± 5	1,8	5,5	2,5 ± 0,2	91 ± 2	7,6 ± 0,5
1P40H	40	60	6	72,5 ± 0,9	0,40	70,5	0,55 ± 0,01	2,07 ± 0,03	97,3 ± 1,2
3P40H	40	1000	6	76 ± 6	1,34	19,2	1,8 ± 0,2	71 ± 4	26 ± 2
3P40Hbis	40	1000	6	78 ± 6	1,45	15,4	1,9 ± 0,1	77 ± 3	20 ± 2

 Tableau 16 : Résultats expérimentaux de la stabilité de RuO₄(g), en présence de coupons peints.

- (a) Les incertitudes, très variables, dépendent de la quantité de dépôt de Ru mesurée sur les billes de verre, à l'issue de chaque essai. Deux conditions limites sont considérées : le ruthénium déposé sur les billes ne s'est jamais sublimé, ou le dépôt initial est nul et celui observé à la fin de l'essai correspond à une décomposition progressive de RuO₄(g) dès le début de l'essai.
- (b) Les incertitudes sont limitées aux mesures par SAAF, et sont considérées comme négligeables ici, compte tenu des conditions expérimentales (< 1 %).
- (c) Les incertitudes sont liées aux dépôts de ruthénium sur les surfaces internes en verre du REC, non récupérés dans leur intégralité. L'estimation de la fraction manquante de Ru est basée sur le bouclage du bilan de masse. L'hypothèse retenue définit que le bouclage du bilan de masse doit être compris entre 85 % et 95 % de l'inventaire initial en Ru gazeux (cf. chapitre IV, paragraphe 2.2.2).

2.3 Interprétation

Les essais réalisés indiquent que le tétraoxyde gazeux disparaît progressivement. Cette vitesse de disparition est assez lente en air sec : après 30 heures, plus de 50 % de l'inventaire initial en tétraoxyde est encore présent en phase gazeuse.

Comme l'indique la Figure 34, la nature du substrat, acier inoxydable ou peint, ne semble pas influencer significativement la fraction de RuO_4 persistante en phase gazeuse. En revanche, sa vitesse de disparition est clairement accélérée par l'augmentation de la température.

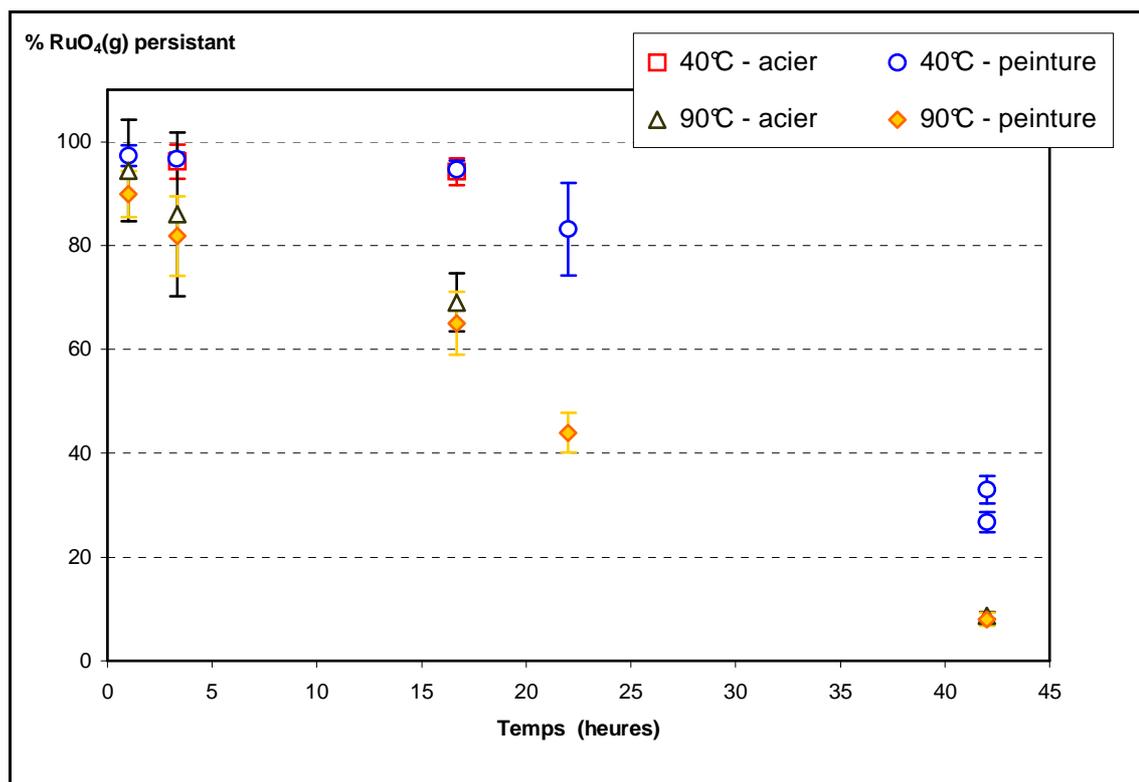


Figure 34 : Evolution de la fraction de $\text{RuO}_4(\text{g})$, en air sec.

En présence de vapeur d'eau, la vitesse de disparition de $\text{RuO}_4(\text{g})$ est accélérée par rapport aux conditions équivalentes en air sec (cf. Figure 35). Cette accélération liée à la présence de vapeur d'eau avait déjà été relevée par Debray et al. [75]. Cependant à ce jour, aucune explication claire et détaillée n'a été proposée.

La Figure 36 montre la fraction de Ru déposée sur chacun des substrats suivant les essais réalisés. Cette fraction demeure extrêmement faible quelles que soient les conditions limites ; la majeure partie du dépôt se produit sur les parois internes en verre du REC, que l'on peut qualifier de dépôts « parasites ». Aucune affinité spécifique de $\text{RuO}_4(\text{g})$ vis-à-vis de l'un ou l'autre des substrats n'a pu être établie.

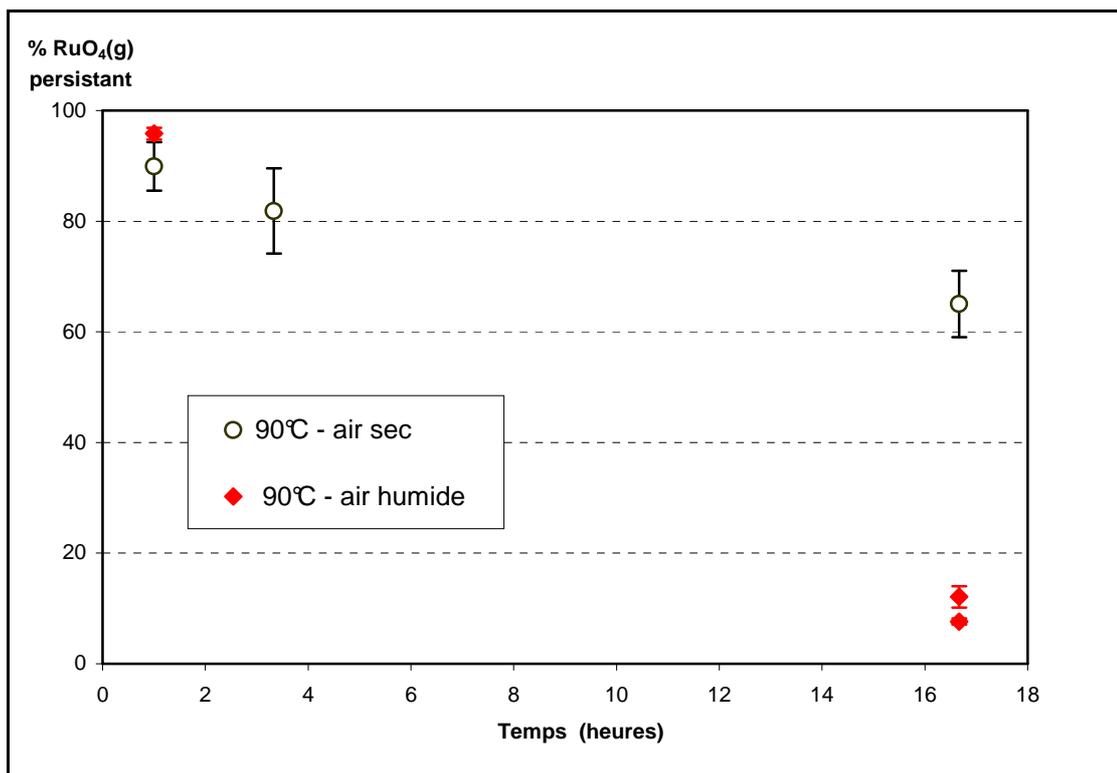


Figure 35 : Comparaison de la fraction persistante de $\text{RuO}_4(\text{g})$, à 90°C , entre air sec et air humide.

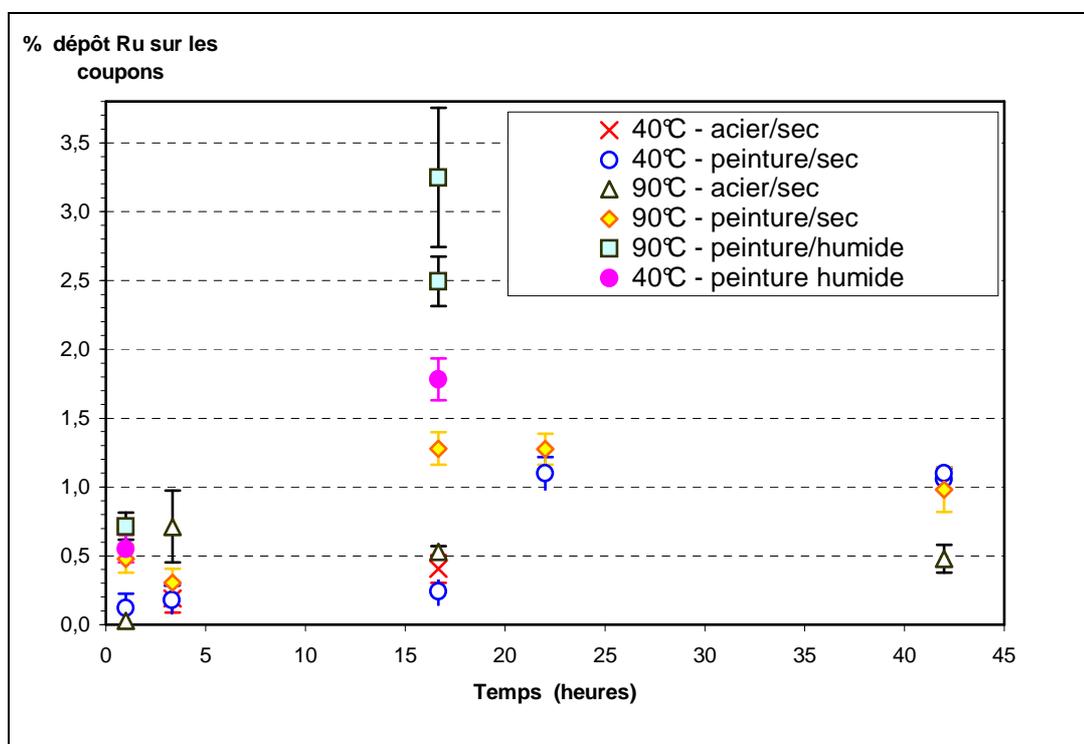


Figure 36 : Fraction de Ru déposée sur les coupons.

Deux processus principaux peuvent expliquer la disparition de RuO₄(g) :

- soit le tétroxyde gazeux s'adsorbe sur la surface des coupons,
- soit le tétroxyde gazeux se décompose thermiquement en phase homogène,

Afin d'évaluer l'importance relative de chacun des processus possibles, les données expérimentales sont analysées ci-dessous suivant l'un ou l'autre des deux phénomènes.

2.3.1 ANALYSE EN TERME D'ADSORPTION DE RUO₄(G)

La vitesse d'adsorption est généralement exprimée selon :

$$\frac{dm_{\text{ads}}}{dt} = k_{\text{ads}} S [\text{Ru}]_{\text{m}} \quad \text{E. 6}$$

avec :

k_{ads} : constante cinétique d'adsorption en m.s⁻¹

S : aire d'adsorption, en m²

$[\text{Ru}]_{\text{m}}$: concentration massique, en mg.m⁻³

E.6 peut s'exprimer en fonction du temps selon :

$$\frac{dm_{\text{ads}}}{dt} = k_{\text{ads}} S [\text{Ru}]_{\text{m}} = k_{\text{ads}} S \frac{m_{\text{Ru,(g)}}}{V} = k_{\text{ads}} S \frac{(m_0 - m_{\text{ads}})}{V} \quad \text{E. 7}$$

$$\frac{dm_{\text{ads}}}{dt} + k_{\text{ads}} S \frac{m_{\text{ads}}}{V} = k_{\text{ads}} S \frac{m_0}{V} \quad \text{E. 8}$$

E.8 est une équation différentielle du premier ordre avec un second membre dont la solution est :

$$m_{\text{ads}}(t) = m_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{k_{\text{ads}} S t}{V}\right) \right) \quad \text{E. 9}$$

Dans cette étude, E.9 ne peut pas être directement appliquée étant donné la forte quantité de RuO₄ déposée sur les surfaces internes en verre du REC.

La concentration de RuO₄(g) suit une décroissance exponentielle selon :

$$\frac{[\text{Ru}]_{\text{m,t}}}{[\text{Ru}]_{\text{m,0}}} = \exp(-\alpha t) \quad \text{E. 10}$$

Les constantes de disparition de RuO₄(g), α , sont rassemblées dans le Tableau 17 pour différentes conditions limites. Ces valeurs proviennent d'une régression logarithmique appliquée aux premières heures (jusqu'à la 16^{ème} heure).

Conditions limites	α (h ⁻¹)
40°C - air sec	0,0038 ± 0,0008
40°C - air humide	0,0817 ± 0,0023
90°C - air sec	0,0253 ± 0,0031
90°C - air humide	0,1404 ± 0,0084

Tableau 17 : Constantes de disparition de RuO₄ en phase gazeuse.

En combinant E.6 avec E.10, on obtient E.11 :

$$m_{\text{ads}}(t) = m_0 \left(\frac{k_{\text{ads}} S}{V \alpha} \right) (1 - e^{-\alpha t}) \quad \text{E. 11}$$

avec :

$$V = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3,$$

$$S = 25 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ pour les coupons acier et acier peint,}$$

$$S = 0,08 \text{ m}^2 \text{ pour les surfaces internes en verre du REC,}$$

$$k_{\text{ads}} : \text{constante cinétique d'adsorption, en m.s}^{-1}.$$

D'après E.11, les constantes d'adsorption dérivées des données expérimentales (restreintes aux 16 premières heures), peuvent être déterminées. Elles sont rassemblées dans le Tableau 18.

Exp.	$k_{\text{ads-acier}}$	$k_{\text{ads-peinture}}$	$k_{\text{ads-verre}}$
	(m.s^{-1})		
2S40	10^{-7}	/	$3 \cdot 10^{-8}$
3S40	$4 \cdot 10^{-8}$	/	10^{-8}
1S90	$5 \cdot 10^{-8}$	/	$3 \cdot 10^{-8}$
2S90	$4 \cdot 10^{-7}$	/	$8 \cdot 10^{-8}$
3S90	$7 \cdot 10^{-8}$	/	$1,1 \cdot 10^{-7}$
1P40	/	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$
2P40	/	10^{-7}	$4 \cdot 10^{-8}$
3P40	/	$3 \cdot 10^{-8}$	10^{-8}
1P90	/	$8,6 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$
2P90	/	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
3P90	/	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
1P40H	/	10^{-6}	$9 \cdot 10^{-8}$
3P40H	/	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$
1P90H	/	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
3P90H	/	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$
3P90Hbis	/	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$

Tableau 18 : Constantes cinétiques d'adsorption dérivées des données expérimentales.

Les constantes d'adsorption moyennées sont résumées dans le tableau 19.

Conditions limites	$k_{\text{ads-acier}}$	$k_{\text{ads-peinture}}$	$k_{\text{ads-verre}}$
	(m.s^{-1})		
40 °C - air sec	$7 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
90 °C - air sec	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
40 °C - air humide	/	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$
90 °C - air humide	/	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$

Tableau 19 : Constantes d'adsorption moyennées.

Ces constantes d'adsorption sont extrêmement faibles, incompatibles avec des phénomènes d'adsorption, y compris pour un processus de physisorption. A titre de comparaison, les valeurs de k_{ads} pour l'élément iode, sous forme I_2 , sur une peinture époxy, se situe aux alentours de $3 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ [117].

D'autre part, ces valeurs sont similaires quelle que soit la nature du substrat : acier, peinture et même verre. Ces faits montrent que l'interaction de $\text{RuO}_4(\text{g})$ avec les surfaces spécifiques des EC de REP, ne met en jeu ni des processus de physisorption, ni de chimisorption.

Une analyse en termes de décomposition du tétroxyde directement en phase gazeuse doit alors être menée.

2.3.2 ANALYSE EN TERME DE DECOMPOSITION DE $\text{RuO}_4(\text{G})$

2.3.2.1 Temps de demi-vie de $\text{RuO}_4(\text{g})$ en air sec

Les quelques articles traitant de la décomposition de RuO_4 en phase gazeuse [74] [64] [72] [80], à relativement basse température, décrivent toujours le processus selon la réaction suivante :



La cinétique de cette réaction de décomposition est supposée être du premier ordre par rapport à RuO_4 . Nous avons en effet observé expérimentalement une décroissance logarithmique, déjà rapportée par d'autres auteurs [75] [64].

Comme le montre la Figure 37, en air sec, les données expérimentales peuvent être simulées par deux exponentielles, indiquant clairement que deux étapes distinctes sont mises en jeu dans le processus de décomposition. La seconde est nettement accélérée.

La dispersion des données expérimentales est assez faible ce qui renforce le niveau de confiance accordé aux résultats.

Certains auteurs [40] [64] [80] attribuent cette augmentation de la vitesse à l'effet catalytique du dioxyde de ruthénium. Ortins de Bettencourt et al. [64] mentionnent aussi l'existence d'une période d'induction, qui pourrait tout à fait correspondre à notre 1^{ère} étape.

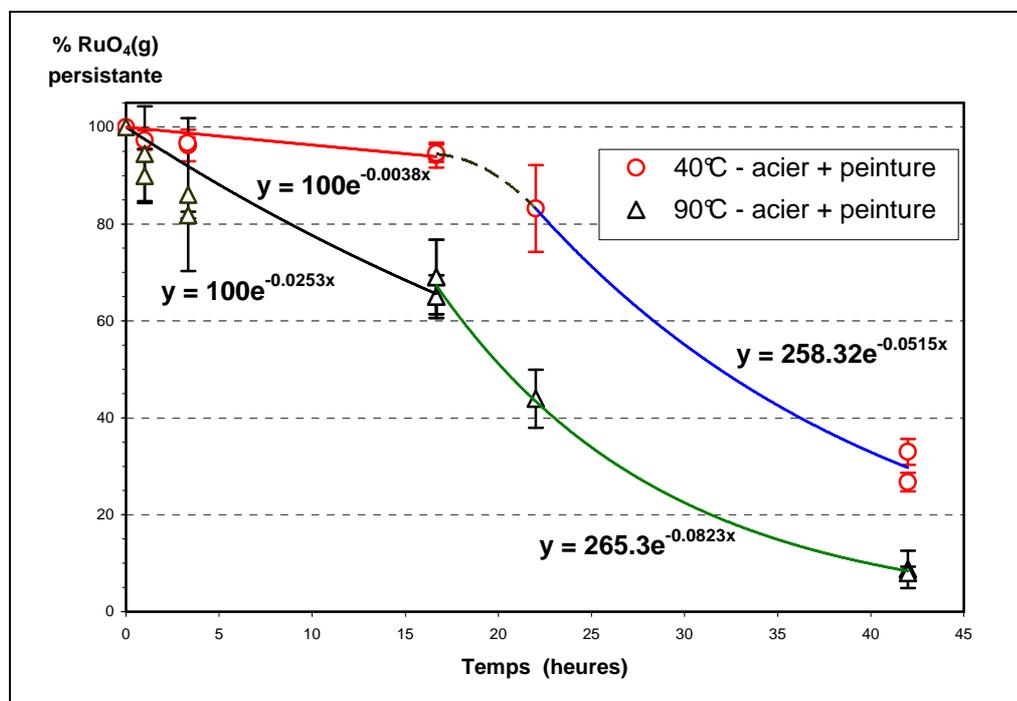


Figure 37 : Evolution de la concentration en $\text{RuO}_4(\text{g})$ en air sec, à 40°C et 90°C.

La constante cinétique est communément exprimée selon une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation est déduite des données expérimentales :

- $E_a = 36 \text{ kJ.mol}^{-1}$, pour la première étape en air sec.
- $E_a = 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, pour la seconde étape en air sec.

La différence d'énergie entre les deux étapes signifie soit que les espèces de Ru mises en jeu sont différentes, soit que la seconde étape correspond à un processus auto-catalytique. Or si la vitesse de la 1^{ère} étape est déduite de la 2^{nde} (cf. Tableau 20), la constante de cette 2^{nde} étape est indépendante de la température, soit environ $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Ce point conforte donc l'hypothèse d'un processus auto-catalytique.

Conditions limites		$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Temps de demi-vie (h)
40°C - air sec	1 ^{ère} étape	$1,1 \cdot 10^{-6}$	184 ± 32
	2 ^{nde} étape	$1,6 \cdot 10^{-5}$	12 ± 1
90°C - air sec	1 ^{ère} étape	$7,0 \cdot 10^{-6}$	27 ± 4
	2 ^{nde} étape	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \pm 0,8$

Tableau 20 : Constantes cinétiques de décomposition de $\text{RuO}_4(\text{g})$ en air sec.

2.3.2.2 Temps de demi-vie de $\text{RuO}_4(\text{g})$ en air humide

Concernant les essais en air humide, si l'on compare les Figures 37 et 38, il est établi que la vapeur d'eau augmente significativement la vitesse de décomposition de $\text{RuO}_4(\text{g})$ pour les deux températures étudiées. Précisons qu'il n'a pas été possible de réaliser des points intermédiaires entre 3h et 16h du fait des contraintes en vigueur au laboratoire relatives au travail de nuit. En revanche, afin de réduire les incertitudes, les points à 16h ont été dupliqués, et comme le montre la Figure 38 la reproductibilité est tout à fait satisfaisante.

Il est important de souligner qu'à 16h la fraction de tétroxyde persistante est faible (voisine de 10% à 90°C), par comparaison aux valeurs obtenues en air sec, environ 70%.

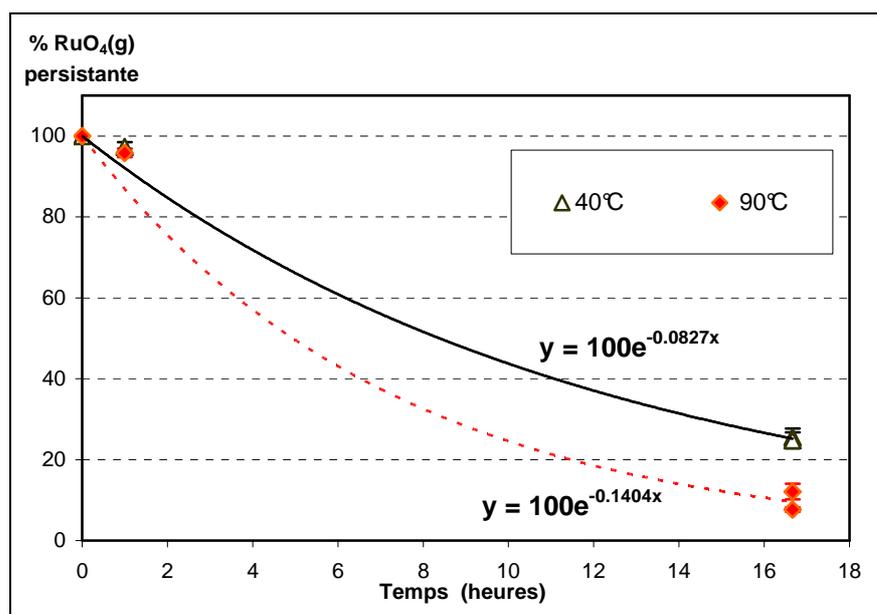


Figure 38 : Evolution de la fraction de $\text{RuO}_4(\text{g})$ en air humide, à 40°C et 90°C.

Les deux étapes mises en évidence en air sec, ne sont désormais plus identifiées en air humide (cf. Figure 38). Les premières données obtenues à 1 heure, suggèrent néanmoins l'existence possible de la 1^{ère} étape, mais celle-ci serait alors réduite en termes de durée.

L'énergie d'activation peut être calculée dans ces conditions, aboutissant à :

- $E_a = 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Il semble que la vapeur d'eau n'intervienne pas directement dans la loi de vitesse. En effet, la fraction de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ diffère de près d'un ordre de grandeur en passant d'une température à l'autre (6% vol. et 35% vol.), mais ce n'est pas le cas de la vitesse de décomposition (cf. Tableau 21). Une action catalytique de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vap})}$ peut donc être envisagée. Notons que cette action catalytique a également été mentionnée par d'autres auteurs [64] [75].

Conditions limites	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Temps de demi-vie (h)
40°C - air humide	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \pm 0,3$
90°C - air humide	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \pm 0,3$

Tableau 21 : Constantes cinétiques de décomposition de $\text{RuO}_4(\text{g})$ en air humide.

2.3.2.3 Loi de vitesse de décomposition de $\text{RuO}_4(\text{g})$

La loi de vitesse générale dérivée des données expérimentales peut alors être exprimée comme suit :

$$-\frac{d[\text{RuO}_4]_{(\text{g})}}{dt} = k_r [\text{RuO}_4]_{(\text{g})} = (k_{\text{th}} + k_c) [\text{RuO}_4]_{(\text{g})} \quad \text{E. 12}$$

avec:

k_r : constante cinétique de décomposition qui dépend des conditions limites.

La constante k_r peut être exprimée comme la somme de deux termes :

- k_{th} qui représente la constante relative à la décomposition thermique de $\text{RuO}_4(\text{g})$,
- k_c qui représente la constante relative aux deux effets catalytiques précités.

La constante k_c peut donc elle-aussi être exprimée comme la somme de deux termes correspondant aux deux effets catalytiques :

- k_d représentant la constante relative à l'effet catalytique propre dû à la présence de dépôts
- k_h qui représente la constante relative à l'effet catalytique propre dû à la présence d'humidité.

Notons que si la constante k_d a été déterminée en air sec, la constante k_h a elle été déterminée en air humide. Autrement dit, la constante liée à l'effet catalytique dû à la présence de vapeur d'eau englobe alors la constante liée à l'effet catalytique dû à la présence des dépôts, donc dans les conditions d'air humide, k_h doit s'écrire k_H et peut être confondue avec k_c .

D'après nos résultats expérimentaux, les valeurs de k_{th} , k_d et k_H peuvent être déduites :

$$k_{th} = 1,0 \exp\left(\frac{-35900}{RT}\right), \text{ en } s^{-1}.$$

$$k_d = 1,5 \cdot 10^{-5} s^{-1}.$$

$$k_H = 3,4 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-7100}{RT}\right), \text{ en } s^{-1}.$$

L'influence de la température sur la contribution relative des différentes constantes cinétiques est présentée dans le Tableau 22.

T	k_{th}	k_d	k_H
(°C)	(s ⁻¹)		
60	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
80	$4,9 \cdot 10^{-6}$		$3,0 \cdot 10^{-5}$
100	$9,4 \cdot 10^{-6}$		$3,4 \cdot 10^{-5}$
120	$1,7 \cdot 10^{-5}$		$3,8 \cdot 10^{-5}$

Tableau 22 : Comparaison des contributions des constantes cinétiques en fonction de la température.

Or, en cas d'AG, il y aura toujours présence d'humidité dans l'EC quels que soient les scénarios accidentiels et donc également présence de dépôts de Ru, la loi de vitesse peut alors finalement s'écrire :

$$-\frac{d[\text{RuO}_4]_{(g)}}{dt} = (k_{th} + k_H) [\text{RuO}_4]_{(g)}$$

E. 13

2.3.2.4 Comparaison avec les données de la littérature

Quelques auteurs ont tenté de déterminer la cinétique de décomposition de $\text{RuO}_4(g)$, malheureusement sans succès. Néanmoins, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre II, paragraphe 4.2.2.2, une des études [64] fournit une donnée chiffrée de la constante cinétique :

$$k = 1,19 \cdot 10^{+13} \exp\left(\frac{-127,5 \cdot 10^{+3}}{RT}\right) \text{ en } s^{-1}, \text{ pour } 110^\circ\text{C} \leq T \leq 140^\circ\text{C}$$

A 110°C , $k = 4,9 \cdot 10^{-5} s^{-1}$, correspondant à un temps de demi-vie pour $\text{RuO}_4(g)$ de 4 heures.

Cette donnée peut être comparée avec nos résultats expérimentaux si l'on prend en considération la 2^{nde} étape en air sec, car il s'agit des conditions limites les plus proches (présence de dépôts et pas d'humidité) de leurs propres conditions, c'est à dire en présence de RuO₂.

L'extrapolation à 110°C de notre propre constante nous conduit à une valeur de $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, soit un temps de demi-vie de 7h. Bien que les conditions ne soient pas rigoureusement identiques, ces deux valeurs sont cohérentes.

Enfin, l'étude menée par Ortins de Bettencourt et al. [64] a établi que la loi de vitesse est bien du premier ordre par rapport à RuO₄, pour une gamme de concentration en RuO₄(g) élevée. Nos résultats valident cette cinétique d'ordre 1 pour des concentrations plus faibles en tétroxyde.

2.4 Conclusions

Au cours de cette étude, la loi de vitesse de décomposition de RuO₄(g) a été déterminée avec précision. Le tétroxyde est certes une espèce gazeuse instable, néanmoins, la vitesse de destruction n'est pas aussi rapide que celle à laquelle on aurait pu s'attendre suite à la revue bibliographique.

La présence de vapeur d'eau est un facteur déterminant, tout comme la température. Le temps de demi-vie de RuO₄(g) est d'environ 5 heures à 90°C, et de 9h à 40°C, en présence de vapeur d'eau (conditions représentatives d'un AG).

L'humidité semble jouer un rôle catalytique dans la mesure où le taux d'humidité n'influence pas directement la vitesse de décomposition, tout comme la présence de dépôts d'oxydes de ruthénium.

La constante de vitesse établie est en accord avec la seule donnée de la littérature disponible, bien que les conditions opératoires soient très différentes. En outre, il est désormais vérifié que cette loi cinétique est bien du premier ordre par rapport à RuO₄ et surtout validée sur un domaine de concentration en tétroxyde relativement étendu.

Contrairement à ce qu'indiquent certaines données de la littérature, les résultats obtenus démontrent que RuO₄(g) ne possède aucune affinité particulière avec le substrat ferreux ou la peinture époxy. La nature du substrat n'a pas d'influence sur la cinétique d'adsorption du tétroxyde et enfin les constantes d'adsorption mesurées sont extrêmement faibles. De cet ensemble de ces résultats, nous déduisons que la destruction du tétroxyde de ruthénium gazeux correspond à une décomposition directe en phase gazeuse, suivie d'une condensation sur les surfaces présentes et non pas à un processus d'adsorption.

3 CARACTERISATION DES DEPOTS DE RUTHENIUM

Le paragraphe 2 a notamment confirmé la formation de dépôts de ruthénium sur les parois internes des EC, traduisant l'instabilité de $\text{RuO}_4(\text{g})$. Il convient désormais de s'intéresser à la nature précise de ces dépôts. En gardant à l'esprit la problématique initiale qui est d'estimer la quantité de ruthénium persistante en phase gazeuse dans l'EC en cas d'AG, connaître la spéciation du ruthénium déposé s'avère essentiel vis à vis de sa réactivité potentielle, thermique et radiolytique, à moyen et long terme. Dans ce but, nous avons mené une étude de caractérisation de ces dépôts.

3.1 Réalisation de dépôts significatifs de Ru sur substrats spécifiques

Le principe de réalisation des dépôts de Ru est similaire au mode opératoire employé pour les études de stabilité de $\text{RuO}_4(\text{g})$ (cf. chapitre III, paragraphe 3.2.1.2). Après sublimation des cristaux de RuO_4 , le REC est chargé en vapeurs de tétroxyde, dans lequel le coupon de surface (acier ou acier peint) a été préalablement introduit. La durée de l'essai est de 24 heures ce qui nous permet d'avoir un dépôt significatif sur le coupon. La température du REC est fixé à 90°C ou à 40°C , avec ou sans humidité.

3.2 Résultats des observations par microscopie

Plusieurs analyses par microscopie électronique (MEB/EDS) ont été réalisées pour chacun des deux substrats. Des exemples des observations réalisées sur le coupon acier sont représentés sur la Figure 39. On distingue essentiellement deux zones, les plus claires, riches en atomes de Fe, Cr, Ni, qui contiennent aussi du Ru et certaines plus sombres contenant une densité d'atomes de Ru plus importante.

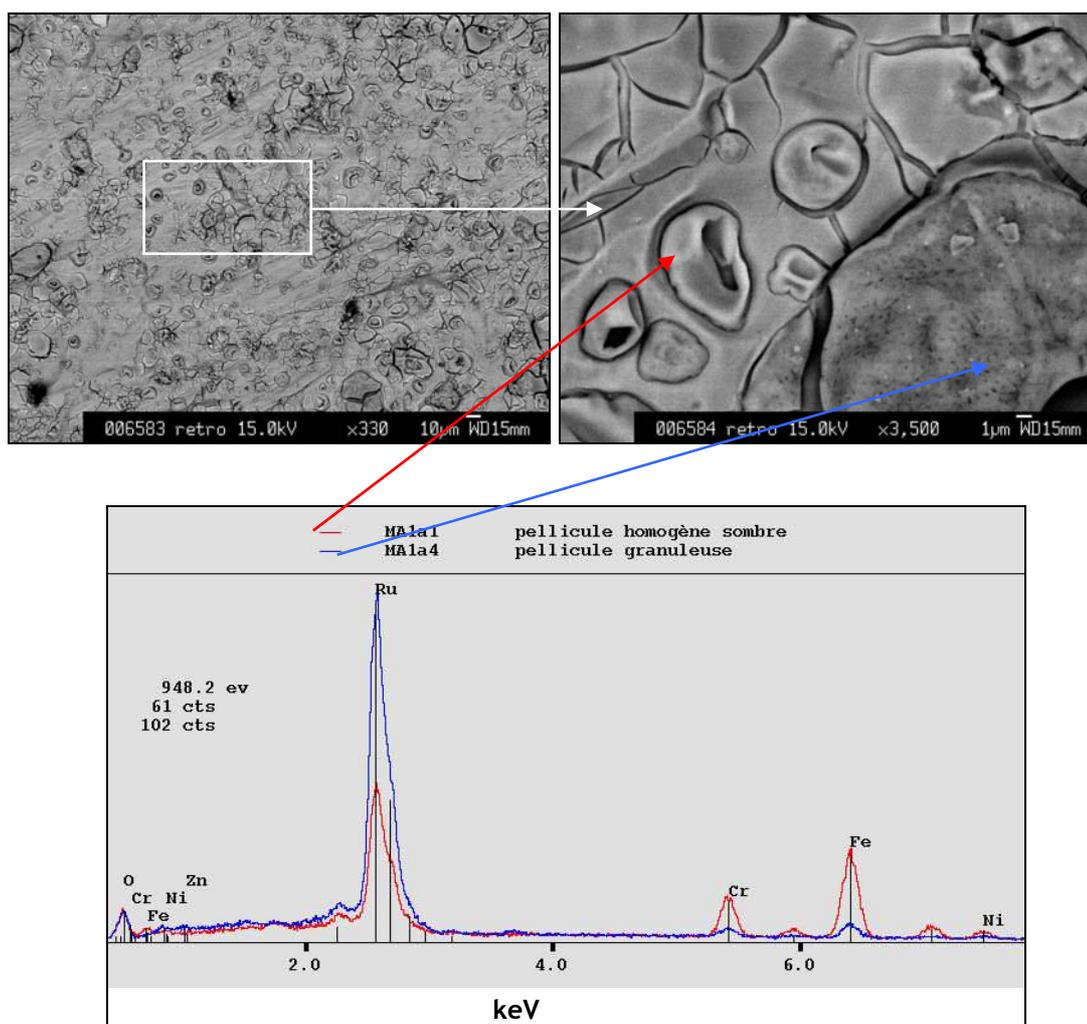


Figure 39 : Micrographies par MEB et spectres EDS des dépôts de Ru sur coupon acier.

La Figure 40 représente les observations réalisées sur le coupon peint. Il apparaît clairement que le dépôt de ruthénium est craquelé, il ne s'agit pas du revêtement de peinture puisque le pigment TiO_2 est visible dans les fissures contrairement aux atomes de Ru. D'après l'analyse EDS, il semblerait que le ruthénium soit présent à l'état oxydé, néanmoins, le dépôt n'étant pas parfaitement uniforme, il est difficile d'affirmer que les atomes d'oxygène détectés ne proviennent pas finalement de la peinture elle-même.

Des micro-billes sont présentes en surface des dépôts et l'analyse EDS révèle que les espèces de Ru mises en jeu à ce niveau ne présentent pas le même état d'oxydation de surface que celles se situant dans les zones plus homogènes (pellicules). Ce point semble alors indiquer la présence d'une seconde espèce de Ru plus ou moins oxydée, voire même hydroxylée. Cependant, là encore, la non-planéité rigoureuse du dépôt pouvant conduire à une différence d'intensité du pic d'oxygène, nous empêche de conclure définitivement.

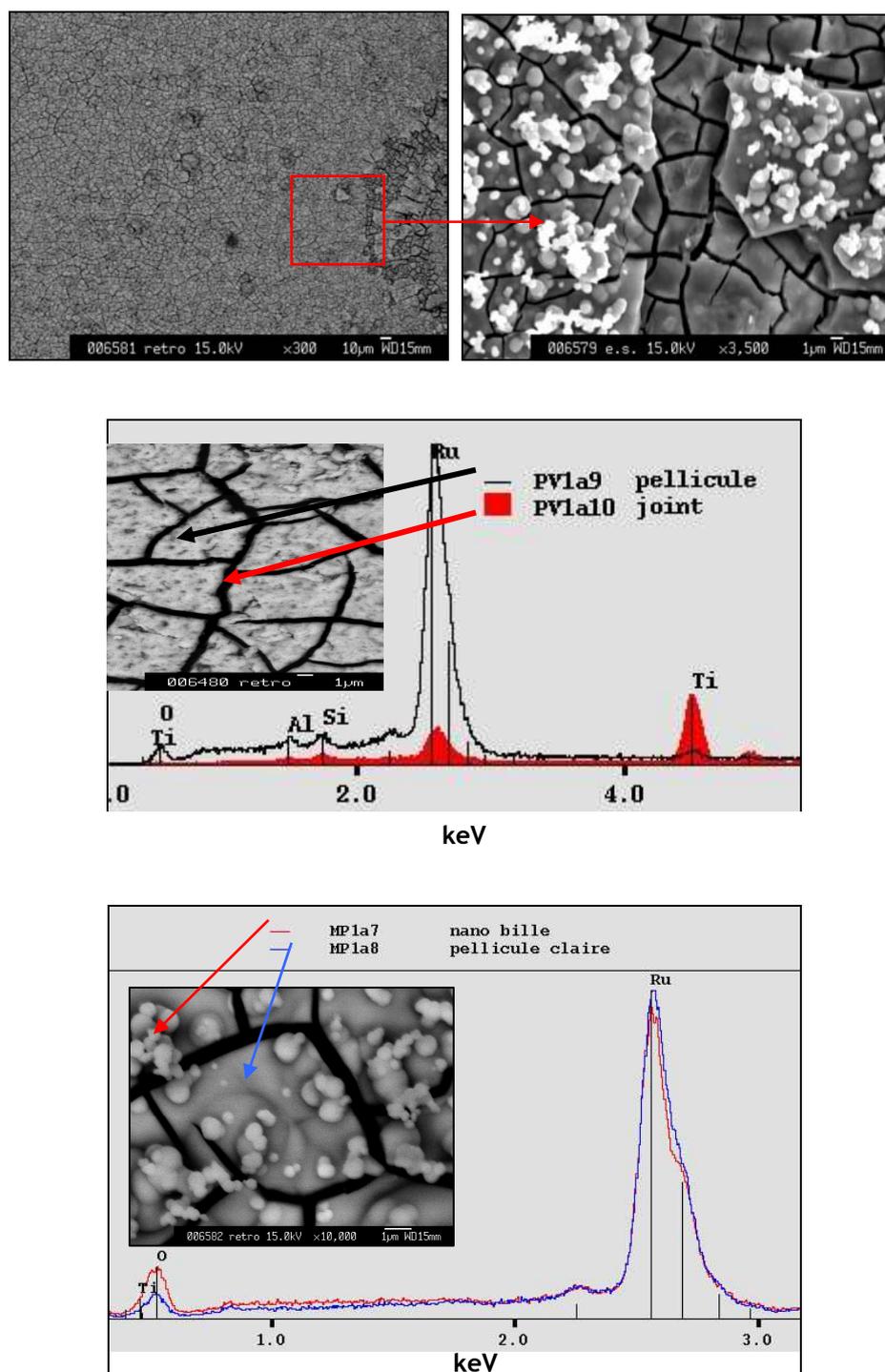


Figure 40 : Micrographies par MEB, et spectres EDS des dépôts de Ru sur coupon peint.

3.3 Résultats des analyses par Diffraction des Rayons X

Le spectre DRX d'un dépôt de ruthénium sur substrat peint est représenté sur la Figure 41. Du fait de la présence de TiO_2 dans ce type d'échantillon (pigment de la peinture époxy), de grandes difficultés sont apparues pour détecter le ruthénium. En effet, TiO_2 et RuO_2 possèdent tous deux des structures très voisines de type rutile. Quoiqu'il en soit, étant donné les intensités respectives mises en jeu, toute interprétation est impossible ici.

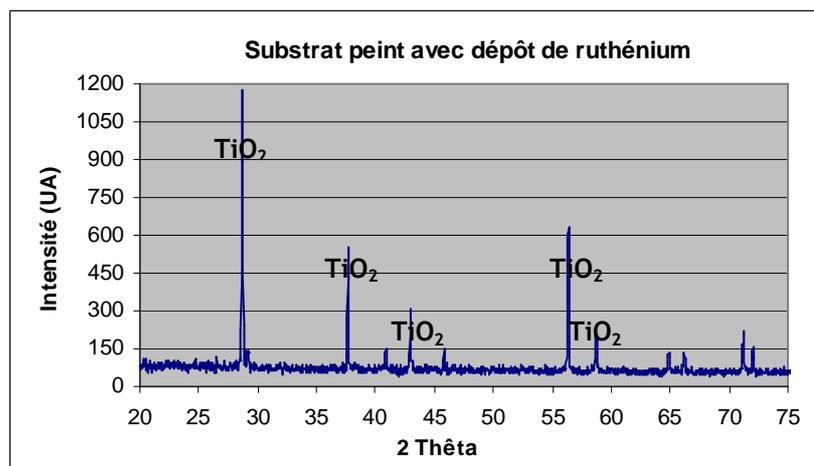


Figure 41 : Spectre DRX d'un dépôt de Ru sur substrat peint.

Concernant l'échantillon acier, ce sont essentiellement les pics des éléments correspondant au substrat qui sont facilement détectables, traduisant une épaisseur très faible du dépôt de Ru. Néanmoins, d'après le spectre DRX, des pics très élargis pouvant être attribués au Ru, sont aussi visibles, ce qui impliquerait la présence de formes de Ru mal cristallisées. Comme l'a démontré Mills et al. [118], les formes hydratées du RuO_2 sont amorphes, ce qui conforterait là encore la présence de cette espèce sous forme hydratée.

3.4 Résultats des analyses par microsonde électronique

Etant donné les difficultés rencontrées pour obtenir des résultats exploitables par DRX, il semble donc, qu'outre le caractère amorphe, et la présence de TiO_2 , une trop faible épaisseur du dépôt de Ru soit à l'origine de la non-détection par cette technique. Comme il a été mentionné dans le chapitre III, paragraphe 2.1.4.2, une étude par microsonde électronique a donc été réalisée dans le but de déterminer l'épaisseur de la couche de Ru déposée sur les substrats spécifiques²⁹.

Nous mettons ici à profit la propriété que possèdent les électrons incidents de pénétrer dans la matière sur une profondeur de quelques microns³⁰ et le fait que le rayonnement X émis à une certaine profondeur dans l'échantillon est partiellement absorbé par celui-ci avant d'être réémis dans le vide et détecté [119]. L'intensité émise I est liée à l'intensité générée I_0 à la profondeur x , par la relation suivante : $I = I_0 e^{-\mu x}$ (A), où μ est le coefficient d'absorption du matériau constituant l'échantillon pour la longueur d'onde X considérée. La relation (A) s'écrit en général sous la forme suivante : $I = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x}$, où μ/ρ est le coefficient d'absorption massique.

²⁹ La mesure de l'épaisseur (masse surfacique) n'a pas pu être mise en œuvre pour les coupons peints, en raison des problèmes d'écoulement de charges engendrés par la peinture intrinsèquement non conductrice.

³⁰ La profondeur r de pénétration des électrons incidents dans la matière dépend de leur énergie E_0 et des caractéristiques de la cible (numéro et masse atomiques Z et A , densité ρ) selon l'expression :

$$r = \frac{0.0276AE_0^{1.67}}{\rho Z^{0.89}}, \text{ où } r \text{ est en } \mu\text{m}, E_0 \text{ en keV et } \rho \text{ en g/cm}^3.$$

En théorie, il conviendrait de réaliser une mesure de l'intensité d'une raie X du substrat recouvert, puis de la comparer à l'intensité mesurée sur substrat nu. Le calcul qui permet de remonter à l'épaisseur de la couche à partir de la mesure du rapport des intensités est complexe. En effet, il faut tenir compte notamment de la perte partielle d'énergie des électrons dans la couche, de la distribution en énergie des électrons en fonction de la profondeur de pénétration dans le substrat, du rendement d'ionisation par ces électrons, pour le niveau d'énergie du substrat à l'origine de la raie d'émission considérée, et des éventuels phénomènes de fluorescence de la raie considérée induits par l'ensemble du rayonnement X généré dans le matériau. Les compositions élémentaires de la couche et du substrat doivent de surcroît être connues. En pratique, on réalise une série de mesures de rapports d'intensité avec/sans couche en faisant varier la tension d'accélération des électrons incidents (cf. Figure 42), et on ajuste les résultats à un modèle qui prend en compte l'ensemble des effets précités. Le paramètre ajustable est dans ce cas précis la masse surfacique x_p de la couche.

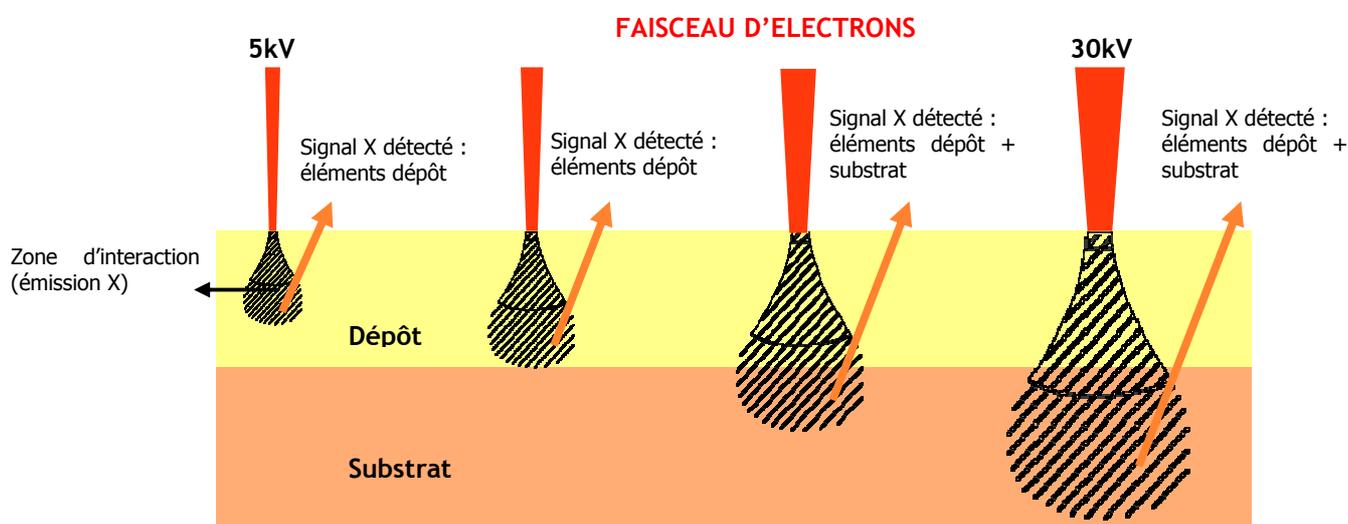


Figure 42 : Profondeur de la poire d'interaction des électrons incidents, en fonction de la tension d'accélération.

Expérimentalement, la raie d'émission X du substrat utilisée est ici la raie $K\alpha$ du fer à 6,4 keV. Nous avons fait varier la tension d'accélération des électrons incidents dans la plage 5-30 keV, en modifiant les valeurs de courant de faisceau pour ne pas saturer les détecteurs.

Les dépôts de RuO_2 présentent une légère rugosité. Ne pouvant polir l'échantillon, la mesure d'intensité a été effectuée en mode balayage (aire analysée : $150 \times 112 \mu m$), de façon à minimiser les effets de relief auxquels la sonde électronique est sensible.

Pour chaque tension, 20 mesures ont été réalisées, sur des zones réparties de manière aléatoire sur le dépôt puis sur l'acier nu. Les rapports des moyennes d'intensités calculés sont reportés sur la Figure 43.

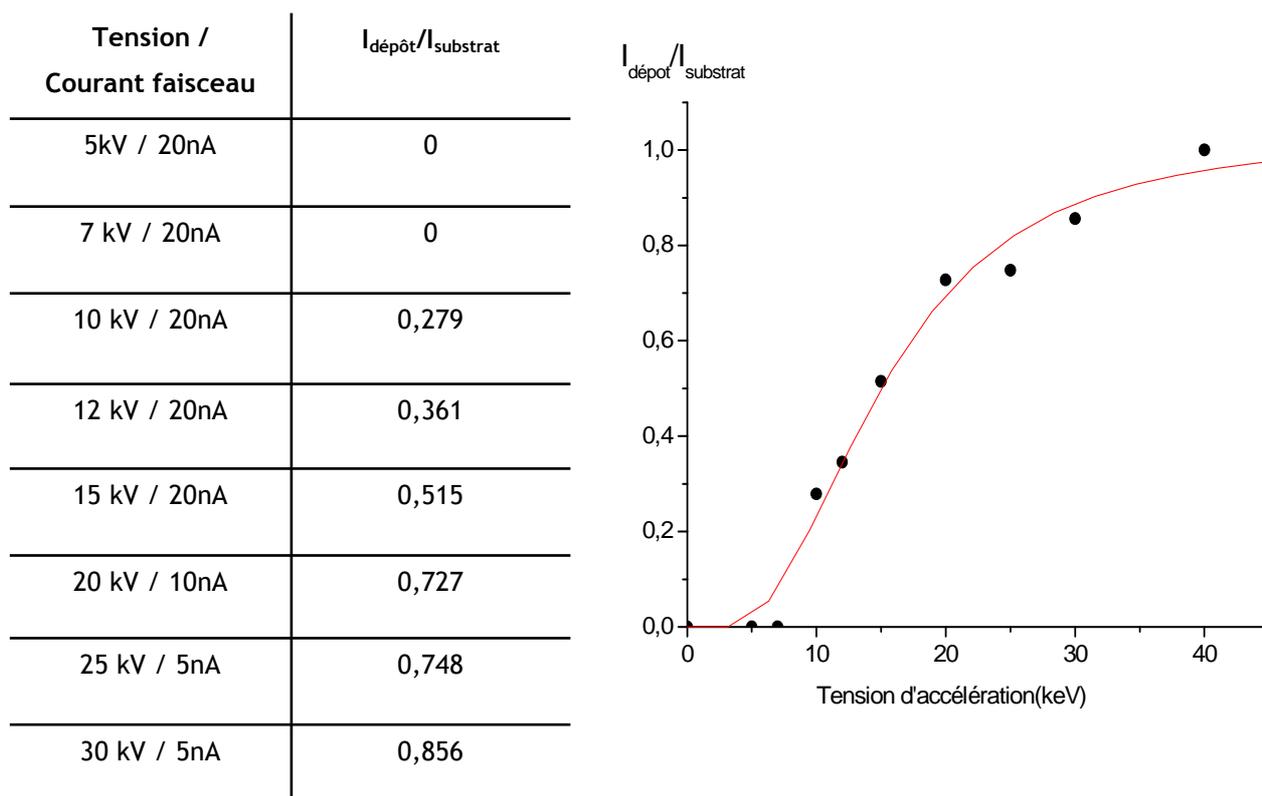


Figure 43 : Rapport des moyennes d'intensités en fonction de la tension d'accélération.

A partir de ces données expérimentales, le programme de mesure d'épaisseur de la microsonde (LayerQuant), basé sur le code de calcul X-film développé par Merlet et al. [120] permet d'ajuster la courbe $I/I_0=f(V)$ (cf. Figure 43), et d'en extraire une valeur de masse surfacique : x_p . Nous avons alors obtenu une masse surfacique de $0,092 \text{ mg.cm}^{-2}$.

En faisant l'hypothèse que le dépôt est constitué de RuO_2 ou tout au moins d'une forme voisine (confortée par les résultats XPS, cf. paragraphe 3.5), la densité serait de l'ordre de $7,05 \text{ g.cm}^{-3}$, donnant dans ce cas une épaisseur de $0,13 \text{ }\mu\text{m}$. Cette valeur très faible explique les observations par DRX.

3.5 Caractérisation des dépôts de Ru par XPS

L'ensemble des résultats précédents obtenus par les techniques de microscopie et par DRX nous conduit à envisager l'XPS, technique d'extrême surface (quelques nm de profondeur), afin d'accéder à la spéciation du ruthénium constituant les dépôts sur les coupons acier et acier peint.

Ces dernières années, l'XPS a démontré sa capacité à fournir de précieuses et fiables informations quant à l'état d'oxydation et la stœchiométrie des oxydes de ruthénium [121] [122] [123] [124].

Cependant, la caractérisation de composés de Ru par cette technique est très complexe étant donné le recouvrement des pics de ruthénium $\text{Ru}3d$, avec ceux du carbone de contamination de surface $\text{C}1s$. Or c'est en règle générale le pic $\text{C}1s$ qui est utilisé pour caler les spectres XPS. Un bombardement ionique (ions Ar^+) peut être utilisé, afin de « nettoyer » la surface de l'échantillon en ôtant la couche de contamination carbonée. Dans ce cas, des effets secondaires potentiels (par exemple réduction des espèces) peuvent apparaître.

Comme l'a indiqué la revue bibliographique (cf. chapitre II, paragraphe 4.2.5), aucune étude expérimentale sur l'interaction entre $\text{RuO}_4(\text{g})$ et des surfaces peintes (époxy) n'a à ce jour été menée. Concernant les études mettant en jeu des surfaces acier, les conclusions émises quant à la nature des dépôts de Ru sont loin d'être unanimes.

3.5.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.1, les échantillons de Ru analysés n'ont pas été préparés *in situ* dans la chambre d'analyse XPS mais dans un dispositif dédié. Cela implique que lors de la phase de transfert vers la chambre d'analyse, les échantillons ont inévitablement été exposés à l'air et donc une contamination de surface n'a pu être évitée.

Le traitement des spectres a été réalisé avec le logiciel Kratos Vision 2.2.0[®]. Une ligne de base non linéaire, dite de Shirley [125], permettant la soustraction du bruit de fond a été utilisée et des pics Gaussien G (60%) - Lorentzien L (40%), ou des pics asymétriques GL, ont été employés pour la décomposition spectrale.

3.5.2 RESULTATS ET INTERPRETATION

3.5.2.1 Echantillons références

Dans le but d'établir une base de données cohérente et fiable des énergies de liaisons (E_i , noté ici BE pour « Binding Energy ») pour les composés de Ru, nous avons analysé nos propres échantillons références de ruthénium : un barreau de ruthénium métallique, une poudre de dioxyde de ruthénium anhydre et une seconde de dioxyde hydraté, en préalable des échantillons obtenus expérimentalement. Le bombardement ionique a uniquement été appliqué lors de l'analyse du barreau de Ru métallique.

Seules des références de l'espèce dioxyde ont pu être réalisées puisqu'il s'agit de l'oxyde le plus stable. En effet, le trioxyde RuO_3 n'est thermodynamiquement stable qu'à haute température (supérieure à 1300°C) et $\text{RuO}_4(\text{c})$ sublime dès 7°C .

Un barreau de ruthénium, préalablement poli avant introduction dans la chambre d'analyse, a subi deux minutes de bombardement ionique. Le spectre du niveau de cœur $\text{Ru}3d$ est présenté en Figure 44a. Comme cela est connu pour une espèce métallique, les pics ont une forme asymétrique, et la meilleure déconvolution pour les pics $\text{Ru}3d_{3/2}$ et $\text{Ru}3d_{5/2}$ a été obtenue avec les paramètres suivants : 90 % Lorentzien, 10 % Gaussien, avec un ratio des deux demi-largeurs de 0,7. Le couplage spin-orbite implique un écart de 4,21 eV entre les deux pics 3d ce qui est tout à fait en accord avec les données de la littérature [122] [124]. Le pic $\text{Ru}3d_{5/2}$ se situe à une énergie de liaison (BE) de 279,95 eV et sa largeur à mi-hauteur (FWHM) est de 0,72 eV.

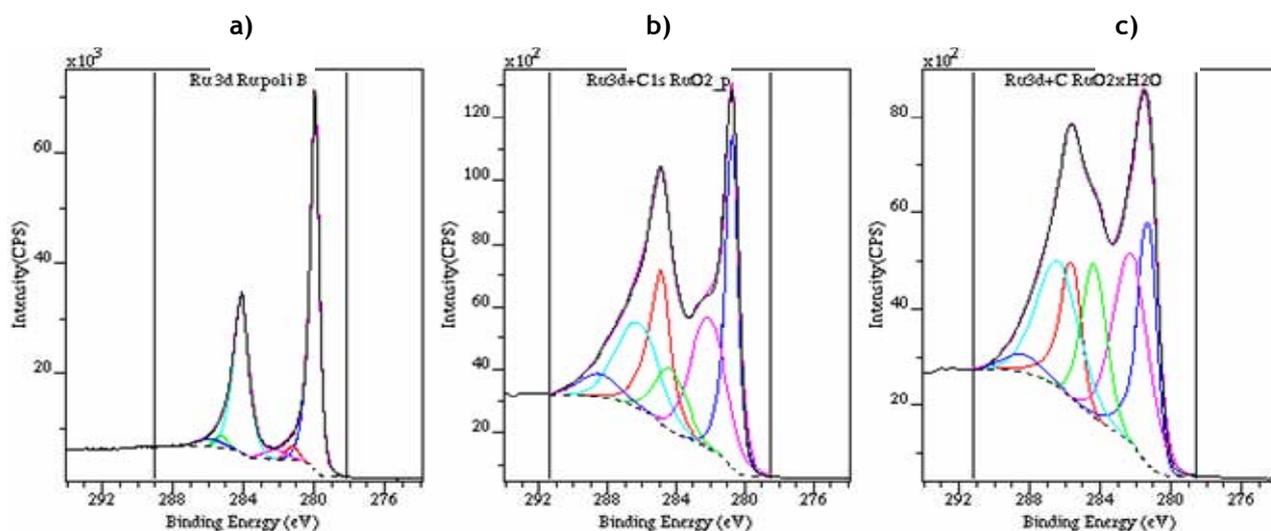


Figure 44 : Spectres XPS des niveaux de cœur Ru3d : de l'échantillon de Ru métallique bombardé (a), d'une poudre de dioxyde anhydre (b), d'une poudre de dioxyde hydraté (c).

Cette valeur de BE est en parfait accord avec les valeurs rapportées dans des précédents articles [122] (y compris les références incluses dans cet article), qui s'échelonnent entre 279,96 et 280,30 eV. Selon la décomposition appliquée sur le spectre de la Figure 44a, deux petits pics assez larges sont aussi nécessaires pour une déconvolution optimale. Ces faits ont déjà été observés sur des films fins nettoyés par oxydation à 400 °C visant à ôter la couche de contamination carbonée, suivie d'une réduction sous courant d'H₂ à 300 °C [122]. Ce second pic Ru3d5/2 se situe à une BE de 281,55 eV, conduisant à un déplacement chimique apparent d'environ 1,6 eV. L'interprétation de ce pic n'est pas très claire. Il pourrait être dû à la présence d'un autre composé de Ru en surface ou sub-surface, mais dans un état d'oxydation supérieur. Cependant, le signal très faible du pic O1s réduit considérablement la validité de cette hypothèse.

La présence de pics satellites due à des phénomènes de shake-up (cf. définition chapitre III, paragraphe 2.1.1.1) doit certainement être privilégiée ici pour interpréter cette forme assez complexe des pics de Ru(0). Enfin, signalons qu'aucun signal (même insignifiant) n'a été observé à 284,6 eV, valeur de BE caractéristique du pic C1s, synonyme d'absence de contamination carbonée, impliquant donc que la méthode de bombardement s'est avérée ici très efficace.

L'espèce RuO₂ anhydre est un oxyde conducteur électrique, par conséquent i). aucune correction de charges n'a été appliquée, ii). une forme asymétrique des pics est attendue [123]. Quelques essais de bombardement ionique ont été testés pour ôter la couche de contamination carbonée en surface de cette poudre compactée (pastille), mais sur ce type de substrat (poudre) les effets secondaires observés ont été dramatiques : élargissement des pics, mais aussi apparition de l'espèce Ru(0), totalement inattendue et surtout improbable ici. Par conséquent, ce pré-traitement aux ions Ar⁺ a été exclu dans la suite des analyses et de ce fait une couche de contamination persiste certainement à la surface de nos échantillons.

Le spectre Ru3d est représenté sur la Figure 44b. Celui-ci est nettement plus complexe et six composantes sont nécessaires pour obtenir une déconvolution satisfaisante. Le couplage spin-orbite des deux pics principaux est estimé à 4,14 eV. Le pic Ru3d5/2 situé à une BE 280,77 eV, est en parfait accord avec les données précédemment publiées [réf. [122] y compris les références incluses dans cet article], s'échelonnant entre 280,68 et 281,00 eV. Outre ces deux pics principaux, un doublet supplémentaire a dû être introduit avec un déplacement chimique de 1,45 eV. Ce doublet situé à une BE assez élevée a fait l'objet de longues discussions dans la littérature [123].

Il convient de noter que l'intensité relative de ces pics satellites comparée à celle des pics principaux, est nettement plus élevée ici que dans le cas du barreau de ruthénium métallique. La nature de ces pics additionnels est vraisemblablement différente. Enfin, deux pics situés à 284,4 et 288,6 eV ont été attribués au pic C1s, synonyme d'une contamination de surface de l'échantillon. La valeur de 284,4 eV est légèrement plus faible que la valeur attendue pour le carbone « fortuit » (284,6 eV), mais jugée assez satisfaisante, étant donné la décomposition assez délicate. Le pic à 288,6 eV pourrait être associé à une espèce oxydée du carbone, par exemple des carbonates.

Par ailleurs, il est connu que RuO₂ se comporte comme un oxyde hygroscopique, un échantillon de dioxyde de ruthénium hydraté a donc aussi été étudié. Le spectre Ru3d est présenté en Figure 44c, les mêmes paramètres de décomposition que pour la forme anhydre ont été utilisés (nombre et formes des pics, FWHMs, rapport de branchement), aboutissant uniquement à un déplacement de l'ensemble du spectre, et bien sûr des intensités des pics. La déconvolution ainsi obtenue est tout à fait satisfaisante. Pour cet échantillon, le pic Ru3d5/2 se situe à une BE de 282,30 eV, valeur compatible avec celles rapportées pour des échantillons de RuO₂ préparés par électrochimie [123]. Dans ce cas, l'intensité du doublet de pics satellites est manifestement plus élevée que pour le dioxyde anhydre et le pic C1s est situé à 284,4 eV. La comparaison des spectres des niveaux O1s de chacune des deux pastilles références, présentés en Figure 45a et 45b, est extrêmement intéressante. En effet, la décomposition de l'orbitale O1s a été réalisée avec une méthode assez classique, en utilisant trois composantes (BE = 529,45, 530,75 et 532,6 eV) attribuées aux atomes d'oxygène dans trois environnements chimiques différents, qui sont respectivement : O²⁻ : oxyde, OH⁻ : groupement hydroxyle, et H₂O : eau adsorbée sur l'échantillon. La composante « eau » s'est toujours avérée assez faible, ce qui s'explique par le fait que les échantillons aient été caractérisés dans des conditions d'ultravide, impliquant que seule une bicouche de molécules d'eau peut persister sur la surface des oxydes de Ru étant donné l'enthalpie d'adsorption de l'eau [126].

En outre, la composante à 530,75 eV augmente significativement dans le cas du RuO₂ hydraté fournissant de ce fait une preuve évidente d'un processus d'hydroxylation.

En conséquence, il semble que l'exposition de RuO₂ à la vapeur d'eau (avant le transfert dans la chambre d'analyse XPS) ne se résumerait pas à un simple processus d'hydratation (molécules d'eau en sphère externe), mais résulterait plutôt d'une réaction chimique produisant, au moins en surface, un pseudo oxyhydroxyde. Finalement, l'espèce de RuO₂ si souvent qualifiée de « anhydre » présente clairement une hydroxylation de surface (cf. Figure 45a).

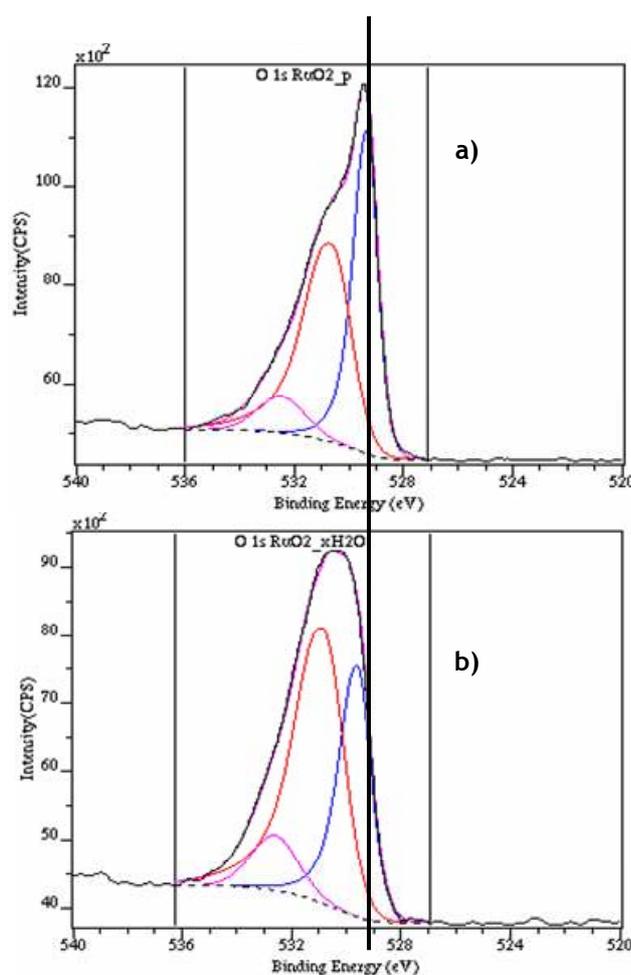


Figure 45 : Spectres XPS des niveaux O1s sur un échantillon de dioxyde anhydre (a), et hydraté (b).

Cette décomposition de l'orbitale O1s via trois composantes, présente des similitudes avec la décomposition proposée par Chan et al. [122], pour des films minces de Ru oxydés sous oxygène à pression atmosphérique, mais les attributions de chacune des composantes diffèrent quelque peu.

Si l'on néglige la contribution relative des molécules d'eau adsorbées, notre interprétation du pic O1s fait donc clairement apparaître deux types d'oxygène. Plus l'oxyde de Ru est « hydraté » et plus l'intensité du groupement hydroxyle est importante ; le signal du groupe OH⁻ étant, rappelons le, clairement présent sur l'échantillon de RuO₂ « anhydre ».

Si l'on se réfère de nouveau aux spectres Ru3d du dioxyde anhydre et hydraté, il apparaît que le doublet de pics satellites situés à des énergies de liaisons plus élevées, suit la même tendance que la composante hydroxyle pour le pic O1s. Par conséquent, ce doublet pourrait être interprété différemment et l'on pourrait alors désormais considérer qu'il est la preuve que des atomes de Ru aient dans leur voisinage au moins un groupe hydroxyle. En l'absence d'une caractérisation fiable de composés oxyhydroxyde de Ru(IV), la seule façon de confirmer cette hypothèse serait d'entreprendre des calculs théoriques de charges électroniques, sur les atomes de Ru dans diverses configurations structurales. Bien que cet objectif soit intéressant, il reste néanmoins hors du propos principal de notre étude.

3.5.2.2 Echantillon acier

Le dépôt de ruthénium sur l'échantillon acier a été analysé sans le système de neutraliseur de charges. L'analyse de différentes zones (aire d'analyse $700 \mu\text{m}^2$) a permis de vérifier que le dépôt est assez homogène sur l'ensemble de la surface des échantillons. Aucune différence significative n'a été observée. Comme les spectres acquis pour les différents échantillons sont en général très similaires, seul un exemple typique est présenté sur la Figure 46a (niveau 3d) et 46b (niveau O1s). Les spectres de Ru3d et O1s ont été analysés selon la même procédure développée pour les échantillons références (poudre de dioxyde). Les formes des pics Ru3d sont très voisines de celles observées pour la référence $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Le pic Ru 3d_{5/2} se situe à 281,4 eV et sur ce spectre le pic C1s se situe à 284,6 eV, avec une intensité significativement amplifiée comparée à celle de l'échantillon référence. Le pic O1s est complètement dominé par la composante hydroxyle.

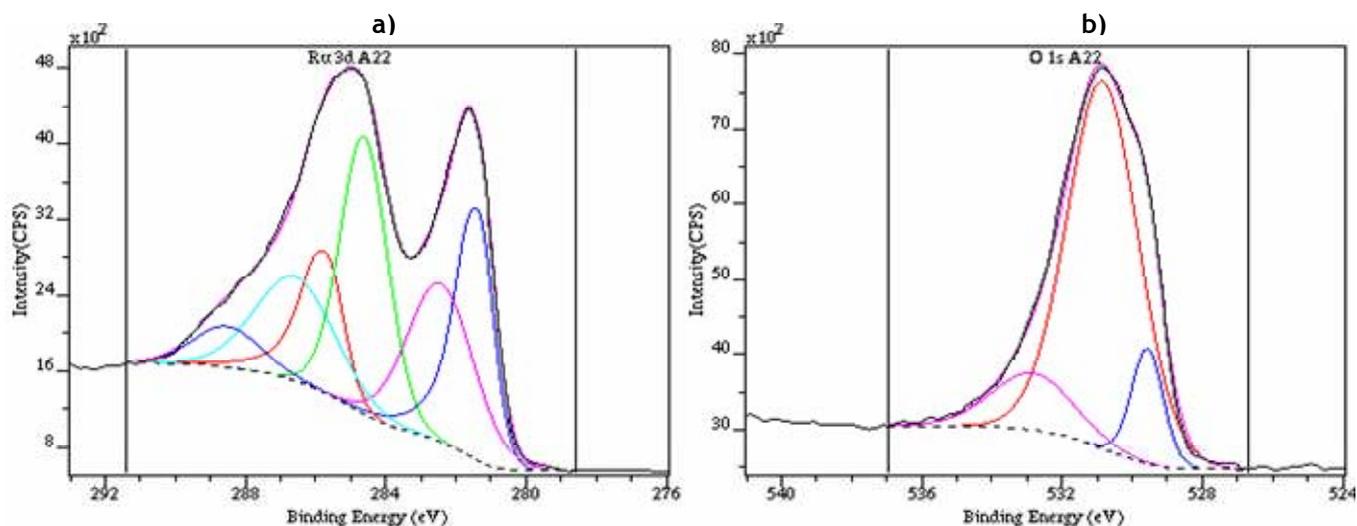


Figure 46 : Spectres XPS des niveaux Ru 3d (a), et O1s (b), du dépôt de Ru sur substrat acier.

3.5.2.3 Echantillon peint

Les résultats des analyses XPS de dépôts de Ru sur un échantillon d'acier peint, sont présentés sur les Figures 47a et 47b. Le substrat peint n'étant pas suffisamment conducteur électrique, l'utilisation du neutraliseur de charges a été absolument nécessaire pour l'acquisition des spectres XPS. Là encore, la méthode de décomposition suivie a été identique au cas précédents. Le pic C1s se situe à 284,6 eV et la cohérence de cette déconvolution a pu être vérifiée à travers le signal O1s, puisque le signal O^{2-} apparaît de cette façon à 529,6 eV comme prévu.

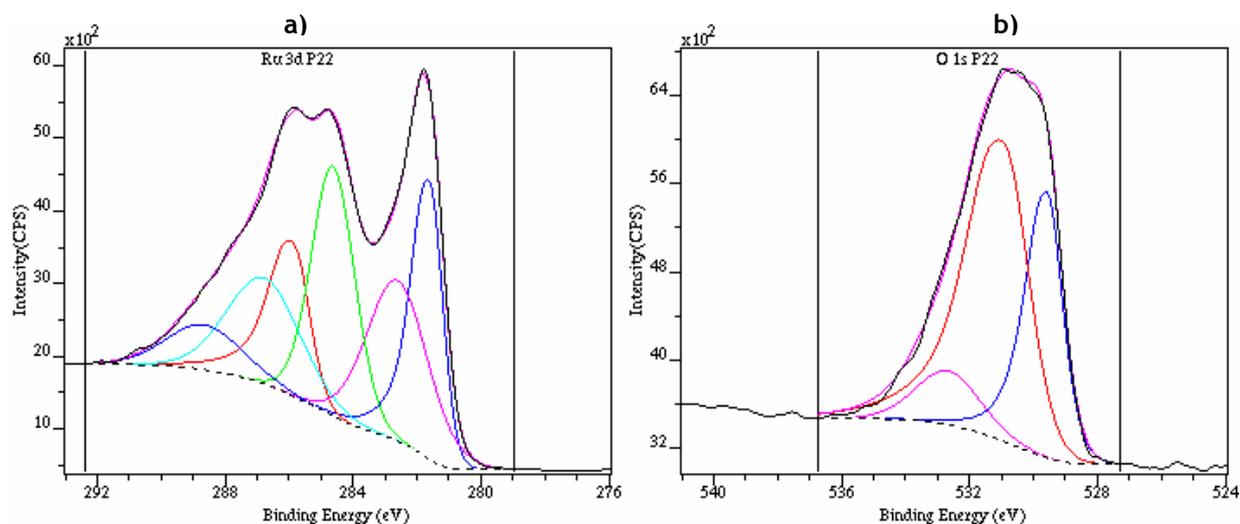


Figure 47 : Spectres XPS des niveaux Ru 3d (a), et O1s (b), du dépôt de Ru sur substrat peint.

3.5.2.4 Substrat verre

Etant donné les forts dépôts de Ru sur les parois internes du REC, des analyses XPS ont également été réalisées sur un substrat en verre (verre identique aux parois internes du REC). La Figure 48 présente le spectre du niveau Ru3d.

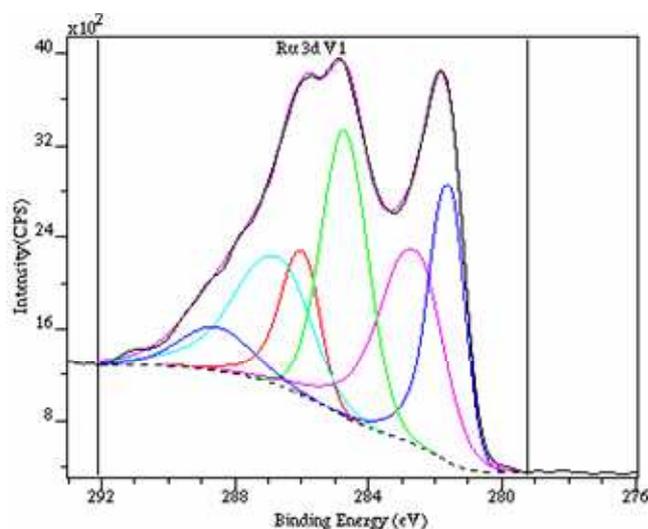


Figure 48 : Spectre XPS du niveau Ru3d du dépôt de Ru sur substrat verre.

La décomposition de l'orbitale Ru3d fait apparaître les mêmes résultats que ceux obtenus sur les deux autres types de substrats : acier et acier peint. Par conséquent, la nature du substrat n'a aucune influence sur la spéciation du dépôt de ruthénium.

3.5.3 BILAN REACTIONNEL DE DECOMPOSITION DU TETROXYDE DE RUTHENIUM GAZEUX

Les résultats de caractérisation de surfaces obtenus par XPS ont montré l'absence de liaison chimique entre les atomes de Ru et le substrat ferreux, ou avec le réseau chimique de la peinture, et donc que le type de substrat n'a aucune influence sur la nature du dépôt formé.

Ces faits confortent les conclusions issues de l'étude de la stabilité de RuO₄(g) démontrant que la décomposition du tétroxyde a lieu directement en phase gazeuse, au détriment d'un processus d'adsorption sur un substrat spécifique. A la lumière de ces résultats, un bilan réactionnel de décomposition de RuO₄(g) peut désormais être proposé.

3.5.3.1 Bilan réactionnel de décomposition disponible dans la littérature

Les essais expérimentaux conduits par Zimmerman et al. [25] et basés sur la décomposition photochimique de RuO₄(g), indiquent que RuO₂ et RuO₃ seraient présents dans les dépôts comme produits finaux, selon l'intensité de la source d'excitation utilisée.

Le bilan suivant a été proposé par ces auteurs :



Avec un effet catalytique dû à :



Dans cette étude, les auteurs ne tranchent pas sur la forme physique que peut prendre le dioxyde. Selon eux, il pourrait être présent à l'état gazeux ou condensé.

D'autres papiers indiquent que l'espèce Ru₂O₅ [75] [127], ruthénium à l'état d'oxydation (+V), pourrait aussi être un produit de décomposition de RuO₄. La présence de Ru₂O₅ correspondrait à une pellicule noire amorphe.

Pour résumer, rares sont les informations recensées sur d'éventuels mécanismes de décomposition du tétroxyde. Dans le paragraphe suivant, un bilan réactionnel est proposé en lien avec les quelques éléments bibliographiques et en accord avec nos observations expérimentales.

3.5.3.2 Bilan réactionnel proposé

Le tétroxyde de ruthénium, Ru(+VIII), doit être réduit sous forme de dioxyde (état +IV). Cela signifie alors que l'état d'oxydation intermédiaire peut soit être l'état +V, soit l'état +VI, ou peut-être les deux. L'état +VII, correspondant aux ions perruthénate, n'existe qu'en solution aqueuse.

Il vient d'être montré que la nature du substrat n'a aucune influence sur le processus de décomposition (cf. paragraphe précédent), ce qui signifie que l'étape d'initiation de cette réaction se produit en phase gazeuse.

En tenant compte des deux hypothèses précitées, la seule étape initiale possible est :



Si l'on considère comme valide la détection d'une espèce amorphe par DRX, il pourrait vraisemblablement s'agir de Ru₂O₅, donc une autre étape serait :



Eq 33 est l'étape limitante et le pentoxyde est finalement réduit sous forme de dioxyde de ruthénium selon Eq.34 :



La 2^{de} étape, observée plus rapide, correspond à l'effet catalytique du dioxyde et pourrait être exprimée par la réaction suivante :



La cinétique de Eq. 35 est plus rapide que celle de Eq. 33.

Quant à l'effet catalytique de la vapeur d'eau, il pourrait être expliqué par le fait qu'en présence de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vap})}$, le tétr oxyde s'hydrate pour former l'acide hyperruthénique selon :



Suivi de:



La faible énergie d'activation, $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, issue des études de stabilité de $\text{RuO}_4(\text{g})$ en milieu humide, signifie probablement qu'il ne se produit que de faibles transformations chimiques, et qu'il ne s'agit pas d'une réaction chimique mettant en jeu des ruptures de liaisons pour conduire aux produits finaux, où dans ce cas, l'ordre de grandeur des énergies se situe plutôt en général aux alentours de 30 à $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Par conséquent, la structure de l'espèce réactive intermédiaire doit être proche de celle des réactifs comme l'indique Eq. 36, puisqu'il s'agit d'une simple hydratation.

L'étape finale est la réduction de Ru(V) en Ru(IV) selon :



Par la suite, du fait de la présence de vapeur d'eau dans l'air ambiant (phase de transfert jusqu'à la chambre d'analyse XPS par exemple), une dernière étape d'hydroxylation de surface du dioxyde et du dioxyde hydraté conduisant à la présence d'une forme oxyhydroxyde de Ru(IV) est envisagée selon :



L'ensemble des réactions précédentes est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus. Dans le but de confirmer cette proposition de mécanisme réactionnel, une approche théorique pourrait être envisagée dans le futur afin de calculer les paramètres thermo-cinétiques de Eq.37 et Eq.38.

Le Tableau 23 résume le bilan réactionnel proposé. D'après les données expérimentales, aucune information n'est disponible pour estimer la cinétique de la réduction finale de Ru_2O_5 , plus ou moins hydraté, en RuO_2 , tout comme la réaction d'hydroxylation due à la vapeur d'eau lors du conditionnement des échantillons avant l'analyse XPS (contact avec l'atmosphère ambiante).

Réactions	Étapes		Vitesse
$\text{RuO}_4(\text{g}) \rightarrow \text{RuO}_3(\text{g}) + 0,5 \text{O}_2$ $\text{RuO}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{RuO}_5$	Initiation		Lent
			Rapide
$\text{RuO}_3(\text{g}) \rightarrow 0,5 \text{Ru}_2\text{O}_5 + 0,25 \text{O}_2$ $\text{H}_2\text{RuO}_5 \rightarrow 0,5 \text{Ru}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O} + 0,75 \text{O}_2$	Première réduction	+VI → +V	Lent
		+VIII → +V	Intermédiaire
$\text{RuO}_3(\text{g}) + \text{RuO}_2 \rightarrow \text{Ru}_2\text{O}_5$	Effet catalytique de RuO_2		Rapide
$\text{Ru}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{RuO}_2 + 0,5 \text{O}_2$ $\text{Ru}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 (\text{RuO}_2, 2\text{H}_2\text{O}) + 0,5 \text{O}_2$	Réduction finale	+V → +IV	?
		+V → +IV	?
$\text{RuO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{RuO}(\text{OH})_2$ $\text{RuO}_2, 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{RuO}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Hydroxylation de surface par la vapeur d'eau environnante		?

Tableau 23 : Proposition d'un bilan réactionnel de décomposition de $\text{RuO}_4(\text{g})$, avec ou sans vapeur d'eau dans le système³¹.

3.6 Conclusions

L'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude nous indique tout d'abord que l'épaisseur des dépôts de ruthénium est très faible (de l'ordre de la centaine de nm.) empêchant toute analyse pertinente par DRX notamment.

En revanche, la technique XPS a permis de pallier cette difficulté et d'accéder à l'environnement chimique des atomes de Ru. Les très hauts niveaux de sensibilité atteints par l'appareillage XPS mis en œuvre ici, ont permis de déterminer avec grande précision les énergies de liaisons et les contributions relatives des différentes composantes lors des déconvolutions des orbitales O1s et Ru3d. Les résultats obtenus pour les dépôts de Ru sur acier inoxydable et acier peint, indiquent clairement que la nature des espèces de ruthénium présentes est identique. Des espèces très similaires sont également détectées dans l'échantillon référence de dioxyde de ruthénium hydraté.

Bien que l'existence du trioxyde de ruthénium ait été mentionnée par Kim et al. [82], ou Zimmerman et al. [25], comme étant présent dans leurs dépôts de Ru en tant que défaut de structure de surface, cette hypothèse n'est pas compatible avec nos résultats expérimentaux. En effet, l'aire des deux pics 3d5/2 est quasiment identique, ce qui n'est pas très convaincant quant à la présence de RuO_3 comme défaut de surface. En outre, l'implication du pentoxyde de diruthénium (Ru_2O_5), rapportée par différents auteurs [90] [75] [64], n'est pas très probable étant donné la forte proportion de groupements hydroxyles détectés. Quoiqu'il en soit, s'il est tout à fait possible que ces deux espèces se soient formées transitoirement lors de la réaction de décomposition de $\text{RuO}_4(\text{g})$, il apparaît qu'elles ne sont pas présentes en surface des dépôts en tant que produits finaux.

³¹ Il convient de bien distinguer les deux « types » de vapeur d'eau mentionnés dans cette étude : la première correspondant à $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ présent dans le système lors des essais de stabilité avec humidité, et la seconde source de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ issue de l'exposition des échantillons à l'air ambiant (post-essais de stabilité).

L'ensemble de ces résultats tend à conclure que des formes hydroxylées de Ru(IV) doivent majoritairement constituer le dépôt (tout au moins en surface). Ces espèces stables sont les seules pouvant expliquer leur présence simultanée dans les poudres références de dioxyde de Ru et dans les échantillons obtenus expérimentalement. Dans la littérature, il n'y a que très peu de données thermodynamiques disponibles concernant le système Ru-O-H. Notons que Rard [19] a indiqué, d'après les rares éléments thermodynamiques, que $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ru}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ seraient tous deux métastables. Cet hydroxyde pourrait donc être présent dans les dépôts de Ru en équilibre avec le dioxyde hydraté, néanmoins la présence de l'état d'oxydation +III n'est pas très convaincante. Si l'analogie est faite avec les oxydes et oxyhydroxydes de Fe(III) ou Mo(VI), l'existence de $\text{RuO}_2(\text{OH})_2$ aurait pu être envisagée, mais cette espèce doit être écartée du fait de la stabilité moindre de l'état d'oxydation +VI, comparée à l'état +IV. Par conséquent, l'espèce $\text{RuO}(\text{OH})_2$ (hydratée ou pas) correspondant à un oxyhydroxyde de Ru(IV), semble être un des composés les plus probables présents dans cette étude.

A la lecture des quelques éléments bibliographiques et à l'analyse des résultats XPS indiquant que la nature du substrat n'a aucune influence sur la spéciation des dépôts de Ru, un bilan réactionnel de décomposition du tétraoxyde de ruthénium en phase gazeuse, compatible avec l'ensemble des résultats obtenus, a été proposé.

4 OXYDATION DES DEPOTS DE RUTHENIUM

Après avoir étudié la stabilité du tétraoxyde gazeux et caractérisé la surface des dépôts de Ru, il est déterminant de s'intéresser à la stabilité thermique de ces dépôts en conditions AG dans l'EC. Mener des investigations sur un possible processus d'oxydation des formes hydroxylées de Ru(IV) à basses températures (25°C - 150°C), conduisant à un phénomène de revolatilisation sous forme RuO₄(g), est un enjeu crucial vis-à-vis de l'estimation des rejets.

Dans un premier temps, des essais préliminaires ont été réalisés afin de vérifier qualitativement l'occurrence du phénomène d'oxydation et de déterminer les principaux paramètres influençant la réaction d'oxydation. Dans un second temps, une étude quantitative a été conduite visant à déterminer les cinétiques d'oxydation mises en jeu.

4.1 Etude préliminaire qualitative et semi-quantitative³²

Les résultats obtenus précédemment lors de l'étude de la stabilité de RuO₄(g) et lors de la caractérisation de la nature des dépôts de Ru, ont permis de conclure que la nature du substrat de déposition n'avait pas d'influence significative. Par conséquent, seuls des substrats peints ont été pris en compte dans cette étude d'oxydation potentielle. En outre, ce choix se justifie par la prédominance des surfaces peintes dans l'EC.

4.1.1 RESULTATS QUALITATIFS DE L'ACTION DE L'OZONE

Le premier test a consisté à soumettre à un flux d'ozone (250 ppm-V)³³, un échantillon avec dépôt de Ru, pendant 24 h. La Figure 49 représente l'évolution de cet échantillon peint avant et après 24 h d'ozonation.

Visuellement, il apparaît clairement que l'état de surface du dépôt de Ru a été modifié consécutivement à l'oxydation par O₃.

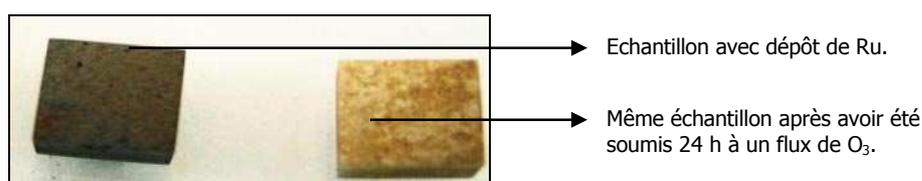


Figure 49 : Evolution du dépôt de Ru sur un échantillon peint, après 24 h d'ozonation à une concentration de 250 ppm-V.

³² Cette étude qualitative et semi-quantitative a été réalisée avec la contribution de Vincent Carroget, dans le cadre d'un stage de validation de sa 2^{ème} année d'IUT Chimie (Paris-XI).

³³ Des essais d'oxydation des dépôts par l'air ont été réalisés en préalable de O₃, mais n'ont donné aucun résultat significatif.

4.1.2 RESULTATS QUALITATIFS DE L'ACTION DES OXYDES D'AZOTE

Un test similaire a été réalisé avec le mélange de NO_x (cf. Annexe 2), mais cet essai s'est révélé bien moins probant. En effet, après 24 h de temps de contact avec le mélange NO_x, l'état de surface de l'échantillon V2 a semblé identique visuellement.

4.1.3 METHODOLOGIE DE L'ETUDE SEMI-QUANTITATIVE: APPROCHE STATISTIQUE

Comme spécifié au chapitre III, paragraphe 2.1.4.2, la technique de microsonde a été employée pour cette étude, afin de conforter les observations visuelles.

Pour chaque coupon, à partir des 10 analyses effectuées, une valeur moyenne (\bar{x}_i) et un écart type (s_i) sont calculés. L'analyse d'un coupon avec dépôt de Ru avant oxydation sert de référence. Les coupons après oxydation sont ensuite analysés, conduisant à la détermination des moyennes et écart-types.

Etant donné que nous nous trouvons dans le cas de petits échantillons au sens statistique du terme, et que les n_0 et n_i analyses réalisées respectivement sur le coupon référence et un coupon i (10 analyses dans les deux cas), sont indépendantes et sont supposées provenir d'une même population à distribution normale, le test de Student a pu être appliqué, pour comparer deux moyennes \bar{x}_0 et \bar{x}_i . Ce test de Student suit une loi à n degrés de liberté (ddl), avec : $n=n_0+n_i-2$.

Pour cela, il convient de calculer l'écart type groupé « sp » selon l'expression E.14, afin d'en déduire le coefficient bilatéral de la distribution de Student « t », selon l'expression E.15. Finalement, ce coefficient est comparé à la valeur du coefficient théorique donné par la table du « t » de Student, pour un intervalle de confiance à 99 % ($p=0,01$). Si la valeur du « t » théorique (cf. Tableau 24) est supérieure à la valeur obtenue « expérimentalement » par microsonde, alors les deux moyennes ne sont pas significativement différentes [128].

$$sp = \sqrt{\frac{(n_0 - 1)s_0^2 + (n_i - 1)s_i^2}{n_0 + n_i - 2}} \quad \text{E. 14}$$

$$t = \frac{|\bar{x}_0 - \bar{x}_i|}{sp} \sqrt{\frac{n_0 n_i}{n_0 + n_i}} \quad \text{E. 15}$$

Valeur du coefficient de confiance bilatéral « t » de la distribution de Student	
n (ddl)	Intervalle de confiance à 99%
1	63,66
3	5,84
5	4,03
9	3,25
11	3,11
18	2,88
20	2,85

Tableau 24 : Table théorique du « t » de Student, pour un intervalle de confiance à 99 %.

4.1.4 EFFETS DES OXYDES D'AZOTE ET DE L'OZONE SUR L'OXYDATION DES DEPOTS DE RU

Différents paramètres comme la nature du flux oxydant (O_3 ou NO_x), le débit gazeux (200 ou 800 $mL.min^{-1}$) et la présence d'humidité, ont été étudiés.

Le tableau 25 donne un exemple de la méthodologie statistique appliquée à l'ensemble des échantillons, ayant subi une oxydation avec différentes conditions expérimentales, afin d'en déduire l'occurrence du phénomène d'oxydation du dépôt de Ru.

L'échantillon référence est noté V0, les échantillons V1 et V2 ont respectivement été au contact du flux de O_3 ou du mélange de NO_x (800 $mL.min^{-1}$), pendant 24h sous atmosphère sèche.

V0	coups/nA	V1	coups/nA	V2	coups/nA
Comptage 1	1264	Comptage 1	530	Comptage 1	1125
Comptage 2	1794	Comptage 2	752	Comptage 2	1434
Comptage 3	1762	Comptage 3	760	Comptage 3	1425
Comptage 4	1428	Comptage 4	597	Comptage 4	1308
Comptage 5	1364	Comptage 5	664	Comptage 5	1336
Comptage 6	1745	Comptage 6	380	Comptage 6	1409
Comptage 7	1810	Comptage 7	561	Comptage 7	1487
Comptage 8	1845	Comptage 8	577	Comptage 8	1633
Comptage 9	1990	Comptage 9	602	Comptage 9	1686
Comptage 10	1712	Comptage 10	500	Comptage 10	1637
Moyenne (\bar{X}_0)	1671	Moyenne (\bar{X}_1)	592	Moyenne (\bar{X}_2)	1448
Ecart type (s_0)	235,9	Ecart type (s_1)	114,3	Ecart type (s_2)	172,2
sp		185,4		206,5	
t		13,0		2,4	
Conclusion		Moyennes significativement différentes : <u>Revolatilisation de Ru</u>		Moyennes non significativement différentes : <u>Pas de revolatilisation de Ru</u>	

Tableau 25 : Exemple de résultats de comparaison de deux moyennes, via la méthode statistique.

Des observations au microscope optique permettent de rendre compte de l'état de surface des trois échantillons V0, V1 et V2 (cf. Figure 50).

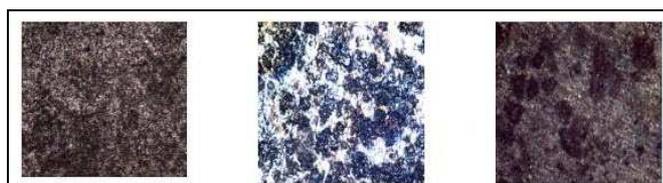


Figure 50 : Echantillons V0, V1 et V2, vus par microscopie optique.

Les résultats obtenus selon la même méthodologie statistique, pour les multiples conditions expérimentales, ont permis de dégager les conclusions ci-dessous :

- L'effet des NO_x est faible et de toute évidence non significatif comparé à celui de l'ozone.
- La présence d'humidité favorise nettement le phénomène d'oxydation.
- L'influence du débit de flux oxydant est difficile à déterminer. L'augmentation du débit ne semble pas réellement favoriser la production de Ru gazeux, ce qui tend à conforter l'hypothèse que le transfert de matière n'est pas limitant comme on pouvait s'y attendre.

Il est maintenant clairement établi que l'ozone est capable d'oxyder significativement le ruthénium déposé sur un substrat peint.

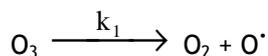
4.1.5 APPROCHE DETAILLEE

Le phénomène de revolatilisation désormais mis en évidence, il reste à établir comment d'un point de vue détaillé ce processus peut être expliqué, en accord avec les observations expérimentales.

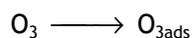
En air sec, deux étapes initiales peuvent être envisagées :

- soit l'ozone dilué dans le gaz vecteur se dissocie en phase gazeuse et le radical O[•] produit vient ensuite s'adsorber sur la surface de l'échantillon,
- soit l'ozone s'adsorbe préalablement sur la surface du coupon et la réaction de dissociation de la molécule O₃ se produit ensuite sur la surface de l'échantillon.

Hypothèse 1 :



Hypothèse 2 :



Néanmoins concernant l'hypothèse 1, la réaction de compétition Eq. 43, doit être prise en compte :



Il est intéressant de comparer les vitesses des réactions Eq. 41 et Eq. 43.

Si l'on réfère à la base de données NIST³⁴, à une température de 100°C, la constante de vitesse k₃ est voisine de 2.10⁷ L.mol⁻¹.s⁻¹, soit environ 2.10² s⁻¹ (250 ppm → [O₃] = 8.10⁻⁶ mol/L à 90°C).

³⁴ Source Base NIST: <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>

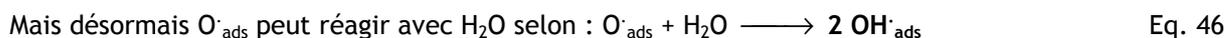
Quant à k_2 , si l'on considère une valeur de 10^{-3} m.s^{-1} (borne haute des valeurs caractéristiques des constantes de transfert gaz-solide [117] [129]) et connaissant le rapport [surface coupon/volume REC] expérimental qui est de 1,56, on obtient : $k_2 = 1,6.10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Autrement dit, si la réaction de dissociation de la molécule O_3 conduisant notamment au radical O^\cdot se produit en phase gazeuse, la probabilité que ce dernier s'adsorbe sur la surface de l'échantillon est extrêmement faible devant celle de réagir avec O_3 pour reformer O_2 . Par conséquent l'hypothèse 2 semble être la plus réaliste. Quoiqu'il en soit l'espèce réactive est bien l'espèce O^\cdot qui va oxyder les sites du dépôt de ruthénium jusqu'à l'état d'oxydation +VIII, seule espèce volatile dans nos conditions d'étude. Ceci est d'autant plus probable que le potentiel rédox du couple $\text{O}^\cdot_{(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$ est très élevé : 2,42 V/ENH (cf. Eq. 44).



A titre de comparaison, le potentiel d'oxydo-réduction du couple O_3/O_2 est légèrement inférieur : $E^\circ_{\text{O}_3/\text{O}_2} = 2,07 \text{ V}$.

En air humide, les premières étapes sont inchangées, on retrouve donc :



En présence d'humidité, l'espèce réactive majoritaire serait donc le radical hydroxyle : OH^\cdot . Les radicaux hydroxyles vont alors oxyder les sites du dépôt de ruthénium jusqu'à l'état d'oxydation +VIII, conduisant à la formation de RuO_4 . La très forte réactivité des OH^\cdot [130] [55] pourrait alors expliquer que la revolatilisation soit favorisée en présence de vapeur d'eau.

4.2 Etude quantitative

4.2.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Sur la base des conclusions issues de l'étude semi-quantitative, la grille expérimentale, présentée dans le Tableau 26, a été réalisée.

Conditions exp. Essai n°	Température REC (°C)	Concentration O ₃ en sortie ozoneur (ppm-V)	Température RGV (°C)
1	90	0 (air zéro)	Pas de RGV (air sec)
1bis	90	0 (air zéro)	95
2	90	250	Pas de RGV (air sec)
3	90	60	Pas de RGV (air sec)
4	40	250	Pas de RGV (air sec)
5	90	15	Pas de RGV (air sec)
6	90	150	Pas de RGV (air sec)
7	40	60	Pas de RGV (air sec)
8	40	150	Pas de RGV (air sec)
9	90	250	95
10	90	250	70
11	90	250	85
12	90	60	85

Tableau 26 : Grille expérimentale des essais d'oxydation des dépôts de Ru par action d'O₃.

Ces essais ont été réalisés suivant la procédure décrite au chapitre III, paragraphe 3.2.2.3. A l'issue de chaque essai, les différentes fractions de ruthénium, sont distribuées comme suit :

- Fraction de Ru contenue dans le bulleur 1.
- Fraction de Ru contenue dans le bulleur 2.
- Fraction de Ru contenue dans le bulleur 3.
- Fraction de Ru persistante sur le substrat spécifique.

Remarques :

Précisons qu'avec le type de module de génération d'ozone utilisé (cf. chapitre III, paragraphe 3.2.2.1), la formation d'oxydes d'azote (NO, NO₂, N₂O,...) est strictement impossible. Autrement dit, l'effet de l'ozone pourra être clairement identifié, sans interférence avec d'autres sources oxydantes, aussi faibles soient-elles. Cela s'explique par le fait que les énergies mises en oeuvre pour la formation de molécules d'ozone, par l'intermédiaire du flux UV à partir de l'oxygène de l'air, sont insuffisantes pour rompre la liaison d'une molécule de N₂ et la transformer en N_xO_y (cf. Annexe 4).

4.2.2 RESULTATS

L'ensemble des résultats des essais d'oxydation des dépôts de Ru par O₃, en air sec et en air humide, est présenté en Annexe 5. Le graphe en annexe 5 illustre l'évolution de la fraction de Ru oxydée au cours du temps. Cette évolution n'est pas linéaire mais est peut être interprétée avec un bon accord suivant une courbe logarithmique, traduisant une cinétique d'ordre 1. Cet ordre 1 a par ailleurs déjà été rapporté [131] [132] pour l'oxydation de divers produits organiques et inorganiques par l'ozone.

Il faut souligner que la masse de Ru sur les coupons d'acier peint ne peut être considérée comme constante, elle varie au cours de l'essai compte-tenu de la fraction significative de Ru volatilisé.

Concernant les incertitudes sur les mesures expérimentales, elles proviennent des incertitudes liées aux dosages des solutions par ICP-MS (pièges liquides et solutions lixiviantes). Concernant les incertitudes sur les constantes de vitesses, elles sont déterminées par les écarts-types associés aux régressions exponentielles appliquées aux mesures expérimentales.

4.2.3 INTERPRETATION

La cinétique de cette réaction d'oxydation étant supposée être du premier ordre par rapport à la fraction de Ru déposée sur le substrat peint ($m_{\text{Ru}(\text{dep})}$), elle peut être représentée par E. 16 :

$$\frac{dm_{\text{Ru}(\text{volatil})}}{dt} = k_r \frac{S}{V} m_{\text{Ru}(\text{dep})} \Rightarrow m_{\text{Ru}(\text{volatil})} = m_0 \left(1 - e^{-\frac{k_r S}{V} t} \right) \quad \text{E. 16}$$

4.2.3.1 Essais en air sec

La Figure 51 présente la fraction $(1-m/m_0)$, en %, où m est la quantité de Ru mesurée dans les pièges liquides, en fonction du temps³⁵. Expérimentalement, la fraction de dépôt de Ru revolatilisée est bien décrite par une régression exponentielle.

La concentration d'ozone dans le gaz vecteur (air) et la température de l'atmosphère sont deux paramètres clé de la cinétique d'oxydation. L'augmentation de ces deux facteurs favorise clairement la réaction d'oxydation du Ru déposé sur les coupons en acier peint. Dans les conditions les plus favorables ($[\text{O}_3]= 250 \text{ ppm-V}$, 90°C), il est possible de volatiliser plus de 15 % de Ru en 6 h.

³⁵ Lors des essais 1 et 1 bis, réalisés sous flux d'air zéro, aucune trace de Ru n'a été mesurée par ICP-MS dans les pièges liquides (cf. Annexe 5). Cela confirme les résultats obtenus semi-quantitativement par microsonde électronique (cf. paragraphe 4.1.1). Ces essais ne sont donc pas représentés sur les Figures 51 et 55.

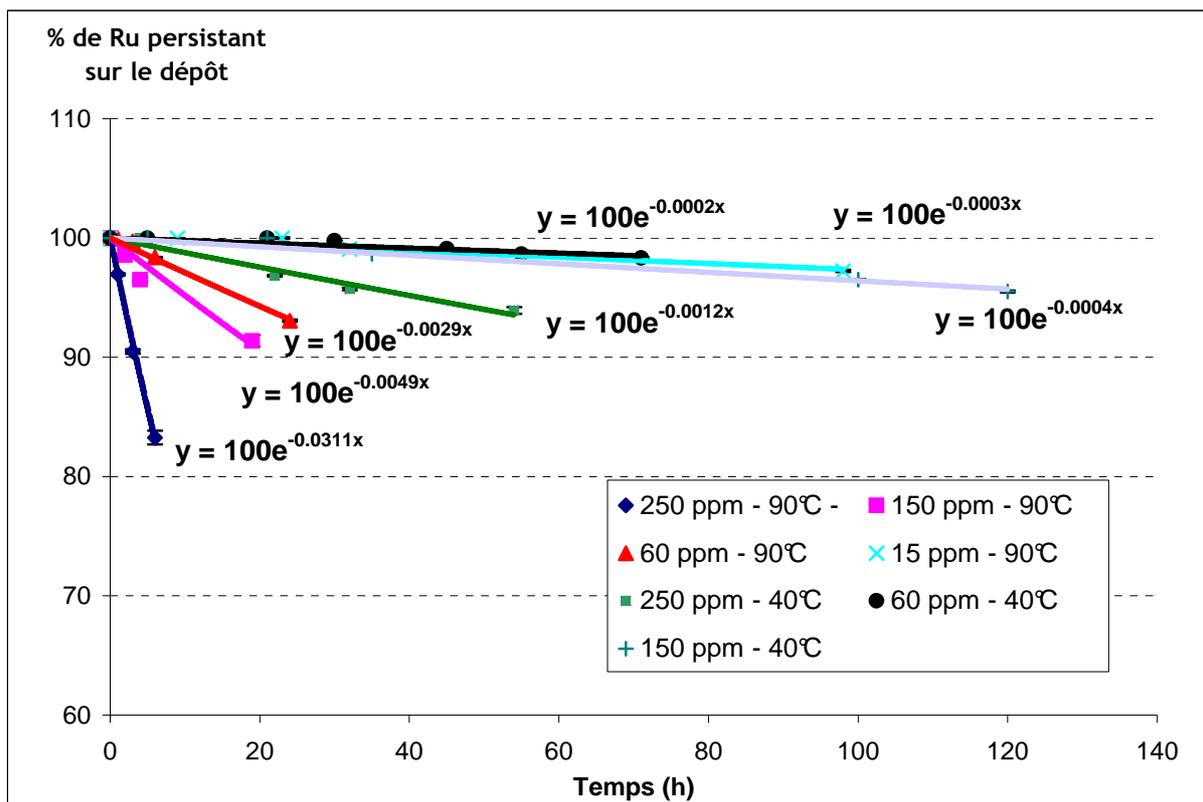


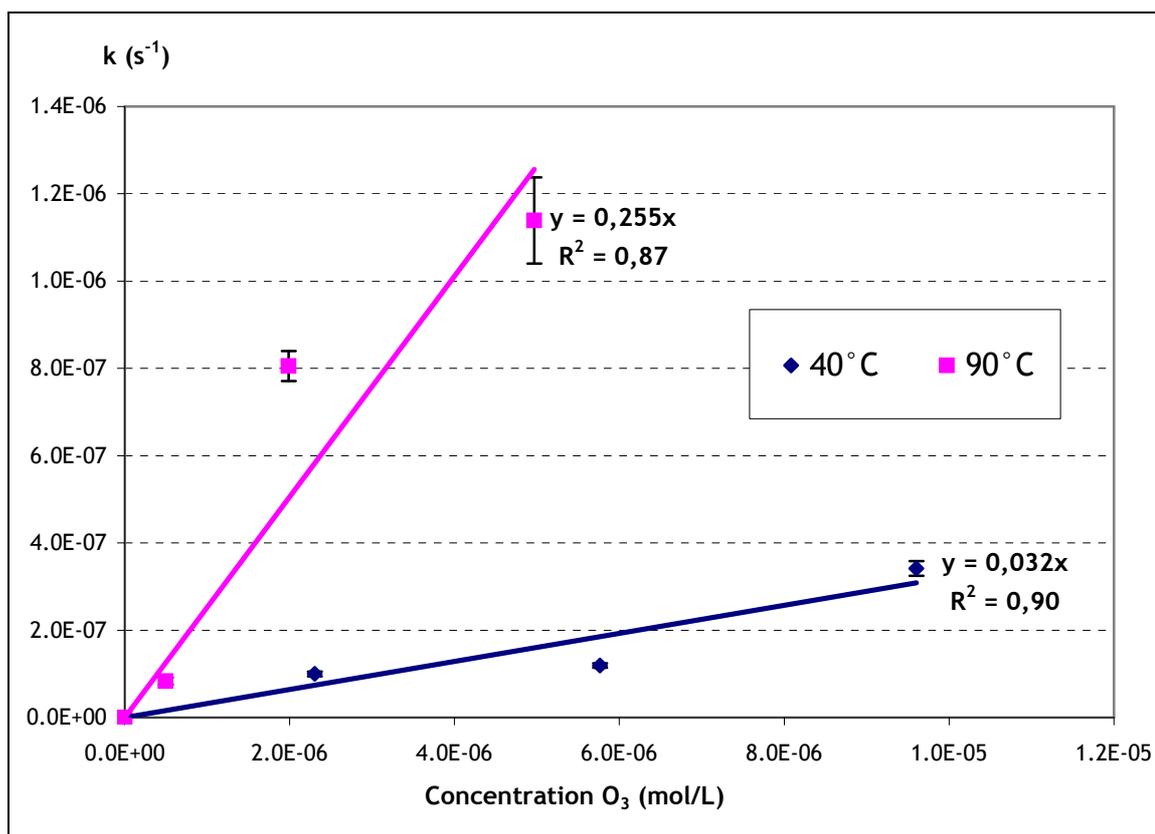
Figure 51 : Effet de la concentration d'ozone et de la température sur la vitesse de disparition du dépôt de Ru sur le coupon peint, en air sec.

D'après les régressions exponentielles, les constantes de vitesse de revolatilisation peuvent être déterminées. Le Tableau 27 rassemble les valeurs des constantes établies en air sec.

Conditions de l'essai	k (s ⁻¹)
250 ppm-V O ₃ - 90°C	8,64 10 ⁻⁶
150 ppm-V O ₃ - 90°C	1,14 10 ⁻⁶
60 ppm-V O ₃ - 90°C	8,06 10 ⁻⁷
15 ppm-V O ₃ - 90°C	8,33 10 ⁻⁸
250 ppm-V O ₃ - 40°C	3,42 10 ⁻⁷
150 ppm-V O ₃ - 40°C	1,19 10 ⁻⁷
60 ppm-V O ₃ - 40°C	1,0 10 ⁻⁷

Tableau 27 : Constantes de vitesse d'oxydation des dépôts de Ru en air sec.

La Figure 52 présente les constantes de vitesse (à 40°C et 90°C) en fonction de la concentration en O₃. On observe qu'aux deux températures d'études, une linéarité satisfaisante des constantes de vitesse par rapport à O₃ est obtenue. Ce point indique que la réaction est d'ordre 1 par rapport à O₃.


 Figure 52 : Constantes de vitesse d'oxydation (40°C et 90°C) en fonction de la concentration en O₃.

Le Tableau 28 synthétise ces données.

V _M (40°C) = 26,03 L/mol			V _M (90°C) = 30,2 L/mol		
[O ₃] (ppm)	[O ₃] (mol/L)	k (s ⁻¹)	[O ₃] (ppm)	[O ₃] (mol/L)	k (s ⁻¹)
250	9,60 10 ⁻⁶	3,42 10 ⁻⁷	250	8,28 10 ⁻⁶	8,64 10 ⁻⁶
150	5,76 10 ⁻⁶	1,19 10 ⁻⁷	150	4,97 10 ⁻⁶	1,14 10 ⁻⁶
60	2,30 10 ⁻⁶	1,0 10 ⁻⁷	60	1,99 10 ⁻⁶	8,06 10 ⁻⁷
/	/	/	15	4,97 10 ⁻⁷	8,33 10 ⁻⁸

 Tableau 28 : Valeurs des concentrations en O₃ et constantes de vitesses dans le SI.

Par ailleurs, connaissant $k_{90} = 0,255$ et $k_{40} = 0,032$, l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation en air sec, peut être déduite :

➤ $E_a = 39,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Cette valeur est en accord avec les valeurs rencontrées généralement mettant en jeu les réactions d'oxydation par O₃. En effet selon Hoigné et al. [133], l'E_a de ce type de réaction est habituellement compris entre 35 et 45 kJ.mol⁻¹.

4.2.3.2 Essais en air humide

Lors des essais sous atmosphère humide, c'est le RGV (cf. Chapitre III, paragraphe 3.2.2.2) qui permet l'enrichissement du flux d'air ozoné en vapeur d'eau. Afin de déterminer le débit d'évaporation de l'eau du RGV et d'accéder à la fraction molaire de $H_2O_{(vap)}$ présent ensuite dans le REC, la relation représentée par E.17 [134] a tout d'abord été utilisée.

$$0,00524.(P_{sat} - P_V)^{1,2} A \quad \text{E. 17}$$

Avec : P_{sat} : pression de vapeur saturante,
 P_V : pression partielle de vapeur,
 A : interface liq-gaz : $0,0079 \text{ m}^2$.

Le Tableau 29 résume les résultats obtenus par E.17, pour les trois températures caractéristiques de cette étude, en considérant en première approximation une pression de vapeur nulle dans le réacteur en raison du flux gazeux d'entraînement.

Température RGV (°C)	Débit d'évaporation ($Q_{(evap)}$ en kg/s)	X(H_2O) (fraction molaire)
70	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,50
85	$2,13 \cdot 10^{-5}$	0,68
95	$3,36 \cdot 10^{-5}$	0,77

Tableau 29 : Débit d'évaporation et fraction molaire de $H_2O_{(vap)}$ calculés par E.17.

Les fractions de $H_2O_{(vap)}$ ainsi obtenues sont élevées et ne correspondent manifestement pas aux mesures expérimentales. En effet, les données expérimentales concernant la vitesse de rechargement en eau du RGV et l'augmentation de volume des pièges liquides en aval du système collectant les éventuelles vapeurs de RuO_4 , ne sont pas en accord avec ces valeurs de débits d'évaporation.

Un calcul plus sophistiqué pour déterminer $Q_{(evap)}$ et donc la pression partielle en vapeur d'eau a donc été entrepris avec le logiciel de calcul CPA [135] (module du logiciel intégral ASTEC [1]) dédié à la simulation de la thermohydraulique et du comportement des aérosols dans l'EC. Pour cela, la géométrie et les conditions thermohydrauliques du RGV et de son environnement ont été modélisées.

Les Figures 53 et 54 donnent un exemple des résultats obtenus pour le cas test :

$$T_{(eau \text{ RGV})} = 70^\circ \text{C}.$$

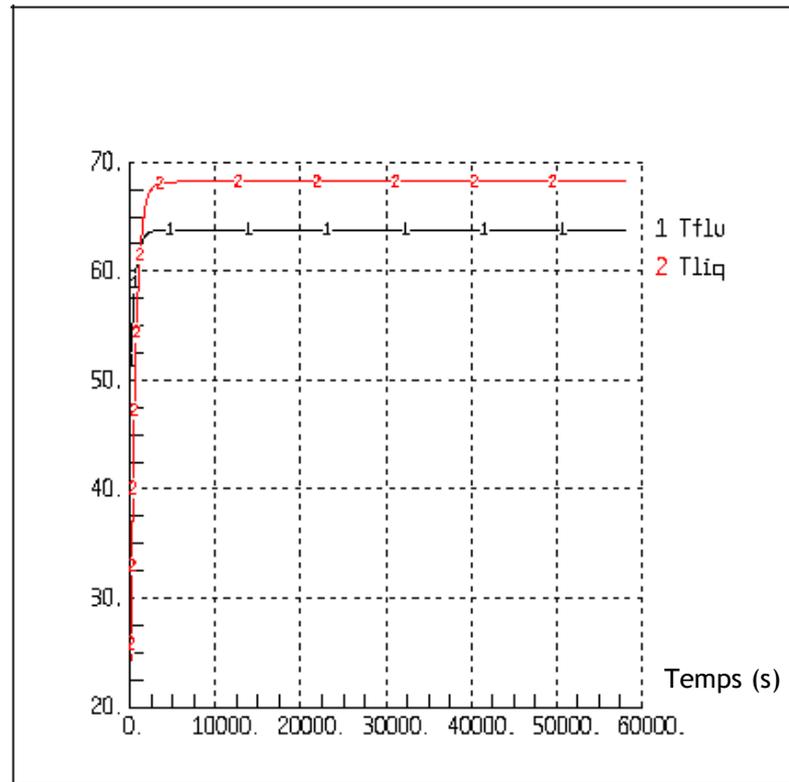


Figure 53 : Température de l'eau du RGV (Tliq) et du gaz à l'interface (Tflu), en fonction du temps.

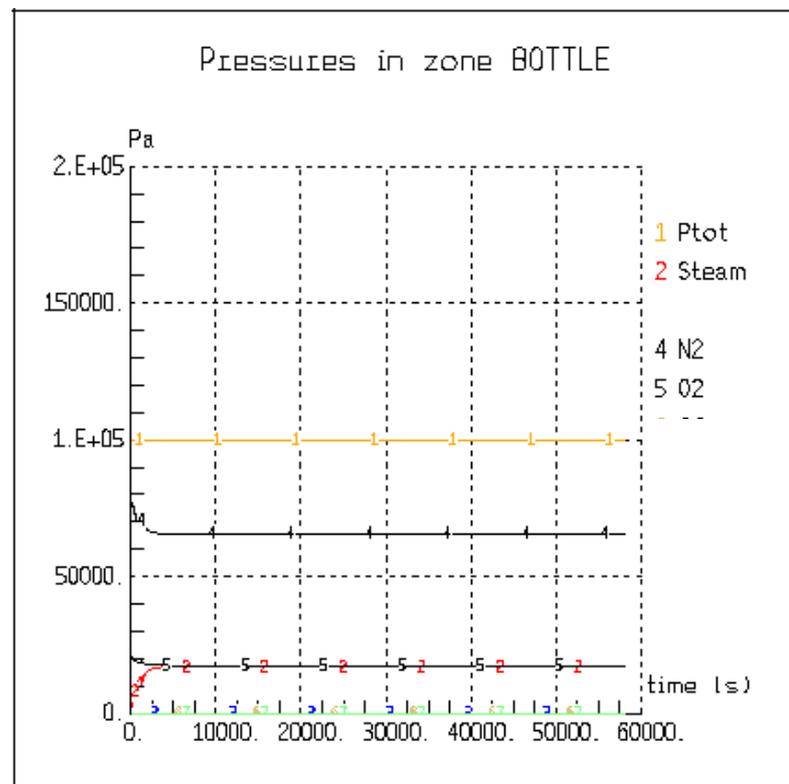


Figure 54 : Différentes pressions partielles et pression totale dans le RGV, en fonction du temps.

Le Tableau 30 rassemble les valeurs des débits d'évaporation et les fractions molaires de vapeur d'eau pour nos conditions stationnaires d'étude, calculées par le logiciel CPA. Ces valeurs sont désormais en accord avec les observations expérimentales concernant les variations de volumes des pièges liquides.

Température RGV (°C)	Débit d'évaporation ($Q_{(evap)}$ en kg/s)	X(H ₂ O) (fraction molaire)
70	$2,06 \cdot 10^{-6}$	0,17
85	$4,42 \cdot 10^{-6}$	0,30
95	$7,53 \cdot 10^{-6}$	0,42

Tableau 30 : Récapitulatif des valeurs des débits d'évaporation et des fractions molaires de H₂O_(vap), calculées par le code CPA.

La Figure 55 montre l'effet du taux d'humidité (ou fraction molaire en vapeur d'eau) sur la vitesse d'oxydation du dépôt de Ru présent sur le coupon peint. Il faut noter que par effet de dilution, l'augmentation de la fraction molaire de H₂O_(vap) implique une diminution de la fraction d'ozone présente dans le gaz vecteur.

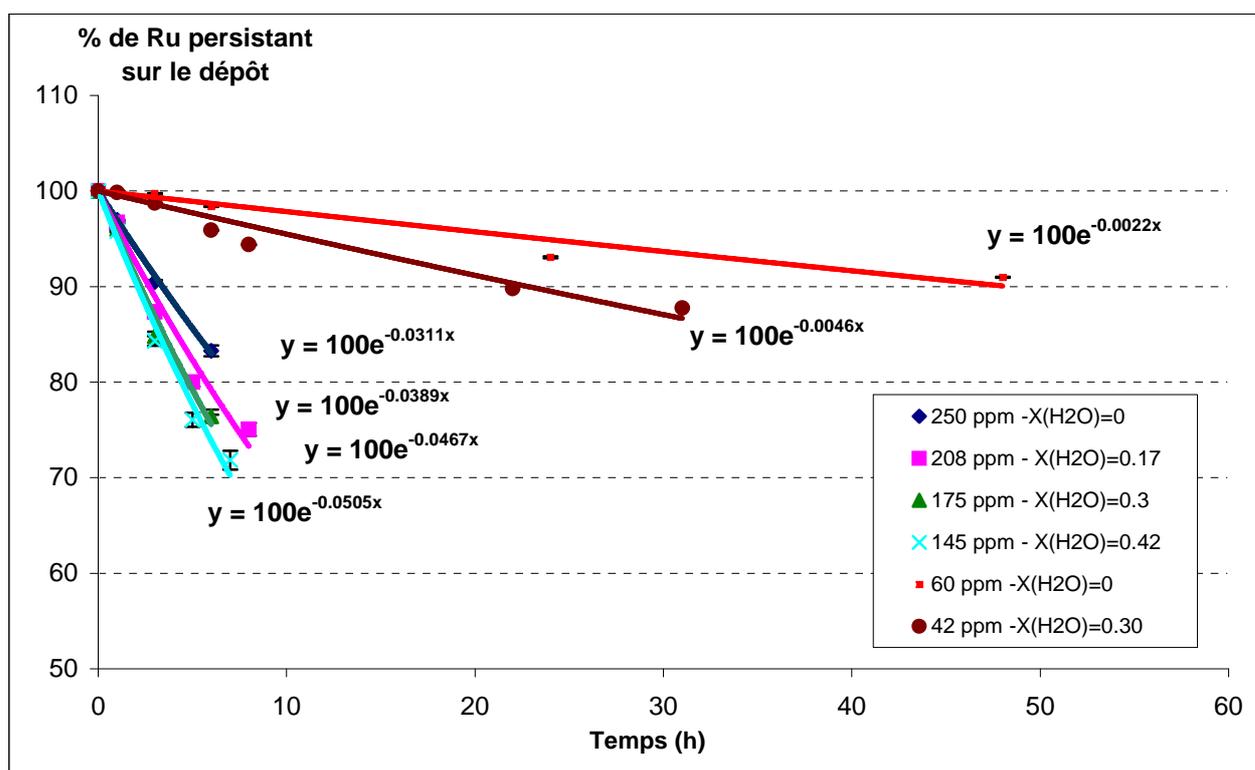


Figure 55 : Effet de l'humidité sur la vitesse de disparition du dépôt de Ru sur le coupon peint.

Le Tableau 31 rassemble les valeurs des constantes de vitesse d'oxydation des dépôts de Ru sur substrat peint, en air humide.

Conditions de l'essai	k (s ⁻¹)
250 ppm-V O ₃ - X(H ₂ O)=0	8,64 10 ⁻⁶
208 ppm-V O ₃ - X(H ₂ O)=0,17	1,08 10 ⁻⁵
175 ppm-V O ₃ - X(H ₂ O)=0,30	1,15 10 ⁻⁵
145 ppm-V O ₃ - X(H ₂ O)=0,42	1,40 10 ⁻⁵
60 ppm-V O ₃ - X(H ₂ O)=0	8,06 10 ⁻⁷
42 ppm-V O ₃ - X(H ₂ O)=0,30	1,92 10 ⁻⁶

Tableau 31 : Constantes de vitesse d'oxydation des dépôts de Ru en air humide.

Contrairement aux essais en air sec, la présence d'humidité dans le REC implique une diminution de la concentration en O₃ par effet de dilution, par conséquent les constantes de vitesse apparentes ont été normalisées par rapport à la concentration source en O₃ (250 ou 60 ppm-V) en considérant un ordre 1. Le Tableau 32 rassemble les valeurs normalisées. La Figure 56 présente les constantes de vitesse en fonction de la fraction molaire en vapeur d'eau.

[O ₃] de référence (ppm)	[O ₃] régnant dans le REC (ppm)	X(H ₂ O)	k (s ⁻¹)	k normalisée (s ⁻¹)
250	250	0	8,64 10 ⁻⁶	8,64 10 ⁻⁶
250	208	0,17	1,08 10 ⁻⁵	1,30 10 ⁻⁵
250	175	0,30	1,15 10 ⁻⁵	1,64 10 ⁻⁵
250	145	0,42	1,40 10 ⁻⁵	2,42 10 ⁻⁵
60	60	0	8,06 10 ⁻⁷	8,06 10 ⁻⁷
60	42	0,30	1,92 10 ⁻⁶	2,74 10 ⁻⁶

Tableau 32 : Valeurs normalisées des constantes de vitesse par rapport aux [O₃] de référence.

D'après la Figure 56, la vitesse d'oxydation est également linéaire par rapport à X(H₂O), ou P_v sachant que la pression totale est toujours de 1 bar. Autrement dit, le phénomène de revolatilisation en air humide est d'ordre 1 par rapport à [H₂O].

Concernant la plus faible concentration (60 ppm normalisée), seuls deux points expérimentaux ont pu être réalisés, par conséquent aucune conclusion quant à la linéarité ne peut être tirée. Néanmoins, ce cas là nous permet de conforter les résultats obtenus pour la concentration 250 ppm. En effet, le rapport entre les deux concentrations en O₃ nous donne une valeur de 4,2 tandis que celui entre les deux coefficients directeurs des deux droites de régression linéaire fournit une valeur de 5,5. N'ayant que deux mesures expérimentales et compte tenu des incertitudes expérimentales, l'écart de 20 % reste acceptable dans ces conditions et conforte l'hypothèse d'ordre 1 par rapport à O₃.

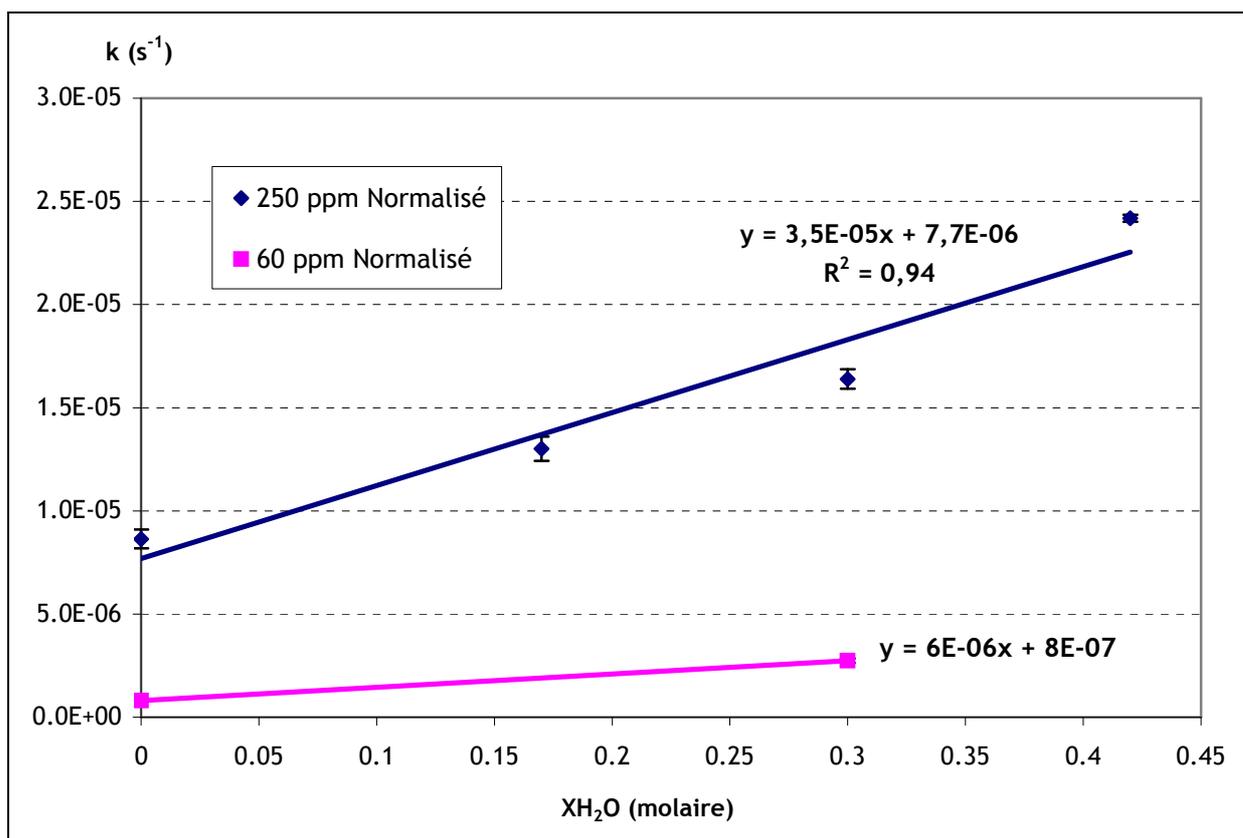


Figure 56 : Constantes de vitesse relatives aux concentrations en O₃ « normalisées » à 60 et 250 ppm, en fonction de la fraction molaire en vapeur d'eau dans le REC.

4.2.3.3 Loi de vitesse d'oxydation des dépôts de Ru

La loi de vitesse générale dérivée des données expérimentales peut alors être exprimée comme suit :

$$\frac{d[\text{RuO}_4]_{(g)}}{dt} = (k_{\text{O}_3} [\text{O}_3] + k_{\text{OH}\cdot} [\text{OH}]) \left(\frac{n_{(\text{Ru}_{\text{dep}})}}{V} \right) \quad \text{E. 18}$$

avec:

k_{O_3} : constante cinétique d'oxydation sous l'action de O₃, en air sec.

$k_{\text{OH}\cdot}$: constante cinétique d'oxydation sous l'action des radicaux hydroxyles (en présence d'humidité).

$n_{(\text{Ru}_{\text{dep}})}$: quantité de ruthénium constituant le dépôt (mol).

Or la concentration de radicaux hydroxyles [OH·] adsorbés sur la surface du dépôt de Ru, est proportionnelle au produit [H₂O] [O₃] d'après Eq. 45 et Eq. 46, on retrouve alors la loi expérimentale :

$$\frac{d[\text{RuO}_4]_{(g)}}{dt} = (k_{\text{O}_3} + k_{\text{H}_2\text{O}} X(\text{H}_2\text{O})) \left(\frac{n_{(\text{Ru}_{\text{dep}})}}{V} \right) [\text{O}_3] \quad \text{E. 19}$$

D'après nos résultats expérimentaux, les valeurs de k_{O_3} , et k_{H_2O} peuvent être déduites :

$$k_{O_3} = 1,1 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-39200}{RT}\right), \text{ en } L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$k_{H_2O} = (4,3 \pm 0,8) L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}, \text{ à } 90^\circ C$$

4.3 Conclusions

Au cours de cette étude, le phénomène de revolatilisation de ruthénium à partir de dépôts d'oxydes de Ru, dans la gamme de températures ($40^\circ C - 90^\circ C$), soupçonné théoriquement, a pu être mis en évidence expérimentalement. Ce phénomène, résultant de l'action oxydante de l'ozone sur les sites actifs des dépôts de ruthénium, produit l'espèce $RuO_4(g)$. L'augmentation de température favorise nettement la réaction d'oxydation.

L'action des oxydes d'azote, autres produits de la radiolyse de l'air, s'est avérée très limitée et n'a pas permis la mise en évidence du phénomène de revolatilisation.

La présence de vapeur d'eau est un facteur déterminant pour la cinétique de la réaction d'oxydation par O_3 . Cela peut s'expliquer par l'action du radical hydroxyle ($OH\cdot$), oxydant à un électron extrêmement puissant. D'après les données expérimentales, la réaction d'oxydation serait d'ordre 1 par rapport à $[O_3]$ et d'ordre 1 par rapport à $[H_2O]$.

En ayant mis en jeu dans cette étude des concentrations en O_3 largement supérieures à celles attendues dans l'EC en cas d'AG, une loi de vitesse d'oxydation générale a pu être déterminée avec précision. Il convient désormais de vérifier l'occurrence de cette réaction d'oxydation sous radiolyse. Le chapitre V décrit les essais d'irradiation d'échantillons de Ru réalisés dans l'ICPE EPICUR. Le recours à cette ICPE permet de se placer dans des concentrations réalistes en produits radiolytiques.

CHAPITRE V : RESULTATS EXPERIMENTAUX SOUS RAYONNEMENT GAMMA ET INTERPRETATION

1	L'IRRADIATEUR EPICUR.....	119
2	MISE EN ŒUVRE D'ESSAIS D'IRRADIATION D'ECHANTILLONS DE RU.....	121
2.1	PHASE PREPARATOIRE.....	121
2.2	PHASE D'IRRADIATION DANS EPICUR.....	122
2.3	PHASE POST-IRRADIATION	122
3	CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	123
4	RESULTATS ET INTERPRETATION.....	124
4.1	RESULTATS QUALITATIFS DES ESSAIS D'IRRADIATION DE RU EN PHASE AQUEUSE	125
4.2	RESULTATS ET INTERPRETATION DES ESSAIS D'IRRADIATION DE DEPOTS DE RU.....	126
4.2.1	<i>Comparaison des résultats</i>	<i>126</i>
4.2.2	<i>Modélisation des résultats.....</i>	<i>128</i>
5	CONCLUSIONS.....	133

CHAPITRE V : RESULTATS EXPERIMENTAUX SOUS RAYONNEMENT GAMMA ET INTERPRETATION

L'objectif premier des essais d'irradiation de ruthénium dans EPICUR est d'étudier les phénomènes d'oxydation susceptibles de se produire sous radiolyse, conditions représentatives d'un AG, qui induit la formation de radicaux et espèces réactives (O_3 , OH^{\cdot} ...). Si une revolatilisation de ruthénium est observée, les résultats acquis seront confrontés aux résultats d'ozonation.

Outre l'étude de l'oxydation de dépôts de Ru, nous nous sommes proposés d'examiner la possible réaction d'oxydation d'espèces de ruthénium dissoutes en solution aqueuse, jusqu'à l'état d'oxydation +VIII ($RuO_4(g)$). Ce deuxième type d'essais vise à statuer qualitativement, sur la capacité du puisard à représenter une source potentielle de ruthénium volatil.

1 L'IRRADIATEUR EPICUR

Le dispositif expérimental d'irradiation EPICUR, implanté dans la cellule JERICHO a été utilisé. Ce dispositif est constitué des équipements suivants (cf. Figure 57) :

- un irradiateur panoramique, de rayonnement γ , contenant six sources de ^{60}Co d'une activité totale de 675 TBq, à la date des essais expérimentaux. Au-dessus de l'irradiateur une chambre d'irradiation en plomb est positionnée, dans laquelle viennent se placer les sources en position « sortie » au cours de l'irradiation.
- une boîte à gants (BAG) de classe d'étanchéité 3 selon la norme NF M 62-200. Cette BAG est constituée de deux parties, reliées par un tunnel : la BAG « irradiation » située à l'intérieur de la chambre d'irradiation, et la BAG « piégeage ».
- une boucle d'essai en acier inoxydable électropoli comprenant :
 - Un réservoir d'irradiation d'une contenance de 4,8 L, simulant l'EC (cf. plan en Annexe 6). Le débit de dose généré par les six sources de ^{60}Co est de l'ordre de $4 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ au niveau de ce réservoir d'irradiation³⁶. Le réservoir est positionné dans la BAG « irradiation ».
 - Un filtre Maypack (équipement constitué de quatre batteries de pots inox dans lesquels viennent s'insérer différents média-filtrants). Dans le cas des essais EPICUR consacrés à l'étude de l'iode sous rayonnement, ces filtres piègent sélectivement les espèces volatiles iodées. Le Maypack est placé dans la BAG « piégeage ».
 - Un condenseur et son pot à condensats, implantés dans la BAG « piégeage ». Ils permettent, pour les essais consacrés à l'étude de l'iode sous rayonnement, de récupérer et condenser la phase vapeur entraînée par la circulation de gaz.

³⁶ Le débit de dose a été déterminé expérimentalement *in situ* par une cartographie dosimétrique, au mois de juin 2006.

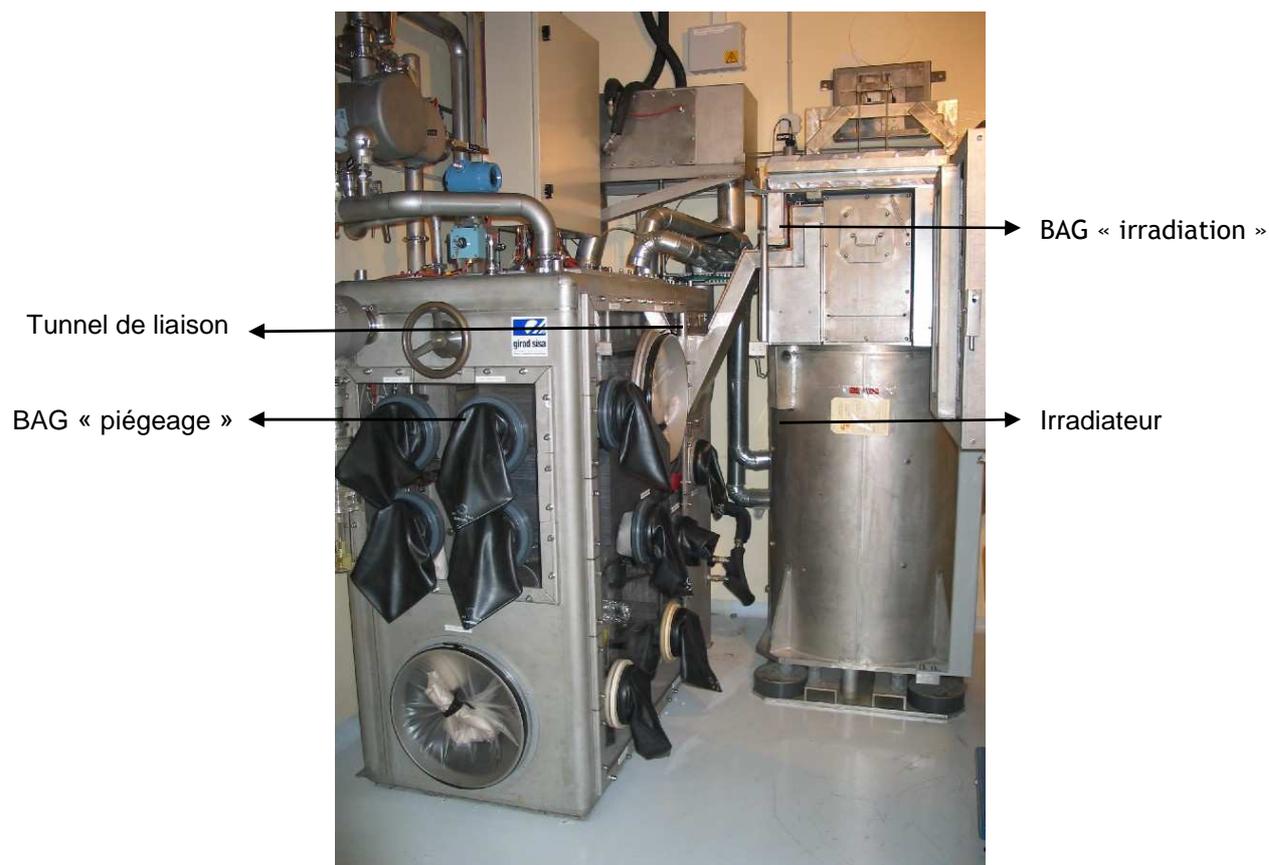


Figure 57 : Dispositif d'irradiation EPICUR.

Notons que pour les essais d'irradiation d'ampoules scellées de ruthénium, contrairement aux essais utilisant de l'iode, le réservoir d'irradiation contenant les ampoules en verre n'est pas connecté à la BAG « piégeage ». Le réservoir n'a qu'une fonction de contenant étanche pour les ampoules scellées, autrement dit aucun débit gazeux ne transite de la BAG « irradiation » vers la BAG « piégeage ». L'Annexe 7 présente le schéma de principe du dispositif d'essai EPICUR³⁷.

³⁷ Pour les essais avec des ampoules scellées de ruthénium, seuls les équipements de la BAG « irradiation » sont utilisés, ils sont indiqués par le rectangle rouge sur l'Annexe 7.

2 MISE EN ŒUVRE D'ESSAIS D'IRRADIATION D'ECHANTILLONS DE RU

Dans EPICUR, un essai d'irradiation d'un échantillon de Ru contenu dans une ampoule en verre scellée, se déroule en trois étapes :

- 1) Une phase amont où l'échantillon à irradier est conditionné au laboratoire de chimie. Il s'agit, soit d'une solution de ruthénium, soit d'un coupon d'acier peint « chargé » avec un dépôt d'oxyde de ruthénium.
- 2) Une phase d'irradiation de l'échantillon de ruthénium (coupon chargé ou solution aqueuse) dans la cellule JERICHO.
- 3) Une phase post-irradiation où le réservoir est amené, après refroidissement jusqu'à température ambiante, au laboratoire de radiochimie, afin de récupérer les ampoules contenant l'échantillon de Ru. Après vérification de l'absence de contamination radioactive, les ampoules sont transportées au laboratoire de chimie pour les analyses post-essai par ICP-MS.

2.1 Phase préparatoire

Concernant les essais avec dépôt de Ru, le chargement du coupon est réalisé suivant la même procédure que pour les essais hors irradiation : génération de $\text{RuO}_4(\text{c})$ puis adsorption sur les coupons (cf. chapitre IV, paragraphes 1 et 3.1). Concernant les essais « phase aqueuse », une quantité connue de poudre de KRuO_4 est dissoute dans 30 mL de solution aqueuse boriquée. La concentration en Ru dissous est fixée à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. La gamme de concentration attendue dans le puisard est comprise entre 10^{-5} et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ [136]. Deux valeurs de pH représentatifs de l'AG ont été étudiées : pH 4 et pH 10. Le pH acide est obtenu par l'intermédiaire d'une solution d'acide borique (H_3BO_3) à 0,2 M en bore. Le pH basique est obtenu par ajout d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à 0,05 M à la solution d'acide borique à 0,2 M en bore. Ces deux pH sont ajustés par des solutions de HNO_3 pur et/ou LiOH à 5 ppm massique.

Ces échantillons de ruthénium (solides ou solutions aqueuses) sont ensuite introduits dans une ampoule d'irradiation en verre réalisée sur mesure³⁸. Un exemple d'ampoule est représenté sur la Figure 58.

Le coupon chargé (ou la solution de travail) est finalement placé dans la partie gauche de l'ampoule. La partie droite de l'ampoule est remplie de 30 mL de solution de KOH 0,2 M, quel que soit l'échantillon placé dans la partie gauche. Cette solution joue le rôle de piège liquide pour les éventuelles espèces volatiles de Ru produites.

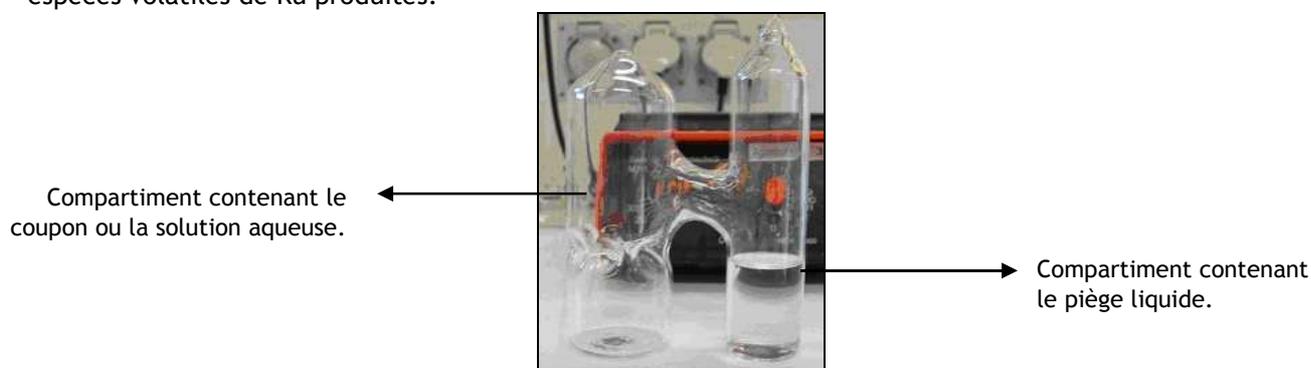


Figure 58: Ampoule d'irradiation en verre contenant les échantillons de Ru à irradier.

³⁸ Ces ampoules en verre ont été réalisées spécifiquement par la société VERREX.

Il est ensuite nécessaire de fermer hermétiquement les deux ouvertures de l'ampoule par soudure au chalumeau. Enfin, l'ampoule est fixée sur un socle, dans le but de stabiliser l'ampoule. Lors de chaque essai, deux ampoules sont fixées de chaque côté du socle, afin soit de dupliquer les essais, soit de réaliser deux essais en simultané. Les ampoules d'irradiation fixées sur le socle sont ensuite transportées au laboratoire de radiochimie. Sous une sorbonne, les ampoules d'irradiation placées sur le socle sont introduites dans le réservoir d'irradiation puis celui-ci est rempli d'eau distillée, qui joue le rôle de caloporteur et de barrière biologique en cas de rupture accidentelle des ampoules en verre. Il convient de noter que l'introduction de ce volume d'eau n'est pas sans conséquence d'un point de vue sécurité (précisément en cas d'une rupture accidentelle des ampoules). En effet dans ce cas là, il existe un risque d'explosion de l'hydrogène (formé par radiolyse) dans le ciel d'air du réservoir, dû à l'apport d'oxygène de l'air initialement emprisonné dans les ampoules. Cet apport d'oxygène peut provoquer le passage du mélange gazeux dans le domaine d'inflammabilité de l'hydrogène. Par conséquent, une étude technique concernant l'estimation du risque hydrogène en cas de rupture des ampoules scellées de Ru a été réalisée au cours de la thèse, ayant abouti à la mise en place d'un protocole opératoire préventif. L'Annexe 8 explicite cette étude, ainsi que les opérations préalables à suivre afin de prévenir le risque d'explosion d'H₂.

Retenons à ce stade qu'avant la phase d'irradiation, quatre étapes majeures doivent nécessairement être effectuées :

1. Avant son introduction dans le réservoir d'irradiation, l'eau distillée est dégazée.
2. Un volume maximal de l'eau dégazée est déterminé suivant le type d'essai.
3. Un inertage à l'azote du ciel d'air du réservoir d'irradiation est réalisé après introduction de l'eau et installation du couvercle sur le réservoir.
4. Un test d'étanchéité du système (réservoir d'irradiation + couvercle) est effectué.

2.2 Phase d'irradiation dans EPICUR

La phase d'irradiation fait appel à de multiples opérations détaillées en Annexe 9.

2.3 Phase post-irradiation

Après avoir attendu le laps de temps nécessaire au retour du réservoir à température ambiante (environ une demi-journée), le réservoir est amené au laboratoire de radiochimie. Avant l'ouverture du couvercle du réservoir d'irradiation, un balayage à l'azote est réalisé. Ce balayage vise à évacuer l'hydrogène accumulé pour prévenir tout risque d'explosion de H₂ lors de l'ouverture du réservoir. Dans les cas d'un essai avec coupon chargé, les extrémités de l'ampoule sont cassées afin de récupérer le coupon, ainsi qu'une aliquote de 15 mL de piège liquide. Le volume restant de piège liquide (15 mL) est récupéré par pipetage. L'ampoule est ensuite lixiviée (cf. procédure détaillée au chapitre III, paragraphe 3.1.1) afin de récupérer les dépôts de ruthénium sur les parois en verre de l'ampoule résultant de la décomposition de RuO₄(g), qui a lieu pendant la phase d'irradiation, puis pendant la phase de retour à température ambiante du réservoir. Une aliquote de 15 mL de la solution de rinçage est prélevée. Ces deux prélèvements de 15 mL sont finalement analysés par ICP-MS. Dans le cas d'un essai avec solution aqueuse de Ru, le principe est sensiblement identique au cas précédent. Les deux extrémités sont aussi cassées afin de récupérer, à l'aide d'une pipette, 15 mL de la solution de travail et 15 mL de la solution du piège liquide. Le restant de piège liquide et de la solution de travail sont aussi récupérés. L'ampoule est ensuite rincée à l'aide d'une solution de KOH 0,2 M, puis lixiviée (cf. procédure détaillée au chapitre III, paragraphe 3.1.1) afin de récupérer les dépôts de ruthénium sur les parois en verre de l'ampoule. Une aliquote de 15 mL de la solution de rinçage est prélevée. Ces trois prélèvements sont finalement analysés par ICP-MS.

3 CONDITIONS EXPERIMENTALES

La grille expérimentale des 18 essais d'irradiation d'échantillons de ruthénium réalisés dans EPICUR, est présentée dans le Tableau 33.

Conditions	T (°C)	Temps d'irradiation (h)	Paramètres étudiés	Essais
Peinture avec dépôt Ru <u>SANS</u> piège liquide	90	8	Absence d'humidité + Reproductibilité	7
Peinture avec dépôt Ru <u>SANS</u> piège liquide	90	8		7bis
Peinture avec dépôt Ru	90	4	Dose + Reproductibilité	1
Peinture avec dépôt Ru	90	4		1bis
Peinture avec dépôt Ru	90	8		4
Peinture avec dépôt Ru	90	16		8
Peinture avec dépôt Ru	90	16		8bis
Peinture avec dépôt Ru	90	16		8bis
Peinture avec dépôt Ru	70	8	Température + Reproductibilité	9
Peinture avec dépôt Ru	70	8		9bis
Peinture avec dépôt Ru	40	8		5
Peinture avec dépôt Ru	40	8		5bis
Piège liquide KOH 0,2 M	90	8	Efficacité du piège liquide	6
Piège liquide KOH 0,2 M	90	8		6bis
Solution aqueuse pH 10	90	4	Dose + Reproductibilité	3
Solution aqueuse pH 4	90	4		3bis
Solution aqueuse pH 10	90	8		2
Solution aqueuse pH 4	90	8		2bis
Solution aqueuse pH 10	90	8		10

Tableau 33 : Grille expérimentale des essais d'irradiation d'échantillons de ruthénium.

4 RESULTATS ET INTERPRETATION

Le Tableau 34 regroupe l'ensemble des résultats obtenus.

N°essai	Masse Ru initiale	Masse Ru finale	Masse Ru mesurée dans le piège liquide	Masse Ru mesurée sur parois interne verre (après lixiviation)	Fraction Ru revolatilisée (%)
	(µg)				
1	1600 ± 41	1573 ± 37	0,49 ± 0,01	10,28 ± 0,06	0,67
1bis	1600 ± 41	1585 ± 38	0,39 ± 0,01	7,18 ± 0,07	0,47
2	512 ± 6	405 ± 7	9,1 ± 0,1	46,4 ± 0,8	10,8
2bis	513 ± 14	358 ± 6	6,2 ± 0,1	55,2 ± 0,7	12
3	512 ± 6	269 ± 6	1,19 ± 0,03	27,4 ± 0,5	5,6
3bis	513 ± 14	297 ± 6	7,2 ± 0,2	63,3 ± 0,8	13,8
4	1040 ± 23	1020 ± 25	0,54 ± 0,01	11,1 ± 0,4	1,1
5	1220 ± 28	1225 ± 25	0,22 ± 0,01	0,63 ± 0,04	0,07
5bis	1220 ± 28	1220 ± 37	0,21 ± 0,01	0,71 ± 0,02	0,08
6	5,3 ± 0,3	4,9 ± 0,1	0,29 ± 0,01	NQ ³⁹	5,5 / 7,5
6bis	5,4 ± 0,3	4,95 ± 0,05	0,35 ± 0,02	NQ ³⁹	6,5 / 8,3
7	1398 ± 31	1393 ± 40	Absence de piège	0,29 ± 0,02	0,02
7bis	1398 ± 31	1380 ± 48	Absence de piège	0,31 ± 0,02	0,02
8	1350 ± 35	1285 ± 32	2,2 ± 0,1	54,5 ± 0,5	4,2
8bis	1350 ± 35	1298 ± 28	1,8 ± 0,1	41,5 ± 0,6	3,2
9	1130 ± 21	1135 ± 33	0,32 ± 0,01	1,6 ± 0,1	0,17
9bis	1130 ± 21	1125 ± 32	0,27 ± 0,01	1,6 ± 0,1	0,17
10	610 ± 12	540 ± 17	1,59 ± 0,03	30,6 ± 0,4	5,3

Tableau 34 : Récapitulatif des distributions du Ru à l'issue des essais d'irradiation dans EPICUR.

Les incertitudes associées aux différentes mesures expérimentales proviennent des imprécisions inhérentes aux mesures par ICP-MS. Concernant les incertitudes liées à la fraction de Ru revolatilisée, celles-ci reposeraient essentiellement sur les imprécisions réalisées lors de la procédure de lixiviation des surfaces (récupération des dépôts). Néanmoins, il est difficile de les quantifier de manière précise, ce qui explique qu'elles n'aient pas été considérées. On peut en revanche remarquer que la reproductibilité des essais semble tout à fait acceptable (cf. Tableau 34), compte-tenu de la procédure expérimentale mise en œuvre et de la nature de ce type d'essais.

³⁹ NQ signifie ici « non quantifiable », autrement dit la concentration en élément ruthénium était inférieure à limite de détection de l'ICP-MS.

4.1 Résultats qualitatifs des essais d'irradiation de Ru en phase aqueuse

Les cinq essais mettant en jeu des solutions aqueuses de ruthénium (conditions représentatives du puisard, cf. essais 2/2bis, 3/3bis et 10), permettent de constater que se produit le phénomène de revolatilisation de Ru depuis une phase aqueuse.

Quelles que soient les conditions de pH et de doses intégrées, une importante fraction de Ru a été relevée à la fois dans les pièges liquides et sur les parois internes en verre des ampoules d'irradiation. Des fractions de Ru revolatilisées comprises entre 5 % et 13 % ont pu être mesurées. Par ailleurs, il a été observé en fin d'essai la présence d'une fraction de Ru précipitée en solution. L'importance de ce phénomène de revolatilisation peut alors sembler surprenante, dans la mesure où les précipités observés dans les solutions de perruthénate après la phase d'irradiation, résultent sans doute de la formation d'espèces réductrices lors de la radiolyse. Haïssinsky et al. [96] avaient montré que pour un débit de dose comparable à celui de cette étude (de l'ordre de $4,8 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$), les ions ruthénate étaient réduits en solution alcaline par les rayons γ en formant des précipités d'hydroxyde de Ru-IV. A noter que dans notre cas ces précipités induisent une source d'erreur importante, lors du dosage par ICP-MS, de la fraction de ruthénium finale restante dans la solution de travail, comme l'illustrent les bilans de matière non bouclés (cf. Tableau 34).

La formation de radicaux hydroxyles par radiolyse de l'eau doit vraisemblablement permettre l'oxydation des ruthénates (RuO_4^-) jusqu'à l'état d'oxydation +VIII, en raison du potentiel rédox très élevé du couple $\text{OH}\cdot/\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 2,74\text{V}$) [137] [138]. Ce mode d'oxydation a d'ailleurs été mis en évidence récemment par Floquet et al. [97], lors de travaux de dissolution de particules solides de $\text{RuO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$, en suspension dans une solution d'hydroxyde de sodium, suite à une oxydation par l'ozone. Le Tableau 9 présenté au chapitre II paragraphe 4.3.1.1.1, peut être revisité par l'intermédiaire du Tableau 35 qui montre que les potentiels rédox de $\text{OH}\cdot/\text{H}_2\text{O}$, voire même celui de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, peuvent expliquer une certaine stabilité du tétroxyde, donc conduire à un dégagement de $\text{RuO}_4(\text{g})$ depuis le puisard.

Oxydant / Réducteur	E° (V)	E° (V) - k pH (4)	E° (V) - k pH (10)
$\text{RuO}_4(\text{aq})/\text{RuO}_4^{2-}$	1,59	1,59	1,59
$\text{RuO}_4(\text{aq})/\text{RuO}_4^-$	1,00	1,00	1,00
$\text{RuO}_4^{2-}/\text{RuO}_2$	2,01	1,41	0,69
$\text{RuO}_4^-/\text{RuO}_2$	1,53	1,13	0,65
$\text{RuO}_4(\text{aq})/\text{RuO}_2$	1,40	1,10	0,74
$\text{RuO}_4(\text{aq})/\text{Ru}$	1,04	0,77	0,41
$\text{OH}\cdot/\text{H}_2\text{O}$	2,74	2,50	2,15
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,78	1,54	1,18

Tableau 35 : Potentiel d'oxydo-réduction en fonction du pH, calculés avec une concentration de représentative de $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en élément Ru [23].

Bien que les paramètres expérimentaux des essais 2 et 10 soient rigoureusement identiques, la fraction de Ru revolatilisée diffère d'un facteur 2. De même, en comparant les résultats des essais 2bis et 3bis il semble que le niveau de dose intégrée n'ait aucun impact sur le taux de revolatilisation.

L'examen des résultats des essais 2bis et 3bis d'une part, et des essais 3 et 10 d'autre part, semble indiquer qu'un pH acide favorise le phénomène de revolatilisation en phase aqueuse, d'un facteur deux environ. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la formation de OH⁻ est favorisée en milieu acide par comparaison avec un milieu basique (cf. chapitre II, paragraphe 4.1.2.2.2).

Précisons que ce type d'essai en phase aqueuse ne fera pas l'objet d'interprétations plus approfondies comme cela est le cas pour les essais d'irradiation de coupons peints chargés en Ru. Ce choix répond à l'objectif initial qui était de se limiter, pour des contraintes de temps, à la démonstration qualitative de l'occurrence du phénomène d'oxydation d'espèces dissoutes de Ru en phase aqueuse et à basses températures (40°C/90°C), jusqu'à l'état d'oxydation +VIII (RuO₄).

4.2 Résultats et interprétation des essais d'irradiation de dépôts de Ru

Les essais d'irradiation d'échantillons d'acier peint recouverts d'un dépôt de Ru ont permis de confirmer que la température et le taux d'humidité sont deux facteurs clé. En effet, l'augmentation de ces deux paramètres accélère très significativement l'oxydation sous radiolyse du ruthénium déposé, ce qui confirme les résultats des essais d'ozonation.

4.2.1 COMPARAISON DES RESULTATS

La comparaison des essais 1 et 1 bis indique une bonne reproductibilité des résultats et une fraction de Ru revolatilisée de l'ordre de 0,57 %. Si l'on compare ces deux essais avec l'essai 4 puis avec les essais 8 et 8bis, on constate une relation de proportionnalité par rapport au temps (ou à la dose γ intégrée, étant donné que le débit de dose (ddd) est constant), comme le montre la Figure 59. Une vitesse de production de ruthénium volatil constante dans le temps peut alors être considérée. Cette linéarité par rapport au temps semble établie, même si les concentrations en produits radiolytiques, notamment O₃, ne sont pas constantes au cours du temps ; par ailleurs, les résultats de l'essai à 16 h (64 kGy) ont été obtenus avec une irradiation séquentielle (deux séquences de 8 h chacune, cf. Annexe 9), ce qui a pu induire des incertitudes expérimentales supplémentaires.

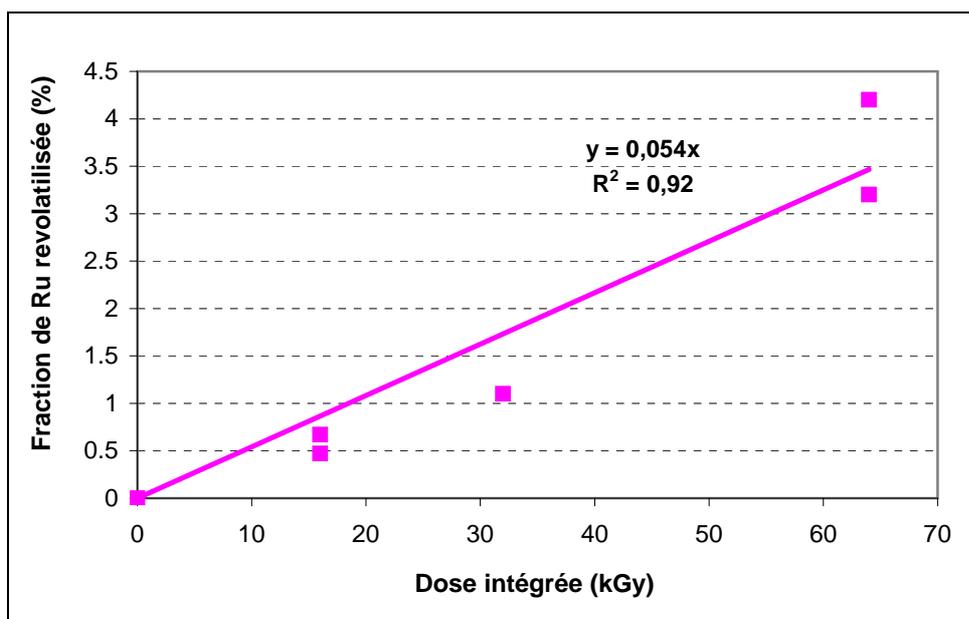


Figure 59 : Fraction de Ru revolatilisée au cours du temps (ddd = 4 kGy/h, 90°C et 35 % vol. H₂O_{vap}).

Les essais 7 et 7 bis, réalisés à 90°C en air sec, confirment la bonne reproductibilité des résultats avec une production de Ru volatil de l'ordre de 0,021 % sur 8 h. Leur comparaison avec les essais 1/1bis ou 4 (présence d'humidité) indique une chute drastique de la production de RuO₄(g). L'effet exaltant de la vapeur d'eau sur la revolatilisation est indiscutable et cet impact est d'autant plus remarquable qu'il est davantage prononcé ici que lors des études par ozonation. En effet, sous irradiation l'absence de vapeur d'eau implique une diminution de la production de tétraoxyde de ruthénium d'un facteur 30, alors que seul un facteur 2 a été mis en évidence sous l'action d'O₃ (comparaison des essais sous ozonation pure n°2 et n°9 par exemple).

Concernant les essais 5/5bis et 9/9bis, nous constatons de nouveau une excellente reproductibilité des résultats. Lors de ces essais les deux effets : température et taux d'humidité sont conjugués, impliquant de fait une interprétation plus complexe. Néanmoins comme le montre la Figure 60, il est possible d'observer une linéarité de la vitesse de production de Ru volatil en fonction du taux d'humidité, jusqu'à une fraction volumique en vapeur d'eau de 0,2 environ. Il semblerait que la réaction d'oxydation s'emballe très nettement après cette valeur seuil. Ce point reste à confirmer compte tenu du nombre limité d'essais.

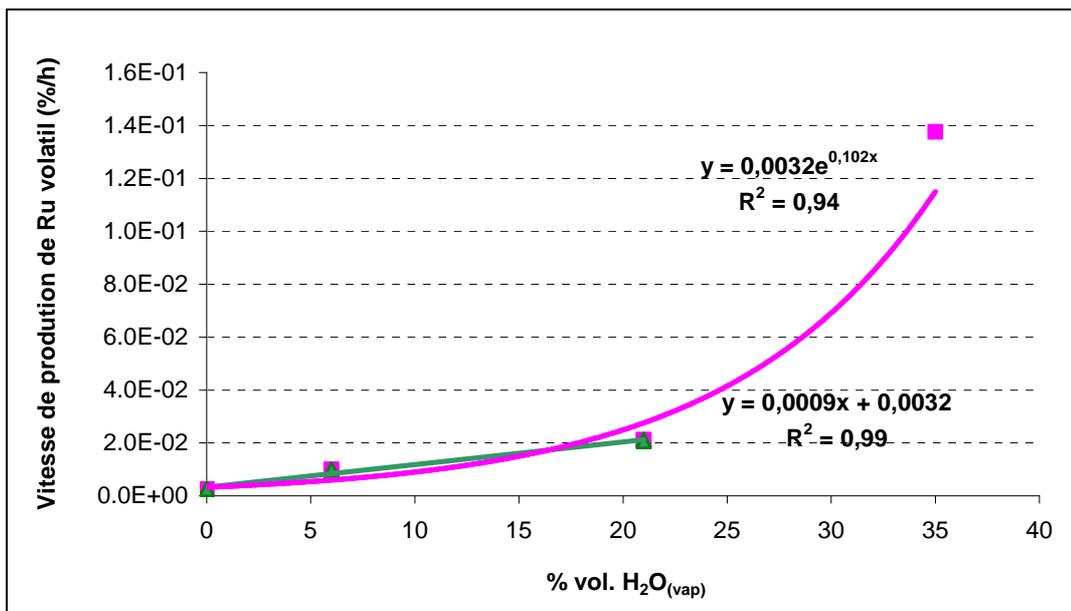


Figure 60 : Vitesse de production de Ru volatil (%/h) en fonction du taux d'humidité.

Les essais 6 et 6bis ont consisté à irradier des solutions de pièges liquides (KOH 0,2 M) « dopées » par des ions perruthénates dans des concentrations voisines de celles mesurées dans cette même matrice lors des premiers tests sous radiolyse. Ces deux essais ont permis de montrer que le rendement de piégeage conservait une valeur élevée sous radiolyse (92 % à 95 %), donc l'erreur associée au phénomène de revolatilisation du ruthénium depuis le piège lui-même, reste dans tous les cas inférieure à 8 %.

4.2.2 MODELISATION DES RESULTATS

Le recours à la modélisation, par l'utilisation du code de calcul mécaniste de radiolyse de l'air initialement développé par Vikis et al. [47], puis revisité et amélioré durant la thèse de F. Aubert [51] nous permet de calculer la concentration des produits radiolytiques, dans une très large gamme de conditions, contrairement aux données expérimentales qui n'existent qu'en nombre limité (cf. chapitre II, paragraphe 4.1.2.1). Le Tableau 36 présente les résultats d'une simulation conduisant aux concentrations des principaux produits générés par la radiolyse de l'air dans nos conditions expérimentales. Dans les résultats de cette simulation, les concentrations de N₂O et NO₂ ne sont pas mentionnées dans la mesure où l'étude hors irradiation a révélé que leur action oxydante sur les dépôts de Ru était très limitée, voire inexistante. De même, les phénomènes de sorption des produits radiolytiques sur les surfaces internes sont négligés, comme ont pu le démontrer les résultats du programme PARIS [54].

Température (°C)	% vol. H ₂ O	Dose (kGy)	O ₃ (mol/L)		O [•] (mol/L)	OH [•] (mol/L)
			Max ⁱ	Finale ⁱⁱ	Moy ⁱⁱⁱ	Moy ⁱⁱⁱ
90	0	16	1,1 10 ⁻⁸	1,5 10 ⁻⁹	9,8 10 ⁻¹⁵	0
		32		1 10 ⁻⁹	8,9 10 ⁻¹⁵	0
		64		7 10 ⁻¹⁰	8 10 ⁻¹⁵	0
40	6	16	8 10 ⁻⁸	6,9 10 ⁻⁸	7 10 ⁻¹⁵	2 10 ⁻¹³
		32		6,2 10 ⁻⁸	7 10 ⁻¹⁵	1,5 10 ⁻¹³
		64		5,6 10 ⁻⁸	7 10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹³
70	21	16	3,4 10 ⁻⁸	1,5 10 ⁻⁸	8 10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹³
		32		10 ⁻⁸	8 10 ⁻¹⁵	7 10 ⁻¹⁴
		64		7,5 10 ⁻⁹	7,4 10 ⁻¹⁵	5 10 ⁻¹⁴
90	35	16	1,8 10 ⁻⁸	6 10 ⁻⁹	7 10 ⁻¹⁵	7 10 ⁻¹⁴
		32		4 10 ⁻⁹	7 10 ⁻¹⁵	4 10 ⁻¹⁴
		64		3 10 ⁻⁹	7 10 ⁻¹⁵	4 10 ⁻¹⁴

Tableau 36 : Concentrations estimées par calcul des produits de radiolyse de l'air en fonction du ddd et du RH.

La Figure 61 donne un exemple de l'évolution au cours du temps du profil de concentration en produits radiolytiques, obtenu par le code de calcul de radiolyse de l'air, pour le cas d'étude : 90°C - 35 % vol. H₂O.

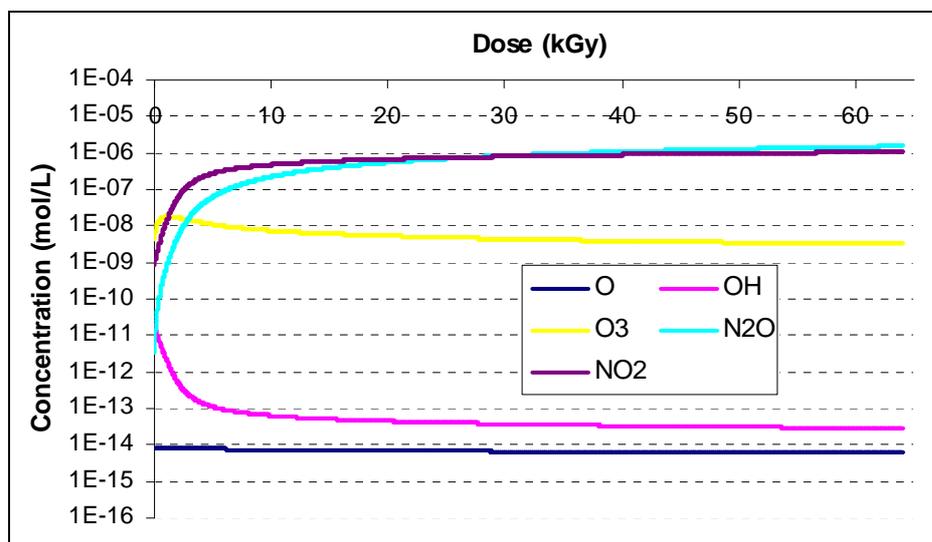


Figure 61 : Exemple des profils de concentration en produits radiolytiques obtenus par le code de calcul de radiolyse de l'air, pour le cas d'étude : 90°C - 32 kGy - 35 % vol. H₂O.

ⁱ Représente la concentration d'ozone maximale atteinte (en début d'essai d'irradiation, cf. Fig 61).

ⁱⁱ Représente la concentration d'ozone obtenue en fin d'essai d'irradiation.

ⁱⁱⁱ Représente la concentration moyenne obtenue au cours de la durée de l'essai d'irradiation.

Le logiciel FACSIMILE a été utilisé pour calculer les fractions de Ru revolatilisées durant les essais d'irradiation. Ce logiciel est particulièrement bien adapté à l'étude des phénomènes de réactivité chimique. Il s'agit d'un outil performant qui permet de résoudre numériquement les systèmes d'équations différentielles traduisant les cinétiques des réactions chimiques considérées, par la méthode numérique de Gear et Petzold [139]. Pour plus de détails se référer à [51].

E.8 et E.19 rappellent les relations établies au cours du chapitre IV, à savoir :

- la loi de vitesse de la réaction de décomposition en phase gazeuse du tétraoxyde de ruthénium,
- la loi de vitesse de la réaction d'oxydation des dépôts d'oxydes de ruthénium par l'ozone.

$$-\frac{d[\text{RuO}_4]_{(g)}}{dt} = (k_H + k_{th}) [\text{RuO}_4]_{(g)} \quad \text{E. 8}$$

Avec :

$$k_{th} = 1,0 \exp\left(\frac{-35900}{RT}\right), \text{ en } s^{-1} .$$

$$k_H = 3,4 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-7100}{RT}\right), \text{ en } s^{-1} .$$

$$\frac{d[\text{RuO}_4]_{(g)}}{dt} = (k_{O_3} + k_{H_2O} \cdot X(\text{H}_2\text{O})) \left(\frac{n^{(\text{Ru}_{\text{dep}})}}{V}\right) [\text{O}_3] \quad \text{E. 19}$$

Avec :

$$k_{O_3} = 1,1 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-39200}{RT}\right), \text{ en } L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$k_{H_2O} = (4,3 \pm 0,8) L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}, \text{ à } 90^\circ C$$

La résolution des équations différentielles E.8 et E.19 dans FACSIMILE permet donc de calculer la quantité de $\text{RuO}_4(g)$ persistante en phase gazeuse et celle déposée à l'instant t , comme illustré sur la Figure 62. Par ailleurs, la Figure 63 présente, la fraction totale de Ru volatil produite, en pourcentage, au cours du temps, lors de la phase d'irradiation et celle de post-irradiation.

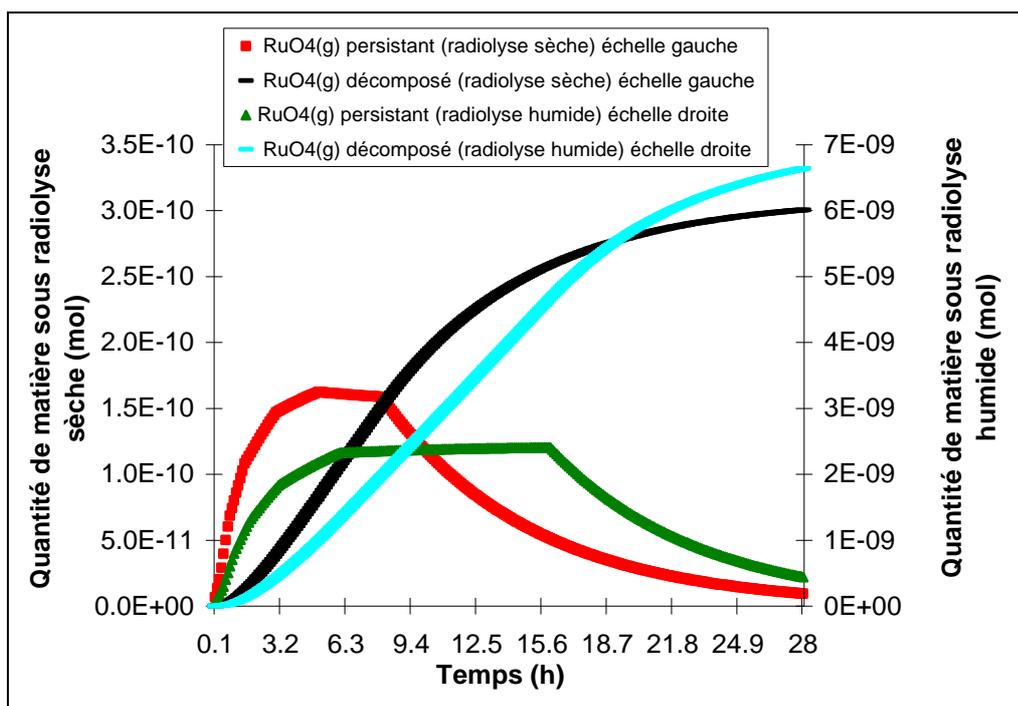


Figure 62 : Comparaison de l'évolution de la quantité de $\text{RuO}_4(\text{g})$ persistante en phase gazeuse et de celle déjà déposée au cours des phases d'irradiation et de post-irradiation (données calculées par le logiciel de calcul FACSIMILE).

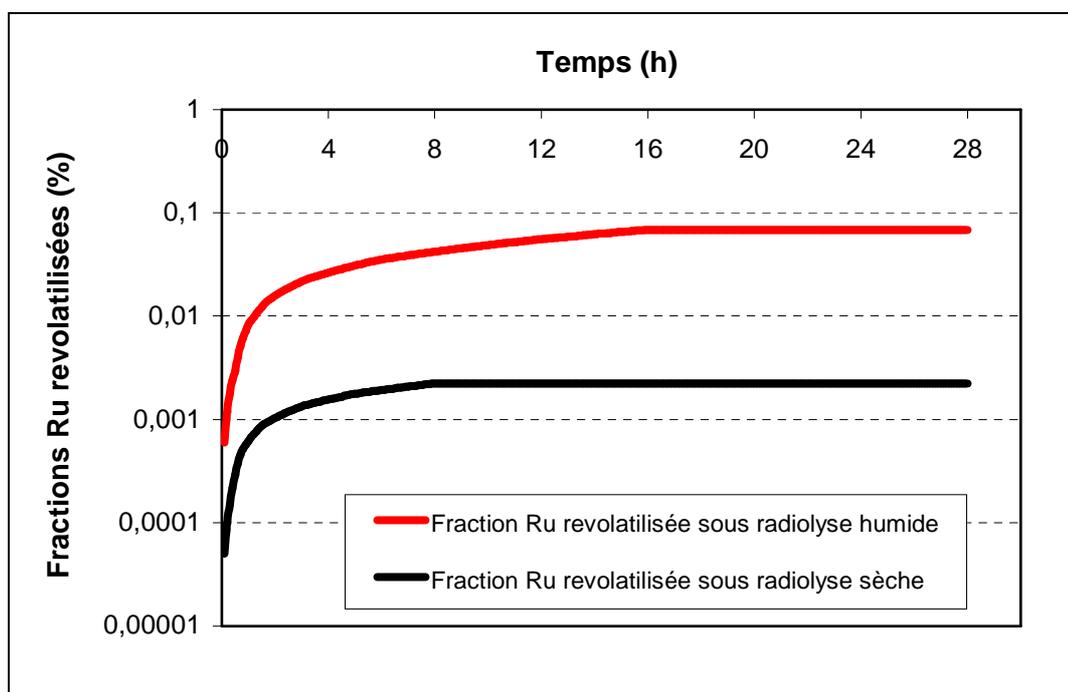


Figure 63 : Fraction de Ru volatil produite au cours du temps, sous radiolyse sèche et humide (données calculées par le logiciel de calcul FACSIMILE).

L'examen de la Figure 63 permet de conclure que les lois de vitesse établies hors irradiation, sous-évaluent d'un facteur 10 environ la production de Ru volatil sous radiolyse, quelle que soit la composition du mélange gazeux.

Plusieurs explications peuvent être envisagées :

- Les valeurs de concentrations en O₃ radiolytique ont été calculées par le code mécaniste de radiolyse de l'air [47] [51]. Bien que ce code soit partiellement validé à partir des résultats expérimentaux du programme PARIS [54], il est possible qu'une incertitude demeure à ce niveau là. Or comme [O₃] intervient directement dans la loi de vitesse d'oxydation du Ru déposé, l'incertitude sur ce paramètre est répercutée sur la fraction revolatilisée.
- Les conditions de radiolyse humide augmentent clairement la fraction de Ru volatil produite ; or cela ne peut pas être attribué à l'action de O₃ car il est établi que le taux d'humidité n'augmente pas la concentration en ozone produit par radiolyse (cf. Tableau 36), ce qui a aussi été confirmé par les études de Kanda et al. [53]. Il apparaît donc que seule l'action additionnelle de radicaux, en l'occurrence OH·, peut être envisagée. En effet, outre la réaction de dissociation de l'ozone conduisant à O· puis à la réaction de ce radical avec H₂O formant OH· (cf. chapitre IV, paragraphe 4.1.5), les processus radiolytiques produisent eux aussi ces radicaux par réactions directes, d'où une augmentation globale de la teneur en OH· dans le système. La même explication peut être avancée dans le cas de la radiolyse sèche, à savoir qu'une quantité supérieure de radicaux O· serait présente sous rayonnements ionisants par comparaison avec des conditions d'ozonation pure. Cette deuxième hypothèse semble beaucoup plus probable que la variabilité sur [O₃].

Pour expliquer la différence très significative entre un milieu sec ou humide (cf. Figure 63), l'hypothèse la plus probable serait la présence additionnelle de radicaux OH·. Dans le but de conforter cette hypothèse, le Tableau 37 présente les taux de production des espèces primaires obtenus pour la radiolyse de la vapeur d'eau [45]. On peut constater que le taux de production des radicaux hydroxyles est largement supérieur à celui de toutes les autres espèces et notamment O·.

H ₂ O →	H ₂ O ⁺	OH·	H·	H ⁺	OH ⁺	O·	H ₂	H ₂ ⁺	e ⁻
G	1,99	4,17	4,07	0,67	0,57	0,46	0,51	0,01	3,3

Tableau 37 : Rendements de formation des espèces primaires obtenus par radiolyse de H₂O_(vap) (W=30,0 eV : 3,33 paires d'ions / 100 eV) [45]⁴⁰.

Dans le but d'étayer encore davantage cette hypothèse, nous avons calculé à l'aide du logiciel de calcul de radiolyse de l'air, le ratio [OH·]/[O·], pour les conditions 90°C et 35 % vol. H₂O. Ce dernier est en moyenne de l'ordre de 40, donc bien favorable à un fort accroissement de la revolatilisation en air humide.

Ces nouveaux résultats obtenus sous radiolyse sont exploités, via une corrélation, lors de la modélisation dans le chapitre VI.

⁴⁰ Pour déterminer les valeurs de G de la vapeur d'eau, les auteurs ont utilisé les sections efficaces relatives pour des électrons de 100 eV et calculés les probabilités d'occurrence de chaque processus à partir des valeurs de W, qui correspondent à l'énergie requise pour former une paire d'ions :

$$G = \frac{\sigma_{\text{processus}}}{\sigma_{\text{ionisationtotale}}} \times \frac{100\text{eV}}{W}$$

5 CONCLUSIONS

Cette étude a consisté à irradier des échantillons solides et aqueux de ruthénium, afin d'estimer la potentialité de former du tétroxyde volatil par radiolyse. Les contraintes de sûreté inhérentes à la phase d'irradiation ont conduit à la mise en place d'un protocole opératoire spécifique, permettant notamment de prévenir le risque hydrogène engendré par ce type d'expérimentations.

Les premiers essais d'irradiation de solutions aqueuses de perruthénate ont démontré la possibilité de former du ruthénium volatil par radiolyse dans des proportions très significatives. Selon les conditions expérimentales, les fractions de Ru revolatilisées peuvent atteindre des valeurs avoisinant 13 %. L'objectif de ces essais exploratoires était uniquement qualitatif, par conséquent des zones d'ombre persistent, à savoir notamment le rôle du pH et l'effet de la dose γ intégrée. Des travaux d'approfondissement sur le comportement du Ru en solution aqueuse sous radiolyse, devront sans nul doute être menés dans le futur ; en particulier les phénomènes de précipités non contrôlés rencontrés au cours des essais devront au préalable être appréhendés.

Concernant l'irradiation des dépôts d'oxydes de ruthénium, le phénomène de revolatilisation aux températures 40°C/90°C a pu être mis en évidence expérimentalement. Si les fractions de Ru revolatilisées mises en jeu sont certes moins importantes que lors des tests en phase aqueuse, elles sont néanmoins à prendre en considération étant donné qu'une vitesse de production de Ru volatil constante au cours du temps a été établie.

Comme pour les essais d'ozonation, l'augmentation de la température et du taux d'humidité augmente significativement la vitesse de la réaction d'oxydation des dépôts de Ru. L'action des radicaux $\text{OH}\cdot$ semble être responsable de l'augmentation associée à la hausse du taux d'humidité.

Les fractions de Ru revolatilisées sous rayonnements ionisants ont été calculées en se basant sur les lois de vitesse établies hors irradiation. Une sous-évaluation de la vitesse de production de Ru volatil sous radiolyse, d'un facteur 10 environ, a été mise en évidence. Cette augmentation observée sous radiolyse est expliquée par la production directe de radicaux $\text{O}\cdot$ et/ou $\text{OH}\cdot$. En effet, du fait de cette production additionnelle, ces radicaux sont présents en quantité supérieure lors des tests sous rayonnement γ par rapport aux tests d'ozonation.

Chapitre VI : MODELISATION PRELIMINAIRE DU TERME-SOURCE RUTHENIUM

1	HYPOTHESES POUR LA MODELISATION PRELIMINAIRE DU TS RU.....	135
1.1	SEQUENCE ACCIDENTELLE RETENUE.....	135
1.2	DESCRIPTION DE LA PHENOMENOLOGIE D'UNE SEQUENCE DE TYPE H2	135
1.3	CONDITIONS AUX LIMITES	136
1.3.1	<i>Paramètres thermohydrauliques</i>	<i>136</i>
1.3.2	<i>Fractions de ruthénium atteignant l'EC.....</i>	<i>137</i>
1.3.3	<i>Débit de dose.....</i>	<i>140</i>
1.3.4	<i>Lois de comportement du Ru.....</i>	<i>142</i>
1.4	GRILLE DES CALCULS REACTEUR	144
2	RESULTATS.....	145
2.1	RESULTATS THERMOHYDRAULIQUES	145
2.2	RESULTATS DU CALCUL REACTEUR N°1	147
2.3	RESULTATS DU CALCUL REACTEUR N°2.....	148
2.4	RESULTATS DU CALCUL REACTEUR N°3	149
2.5	RESULTATS DU CALCUL REACTEUR N°4.....	150
3	ANALYSE COMPARATIVE DES TS.....	151

CHAPITRE VI : MODELISATION PRELIMINAIRE DU TERME-SOURCE RUTHENIUM

Le couplage des deux processus physico-chimiques étudiés dans les chapitres précédents, à savoir la réaction de décomposition en phase gazeuse du tétr oxyde de ruthénium conduisant à des dépôts d'oxydes de Ru d'une part, et d'autre part la réaction d'oxydation de ces dépôts formant à nouveau du tétr oxyde gazeux, est modélisé pour des applications à des situations d'accidents « cas réacteur ». Ces applications consistent à des simulations d'accidents avec un logiciel de calcul dédié (logiciel de calcul ASTEC), dans lequel ont été préalablement introduits les modèles établis dans notre étude. Elles permettent ainsi une modélisation préliminaire du Terme Source (TS) ruthénium⁴¹. L'objectif de cette première modélisation est d'estimer l'impact relatif de la prise en compte de ces nouveaux phénomènes, et de le comparer à la valeur de référence du TS ruthénium enveloppe (S3), prise en compte actuellement⁴².

1 HYPOTHESES POUR LA MODELISATION PRELIMINAIRE DU TS RU

1.1 Séquence accidentelle retenue

Comme nous l'avons vu au chapitre I, l'étude de la problématique Ru s'inscrit dans la catégorie particulière des AG avec entrée d'air dans la cuve du réacteur. Parmi les différents scénarios qui conduisent à ce type d'AG, on retrouve notamment les séquences accidentelles dites de type H2. Cette séquence correspond à la perte totale de l'alimentation en eau des générateurs de vapeur (GV), normale et de secours. Sa phénoménologie est brièvement décrite ci-après.

1.2 Description de la phénoménologie d'une séquence de type H2

Cette séquence résulte de la perte combinée :

- du circuit d'alimentation en eau des générateurs de vapeur en fonctionnement normal du réacteur (ARE),
- du circuit d'alimentation en eau de secours des générateurs de vapeur (ASG).

Parallèlement, on considère que les circuits d'injection de sécurité (RIS) et que le système d'aspersion dans l'EC (EAS), sont également indisponibles.

⁴¹ En considérant l'isotope ^{106}Ru , le terme source est ici défini comme le rapport entre l'activité de la fraction de ^{106}Ru relâchée dans l'environnement et l'activité totale en ^{106}Ru présente dans le cœur nucléaire (la fraction de ^{106}Ru s'élève à 9 kg de l'inventaire total en élément ruthénium, qui lui est de 137 kg, cf. paragraphe 1.3.2).

⁴² Le terme source S3 correspond à des rejets différés depuis l'EC dans l'environnement, par des voies permettant une certaine rétention des radionucléides. La détermination du niveau du terme source S3 repose sur des hypothèses de calculs retenues dans l'esprit d'être « raisonnablement pénalisant », en termes de rejets dans l'environnement et de conséquences radiologiques. La valeur de ce TS est donc enveloppe.

Le transitoire accidentel est initié par une cause externe impliquant une défaillance dans le système « ARE » côté circuit secondaire. Le circuit ASG étant hors service, les GV se vident sous l'effet de la chaleur transmise par le CP. Lorsque leur assèchement est total, les GV ne peuvent plus assurer le refroidissement du CP, provoquant ainsi une brutale augmentation de pression.

Dès que la pression atteint une valeur de 160 bars, les trois soupapes de relâchement du pressuriseur s'ouvrent, ce qui a pour conséquence de faire chuter la pression du CP, mais aussi de vider l'eau du CP, sous forme liquide puis vapeur, dans le réservoir de décharge du pressuriseur (RDP). Assez rapidement le disque de rupture du RDP cède, ce qui permet au fluide primaire de se répandre dans l'EC et de former le puisard (pour plus de détails se référer à [140]).

Consécutivement à cela, l'inventaire en eau du CP diminuant, le cœur nucléaire est progressivement découvert puis dénoyé (équivalent à une vidange de la cuve du réacteur), ce qui nous ramène à la succession d'étapes exposée au chapitre I, conduisant à la fusion du cœur puis à la percée du fond de cuve et au relâchement de ruthénium depuis le combustible.

Après la percée du fond de cuve, le corium va progressivement se répandre sur le radier et l'éroder. L'ICB génère des gaz incondensables : CO, CO₂, H₂... qui vont contribuer, avec la vapeur d'eau déjà présente, à l'augmentation de pression dans l'EC. Or dès la valeur de 5 bars, les conditions de sûreté imposent une procédure de dépressurisation de l'EC (nommée procédure ultime « U5 »), afin de préserver l'intégrité du confinement. La procédure U5 a pour conséquence le rejet contrôlé, hors de l'EC, d'une fraction de son atmosphère⁴³.

Dans cette perspective, l'estimation de la fraction de RuO₄(g) persistante dans l'atmosphère de l'EC, revêt alors un caractère crucial d'un point de vue de l'impact radiologique.

1.3 Conditions aux limites

1.3.1 PARAMETRES THERMOHYDRAULIQUES

Deux calculs intégraux ont été réalisés pour la séquence H2 à l'aide du logiciel de calcul ASTEC V1.3, modélisant les principaux phénomènes physiques susceptibles de se produire dans l'EC au cours de l'AG (cf. Annexe 10). Cela nous a permis d'accéder aux conditions thermohydrauliques [températures en phases gazeuse et aqueuse, pressions (P_{tot} et P_{vap}), débits de fuites (naturelles et celles contrôlées dues à la procédure U5) régnant dans l'EC (cf. paragraphe 2), pour chaque zone], mais également à la masse de corium participant à l'ICB.

Ces résultats ont ensuite été utilisés pour effectuer une étude de sensibilité, par l'intermédiaire de quatre calculs d'application au « cas-réacteur ». Pour cela, nous avons utilisé le module CHIMIE-ENCEINTE du code ASTEC (ou module IODE, cf. Annexe 10) en mode autonome (cf. Tableau 39, fournissant la grille des calculs réacteur).

L'EC, modélisée par le module CPA (« CONTAINEMENT PART of ASTEC »,) du logiciel ASTEC (cf. Annexe 10), est discrétisée en 12 zones, représentées sur la Figure 64.

⁴³ Lors de la procédure U5, la fraction relâchée transite au préalable dans des filtres à sable, afin de retenir la majorité des espèces, dans le but de réduire l'impact radiologique sur l'environnement.

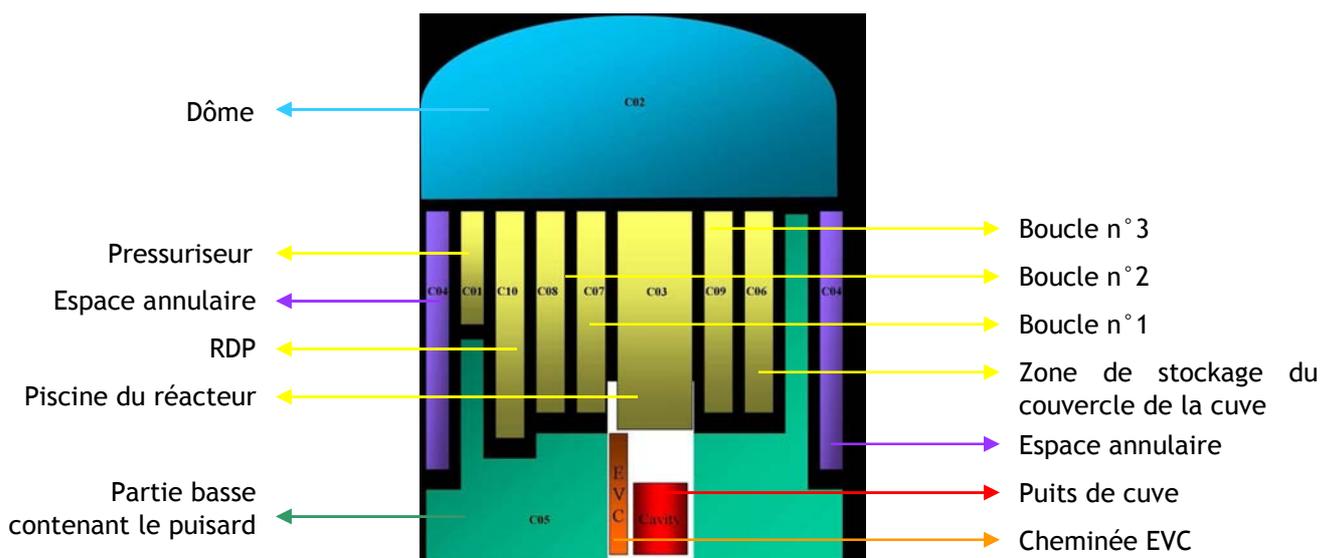


Figure 64 : Discretisation en 12 zones de l'EC d'un REP 900 MWe.

La masse de corium calculée par ASTEC et interagissant avec le béton du radier a été de 41 tonnes, dont 27,3 tonnes d' UO_2 , le complément correspondant aux matériaux de structure composés de Fe, Cr, Ni, Zr et de leurs oxydes.

Cependant, le code ASTEC ne modélise pas les phénomènes de coulées successives de corium après la rupture du fond de cuve du réacteur (t_{rup}). Par conséquent, un calcul additionnel a été réalisé en imposant comme conditions aux limites pour l'ICB, une masse de corium double à celle du cas initial. La masse des PF présents dans le corium a elle aussi été doublée. Ceci permet d'obtenir deux configurations de calculs de la thermohydraulique de l'EC et d'érosion du radier clairement distinctes (une augmentation de cette puissance provoque un échauffement plus important des zones de l'EC, d'où une augmentation plus rapide de la pression), visant à obtenir le déclenchement de la procédure U5 à différentes échelles de temps (déclenchement plus précoce dans le cas de 82 tonnes de corium). Ces deux calculs nous permettront alors de comparer, en fonction des lois de comportement du Ru, les rejets potentiels dans l'environnement (cf. paragraphe 2).

1.3.2 FRACTIONS DE RUTHENIUM ATTEIGNANT L'EC

Au cours du chapitre IV, paragraphe 2.1, nous avons indiqué que dans le cas d'un combustible nucléaire enrichi en ^{235}U à 3,7 %, avec un taux de combustion de 45 GWj/tU, la quantité de ruthénium formée s'élevait à 137 kg dans un cœur de REP 900 MWe [115].

Nous avons alors considéré que 5 à 10 % de l'inventaire initial en Ru pouvait être relâché et atteindre l'EC, sous forme majoritairement de RuO_4 , sur la base des données expérimentales obtenues par Hózer et al. [43] et Barrand [32].

Désormais, des valeurs cinétiques doivent être introduites afin de simuler de façon plus réaliste l'arrivée du ruthénium dans l'EC. Il convient de distinguer deux phases principales qui sont :

- 1- Une première phase avant t_{rup} ,
 - 2- Une seconde phase de t_{rup} à $t_{rup} + 5h$.
- (avec t_{rup}^{44} correspondant à environ 5 heures.)

⁴⁴ Quelle que soit la masse de corium participant à l'ICB, la valeur de t_{rup} reste inchangée.

Bien que de nombreuses incertitudes subsistent encore à ce jour, certaines hypothèses ont été émises afin de réaliser les calculs d'application au cas réacteur. Ainsi au cours de la 1^{ère} phase, on considère que 10 % de l'inventaire initial (i.i.) en ruthénium présent dans le cœur est relâché depuis le combustible sous forme d'aérosols (RuO_2 ou assimilés), et accède au CP (cf. chapitre II, paragraphe 2.2.2). Or seul 5 % est susceptible d'atteindre l'EC, soit 0,5 % de l'i.i., étant donnée la forte rétention dans le CP (95 %, soit 9,5 % de l'i.i.), comme l'ont estimé Ducros et al. [141]. Lorsque des aérosols parviennent dans l'EC, on considère qu'environ 80 % environ d'entre eux sédimentent assez rapidement dans le puisard⁴⁵ et seulement 20 % se déposent sur les parois internes de l'EC [7], sachant bien entendu que ces proportions peuvent légèrement varier en fonction de divers paramètres tels que le diamètre des aérosols arrivant dans l'EC, la température, la masse totale d'aérosols... Au final, nous supposons que 0,1 % de l'i.i. en Ru se déposent sur les parois internes, tandis que 0,4 % de l'i.i. se retrouvent en phase aqueuse dans le puisard.

Concernant la seconde phase débutant à t_{rup} et supposée se prolonger sur une durée de cinq heures⁴⁶, il faut considérer deux sources de Ru parvenant dans l'EC :

- le Ru ré-émis depuis les « pré-dépôts » de ruthénium dans le CP (cf. 1^{ère} phase),
- le Ru relâché depuis la fraction de cœur encore sous forme solide contenu dans la cuve (n'ayant donc pas participé à la constitution du corium).

Une estimation de la première source provient des résultats d'essais expérimentaux sur le transport du ruthénium à hautes températures en conditions oxydantes (présence d'oxygène), menées par Auvinen et al. [142], où des fractions significatives de dépôts de Ru ont pu être oxydées par l'air (à hautes températures) et transportées sous forme de $\text{RuO}_4(\text{g})$. En présence d'un mélange air-vapeur d'eau, et pour une durée de 6h, des valeurs de 50 % revolatilisées ont été observées. Etant donné que nous avons dans notre cas 9,5 % de l'i.i. déposés dans le CP, nous en déduisons alors que 4,75 % de l'i.i. sont susceptibles d'être émis dans l'EC sous forme $\text{RuO}_4(\text{g})$.

La deuxième source s'explique quant à elle par le fait qu'on estime à 20 % au minimum la fraction du cœur encore présente dans la cuve du réacteur sous forme solide après t_{rup} [143], quels que soient les scénarios de dégradation du cœur et la fraction de corium ayant participé à l'ICB⁴⁷. Cette hypothèse fait suite à l'absence dans le logiciel ASTEC d'une modélisation des phénomènes de coulées successives du corium (cf. paragraphe 1.3.1), et dans le but de ne pas effectuer un calcul trop pénalisant, qui serait tout à fait irréaliste. Or sous l'effet de l'oxygène de l'air (consécutif à l'entrée d'air dans la cuve, cf. Chapitre I, paragraphe 2.3), une fraction de 50 % pourrait être relâchée sous forme $\text{RuO}_4(\text{g})$ ⁴⁸ jusqu'au CP, ce qui amène à 10 % de l'i.i.

⁴⁵ La durée de sédimentation est assez rapide, de l'ordre d'une dizaine d'heures, comme l'indiquent les essais intégraux PHEBUS.

⁴⁶ La durée de 5 h est une valeur estimée par jugement d'expert, car peu de calculs de dégradation du cœur post-rupture du fond de cuve ne sont disponibles. Quoi qu'il en soit, ce paramètre n'a que peu d'influence sur la valeur finale du rejet de ruthénium dans l'environnement. A titre de confirmation, un autre calcul basé sur une valeur de 3 heures a été réalisé et a effectivement fourni des résultats très comparables.

⁴⁷ Dans le cas d'une masse de corium de 41 T., la fraction du cœur encore présente dans la cuve sous forme solide est de 67 %, et dans le cas où la masse de corium est de 82 T., cette fraction chute à 34 %. A titre d'exemple, lors de l'accident de TMI II et avant l'injection d'eau de secours qui a permis le maintien du fond de cuve, cette fraction solide s'élevait aux alentours de 40 %.

⁴⁸ Cette valeur de 50 % peut apparaître minorante étant donné les résultats des essais canadiens (cf. Chapitre II, paragraphe 2.2.1) qui ont montré que des valeurs de 80 % pouvaient être attendues. Cependant, il est assez difficile d'extrapoler au cas réacteur ces essais réalisés à partir de pastille de combustible, ce qui explique qu'une valeur de 50 % ait été retenue ici.

Néanmoins, cette fraction de $\text{RuO}_4(\text{g})$ va elle-aussi partiellement condenser dans le CP. Sur la base des mêmes considérations que pour l'oxydation des « pré-dépôts » [142], on en déduit que 5 % de l'i.i. peut alors parvenir jusqu'à l'EC sous forme $\text{RuO}_4(\text{g})$.

En conclusion, on a environ 10 % de l'i.i. qui peut atteindre l'EC sous forme de tétraoxyde gazeux. Cependant, il serait envisageable que la fraction de 5 % de l'i.i. « post-déposée » dans le CP subisse elle-aussi une ré-oxydation au-delà des 5 premières heures après t_{rup} , mais celle-ci n'est pas prise en compte ici compte-tenu des incertitudes associées.

Le Tableau 38 et la Figure 65 résument les hypothèses sur les fractions de Ru atteignant l'EC au cours de la séquence accidentelle de type H2.

Temps	Fraction Ru relâchée depuis le cœur	Fraction Ru déposée dans le CP	Fraction Ru atteignant l'atmosphère de l'EC	Formes physico-chimiques du Ru atteignant l'EC
$t_0 \rightarrow t_{\text{rup}}$	10 % i.i.	9,5 % i.i.	0,5 % i.i. dont 0,1 % i.i. sur les murs	Aérosols
$t_{\text{rup}} \rightarrow t_{\text{rup}+5\text{h}}$	10 % i.i.	5 % i.i.	4,75 % i.i. + 5 % i.i. soit environ 10 % i.i.	$\text{RuO}_4(\text{g})$

Tableau 38 : Fractions estimées de Ru atteignant l'EC au cours de la séquence accidentelle.

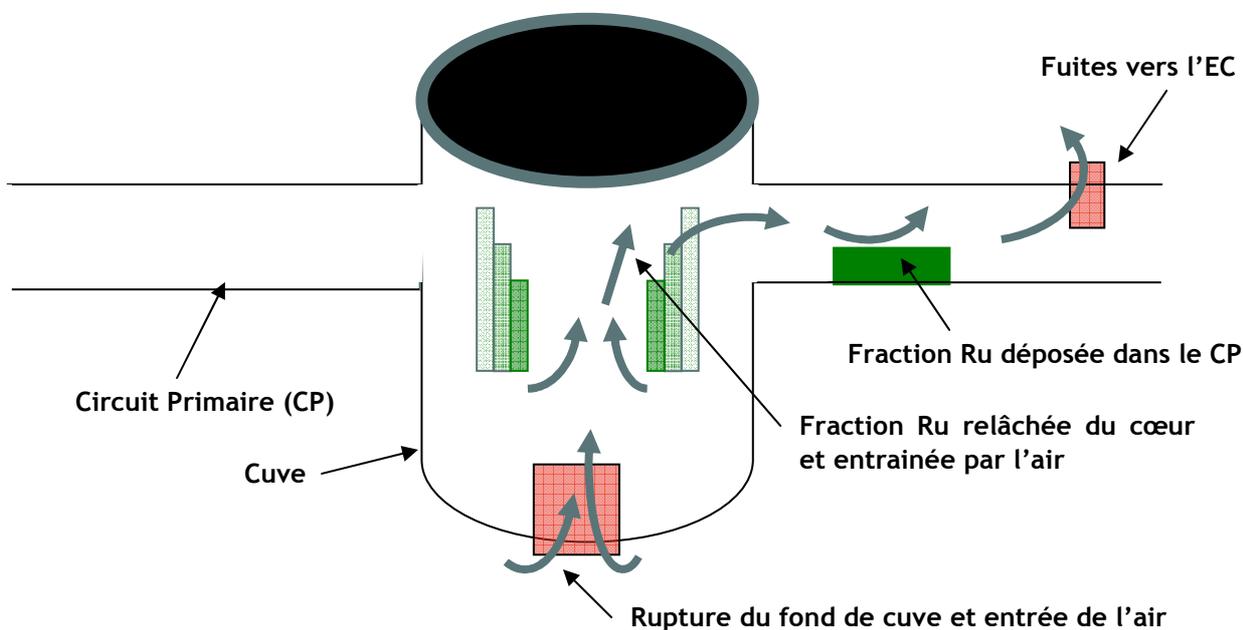


Figure 65 : Représentation des fractions estimées de Ru atteignant l'EC au cours de la séquence.

1.3.3 DEBIT DE DOSE

Le module ISODOP [115] d'ASTEC (cf. Annexe 10) nous permet d'obtenir les niveaux d'activités par éléments⁴⁹, au cours du temps dans l'EC. Cependant, en l'état actuel du développement du logiciel de calcul ASTEC, les débits de dose associés aux niveaux d'activités résultant d'ISODOP ne sont pas calculés en phase gazeuse.

Si la dose intégrée est certes une donnée d'entrée importante dans notre étude, la variation des doses mises en jeu liées à la variation des ddd avant et après la procédure U5 l'est tout autant.

Afin d'estimer cette variation, nous avons considéré que les PF contribuant à l'activité sont majoritairement le Xe, le Kr, l'I et le Cs. Comme le montrent la Figure 66 et les Figures 67 à 70 (cas où la masse de corium est de 82 T.), juste après l'ouverture du filtre U5 (se produisant à $3 \cdot 10^5$ s), l'activité totale dans l'EC s'élève à $1,2 \cdot 10^{19}$ Bq. Or l'activité globale des gaz rares relâchés dans l'environnement est de $5 \cdot 10^{18}$ Bq, par conséquent l'activité restante, liée aux aérosols présents dans l'EC (Cs et I), est d'environ $7 \cdot 10^{18}$ Bq. De ce fait, celle des aérosols déposés sur les murs est de $1,4 \cdot 10^{18}$ Bq (hypothèse de 20 % des aérosols déposés, cf. paragraphe précédent), les $5,6 \cdot 10^{18}$ Bq restant sont en phase aqueuse. En conclusion, avant la procédure U5 l'activité dans l'atmosphère de l'EC est de $6,4 \cdot 10^{18}$ Bq, puis après chute à $1,4 \cdot 10^{18}$ Bq due au relâchement des gaz rares, ce qui nous indique une diminution d'un facteur 5 environ.

⁴⁹ Notons qu'une étude de sensibilité a montré que le taux d'enrichissement du combustible avait peu d'influence sur l'activité totale relevé dans l'EC, et que l'influence du taux de combustion ne devenait importante qu'à long terme.

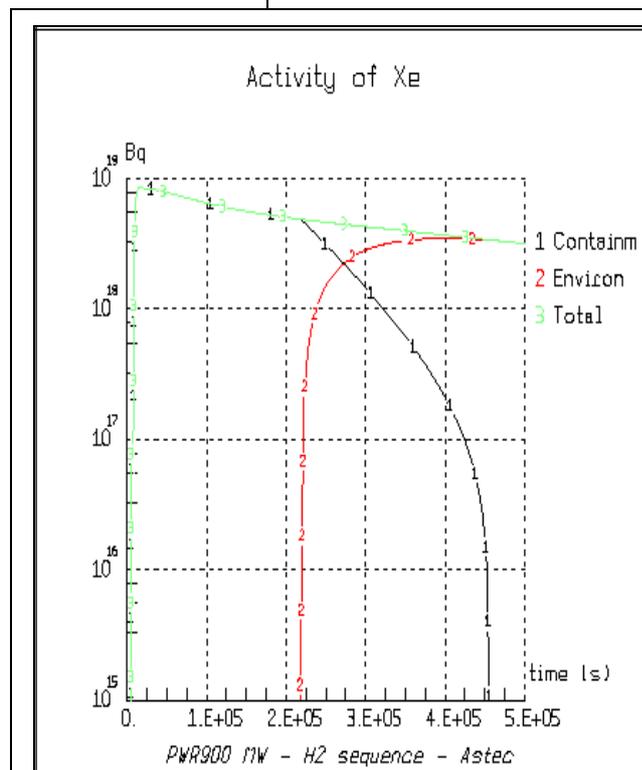
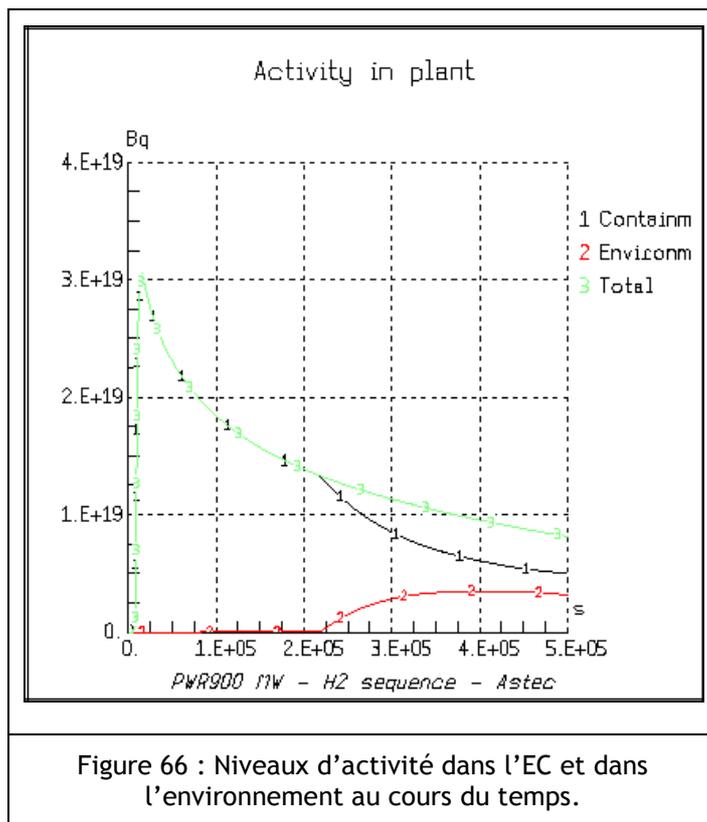


Figure 67 : Activité du Xe au cours du temps.

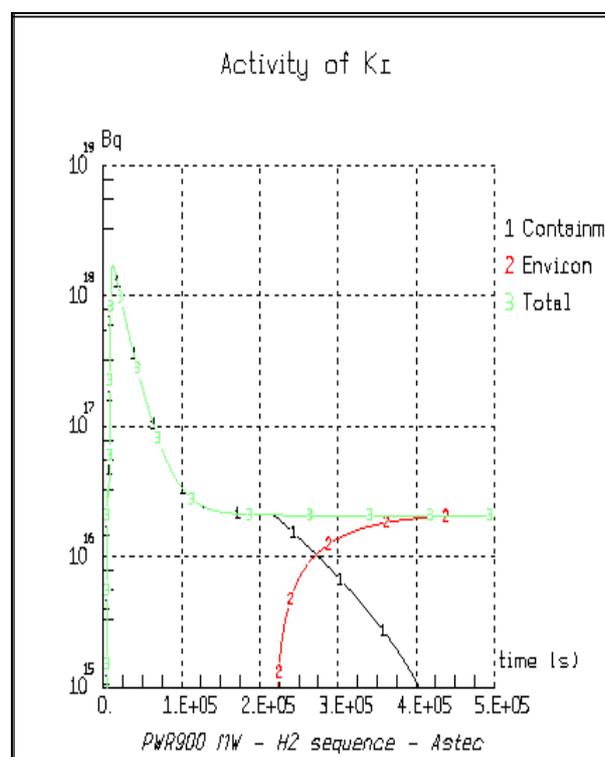
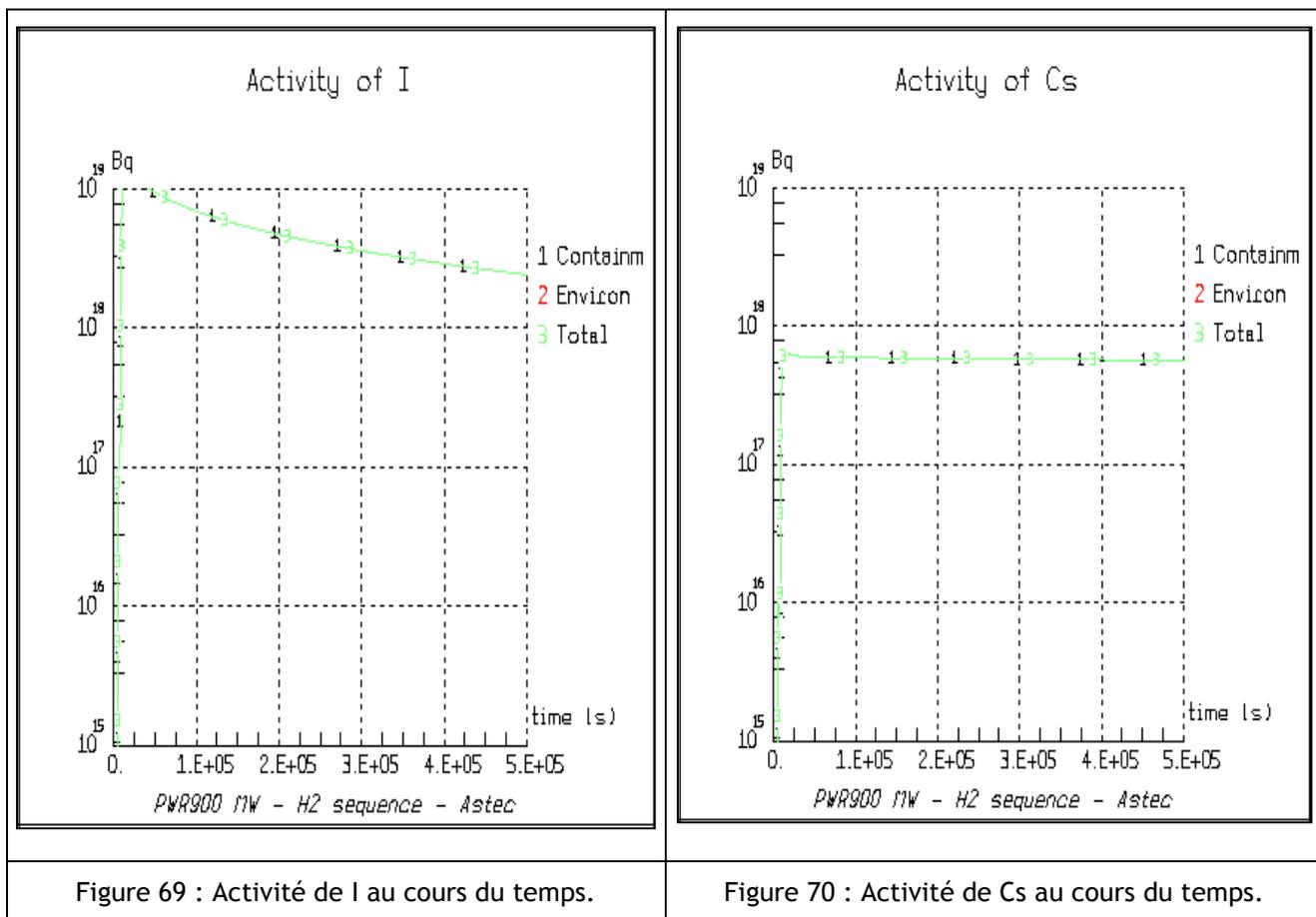


Figure 68 : Activité du Kr au cours du temps.



Bien qu'une analogie entre l'activité et le débit de dose ne puisse être appliquée de façon directe, nous avons ici néanmoins, en première approximation, pris en compte ce facteur 5 entre les ddd avant et après U5. Pour l'application au cas réacteur, un ddd constant de 10 kGy/h a été choisi jusqu'à la procédure U5 ; il s'agit d'une valeur habituellement admise lors des études de sûreté ou lors du dimensionnement de dispositifs expérimentaux. Néanmoins, en toute rigueur le ddd est un paramètre d'étude à part entière qui varie d'une séquence accidentelle à une autre. Afin d'illustrer son impact sur le calcul des rejets en Ru, cette valeur initiale a été divisée par 2 lors d'un calcul de sensibilité (cf. Tableau 39).

1.3.4 LOIS DE COMPORTEMENT DU RU

La loi de vitesse de décomposition du tétr oxyde gazeux établie au chapitre IV, a été utilisée. En revanche, la loi d'oxydation des dépôts de Ru établie dans ce même chapitre n'a pas été employée, dans la mesure où elle sous-évalue notablement le phénomène de revolatilisation (cf. chapitre V).

Nous avons alors plutôt choisi d'appliquer deux corrélations supposées être plus représentatives des conditions de l'AG, qui sont détaillées ci-après.

- 1- La première est issue des résultats obtenus sous radiolyse (cf. chapitre V), à savoir une vitesse de production de Ru volatil constante au cours du temps, qui peut s'écrire :

$$\frac{d[\text{RuO}_4]_{(g)}}{dt} = k \cdot \text{ddd} \cdot \frac{S}{V} \cdot N_{(\text{Ru dép})} = k_0 \frac{n_{(\text{Ru dép})}}{V} \quad \text{E. 20}$$

Avec :

ddd : débit de dose ($1,11 \text{ Gy.s}^{-1}$),

S : surface peinte en m^2 ,

V : volume en m^3 ,

$N_{(\text{Ru dép})}$: densité des dépôts de Ru en mol.m^{-2} ,

$n_{(\text{Ru dép})}$: quantité de Ru déposée en moles.

La Figure 71 représente les constantes de vitesse k_0 en fonction de la dose γ intégrée.

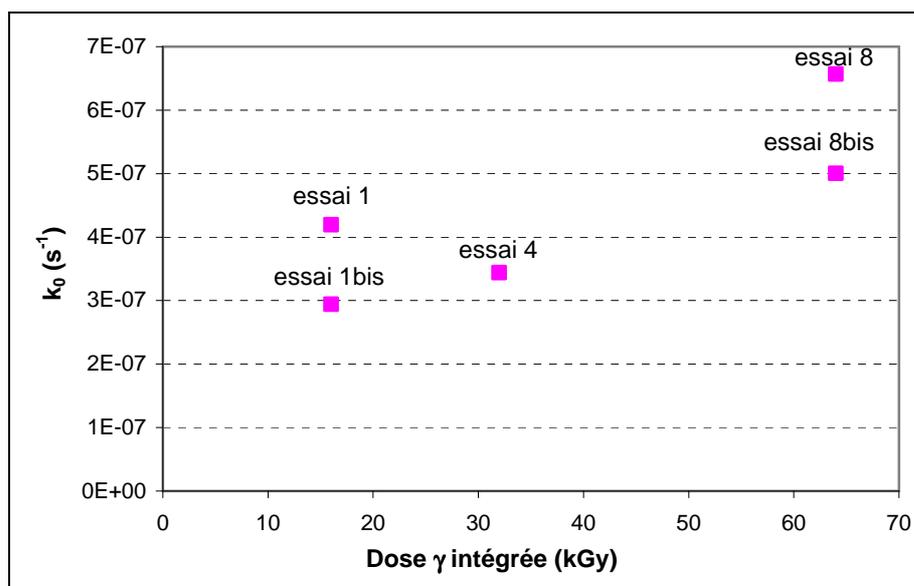


Figure 71 : Constantes de vitesse k_0 en fonction de la dose γ intégrée (selon n° essai).

On peut déduire une constante de vitesse moyenne : $k_0 = 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Cependant, cette expression de la vitesse n'est pas complètement satisfaisante dans le sens où elle est indépendante de la température et de la pression de vapeur d'eau régnant dans l'EC (ou dans l'ampoule d'irradiation).

- 2- La seconde est plus représentative du cas réacteur puisqu'elle est corrélée aux paramètres température et pression de vapeur à partir des données expérimentales obtenues au cours du chapitre V, aux trois températures : 40°C , 70°C et 90°C , après 8 h de radiolyse dans EPICUR (cf. Figure 71). La meilleure corrélation fait intervenir la pression partielle de vapeur à la puissance 3, et peut donc s'écrire :

$$\frac{d[\text{RuO}_4]_{(\text{g})}}{dt} = k_{(T)} \cdot \text{ddd} \cdot (P_{\text{vap}})^3 \cdot N_{(\text{Ru dép})} \cdot \frac{S}{V} \quad \text{E. 21}$$

Avec :

ddd : débit de dose ($1,11 \text{ Gy.s}^{-1}$),

P_{vap} : pression partielle de vapeur en bars,

$N_{(\text{Ru dép})}$: densité des dépôts de Ru en mol.m^{-2} ,

S : surface peinte en m^2 ,

V : volume en m^3 .

La Figure 72 représente le paramètre k en fonction de $1/T$. Une régression exponentielle plutôt satisfaisante est obtenue, et permet de déterminer une pseudo énergie d'activation :

$E_a = - 82,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On peut alors en déduire : $k = 2,44 \cdot 10^{-4}$ à 25°C et $6,24 \cdot 10^{-7}$ à 90°C .

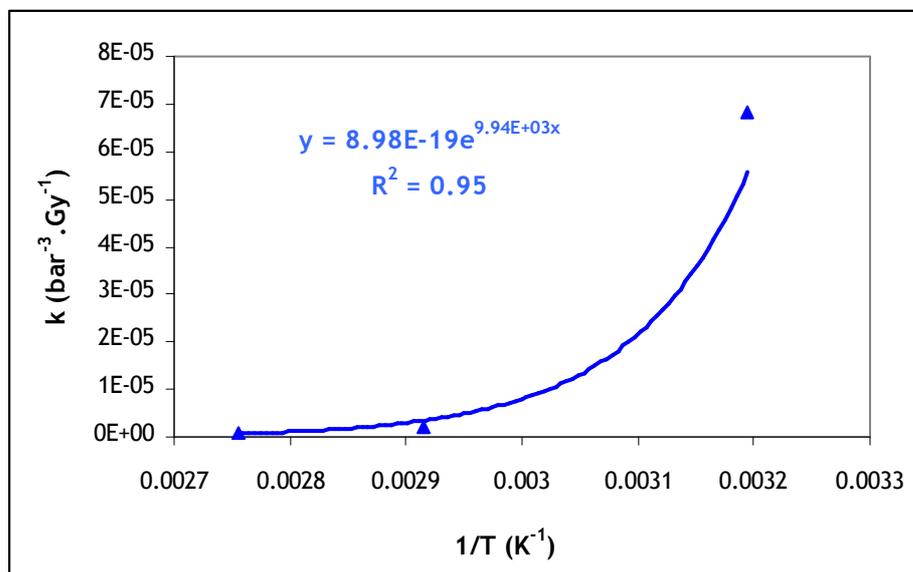


Figure 72 : Paramètre k en fonction de $1/T$.

1.4 Grille des calculs réacteur

Comme cela a été décrit au paragraphe 1.3.1, une étude de sensibilité à l'aide du module CHIMIE-ENCEINTE du code ASTEC (ou IODE, cf. Annexe 10) a été effectuée, via quatre calculs d'application au « cas-réacteur ». Le Tableau 39 résume les hypothèses de calculs prises en compte.

Cas n°	Masse de corium (tonnes)	ddd (kGy/h)		Loi de production de $\text{RuO}_4(\text{g})$ considérée
		Avant U5	Après U5	
1	41	10	2	Corrélation E.21
2	82	10	2	Corrélation E.21
3	82	5	1	Corrélation E.21
4	82	10	2	Loi de vitesse constante E.20

Tableau 39 : Hypothèses de calculs pour l'application au cas réacteur.

2 RESULTATS

2.1 Résultats thermohydrauliques

A titre d'exemple, les profils d'évolution des paramètres thermohydrauliques au cours du temps (P, T et débits de fuites) sont représentés sur les Figures ci-dessous pour la zone C02 qui représente le dôme de l'EC. Il s'agit de la zone de plus grand volume (environ 60 % de l'EC, c'est-à-dire 30000 m³, cf. Figure 65). Les Figures 73 à 76 représentent ces paramètres pour le calcul n°1, et les Figures 77 à 80 pour le calcul n°2. La procédure U5 se déclenche à environ 7 et 2,5 jours, pour respectivement 41 et 82 T. de corium participant à l'ICB.

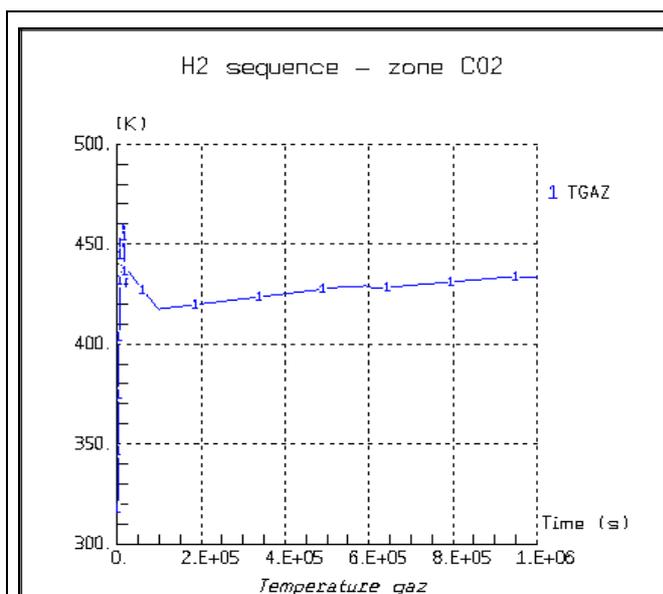


Figure 73 : Température de la zone C02 (cas n° 1).

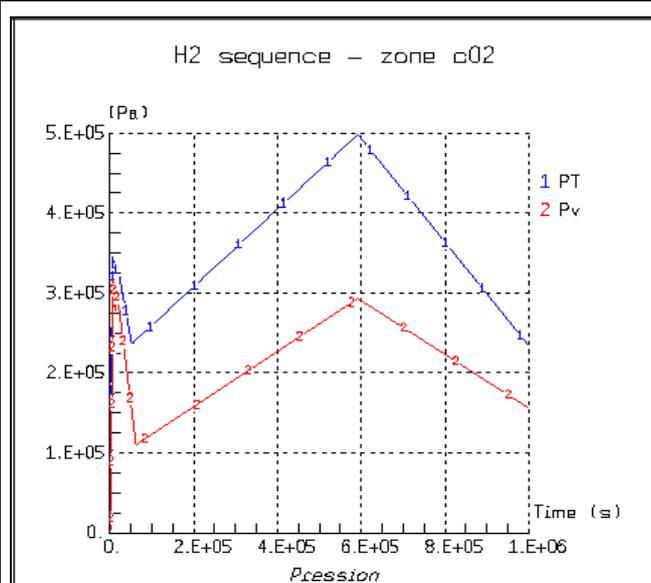


Figure 74 : P_{vap} et P_{tot} de la zone C02 (cas n° 1).

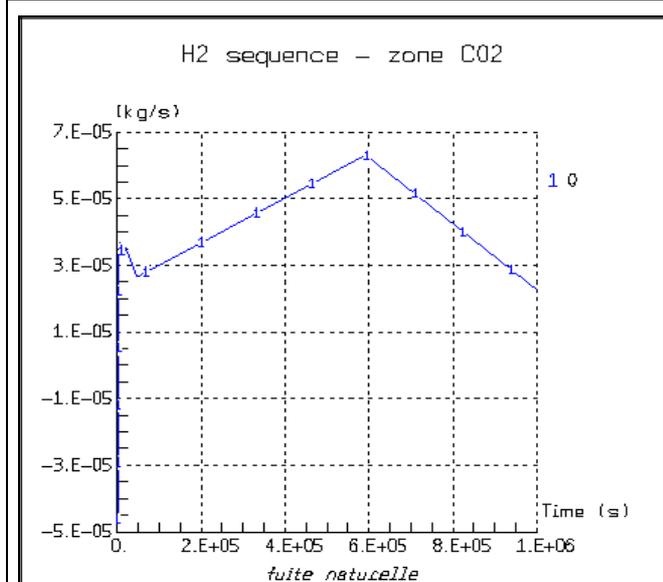


Figure 75 : Débit de fuites naturelles (cas n° 1).

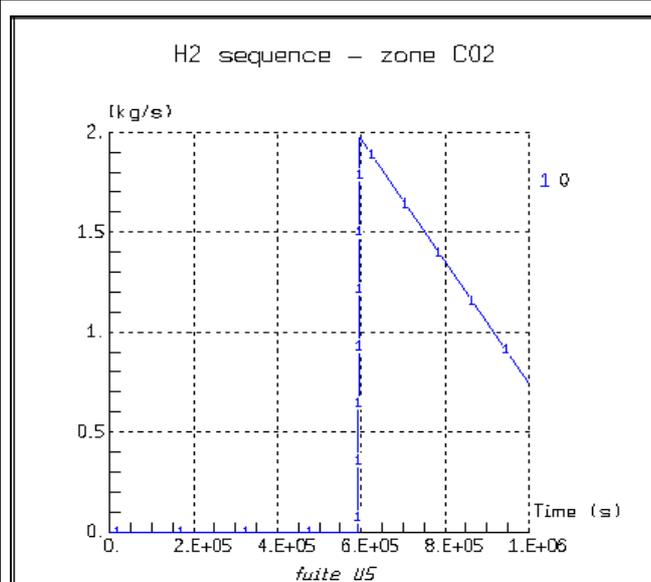


Figure 76 : Débit de fuites dû à U5 (cas n° 1).

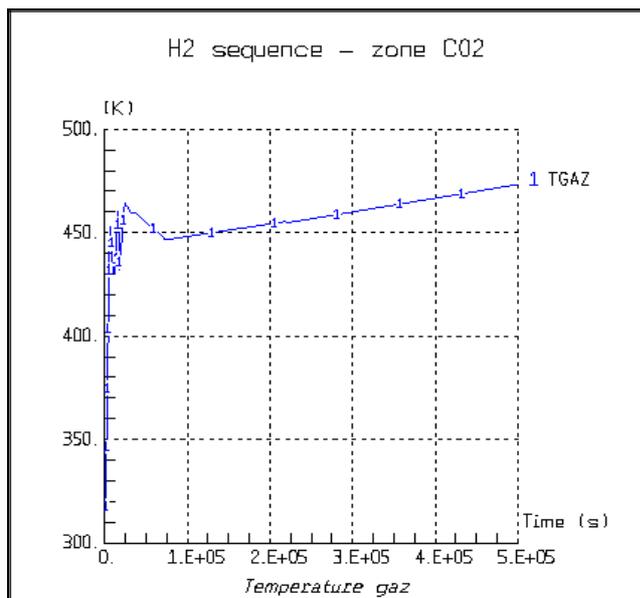


Figure 77 : Température de la zone C02 (cas n°2).

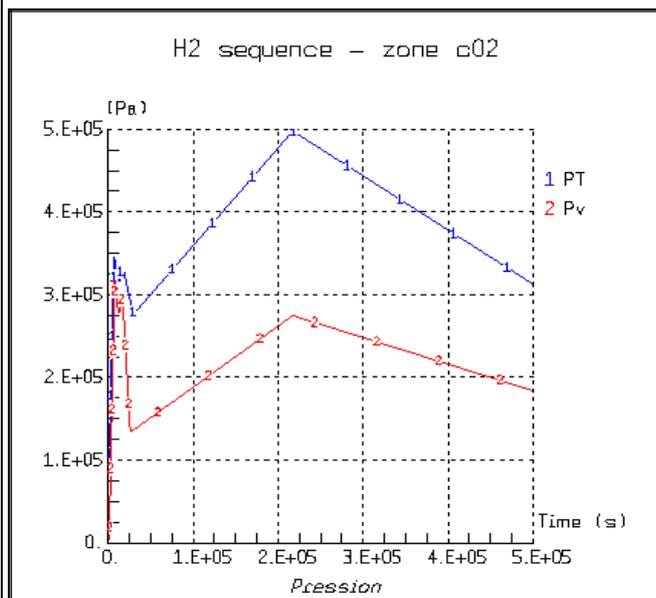


Figure 78 : P_{vap} et P_{tot} de la zone C02 (cas n°2).

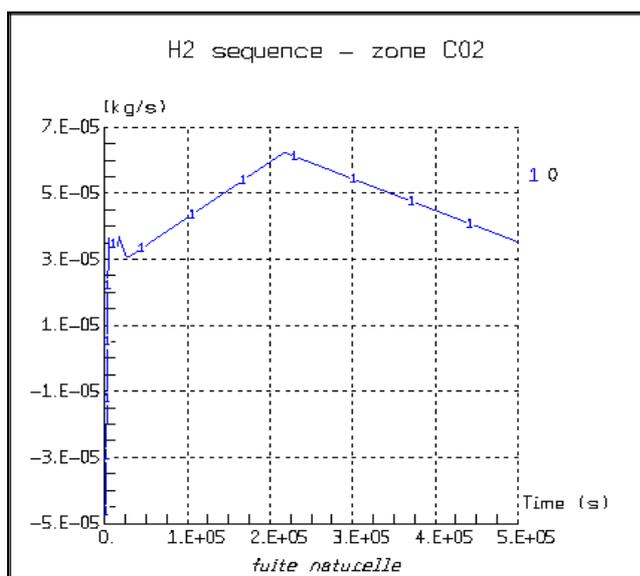


Figure 79 : Débit de fuites naturelles (cas n°2).

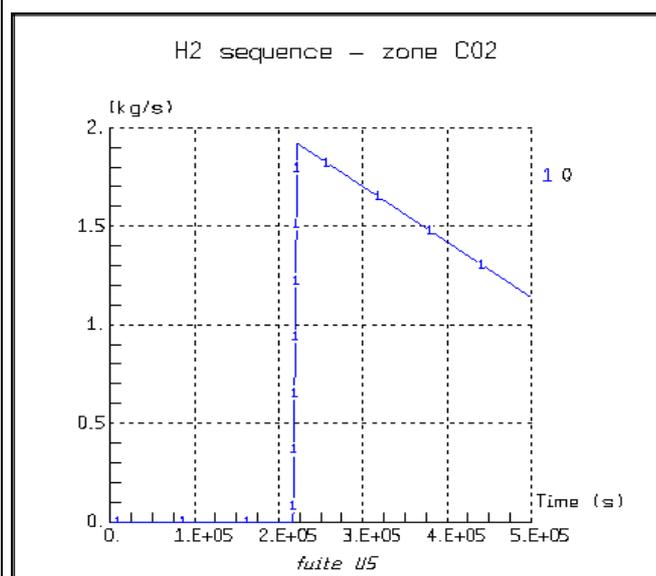


Figure 80 : Débit de fuites dû à U5 (cas n°2).

Les Figures 73 et 77 confirment que la température est significativement plus élevée dans le cas où la masse de corium a été doublée (environ 30 K), conformément à ce qui est attendu. Les Figures 74 et 78 indiquent une montée en pression progressive (P_{tot}) jusqu'à la valeur seuil de 5 bars puis, dès le déclenchement de U5 (2,5 jours ou 7 jours.), la chute de pression est observée. Si avant U5 le débit de fuites (uniquement naturelles) de l'EC est assez faible, de l'ordre de $6 \cdot 10^{-5}$ kg/s, en revanche dès la dépressurisation, des valeurs élevées sont atteintes, voisines de 2 kg/s⁵⁰.

⁵⁰ En tant qu'espèce gazeuse, les coefficients de rétention de RuO_4 (g) par le filtre à sable ou le pré-filtre de l'EC, ont été fixés à une valeur nulle.

2.2 Résultats du calcul réacteur n° 1

Les résultats concernant le calcul réacteur n° 1 sont présentés à travers les Figures 81 à 84.

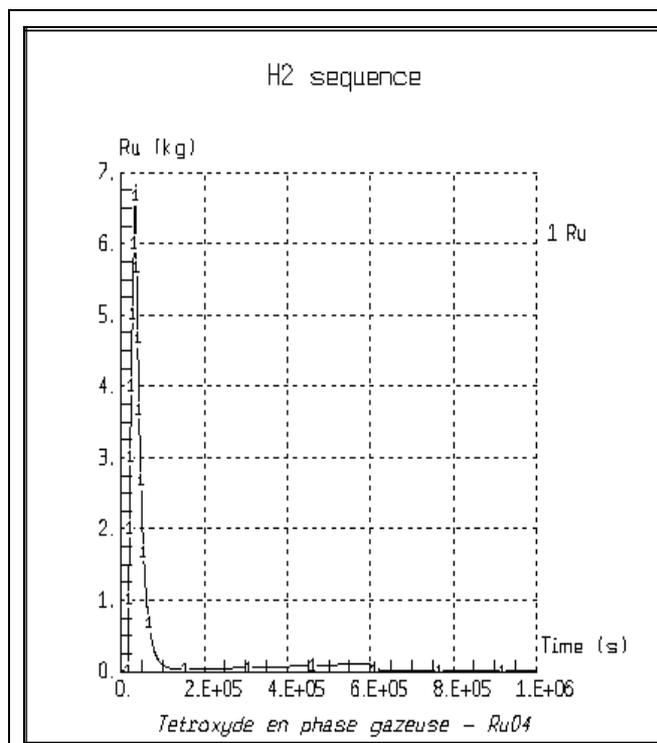


Figure 81 : Masse de Ru dans l'EC, sous forme RuO₄(g).

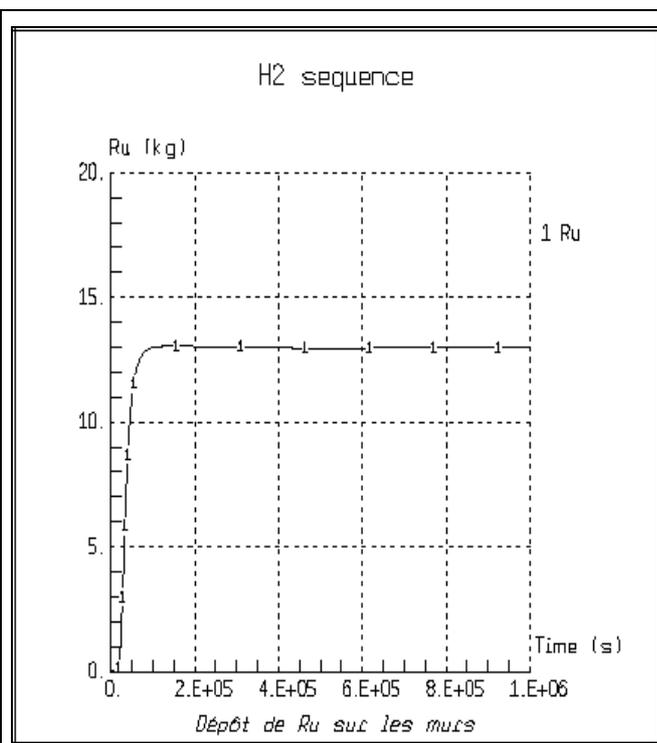


Figure 82 : Masse de Ru déposée sur les parois.

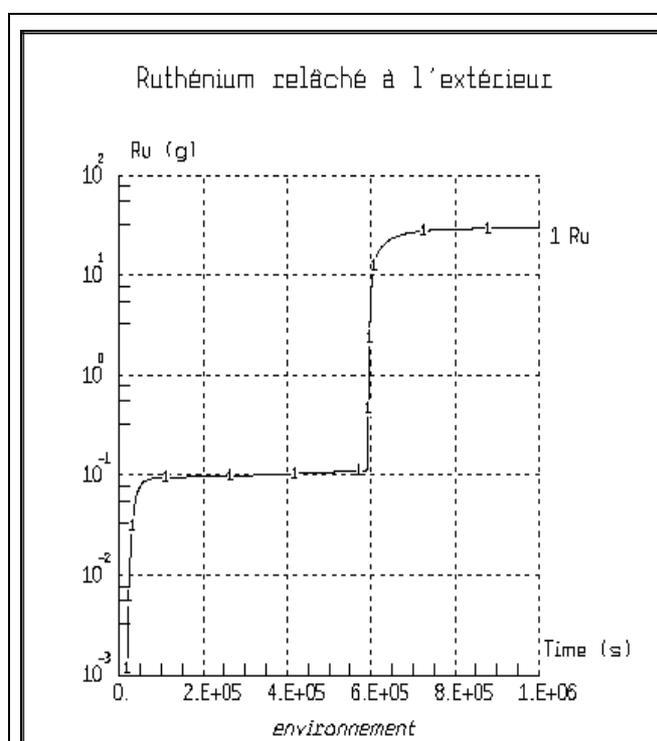


Figure 83 : Masse de Ru relâchée dans l'environnement, sous forme RuO₄(g).

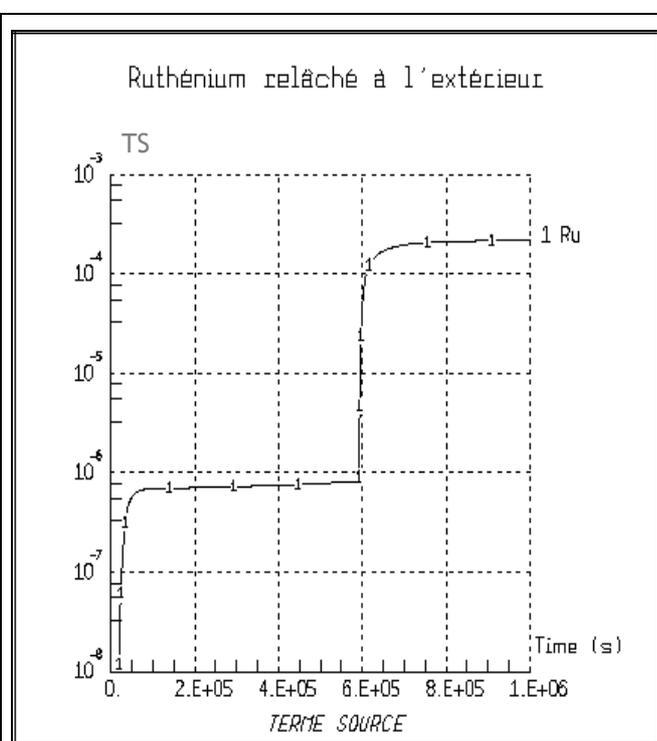


Figure 84 : TS ¹⁰⁶Ru.

2.3 Résultats du calcul réacteur n° 2

Les résultats concernant le calcul réacteur n°2 sont présentés à travers les Figures 85 à 88.

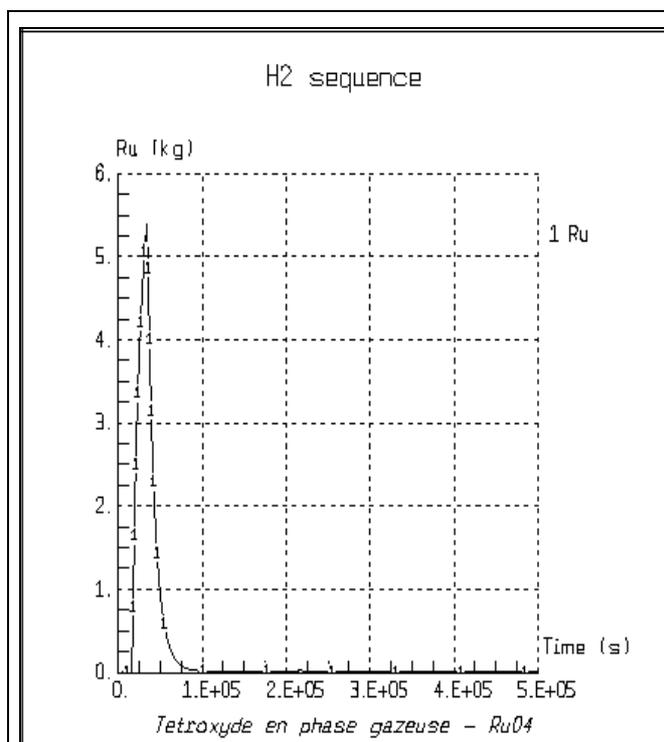


Figure 85 : Masse de Ru dans l'EC, sous forme $\text{RuO}_4(\text{g})$.

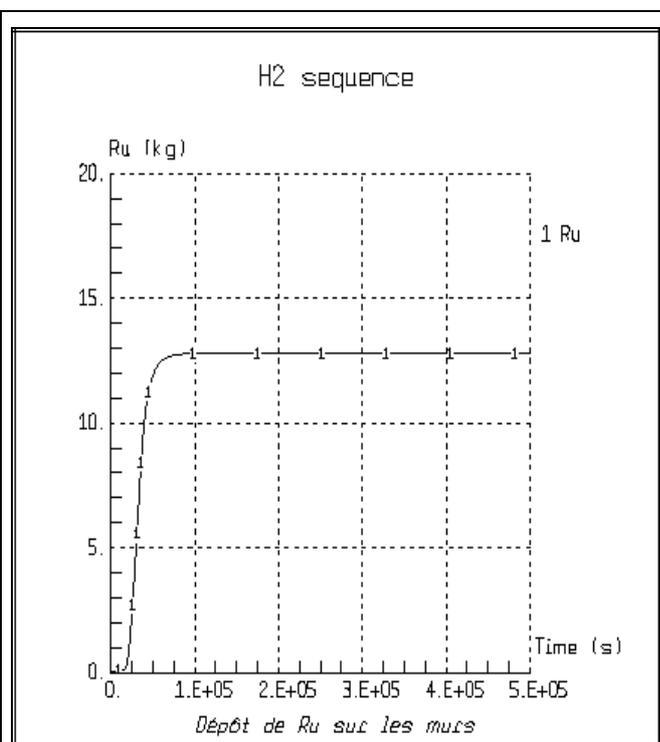


Figure 86 : Masse de Ru déposée sur les parois.

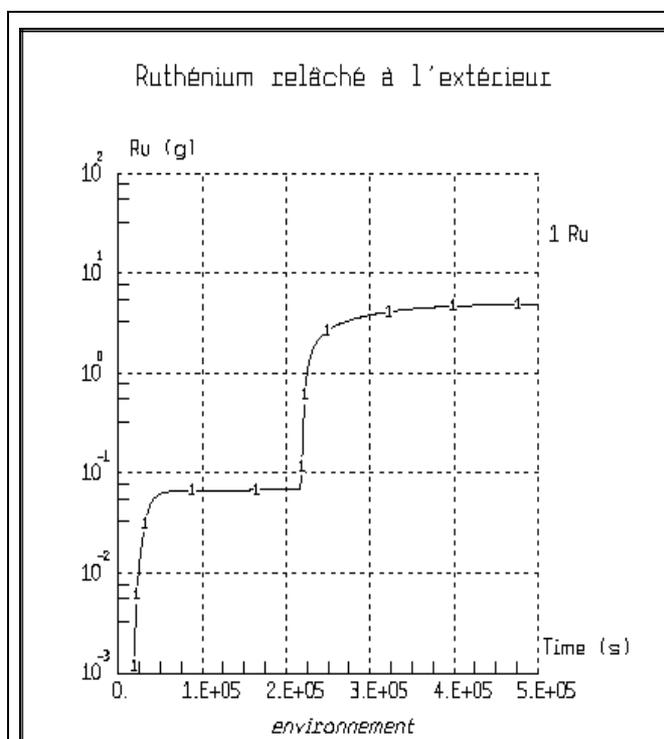


Figure 87 : Masse de Ru relâchée dans l'environnement, sous forme $\text{RuO}_4(\text{g})$.

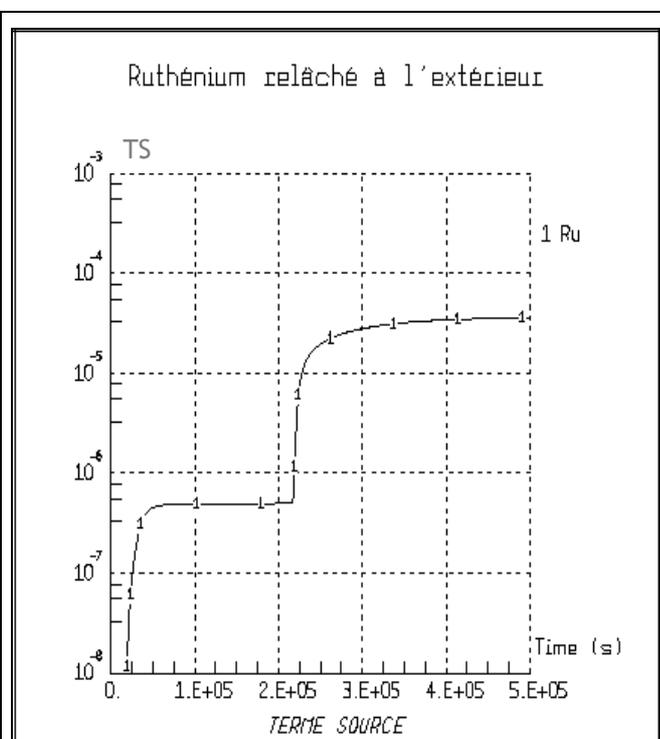


Figure 88 : TS^{106}Ru .

2.4 Résultats du calcul réacteur n° 3

Les résultats concernant le calcul réacteur n°3 sont présentés à travers les Figures 89 à 92.

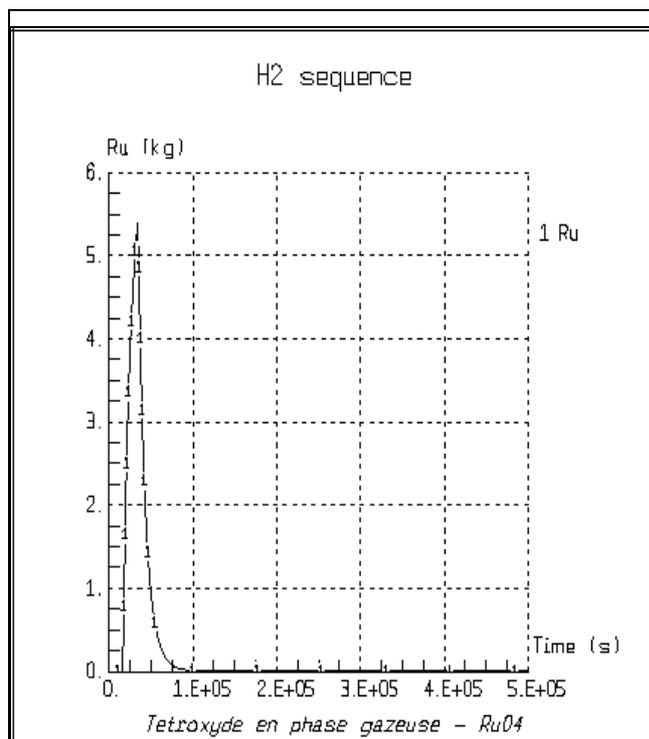


Figure 89 : Masse de Ru dans l'EC, sous forme RuO₄(g).

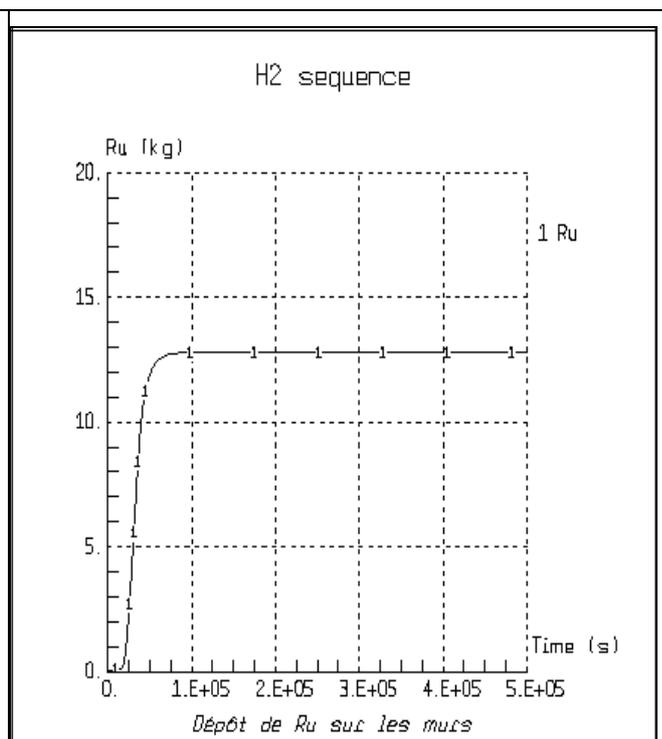


Figure 90 : Masse de Ru déposée sur les parois.

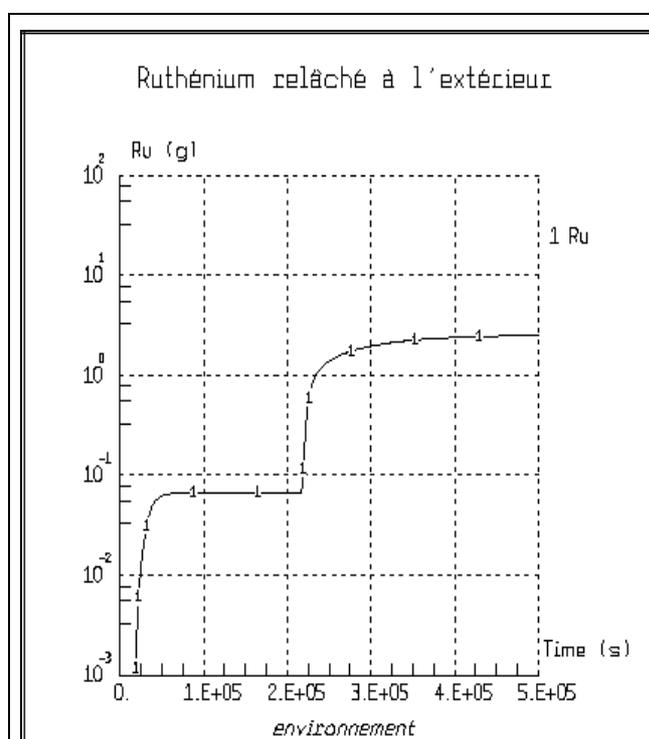


Figure 91 : Masse de Ru relâchée dans l'environnement, sous forme RuO₄(g).

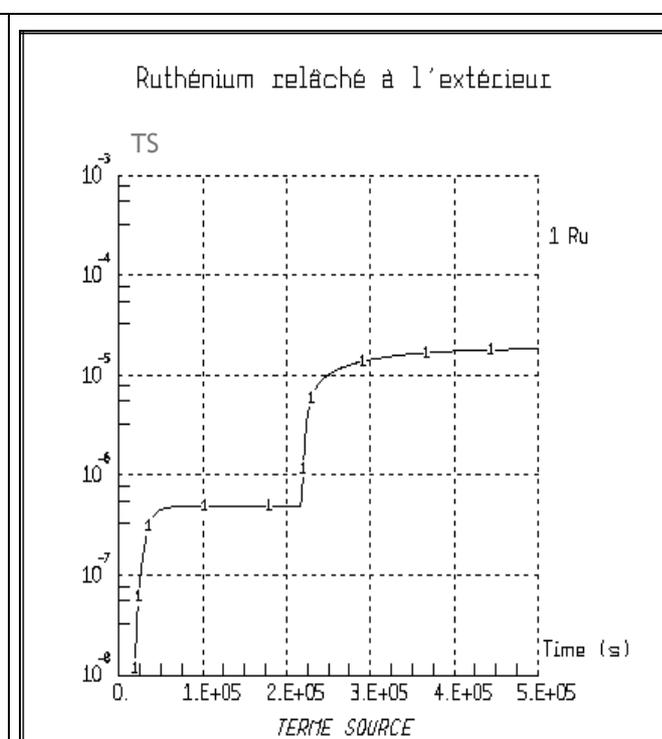


Figure 92: TS ¹⁰⁶Ru.

2.5 Résultats du calcul réacteur n° 4

Les résultats concernant le calcul réacteur n° 4 sont présentés à travers les Figures 93 à 96.

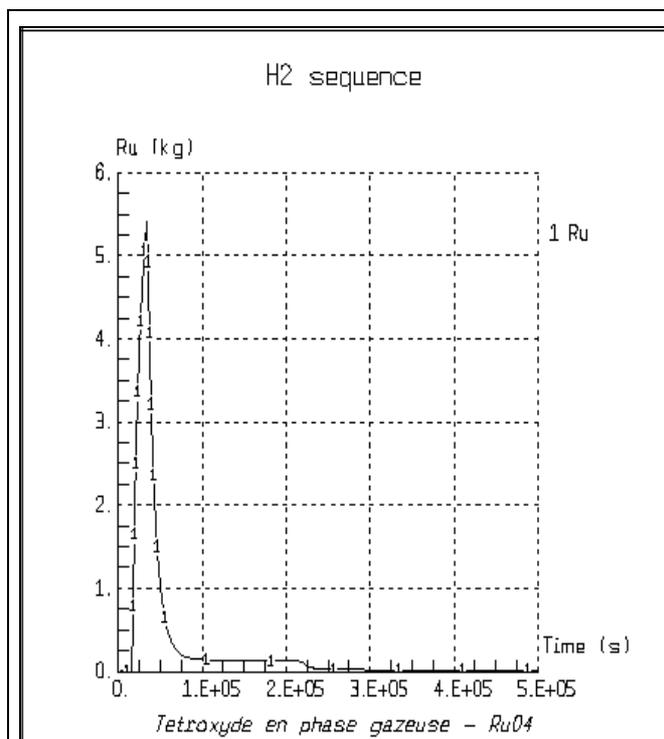


Figure 93 : Masse de Ru dans l'EC, sous forme RuO₄(g).

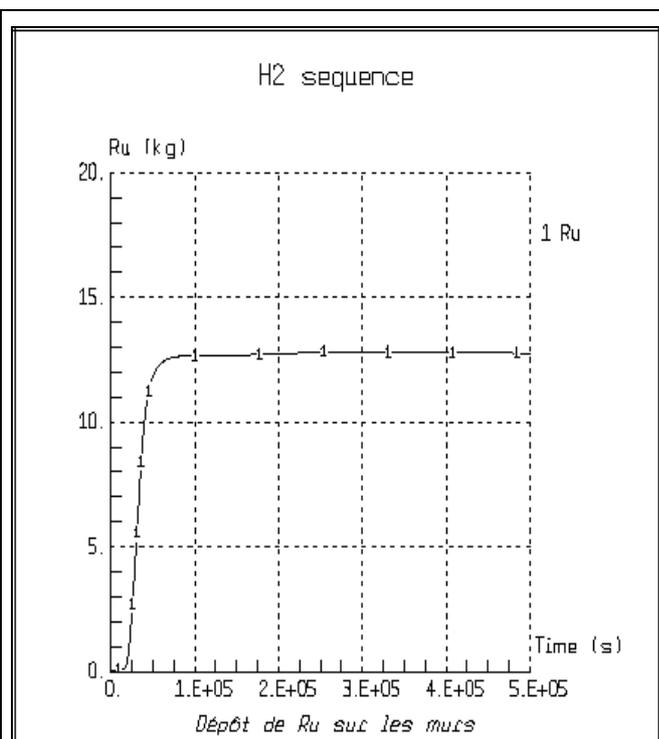


Figure 94 : Masse de Ru déposée sur les parois.

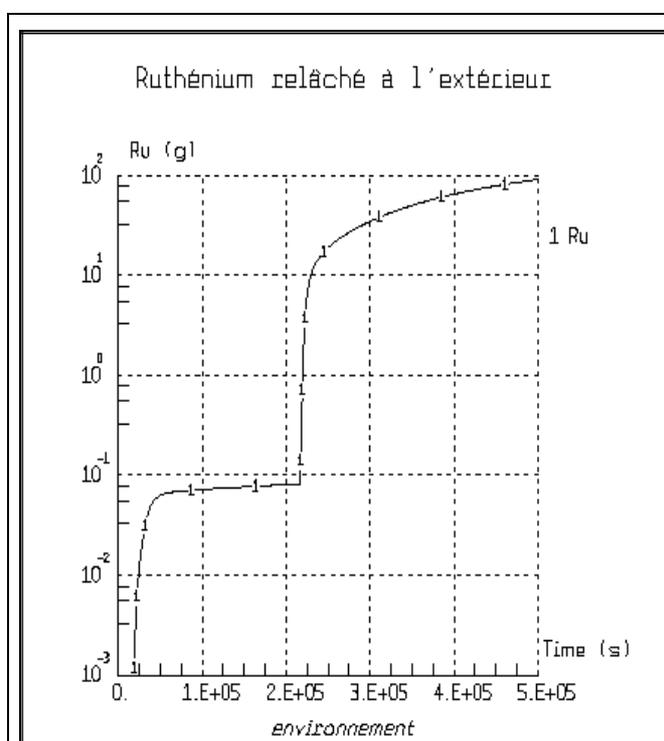


Figure 95 : Masse de Ru relâchée dans l'environnement, sous forme RuO₄(g).

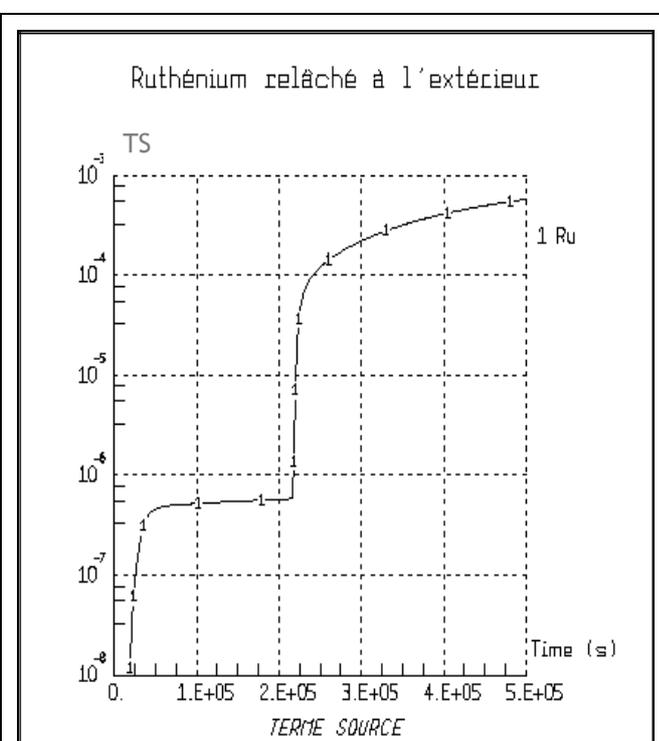


Figure 96 : TS ¹⁰⁶Ru.

Les résultats des quatre calculs réacteurs précédents (cf. paragraphes 2.2 à 2.5) nous permettent premièrement d'observer un pic de $\text{RuO}_4(\text{g})$ dès les premières heures de la séquence accidentelle (cf. Figures 81, 85, 89 et 93), qui correspond à l'arrivée de cette forme gazeuse depuis le CP.

La destruction du tétr oxyde est assez rapide et se traduit donc par une chute brutale de la fraction de tétr oxyde gazeux, ce qui explique l'augmentation conjointe de la masse de Ru déposée sur les murs (parois internes de l'EC) (cf. Figures 82, 86, 90 et 94). Les paliers observés sur ces dernières Figures ne sont pas parfaitement constants, une légère baisse est présente au cours du temps, provenant de la fraction de Ru oxydée par les produits de la radiolyse de l'air, qui conduit alors à des quantités croissantes de Ru relâchées dans l'environnement, comme l'indiquent les Figures 83, 87, 91 et 95. Ces fractions de Ru relâchées restent faibles ($\leq 0,1$ g Ru) tant qu'elles sont limitées par les débits de fuites naturelles, du fait de la compétition entre la vitesse de décomposition et celle de fuite vers l'extérieur de l'EC, mais augmentent considérablement dès le déclenchement de la procédure U5.

3 ANALYSE COMPARATIVE DES TS

Les profils des TS ^{106}Ru (cf. Figures 84, 88, 90 et 96) sont directement reliés à ceux des fractions de Ru relâchées dans l'environnement, puisque, rappelons-le, le TS est défini comme le rapport entre l'activité de ^{106}Ru relâchée dans l'environnement, et l'activité totale en ^{106}Ru présente dans le cœur nucléaire.

Le Tableau 40 résume les valeurs des TS ^{106}Ru obtenues lors de cette étude, suivant les différentes hypothèses de calculs.

N° calcul réacteur	Valeur TS ^{106}Ru
1	$2,2 \cdot 10^{-4}$
2	$3,6 \cdot 10^{-5}$
3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
4	$6,7 \cdot 10^{-4}$

Tableau 40 : Récapitulatif des valeurs des TS ^{106}Ru obtenues.

Les résultats obtenus sont cohérents entre eux :

- le ddd joue un rôle important lors de la formation du Ru volatil, une diminution du ddd dans l'EC d'un facteur 2 provoque une réduction du TS d'un facteur 2 également (comparaison du cas n°2 et du cas n°3) ;
- l'utilisation d'une loi d'oxydation des dépôts de Ru constante au cours du temps, implique une majoration du TS d'un facteur 20 environ (comparaison du cas n°4 et du cas n°2) ;
- une masse de corium inférieure (41 T. de corium au lieu de 82 T. de corium) implique une augmentation nette du TS d'un facteur 6 (comparaison du cas n°1 et du cas n°2). A première vue cette tendance peut paraître surprenante, mais cet effet pénalisant sur le TS s'explique par les effets simultanés de la température et de la pression. En effet, en doublant la masse de corium, la température moyenne dans l'EC augmente (environ 30 K), par conséquent la vitesse de destruction de $\text{RuO}_4(\text{g})$ est accélérée. En outre, pour le cas 82 T. de corium, la pression partielle de vapeur moyenne est inférieure d'environ 0,2 bar, ce qui favorise également une diminution de la vitesse de production de tétr oxyde gazeux.

Précisons que la valeur enveloppe de référence du terme source en ^{106}Ru , c'est-à-dire le TS S3 ^{106}Ru , actuellement retenue par l'IRSN pour les REP 900 MWe, est de $3 \cdot 10^{-4}$. Cette valeur enveloppe S3, est issue de séquences accidentelles détaillées dans le rapport WASH 1400 datant de 1975 [144], puis par la suite adaptées au cas des réacteurs français, et actualisées à la fin des années 1980 après la mise en place des procédures d'urgence, en particulier la procédure U5.

Nous constatons alors que quelles que soient les conditions et les hypothèses retenues lors des calculs d'application au cas réacteur, les résultats obtenus indiquent que les valeurs des TS ^{106}Ru sont proches de la valeur enveloppe de référence actuellement prise en considération. Cette première modélisation du TS ruthénium permet donc de mettre en évidence l'impact des résultats expérimentaux obtenus, vis-à-vis de la sûreté. Compte tenu de ces premières évaluations, il apparaît donc important de poursuivre les efforts de recherche sur le comportement du ruthénium, afin de réduire les incertitudes expérimentales. Précisons par ailleurs que la chimie du ruthénium en phase aqueuse, à travers le phénomène de revolatilisation depuis le puisard, n'a pas été prise en compte lors de ces estimations préliminaires faute de connaissances suffisantes. Cette composante additionnelle induira sans nul doute une augmentation du TS à hypothèses équivalentes.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse a visé à l'amélioration des connaissances sur le comportement d'un produit de fission nucléaire, le ruthénium, soumis à des conditions représentatives d'un accident grave survenant sur un REP. Il s'inscrit dans la catégorie particulière des accidents graves avec entrée d'air dans la cuve du réacteur nucléaire. Un tel scénario accidentel conduirait à un relâchement significatif de ruthénium depuis le combustible en raison de la formation d'oxydes, plus volatils que la forme métallique, avec une fraction susceptible d'arriver dans l'enceinte de confinement (EC).

Etant donné le caractère volatil des oxydes de ruthénium potentiellement présents dans l'EC et leur radiotoxicité très élevée, les objectifs poursuivis à travers ce travail de recherche consistaient plus précisément à mieux appréhender la chimie des oxydes RuO_2 et RuO_4 , en conditions représentatives de l'EC en situation accidentelle. L'acquisition de telles connaissances est nécessaire pour modéliser et estimer les possibles rejets de $\text{RuO}_4(\text{g})$ dans l'environnement, se produisant via les fuites naturelles du bâtiment réacteur ou lors de procédures ultimes de dépressurisation de l'EC, et donc leurs incidences en termes d'impact radiologique.

L'étude bibliographique a fait ressortir d'une part le manque de données quantifiées sur la stabilité en phase gazeuse du tétr oxyde de ruthénium et sur le comportement sous radiolyse des oxydes de degré d'oxydation inférieur, notamment le dioxyde de ruthénium (ou assimilés) sous forme condensée, et d'autre part les incertitudes, voire les contradictions, sur la nature des interactions du tétr oxyde gazeux avec les surfaces (notamment aciers inoxydables). Dans le but d'acquérir ou de compléter les connaissances dans ces domaines, une étude expérimentale a, dans un premier temps, été entreprise.

La mise en œuvre préliminaire d'un procédé fiable et reproductible de génération de cristaux purs de tétr oxyde de ruthénium a été nécessaire, dans la mesure où le tétr oxyde n'est pas disponible commercialement et que ce composé est mis en œuvre dans les essais expérimentaux.

La stabilité de $\text{RuO}_4(\text{g})$ et son affinité vis-à-vis des différentes surfaces spécifiques (acier inoxydable ou peinture époxy : deux substrats spécifiques présents dans les EC des réacteurs français) ont premièrement été étudiés. Bien que le tétr oxyde soit une espèce souvent qualifiée « d'instable », la vitesse de destruction n'est cependant pas aussi rapide que celle à laquelle nous aurions pu nous attendre, suite aux quelques tendances indiquées par la littérature, y compris lorsque la température augmente. En conditions représentatives d'un AG, le temps de demi-vie de $\text{RuO}_4(\text{g})$ a été estimé à 5 heures (à 90°C et en présence de vapeur d'eau). La vapeur d'eau joue un rôle catalytique dans le sens où l'augmentation du taux d'humidité accélère la vitesse de décomposition. Par ailleurs, il a également été établi que la présence de dépôts d'oxydes de ruthénium (RuO_2 ou assimilés) joue également un rôle catalytique.

Concernant l'interaction possible entre le tétr oxyde de ruthénium et les substrats spécifiques (acier ou peinture époxy), il a été démontré grâce à des analyses XPS :

- la « neutralité » de la nature du substrat, qui n'a aucune influence sur la spéciation des dépôts de ruthénium ;
- l'absence de réactions chimiques à la surface entre le Ru déposé et le polymère constitutif de la peinture ;
- l'absence de réactions chimiques à la surface entre le Ru déposé et les oxydes de Fe.

Si le dépouillement des spectres XPS a montré que les dépôts de Ru sur acier inoxydable et acier peint étaient de même nature, il a également permis d'établir que les espèces étaient très similaires à celles détectées dans l'échantillon référence de dioxyde de ruthénium hydraté commercial.

L'analyse des orbitales Ru3d mais aussi O1s, a permis de conclure que des formes hydroxylées de Ru(IV) constituent majoritairement les dépôts de Ru (tout au moins en surface). Ces espèces sont les seules pouvant expliquer leur présence à la fois dans les poudres références de dioxyde de Ru, et dans les échantillons obtenus expérimentalement. L'espèce RuO(OH)₂ correspondant à un oxyhydroxyde de Ru(IV), semble être l'un des composés les plus probables présents en surface.

L'ensemble de ces résultats a permis de conclure que la destruction du tétr oxyde correspond à une décomposition directe en phase gazeuse, suivie d'une condensation sur les surfaces présentes, et non pas à un processus d'adsorption. A la lumière des quelques éléments bibliographiques et confortés par l'analyse des résultats XPS, un bilan réactionnel de décomposition du tétr oxyde de ruthénium en phase gazeuse, compatible avec l'ensemble des résultats obtenus, a été proposé. En outre, la loi de vitesse de décomposition de RuO₄(g) a été confirmée être du 1^{er} ordre par rapport à RuO₄(g) et les constantes cinétiques associées ont été déterminées avec précision.

La suite des travaux expérimentaux a également mis en évidence le phénomène de revolatilisation de ruthénium à partir de dépôts d'oxydes de Ru, dans la gamme de températures 40°C-90°C. Ce phénomène résulte de l'action oxydante des produits de radiolyse de l'air sur les sites actifs des dépôts de Ru, produisant alors l'espèce RuO₄(g). Cette étude a été menée suivant deux champs d'investigations :

- Des essais hors irradiation, à l'aide d'un ozoneur, visant à déterminer avec précision une loi de vitesse d'oxydation des dépôts de Ru sous l'action de O₃.
- Des essais sous radiolyse, à l'aide d'un irradiateur (ICPE « EPICUR »), visant à reproduire de manière réaliste les conditions physico-chimiques régnant dans l'EC lors d'un AG et notamment l'inventaire des produits de la radiolyse de l'air (OH·, O₃...).

Lors du processus de revolatilisation, la température et le taux de vapeur d'eau représentent là encore deux facteurs clé, qu'il y ait ou non présence de rayonnements ionisants. En effet, l'augmentation de ces deux paramètres favorise nettement la réaction d'oxydation.

Le rôle du radical hydroxyle (OH·), oxydant à un électron extrêmement puissant, a été envisagé pour expliquer l'effet majorant du taux d'humidité. D'après les données expérimentales, la réaction d'oxydation serait d'ordre 1 par rapport à [O₃] et d'ordre 1 par rapport à [H₂O]. Par l'intermédiaire des essais sous ozonation (via l'ozoneur), une loi de vitesse d'oxydation des dépôts de ruthénium a pu être proposée.

Sur la base des lois de vitesse établies hors irradiation (décomposition et oxydation), nous avons calculé, à l'aide du logiciel FACSIMILE, les fractions de Ru revolatilisées sous rayonnements γ . Celles-ci ont montré une sous-estimation de la vitesse de production de Ru volatil sous radiolyse, d'un facteur 10 environ. Cette exaltation de la réaction d'oxydation sous radiolyse par rapport aux tests d'ozonation, a été expliquée par la présence dans ce premier cas de radicaux O· et/ou OH· en quantité supérieure. En effet, lors des tests sous rayonnement γ , les radicaux sont des produits directs de la radiolyse de l'air.

Par ailleurs, bien que nos travaux de recherche se soient focalisés sur la chimie en phase gazeuse, nous avons réalisé, à titre exploratoire, une étude supplémentaire consistant à irradier des solutions aqueuses de ruthénium (sous forme de perruthénate), dans le but d'estimer la potentialité de former du tétr oxyde volatil par radiolyse du puisard de l'EC.

Les premiers résultats ont révélé la possibilité de former du tétroxyde gazeux dans des proportions très significatives. Selon les conditions expérimentales, les fractions de Ru revolatilisées peuvent atteindre des valeurs avoisinant 12 %. L'objectif de ces essais exploratoires était uniquement qualitatif, par conséquent des zones d'ombre persistent, à savoir notamment le rôle du pH, de la température et l'effet de la dose γ intégrée.

A la lumière de l'ensemble des résultats expérimentaux précédents et notamment de l'établissement des lois de comportement du ruthénium, nous avons réalisé, dans un second temps, une application au cas réacteur en proposant une modélisation préliminaire du terme source (TS) ruthénium. Les premiers résultats de ces calculs réacteur, faisant intervenir un jeu d'hypothèses réalistes, indiquent que les valeurs des TS ^{106}Ru obtenues peuvent être proches de la valeur enveloppe de référence actuellement prise en considération par l'IRSN, pour les REP 900 MWe (3.10^{-4}).

Cette première modélisation du TS ruthénium montre donc un impact, vis-à-vis de la sûreté, des résultats mis en évidence expérimentalement au cours de la thèse. Précisons par ailleurs que la chimie du ruthénium en phase aqueuse, à travers le phénomène de revolatilisation depuis le puisard, n'a pas été prise en compte lors de ces estimations préliminaires, faute de connaissances suffisantes. Cette composante additionnelle induira sans nul doute une augmentation du TS à hypothèses équivalentes.

Compte tenu de ces premières évaluations, il apparaît important de poursuivre les efforts de recherche sur le comportement du ruthénium afin de réduire les incertitudes expérimentales et d'approfondir certains résultats restés qualitatifs dans le cadre de cette thèse.

Dans cet objectif, certaines voies de recherche futures sont résumées ci-après :

- Approfondir le comportement du Ru en solution aqueuse sous radiolyse, dans le but d'établir une loi de vitesse générale d'oxydation. Cependant, les phénomènes de précipités non contrôlés d'espèces de Ru, rencontrés au cours de ces travaux, devront au préalable être appréhendés.
- Poursuivre les essais de stabilité de $\text{RuO}_4(\text{g})$ afin d'étudier certains paramètres comme la concentration en Ru gazeux, ou la présence d'aérosols (Ru ou autres, par exemple Cs), avec qui le tétroxyde pourrait interagir.
- Quantifier le processus de revolatilisation de dépôts d'aérosols mixtes de ruthénium (type ruthénates de césium) sous radiolyse. La vitesse d'oxydation de ce type de dépôt par les produits radiolytiques devrait, *a priori*, être significativement modifiée.
- Investiguer la possibilité de former du ruthénium volatil à partir de surfaces « contaminées » en Ru mais immergées dans le puisard. Pour cela, irradier des coupons peints chargés en Ru et immergés en solution aqueuse (acide ou basique).
- Reconsidérer la modélisation préliminaire du TS ruthénium, à la lumière de ces nouvelles données expérimentales, dans le but de réviser la première évaluation du TS en ^{106}Ru réalisée dans le cadre de cette thèse.

REFERENCES

REFERENCES

1. Van Dorsselaere, J.P., Micaelli, J.C., Allelein, H.J. *ASTEC and SARNET - Integrating severe accident research in Europe*. in ICAPP'05. 2005 (15-19 Mai). Séoul (Corée).
2. Lecomte, C., *Evaluation et limitation des transferts de radioactivité lors d'un accident grave hypothétique de REP*. 1994, Note technique IPSN/DPEI/SEAC 93/142.
3. Libmann, J., *Eléments de sûreté nucléaire - Les éditions de physique IPSN*. 1996. .
4. Powers, D., Kmetyk, L.N., Schmidt, R.C., *A review of the technical Issues of air ingress during severe reactor accidents - NUREG/CR-6218*. 1994.
5. Seropian, C., *Analysis of the potential for in-vessel air ingress during a severe accident in a PWR 900 MWe*. Note technique IRSN/DPAM/SEMIC/LEPF - 03/01, 2003.
6. Freydier, P., Rousset, J.L., *Evaluation of Air Ingress in the Reactor Vessel with the SATURNE Code - SARNET-ST-P19 - EdF n° HI-83/05/006/A*. 2006.
7. Clément, B., Haste, T., *ISP-46 - PHEBUS FPT1 (Integral Experiment on Reactor Severe Accident)*, NEA/CSNI/R(2004)18, Editor. 2004.
8. Soffer, L., Burson, S.B., Ferrell, C.M., Lee, R.Y., Ridgely, J.N., *Accident Source Terms for Light-Water Nuclear Power Plants - NUREG 1465*. 1995.
9. Evrard, J.M., Marchand, C., Raimond, E., Durin, M. *Use of PHEBUS FP Experimental Results for Source Term Assessment and Level 2 PSA*. Proc. 5th Technical seminar on the Phebus FP programme. 2003. Aix-en-Provence, France, (June 24-26).
10. Tsilanizara, A., Diop, C.M., Nimal, B., Nimal, J.C., *Le code PHADO*. 1994, Rapport CEA/DMT 94/189.
11. Frazier, M.E., Andrews, T.K., Thompson, B.B., Wincek, M.A., *Evaluation of toxic effects of heavy metals and chelating agents in VERO cells*. Pacific Northwest Laboratory Annual Report. 1977, DOE Assist. Secr. Environ.
12. Szubinska, B., Luft, J.H., *Ruthenium red and violet. III- Fine structure of the plasma membrane and extraneous coats in amoebae (A proteus and chaos chaos)*. Anat. Rec., 1971(171): p. 417-442.
13. Masse, R., *Le ruthénium, les métaux activés*. p.112-124. Masson ed. Toxiques Nucléaires. 1982.
14. *Décret relatif à la protection des travailleurs contre les dangers des rayonnements ionisants, annexe B : "Tableau des groupes de radiotoxicité"*. 1986.
15. Pöllänen, R., *Highly radioactive ruthenium particles released from Chernobyl accident : Particles characteristics and radiological hazard*. Radiat. Protec. Dos., 1997(71): p. 23-32.
16. Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale -Tome XIX -*. 1958. p. 21-171.
17. Zoubov, N., Pourbaix, M., *Comportement électrochimique du ruthénium. Diagrammes d'équilibres tension-pH du système Ru-H₂O - Rapport technique RT.58 du CEBELCOR*. 1958.
18. Schäfer, H., Schneiderreit, G., Gerhardt, W., *RuO₂ chemischer transport, eigenschaften thermische zerfall*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1963(319): p. 327.
19. Rard, J.A., *Chemistry and thermodynamics of ruthenium and some of its inorganic compounds and aqueous species*. J. of the Amer. Chem. Soc., 1985(Chemical Reviews **85** (1)): p. 1-39.
20. Bell, W.E., Tagami, M., *High-temperature chemistry of the ruthenium-oxygen system*. J. Phys. Chem., 1963(67): p. 2432-2436.
21. Eichler, B., Zude, F., Fan, W., Trautmann, N., Herrmann, G., *Volatilization and deposition of ruthenium oxides*. Radiochim. Acta, 1992(56): p. 133-140.
22. Norman, J.H., Staley, H.G., Bell, W.E., Adv. Chem. Ser., 1968(72): p. 101.
23. Pourbaix, M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*, ed. Gauthier-Villars. 1963, Paris.
24. Taylor, P., *Thermochemical data and calculations for ruthenium volatility*. 2004: Personal Communication.
25. Zimmerman, G.L., Riviello, S.J., Glauser, T.A., Kay, J.G., *Photochemical decomposition of RuO₄*. J. of the Amer. Chem. Soc., 1990(94): p. 2399-2404.
26. thermodata@grenet.fr, Société T H E R M O D A T A (CNRS) 6 rue du tour de l'eau - 38400 Saint Martin d'hères, FRANCE -.
27. Cotton, W., *Advanced Inorganic Chemistry, 3rd Edition*, N.Y. Interscience, Editor. 1972.
28. Kleykamp, H., *The chemical state of fission products in irradiated UO₂*. J. of Nucl. Mat., 1986(140): p. 19-27.
29. Bramman, J., Sharpe, R., Thom, D., Yates, G., *Metallic fission-product inclusions in irradiated oxyde fuels*. J. of Nucl. Mat., 1968(25): p. 201-215.
30. Hunt, C.E.L., Cox, D.S., Iglesias, F.C., *Fission product release during accidents - An accident management perspective*. Nucl. Eng. Design, 1994(148): p. 205-216.

REFERENCES

31. Kissane, M.P., *Air ingress with particular regard to the release and transport of ruthenium: a review of information from experiments*. 2005, Technical Report IRSN/DPAM 2005-170.
32. Barrand, R.D. *Release of fission products from CANDU fuel in air, steam and argon atmospheres at 1500-1900°C : the HCE3 experiment*. in *Canadian Nuclear Society, Proc. 6th Int. CANDU Fuel Conf.* 1999.
33. Malgouyres, P.P., Ducros, G., Ferroud-Plattet, M.P., Prouve, M., Boulaud, D. *The VERCORS HT facility for studies up to molten fuel conditions*. in *European working group "hot laboratories and remote handling"*. 1998. Windscale.
34. Pontillon, Y., Ducros, G., Malgouyres, P.P., *Rapport de synthèse de l'essai VERCORS HT2 - n° 04/038*. 2004, CEA/DEC/SA3C.
35. Nicaise, G., *Interprétation du relâchement de Cs, Mo, Ba, I, Ru dans les essais VERCORS, VERCORS HT, et VERCORS RT - n° 2004/37*. 2004, IRSN/DPAM/SEMIC/LEPF.
36. Apsimon, H.M., Mahadeva, N. *The behaviour of ruthenium isotopes released from Chernobyl*. in *Scope-Radpath Workshop*. 1989. Essex, UK.
37. Albrecht, H., *Radioactivity emission from the Chernobyl accident in comparison with the results of Sascha program*. *Radiochim. Acta*, 1987(41): p. 141-143.
38. Broda, R., Mietelski, J.W., Sieniawski, J., *¹²⁵Sb and ⁶⁰Co in ruthenium hot particles from Chernobyl fallout*. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1992(166 (3)): p. 173-180.
39. Marchand, C., *Relâchement et transport du ruthénium lors d'une entrée d'air dans la cuve d'un réacteur*. 2003: Personal communication.
40. Backman, U., Lipponen, M., Auvinen, A., Tapper, U., Zilliacus, R., Jokiniemi, J.K., *On the transport and speciation of ruthenium in high temperature oxidising conditions*. *Radiochim. Acta*, 2005(93): p. 297-304.
41. Beard, A.M., *Late phase source term phenomena*. 2003, EU 5th Framework Report SAM-LPP-D32.
42. Schwarz, M., C., B., Jones, A.V., *Applicability of Phebus FP results to severe accident safety evaluations and management measures*. *Nucl. Eng. and Design*, 2001(209): p. pp. 173-181.
43. Hózer, Z., Matus, L., Windberg, P. *CODEX and RUSSET air oxidation experiments - Proc. 5th Technical seminar on the Phebus FP programme*. 2003 (June 24-26). Aix-en-Provence, France.
44. Costaz, J.L., *Confinement - Enceintes*. 2004, Documents des "Techniques de l'ingénieur".
45. Willis, C., Boyd, A.W., *Excitation in the radiation chemistry of inorganic gases*. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 1976(8): p. 71-111.
46. Linacre, J.K., Marsh, W.R., *Radiation chemistry of heterogeneous and homogeneous nitrogen and water systems - AERE-R 10027*. 1981. p. 1-51.
47. Vikis, A.C., Torgerson, D.F. in *Proceedings. specialists workshop on iodine chemistry in reactor safety - AERE-R11974*. 1986. Harwell.
48. Platt, U., Perner, D., Winer, A.M., Harris, G.W., Pitts, J.N., *J. Geophys. Res. Lett.*, 1980(7): p. 89.
49. Graham, R.A., Johnston, H.S., *J. Phys. Chem.*, 1978(82): p. 254-268.
50. Girault, N., Cantrel, L., *Proposition d'étude expérimentale de la radiolyse de l'air et son interaction avec la chimie de l'iode en phase gaz - Programme PARIS*. 2002, Note technique IRSN 02-05.
51. Aubert, F., *Thèse: "Destruction par radiolyse gamma de l'iodure de méthyle en faible concentration dans l'air humide" Univ. Aix-Marseille III*. 2002.
52. George, A.C., Breslin, A.J., Haskins, J.W., Ryna, R.M. in *Proceedings of USAEC, first symposium on accelerator radiation dosimetry and experience*. 1965.
53. Kanda, Y., Momose, T., Taira, M., *Characterization of radiolytic products from air at a high-energy electron-positron storage ring*. *Radiat. Phys. Chem.*, 1996(48 (1)): p. 49-54.
54. Langrock, G., *Final report of the PARIS project (Programme of Air Radiolysis, Iodine, and Surfaces) NGTR/2005/de/0199*. 2005, Framatome ANP GmbH.
55. Farhataziz, R., M.A.J., *Radiation Chemistry, Principles and applications*. 1987, New York: VCH.
56. Houee-Levin, C., *Cours de Radiolyse*, ed. D. "Chimie-Radioactivité-Radiochimie". 2003.
57. Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH[•]/O^{-•}) in aqueous solutions*. *J. Phys. Chem.*, 1988(17 (2)): p. 513-886.
58. Bennet, J., Costaz, J.L., *Les revêtements métalliques d'étanchéité des enceintes de confinement des bâtiments réacteurs PWR 900*, in *Revue Générale Nucléaire*. 1978.
59. Costaz, J.L., *Confinement - Enceintes*, Documents des "Techniques de l'ingénieur".
60. *The Making, Shaping and treating of steel - Harold E. McGannon- Ninth Edition-*. 1970.
61. Schonbacher, H., Van de Veorde, M., Kruska, G., Oesterle, K.M., *Performance of paint coatings in the radiation fields of nuclear reactors and of high energy particle accelerators and after contamination by radionuclides*. *Kerntechnik*, 1977(19): p. 209.

62. www.techniques-ingenieur.fr. Ref. M324. 2004 [cited].
63. Courtois, C., *Oxydes du ruthénium et piégeage des composés volatils du ruthénium*. 1974, CEA report BIB-213: Fontenay-aux-roses.
64. Ortins de Bettencourt, A., Jouan, A., *Volatilité du ruthénium au cours des opérations de vitrification des produits de fission (2ème partie) - Rapport CEA-R-3663 (2)*. 1969: CEN de Fontenay-aux-Roses.
65. Sato, T., *Instability of some nitrosylruthenium compounds in nitric acid*. *Radiochim. Acta*, 1989(46): p. 213-221.
66. Seddon, E.A., Seddon, K. R., *The Chemistry of Ruthenium*. Monograph 19, ed. E. (Amsterdam). 1984: Elsevier.
67. Nikol'skii, A.B., *Saturated vapour pressure of ruthenium tetroxide*. *Russian J. of Inorg. Chem. (English transl.)*, 1963(8 (5)).
68. Trehoux, J., Thomas, D., Nowogrocki, G., Tridot, G., *Compte-rendu des séances de l'académie des sciences (Paris) , Série C. 268, 246*. 1969.
69. Mousset, F., *Electro-volatilisation du ruthénium en milieu nitrique*. 2004, Thèse Université Paris-VI.
70. Schäfer, L., Seip, H.M., *Acta Chem. Scand.*, 1967: p. 737.
71. Braune, S., *Interatomic distances*. *Chem. Soc; Spec. Publ.*, 1958(11): p. 197.
72. Sainte Claire Deville, H., Debray, H., *Compte-rendu des séances de l'académie des sciences*, 1875(80): p. 457-461.
73. Leudet, A., *Comportement du ruthénium à la dissolution - Entraînement dans les effluents gazeux - Rapport CEA/DGR-224 (classé confidentiel)*. 1981.
74. Ortner, M.H., *Report IDO 14504*. 1961.
75. Debray, H., Joly, A., *Compte rendu des séances de l'académie des sciences*, 1888(106): p. 328-333.
76. Wöhler, L., Balz, Ph., Metz, L., *Die Oxyde des Rutheniums*. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1924(139 (1)): p. 205-219.
77. Igarashi, H., Kato, K., Takahashi, T., *Absorption behaviour of ruthenium into water*. *Radiochim. Acta*, 1992(57): p. 51-55.
78. Fletcher, J.M., Jenkins, I.L., Lever, F.M., Martin, F.S., Powell, A.R., Todd, R., *Nitrato and nitro complexes of nitrosylruthenium*. *J. of Inorg. and Nucl. Chem.*, 1955(1): p. 378-401.
79. Maas, E.T., Longo, J.M., *Confinement of ruthenium oxides volatilized during nuclear fuels reprocessing*. *Nuclear Technology*, 1980(47): p. 451-456.
80. Holdaway, M.J., *The volatilisation and deposition of ruthenium dioxide in relation to fission process*. 1971, Atomic Energy Research Establishment Report, AERE-R6418: Harwell.
81. Kashparov, V.A., Ivanov, Y.A., Zvarish, S.I., Protsak, V.P., Khomutinin, Y.V., Kurepin, A.D., Pazukin, E.M., *Formation of hot particles during the Chernobyl nuclear power plant accident-Radioactive waste management - report number: NT-5 9148*. 1995.
82. Kim, K.S., Winograd, N., *X-ray Photoelectron Spectroscopic studies*. *J. of Catalysis*, 1974(35): p. 66-72.
83. Sakurai, T., Hinatsu, Y., Takahashi, A., Fujisawa, G., *Adsorption of ruthenium tetroxide on metal surfaces*. *J. Phys. Chem.*, 1985(89): p. 1892-1896.
84. Dulac, J., *Composés spinelles formés entre l'oxyde de ruthénium RuO₂ et les oxydes de certains métaux de transition*. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 1969(92): p. pp. 487-488.
85. Cains, P.W., Barnes, S.J., *Deposition of volatilized ruthenium on stainless steels*. *J. of Nucl. Mat.*, 1991(186): p. 83-86.
86. Martin, F.S., *The distribution of ruthenium tetroxide between carbon tetrachloride and aqueous alkali, acid and neutral salt solutions*. *J. of the Chem. Soc.*, 1954: p. 2564.
87. Nowogrocki, G., Tridot, G., *Cinétique de la filiation des ions perruthénates et ruthénates en milieu alcalin. Application analytique*. *Bull. Soc. Chim. de France*, 1965(123): p. 684-688.
88. Nikitina, G.P., Ivanov, Yu.E., Egorova, V.P., Pushlenkov, M.F., Shumkov, V.G., *Reduction kinetics of perruthenate in alkaline solutions*. Translated from *Kinetika i Kataliz*, 1973(14): p. 1435-1440.
89. Connick, R.E., Hurley, C.R., *Chemistry of Ru (VI), -(VII), -(VIII). Reaction, oxidation potentials and spectra*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1952(74): p. 5012-5015.
90. Nowogrocki, G., Tridot, G., *Etude de l'acidification des solutions de ruthénates et perruthénates*. *Bull. Soc. Chim. de France*, 1965(124): p. 688-690.
91. Rard, J.A. *Thermodynamic data bases for multivalent elements: an example for ruthenium*. in *International Conference of thermodynamics of aqueous systems with industrial applications*. 1987, May 10-14. Airlie House, Warrenton, Virginia.
92. Vdovenko, V.M., Lazarev, L.N., Khvorostin, Y.S., *Investigations of Ru(IV) solutions in perchloric and sulfuric acids*. Translated from *Radiokhimiya*, 1965(7(2)): p. 232-240.

REFERENCES

93. Bremard, C., Nowogrocki, G., Tridot, G., *Le degré d'oxydation IV du ruthénium. Etude des espèces ioniques et de la précipitation de l'hydroxyde en milieu non complexant*. Bull. Soc. Chim. de France, 1974(76): p. 392-396.
94. Denschlag, H.O., Diel, A., Gläsel, K.H., Heimann, R., Knitz, U., Menke, H., Trautmann, N., Weber, M., *Fallout in the Mainz area from the Chernobyl reactor accident*. Radiochim. Acta, 1987(41): p. 163-172.
95. Schruoffeneger, B., *Communication interne IRSN/DPAM/SEMIC*. 2002.
96. Haïssinsky, M., Dran, J.C., *Radiolyse de composés de métaux nobles en solution aqueuse. Réduction radiolytique du ruthénate de sodium*. Bull. Soc. Chim. de France, 1967(15): p. 321-325.
97. Floquet, S., Eysseric, C., *Effect of ozone on ruthenium species in alkaline medium - Part I: Oxidative dissolution of ruthenium dioxide hydrate*. Radiochimica Acta, 2006(94): p. 5-13.
98. Carlson, A.B., *Contamination and decontamination of low temperature, water-cooled reactors (Part 1: dissolved radionuclides on stainless and mild steels) - TID-4500*. 1962, Explosive Department - Atomic Energy Division - Savannah River Laboratory.
99. Belloni, J., Haïssinsky, M., Salama, H.N., *On the adsorption of some fission products on various surfaces*. J. Phys. Chem., 1959(63): p. 881.
100. Maness, R.F., *Inhibiting corrosion of stainless steel by ruthenium containing nitric acid solution - Brevet U.S. n° 4.111.831*. 1978.
101. Belval-Haltier, E., *Transfert de matière iode - Peinture vieillie en réacteur : synthèse expérimentale*. 1998, Note Technique IPSN/SESHP/LEATS - n° 98-293.
102. Briggs, D., Grant, J.T., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 2003: IM Publications and Surface Spectra Limited.
103. Stoner, G.A., *Spectrophotometric Determination of Ruthenium*. Anal. Chem., 1955(27 (7)): p. 1186-1887.
104. Marshall, E.D., Rickard, R.R., Anal. Chem., 1950(22): p. 795.
105. Vandegans, J., Kersabiec (De), A.M., Hoenig, M., *Spectrométrie d'absorption atomique - Document des Techniques de l'Ingénieur - n° PE 2 825*.
106. Benzo, Z., Salas, J., Araujo P.W., Camardiel, A., Carrion, N., *Estimation of experimental parameters for the determination of ruthenium by flame atomic absorption spectroscopy*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1998(40): p. 109-117.
107. Igoshina, E.V., Talalaev, B.M., *Atomic absorption determination of ruthenium in catalysts*. J. of Anal. Chem., 1983(38 (9)): p. 1257-1260.
108. Taddia, M., Sternini, P., *Improvements in the sample preparation for the determination of ruthenium in catalysts by different spectrometric techniques*. Annali di Chimica (Società Chimica Italiana), 2001(91): p. 239-244.
109. Balcerzak, M., *Analytical methods for the determination of Ru : the state of the art*. Critical Rev. in Anal. Chem., 2002(32 (3)).
110. Seddon, E.A., Seddon, K.R., *The Chemistry of Ruthenium*. Monograph 19, ed. E. (Amsterdam). 1984. 94.
111. Brauer, *Handbook of Preparative Inorg. Chem.*, ed. A. Press. 1965, New York.
112. Avtokratova, T.D., *Analytical Chemistry of Ruthenium*. 1963, Academy of sciences of the U.S.S.R. - Israel program for scientific translation.
113. Runkle, G.R., Snipes, M.B., *A system for nose-only Inhalation exposures of small animals to RuO₄ (¹⁰⁶Ru)*. J. of Aerosol Science, 1979(10): p. 431-435.
114. Larsen, R.P., Ross, L.E., Anal. Chem., 1959. 31(2): p. 176.
115. Jacq, F., *ISODOP code for isotope treatment, Theoretical manual. Note Technique IPSN/DRS/SEMAR 00/60 (ASTEC-V0/DOC/00-10)*. 2000.
116. Bever, M.B., *Encyclopedia of materials science and engineering*. Pergamon 1986.
117. Wren, J.C., Ball, J.M., Glowa, G.A., *The Chemistry of Iodine in Containment*. Nucl. Technol., 2000. 129 (3): p. 297-325.
118. Mills, A., Gidding, S., Patel, I., Lawrence, C., *Thermally activated ruthenium dioxide hydrate. A reproducible, stable oxygen catalyst*. J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 1987. 83(8): p. 2331.
119. Kayana, K., Okayama, S., J. Phys. D. Appl. Phys., 1972. 5 p. 43.
120. Merlet, C., Etz, E.S. *A new quantitative model for multi-layer films in electron probe microanalysis in Proc. Microbeam Analysis, VCH, 203*. 1995.
121. Shen, J.Y., Adnot, A., Kaliaguine, S., *An ESCA study of the interaction of oxygen with the surface of ruthenium*. Appl. Surf. Sci., 1991. 51: p. 47-60.
122. Chan H.Y.H., T.C.G., Weaver M.J., *High pressure oxidation of ruthenium as probed by surface enhanced Raman and X-ray Photoelectron spectroscopies*. Journal of Catalysis 1997. 172 p. pp.336-345.

REFERENCES

123. Lewerenz, H.J., *Oxygen Evolution and Corrosion: XPS Investigation on Ru and RuO₂ Electrodes*. Surf. Sci. , 1983. **126**: p. 463-468.
124. Rochefort, D., Dabo, P., Guay, D., Sherwood, P.M.A. , *XPS investigations of thermally prepared RuO₂ electrodes in reductive conditions* Electrochem. Acta 2003. **48**: p. 4245-4252.
125. Shirley, D.A., Phys. Rev., 1972. **B-5**: p. 4709-4714.
126. Henderson, M.A., *The interaction of water with solid surfaces*. , ed. F.a.r.-S.S.R. (1-308). 2002.
127. Carron, V., Thèse: "Etude du mécanisme d'oxydation des formes dissoutes du ruthénium dans les solutions d'acide nitrique". 2001, Université Grenoble I - Joseph Fourier.
128. Saporta, G., *Théories et Méthodes Statistiques - Princeton University Press*. 1978.
129. Cantrel, L., *Radiochemistry of Iodine: Outcomes of the Caiman Program*. Nucl. Technol., 2006. **156**: p. 11-28.
130. Lide, D.R., *Handbook of Chemistry and Physics. Section 8-20*. 1992-1993.
131. Von Gunten, U., *Ozonation of Drinking Water: Part I. Oxidation Kinetics and Product Formation*. Water Research, 2003. **37**: p. 1143-1467.
132. Donaldson, D.J., Mmereki, B.T., Chaudhuri, S.R., Handley, S., Oh, M., *Uptake and Reaction of Atmospheric Organic Vapours on Organic Films*. Faraday Discussions, 2005. **130**(227-239).
133. Hoigné, J., Bader, H., *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. Non dissociating organic compounds*. Water Research, 1983. **17**: p. 173-183.
134. Gauvain, J., L'Heriteau, J.P., *Reference document ESCADRE mod 1.2 - JERICHO -Release 4.1 . Reactor containment thermalhydraulics during a severe accident*. 1998, IPSN/DRS/SEMAR NT 98/34.
135. Van Dorsselaere, J.P., Pignet, S., Seropian, C., Montanelli, T., Giordano, P., Jacq, F., Schwinges, B. *Development and assessment of ASTEC code for severe accident simulation*. in *NURETH-11 International Topical Meeting on Nuclear Reactor Thermal Hydraulics*. 2005 (2-6 Octobre). Avignon (France).
136. Birchley, J., et al., *Phebus-FP: Results and significance for plant safety in Switzerland*. Nuclear Engineering and Design, 2005. **235**(15): p. 1607-1633.
137. Klaning, U.K., Sehested, K., Holcman, J., *Standard Gibbs Energy of Formation of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solution*. J. Phys. Chem., 1985(**89**): p. 760-763.
138. Schwarz, H.A., Dodson, R.W., *Equilibrium between Hydroxyl Radicals and Thallium and the Oxidation Potential of OH(aq)*. J. Phys. Chem., 1984(**88**): p. 3643-3647.
139. Gear, C.W., Petzold, L.R.SIAM, SIAM J. Numer. Anal., 1984. **21**(4): p. 716.
140. Plumecocq, W., *Analysis of the H₂ sequence on French PWR 1300 MWe calculated with the ASTEC V1.2 code . Note Technique IRSN/DPAM/SEMIC-2006-005*. 2006.
141. Ducros, G., Pontillon, Y., Malgouyres, P.P., Taylor, P., Dutheillet, Y. . *Ruthenium release at high temperature from irradiated PWR fuels in various oxidising conditions; main findings from the VERCORS program*. in *Nuclear Energy for New Europe 2005*. Bled (Slovenia).
142. Auvinen, A., Backman, U., Jokiniemi, J., Lipponen, M., Zilliacus, R. *Investigation on Ruthenium Transport in Highly Oxidising Conditions*. in *Nuclear Energy for New Europe 2005*. Bled (Slovenia).
143. Broughton, J.M., Kuan, P., Petti, D.A., Tolman, E.L., *A scenario of the Three Mile Island Unit 2 accident*. Nuclear Technology 1989. **87** (1): p. 34-53.
144. Rasmussen, N., *WASH-1400. The Reactor Safety Study (NUREG-75/014) - USNRC*. 1975.

**RESUME DES PUBLICATIONS ET
COMMUNICATIONS ORALES**

RESUME DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS ORALES

REVIEW OF LITERATURE ON RUTHENIUM BEHAVIOR IN NUCLEAR POWER PLANT SEVERE ACCIDENTS

C. MUN* and L. CANTREL *Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
Direction de la Prévention des Accidents Majeurs, CEN Cadarache
Bât 702, F-13115 Saint Paul lez Durance, France*

C. MADIC *Commissariat à l'Energie Atomique
Direction de l'Energie Nucléaire, Centre de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

Received December 2, 2005
Accepted for Publication April 11, 2006

REACTOR SAFETY

TECHNICAL NOTE

KEYWORDS: ruthenium, severe accident, oxidizing conditions

During a hypothetical severe accident in a pressurized water reactor (PWR), fission products (FPs) are released from the nuclear fuel and may reach the reactor containment building. Among the FPs, ruthenium is of particular interest due to its ability to form volatile oxide compounds in highly oxidizing conditions. In addition, ruthenium is a very hazardous compound because it is chemically toxic and also because of its radiotoxicity.

The topic of ruthenium is examined in terms of nuclear safety issues. A review of the literature regarding ruthenium oxides properties, gaseous and aqueous chemistry is compiled. The study focuses on ruthenium tetroxide (RuO_4), which is highly reactive and volatile and is the most likely gaseous chemical form under the conditions prevailing in the containment. The interactions between ruthenium oxides and containment surfaces, which could be most important in overall ruthenium behavior, are also discussed. Finally, an evaluation of the possible revolatilization phenomena of ruthenium adsorbed on PWR containment surfaces or dissolved in the sump under superoxidizing conditions (radiolysis) is also presented. In this case, ruthenium dioxide (RuO_2) must also be considered.

Knowledge of all these phenomena is required to accurately predict ruthenium behavior and to make a best-estimate assessment of the potential ruthenium source term.

aerosol form through the reactor coolant system (RCS), partially condensed onto steel surfaces, and reach the containment. Some fission products, still in gas or aerosol form, may leave the containment via different leaks and will lead to radioactive contamination of the environment: This is called source term.

Among all types of severe accidents, some happen in a highly oxidizing atmosphere due to possible contact between degraded fuel and air. The different possible air ingress pathways have been studied,^{1,2} and three main possibilities have been identified.

The first one corresponds to air ingress during refueling operations. During this process, the reactor vessel head is removed and the fuel is immersed in water. In the case of possible water loss, the refueling cavity could be emptied and fuel would come into direct contact with the air.¹

The second possibility is air ingress following lower-head reactor pressure vessel melt-through due to molten nuclear fuel (called corium) interaction with steel.² Indeed, subsequent to this phenomenon, a gas circulation is created between the reactor pit, lower-head vessel break, and the primary system.

The last possibility is air ingress directly through a break in the primary or secondary coolant system.¹

Other scenarios leading to contact between fuel and air are possible, e.g., a spent-fuel storage pool water-draining accident or a fuel-handling accident.

This technical note reviews the literature regarding ruthenium oxides gaseous and aqueous chemistry in the containment during an oxidizing severe accident. This study focuses particularly on the ruthenium tetroxide chemistry.

I. BACKGROUND

A severe accident would happen in a nuclear reactor if loss of coolant due to an initiating event occurs together with partial or total failure of the safeguard systems, leading to irreversible core dewatering. After the nuclear fuel degradation, fission products released from fuel are transported in gas, vapor or

*E-mail: christian.mun@irsn.fr

II. RUTHENIUM ISSUE

II.A. Does Ruthenium Represent a Real Issue for Nuclear Safety?

The study of ruthenium by Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire as well as other organizations devoted to nuclear safety research in France and other countries is motivated by several factors.



International Conference
Nuclear Energy for New Europe 2005
Bled, Slovenia, September 5-8, 2005

Study of the Ruthenium Fission-Product Behaviour in the Containment of a Nuclear Reactor, in Case of a Severe Accident Occurring in Oxidizing Conditions

C. Mun , L. Cantrel

Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), Major Accident Prevention Division (DPAM), Centre de Cadarache, BP 3, 13115 Saint-Paul-Lez-Durance (France)
christian.mun@irsn.fr, laurent.cantrel@irsn.fr

C. Madic

Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), Direction de l'Energie Nucléaire, Centre de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex (France)
charles.madic@cea.fr

ABSTRACT

During an hypothetical severe accident on a Pressurized Water Reactor (PWR), Fission Products (FP) are released from fuel and reach the reactor containment building. The fuel oxidation enhanced by air ingress can impact some FP releases. Among the FP, ruthenium is of particular interest due to its ability to form oxide compounds, some of which are very volatile. In addition, Ru is a very hazardous compound because it is chemically toxic but also in reason of its radiotoxicity ($T_{1/2}^{106}\text{Ru} = 369 \text{ d}$, and $T_{1/2}^{103}\text{Ru} = 39.3 \text{ d}$). Several experiments carried out by Canadian (AECL) or Hungarian (AEKI) teams, have shown an increase of ruthenium release rate from fuel in oxidizing conditions. It is thus important to study the ruthenium behaviour, in the reactor containment, under severe accident conditions (temperature between 40°C and 140°C, presence of a high steam fraction in the atmosphere, presence of an aqueous phase [sump], high dose rate [about 10kGy/h], air and sump water radiolysis...), to estimate the potential release of volatile Ru species into the environment.

Various ruthenium species can reach the reactor containment, but the experimental study performed by the French "Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire", is focused on the main gaseous form, which is the ruthenium tetroxide (RuO_4). It is highly reactive, and it is the most probable gaseous chemical form under the thermal-hydraulic conditions mentioned above. The ruthenium dioxide (RuO_2) may also be considered in case of a possible revolatilisation under super-oxidizing atmosphere.

First of all, experiments dedicated to generate *in situ* the unstable form RuO_4 as solid crystals as pure as possible, with a reproducible and quantitative method, have been developed. Then, several adsorption experiments of ruthenium tetroxide, onto surfaces representative of those present in PWR containments (stainless steel and epoxy paints), have been carried out. XPS, XRD, and SEM/EDS analysis were performed to study the interaction between RuO_4 and these surfaces, in order to identify the nature of the Ru deposit layer. Moreover, ruthenium deposit revolatilisation tests have been started and the first results seem to confirm this revolatilisation phenomenon.

Article soumis à *Radiochimica Acta*, le 14/12/06.

Study of RuO₄ decomposition in dry and moist air

C. Mun ^A, L. Cantrel ^A, and C. Madic ^B

^A Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), DPAM, SEMIC, Cadarache, France *

^B Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), DEN, DDIN, Gif-sur-Yvette, France.

Keywords:

Ruthenium tetroxide, ruthenium dioxide, decomposition, nuclear reactor containment, severe accident, source term

Abstract

During an hypothetical severe nuclear accident on a pressurized water reactor (PWR), it is of primary importance to assess potential radionuclide release into the environment, and thus to better understand the volatile ruthenium tetroxide stability, in the containment building, due to its high radiotoxicity. The stability of RuO₄(g) in dry and moist air, in conditions representative of a PWR containment building, is investigated. RuO₄ decomposition occurs in bulk gas phase, without any specific affinity with surfaces. The kinetic rate law of RuO₄ reduction is found dependent on the presence of steam. The humidity seems to play a catalytic role, as well as the presence of ruthenium dioxide deposits. The temperature is also a key parameter. In the presence of steam, the half-life times of RuO₄ are found to be respectively of 5 h and 9 h at 90°C and 40°C. A chemical reaction scheme consistent with the experimental observations is proposed.

* Corresponding author: christian.mun@irsn.fr,

Institut de Radioprotection de Sûreté Nucléaire (IRSN), DPAM, SEMIC, Cadarache (Bât 702), 13115 Saint-Paul-Lez-Durance, France.

Article soumis à *Applied Surface Science*, le 22/01/07.

XPS Investigations of Ruthenium Deposited onto Representative Inner Surfaces of Nuclear Reactor Containment Buildings

C. Mun ¹, J.J. Ehrhardt ², J. Lambert ², C. Madic ³

¹ Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), Direction de la Prévention des Accidents Majeurs (DPAM), CEN Cadarache, Bât 702 - 13115 Saint-Paul-lez-Durance (France)
Mail to: christian.mun@irsn.fr ^{*}

² Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) UMR 7564 CNRS-Nancy University - 405, rue de Vandoeuvre 54600 Villers-lès-Nancy (France)
Mail to: ehrhardt@lcpe.cnrs-nancy.fr

³ Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), Direction de l'Energie Nucléaire, Centre de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex - France
Mail to: charles.madic@cea.fr

ABSTRACT

In the case of nuclear accidents, interactions of gaseous RuO₄ with nuclear reactor containment surfaces (stainless steel and epoxy paint) could possibly lead to a black Ru-containing deposit on these surfaces. Some safety scenarios include the possibility of dispersion of highly radiotoxic RuO₄(g) presumably formed by the interactions of these deposits, with the oxidising medium induced by air radiolysis in the reactor containment buildings. Therefore, the accurate determination of the chemical nature of ruthenium in the deposits, is of the higher importance to assess this possibility. An experiment was designed to modelled the interactions of RuO₄(g) with samples of stainless steel and of steel covered with epoxy paint. Then, these deposits have been carefully characterized by scanning electron microscopy (SEM/EDS), electron probe microanalysis (EPMA) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The analysis by XPS of Ru deposits formed by interaction of RuO₄(g), revealed that the ruthenium is likely to be in the IV oxidation state, as the shapes of the Ru3d core levels are very similar with those observed on the RuO₂.xH₂O reference powder sample. The analysis of O1s peaks indicates a large component attributed to the hydroxyl functional groups. From these results, it was concluded that Ru was present on the surface of the deposits as an oxyhydroxide of Ru(IV). Finally, It has also to be pointed out that the presence of "pure" RuO₂, or of a thin layer of RuO₃ or Ru₂O₅, coming from the decomposition of RuO₄ on the surface of samples of stainless steel and epoxy paint, could be ruled out. These findings will be included in further investigations of the possible revolatilisation phenomena induced by ozone.

Keyword: ruthenium oxides, ruthenium deposit, XPS, ruthenium hydroxide.

^{*} Corresponding author, E-mail address: christian.mun@irsn.fr

Article en cours de rédaction :

Un article supplémentaire est actuellement en cours de préparation, la référence envisagée est indiquée ci-dessous :

C.Mun, L. Cantrel, C.Madic

« *Ozonation Kinetics of Ruthenium Oxide Deposits and Revolatilisation Phenomena under Gamma Radiolysis* ».

Journal visé : Radiochimica Acta

Cet article concerne la présentation des résultats d'oxydation des dépôts de ruthénium par l'ozone, ainsi que leur interprétation. Les résultats de revolatilisation obtenus par les essais réalisés sous irradiation (EPICUR) sont également exposés et corrélés avec les essais d'ozonation.

Communication Orale :

**1st European Chemistry Congress » - 27-31 August 2006 - Budapest, Hungary
(Special Topic Symposium: Hot Topics in Nuclear- and Radiochemistry)**

**POTENTIAL ADSORPTION AND REVOLATILISATION OF RUTHENIUM INSIDE THE
CONTAINMENT IN THE CASE OF A SEVERE NUCLEAR REACTOR ACCIDENT**

C. Mun ^a , L. Cantrel ^a , and C. Madic ^b

^a Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), Direction de la Prévention des Accidents Majeurs, Centre de Cadarache, BP 3, 13115 Saint-Paul-Lez-Durance (France)
Corresponding author : <mailto:christian.mun@irsn.fr>

^b Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), Direction de l'Énergie Nucléaire, Centre de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex (France)

Keywords: nuclear reactor containment, severe accident, ruthenium tetroxide

During an hypothetical severe accident supposed to occur on a nuclear pressurized water reactor, Fission-Products (FPs) are released from fuel and reach the reactor containment. Over FPs, ruthenium is of particular importance due to its ability to form, under strong oxidizing conditions, highly reactive and volatile ruthenium tetroxide, RuO₄. In addition to its chemical toxicity, RuO₄ is a very hazardous radio-contaminant due to a high specific activity through Ru-106 and Ru-103. The life time of RuO₄ and ruthenium oxide reactivity in the reactor containment have thus to be assessed in order to better estimate the ruthenium release outside the containment, i.e. the "source term".

RuO₄ adsorption experiments, in conditions close to those prevailing in the reactor containment (stainless steel and paint substrates, temperature, atmosphere composition), have been performed by the French "Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire" to determine deposition rate onto surfaces. Main results are presented.

Revolatilisation phenomena have been also investigated. Ruthenium deposits onto surfaces have been at first submitted to an atmosphere containing either ozone or NO_x (air radiolysis compounds), and next, gamma radiolysis tests have been also carried out. Various parameters have been studied like the dose, the temperature, the relative humidity. Revolatilisation has been experimentally observed.

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : NATURE ET COMPOSITION DE LA PEINTURE DES EC DE REP	I
ANNEXE 2 : CERTIFICAT D'ETALONNAGE DU MELANGE DE NO _x	K
ANNEXE 3 : EXEMPLE DE RESULTAT DE MESURE DE SURFACE SPECIFIQUE D'UN ECHANTILLON PEINT, OBTENU PAR « BET ».....	L
ANNEXE 4 : NON-FORMATION DE NO _x AVEC L'OZONEUR	N
ANNEXE 5 : RECAPITULATIF DES RESULTATS DES ESSAIS D'OXYDATION PAR L'OZONE DES DEPOTS DE RUTHENIUM, EN AIR SEC ET EN AIR HUMIDE.....	O
ANNEXE 6 : RESERVOIR D'IRRADIATION	T
ANNEXE 7 : SCHEMA DE PRINCIPE DU DISPOSITIF D'IRRADIATION EPICUR.....	U
ANNEXE 8 : ESTIMATION DU RISQUE HYDROGENE EN CAS DE RUPTURE DES AMPOULES SCELLEES, ET PROTOCOLE OPERATOIRE PREVENTIF.....	V
ANNEXE 9 : ENSEMBLE DES OPERATIONS NECESSAIRES A LA PHASE D'IRRADIATION D'ECHANTILLONS DE RUTHENIUM DANS EPICUR.....	BB
ANNEXE 10 : RECAPITULATIF DES MODULES INTEGRES DANS LE LOGICIEL ASTEC (LOGICIEL DEDIE A LA MODELISATION DES AG)	KK

ANNEXE 1 : NATURE ET COMPOSITION DE LA PEINTURE DES EC DE REP

Les peintures utilisées pour le revêtement interne des EC de REP doivent être adaptées aux conditions accidentelles potentielles, car leur décollement et leur desquamation dans ces situations, seraient susceptibles d'affecter le fonctionnement des pompes de recirculation de l'eau du puisard par exemple. Par conséquent, le fonctionnement des systèmes d'aspersion et d'injection de sécurité ne serait plus assuré correctement.

La peinture retenue par EDF est du type époxy polyamide hydrodiluable (marque Ripolin-Freitag[®], modèle hydrocentrifugon). Cette peinture est un bi-constituant : une base et un durcisseur.

Les résines époxy ont trois propriétés reconnues :

- une excellente résistance chimique, et de ce fait un fort pouvoir anti-corrosion,
- une excellente adhésion, qui peut être attribuée au fait que les chaînes sont riches en groupes polaires : chaque unité structurale contient un groupe hydroxyle et deux liaisons de type éther,
- une bonne dureté et flexibilité : le large nombre de segments aromatiques contribue à la dureté, tandis que la relative longue distance entre les groupes hydroxyles et la présence d'une chaîne de cinq liaisons simples entre ces groupes, conduisent à la rotation des chaînes [A]

La structure chimique, cf. Figure a, a été déterminée lors de la thèse de Aujollet [B].

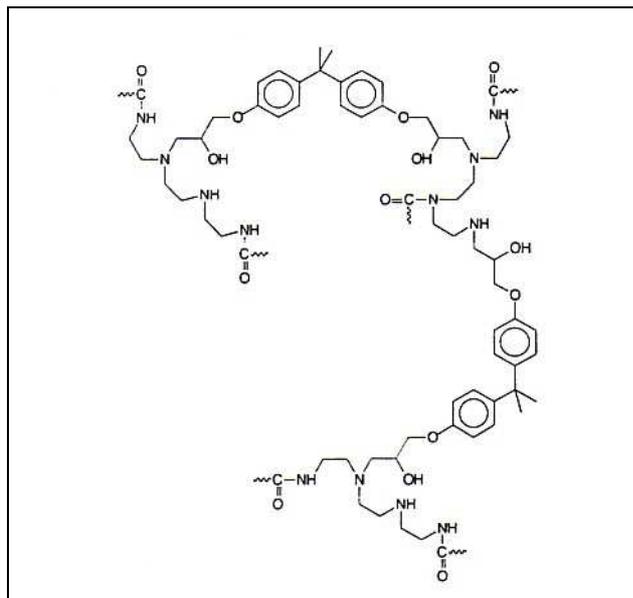


Figure a : Structure de la peinture époxy polyamide (base + durcisseur), utilisée dans les EC des REP français.

Détaillons maintenant les deux composants de la peinture que sont la base et le durcisseur.

La base

Elle constitue 70 % de la masse de la peinture et se présente sous forme d'un liquide blanc, très soluble dans l'eau. Il s'agit d'une polyamine cycloaliphatique. Les amines assurent la liaison eau-liant permettant une dilution aisée dans l'eau. Quant aux co-solvants, ils permettent une meilleure miscibilité des différents constituants. La structure de la base est indiquée en Figure b [B].

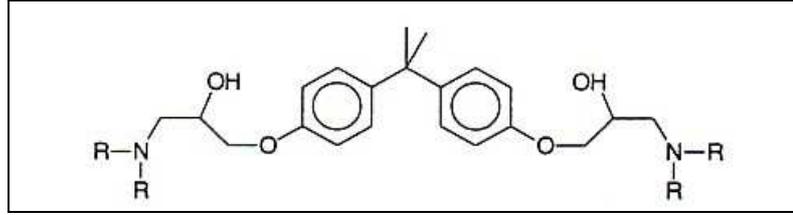


Figure b : Structure de la base, sous forme pré-polymérisée.

Les pigments contenus dans la base sont des produits pulvérulents, minéraux ou organiques, qui absorbent sélectivement différentes longueurs d'onde dans le visible. Ils permettent donc d'obtenir une coloration de la peinture et des propriétés mécaniques spécifiques. Parmi les pigments, on retrouve majoritairement SiO_2 et TiO_2 , mais aussi Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 , Na_2O , ZnO , CaO , et MgO .

Le durcisseur

Il constitue 30 % en masse de la peinture. Il contribue à donner à la peinture ses propriétés finales (mécaniques, adhérence, homogénéité,...). C'est un composé de type époxyde dont la structure est fournie en Figure c.

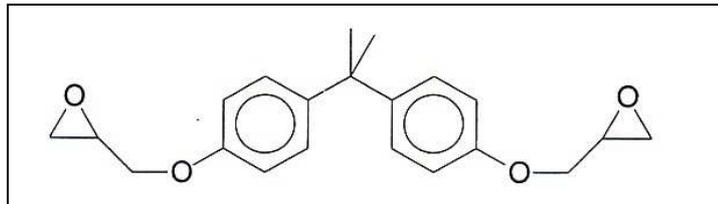


Figure c : Structure du durcisseur.

ANNEXE 2 : CERTIFICAT D'ETALONNAGE DU MELANGE DE NO_x

PRODUITS GPM EUROPE
 CERTIFICATION ISO 9001 : 2000 N°QUAL/1992/518c
 N° CERTIFICAT : 006814-05

CERTIFICAT D'ETALONNAGE CERTIFICAT D'ETALONNAGE

Client :	91800 01	Type d'emballage :	B20B
N° commande :	225521	N° emballage :	14191
Code produit client :		Pression à 15°C :	150 bars
N° OF :	29544600 DR087784	Pression minimale d'utilisation :	10 bars
Code ALPHAGAZ :	4TY19515 B20BN3		
Code produit fini :		Raccord :	C
Type :	<i>Etalon de travail</i>	Mélange toxique :	NON
Méthode de préparation : <i>Gravimétrique/Volumétrique</i>			
Date de préparation :	15/04/2005	Visa :	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">LEGRAND <i>l</i></div>
Date limite de garantie :	15/04/2006		
T° limites d'utilisation :	-10 °C / 50 °C		

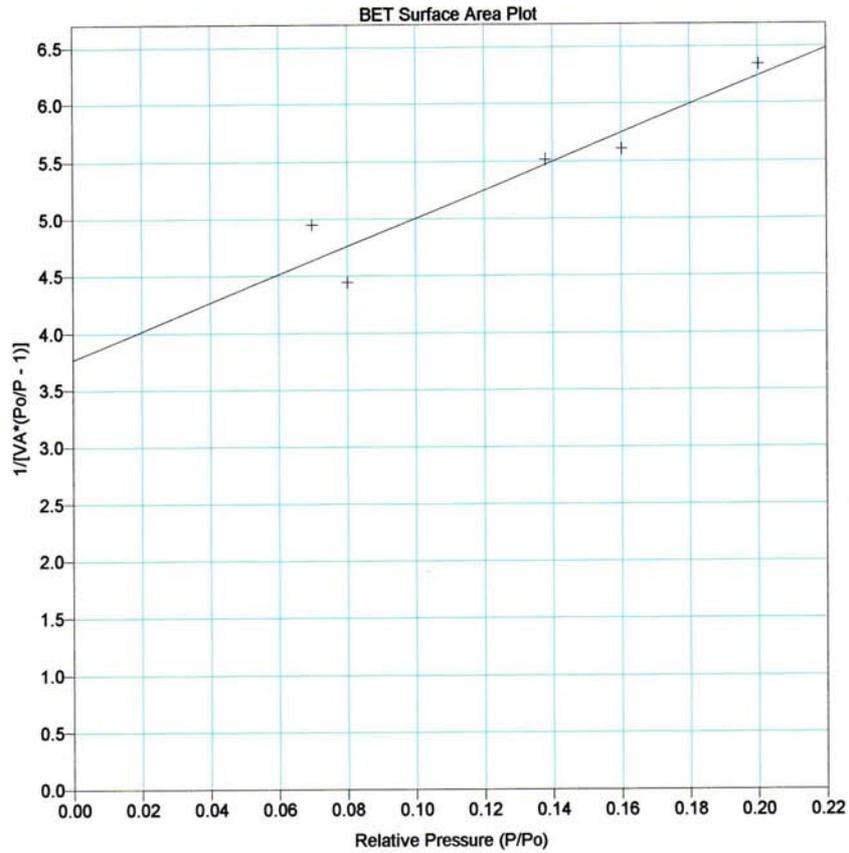
CONSTITUANTS SPECIFIES	CONCENTRATION MOLAIRE		INCERTITUDE (*)	
	Demandée	Réalisée	Relative	Absolue
N2O	45 ppm	46.3 ppm	+/- 5 %	2.3 ppm
NO2	50 ppm	48.9 ppm	+/- 5 %	2.4 ppm
O2	20 %	20.22 %	+/- 2 %	0.40 %
N2	QS	QS		

(*) Intervalle de confiance : 95 % (2 incertitudes-type).

ANNEXE 3 : EXEMPLE DE RESULTAT DE MESURE DE SURFACE SPECIFIQUE D'UN ECHANTILLON PEINT, OBTENU PAR « BET »

<p>Sample Weight: 1.5218 g Warm Freespace: 29.4909 cm³ MEASURED Equil. Interval: 10 secs</p>	<p>Analysis Adsorptive: N2 Analysis Bath: 77.30 K Thermal Correction: No Smoothed Pressures: No Cold Freespace: 91.9393 cm³ Low Pressure Dose: None</p>																		
<p>BET Surface Area Report</p>																			
<p>BET Surface Area: 0.2703 ± 0.0431 m²/g Slope: 12.335335 ± 2.545921 Y-Intercept: 3.769717 ± 0.353015 C: 4.272217 VM: 0.062092 cm³/g STP Correlation Coefficient: 9.416406e-01 Molecular Cross-section: 0.1620 nm²</p>																			
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Relative Pressure</th> <th style="text-align: center;">Vol Adsorbed (cm³/g STP)</th> <th style="text-align: right;">1/ [VA*(Po/P - 1)]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.069781606</td> <td style="text-align: center;">0.0152</td> <td style="text-align: right;">4.946847</td> </tr> <tr> <td>0.080136766</td> <td style="text-align: center;">0.0196</td> <td style="text-align: right;">4.439827</td> </tr> <tr> <td>0.138058834</td> <td style="text-align: center;">0.0290</td> <td style="text-align: right;">5.515535</td> </tr> <tr> <td>0.160255602</td> <td style="text-align: center;">0.0341</td> <td style="text-align: right;">5.604196</td> </tr> <tr> <td>0.200245394</td> <td style="text-align: center;">0.0395</td> <td style="text-align: right;">6.341378</td> </tr> </tbody> </table>	Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/ [VA*(Po/P - 1)]	0.069781606	0.0152	4.946847	0.080136766	0.0196	4.439827	0.138058834	0.0290	5.515535	0.160255602	0.0341	5.604196	0.200245394	0.0395	6.341378	
Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/ [VA*(Po/P - 1)]																	
0.069781606	0.0152	4.946847																	
0.080136766	0.0196	4.439827																	
0.138058834	0.0290	5.515535																	
0.160255602	0.0341	5.604196																	
0.200245394	0.0395	6.341378																	

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath: 77.30 K
Thermal Correction: No
Smoothed Pressures: No
Cold Freespace: 91.9393 cm³
Sample weight: 1.5210 g
Warm Freespace: 29.4909 cm³
MEASURED
Equil. Interval: 10 secs
Low Pressure Dose: None



ANNEXE 4 : NON-FORMATION DE NO_x AVEC L'OZONEUR

La double liaison d'une molécule d'O₂ a une énergie de 188 kcal/mole, tandis que la triple liaison d'une molécule de N₂ est elle de 225 kcal/mole.

Comme 1 kcal/mole équivaut à 4184 J/mole et N_a = 6,02 10²³, on obtient :

- 8,2 10⁻¹⁹ J pour l'énergie de liaison de O₂,
- 1,56 10⁻¹⁸ J pour l'énergie de liaison de N₂.

L'énergie maximale d'un photon nécessaire pour rompre une liaison doit être telle que :

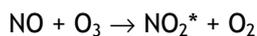
$$\lambda < \frac{h.c}{E} \quad (h : \text{Cste de Planck} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ et } c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}),$$

on en déduit alors la longueur d'onde maximale, soit :

- pour O₂ → λ_{max} = 242 nm
- pour N₂ → λ_{max} = 127 nm

Les lampes UV utilisées sont des lampes à vapeurs de mercure basse pression dont les deux raies d'émissions sont à 185 nm et 254 nm. Si la raie à 254 nm n'est pas exploitée dans notre cas (utilisée en spectrométrie d'absorption UV notamment), celle à 185 nm est quant à elle optimale pour la génération d'O₃.

Cette technique de génération d'ozone est d'ailleurs utilisée couramment dans les générateurs de gaz NO/NO₂ pour l'étalonnage des analyseurs NO_x faibles teneurs. Le principe de cette mesure est d'introduire un échantillon de NO (concentration de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de ppb) puis de le mélanger avec de l'air passant dans un flux UV pour la formation d'ozone. Il se produit alors les réactions :



En réglant les débits de façon à obtenir par exemple 100 ppb d'O₃ et 200 ppb de NO, on obtient rigoureusement en sortie de générateur 100 ppb de NO et 100 ppb de NO₂, soit 200 ppb de NO_x.

**ANNEXE 5 : RECAPITULATIF DES RESULTATS DES ESSAIS D'OXYDATION
PAR L'OZONE DES DEPOTS DE RUTHENIUM, EN AIR SEC ET EN AIR
HUMIDE**

Essai n°1

[O ₃] (ppm)	T (°C)	t (h)	m ₀ (µg)	m (µg)	Incertitude (µg)
0	90	0	1035	0	0
0	90	6	1035	0	0
0	90	24	1035	0	0
0	90	98	1035	0	0
Pente =		0			

Essai n°1bis

90°C

[O ₃] (ppm)	XH ₂ O (molaire)	t (h)	m ₀ (µg)	m (µg)	Incertitude (µg)
0	0.42	0	1035	0	0
0	0.42	6	1035	0	0
0	0.42	24	1035	0	0
0	0.42	98	1035	0	0
Pente =		0			

Essai n°2

[O ₃] (ppm)	T (°C)	t (h)	m ₀ (µg)	m (µg)	Incertitude (µg)
250	90	0	1052	0	0
250	90	1	1052	32	1
250	90	3	1052	100	2
250	90	6	1052	176	6
Pente =		0.0311			

Essai n°3

[O ₃] (ppm)	T (°C)	t (h)	m ₀ (µg)	m (µg)	Incertitude (µg)
60	90	0	1052	0	0
60	90	1	1052	0	0
60	90	3	1052	2.8	0.6
60	90	6	1052	17.1	0.5
60	90	24	1052	73	1
60	90	48	1052	95.0	0.5
60	90	72	1052	103.0	2
Pente =		0.0029			

Essai n°4

[O ₃] (ppm)	T (°C)	t (h)	m ₀ (µg)	m (µg)	Incertitude (µg)
250	40	0	891	0	0
250	40	4	891	0	0
250	40	22	891	28.1	0.6
250	40	32	891	38	1
250	40	54	891	54.0	2.5
Pente =		0.00123			

Essai n°5

[O ₃] (ppm)	T (°C)	t (h)	m ₀ (µg)	m (µg)	Incertitude (µg)
15	90	0	1052	0	0
15	90	9	1052	0	1
15	90	23	1052	0	0.6
15	90	32	1052	9.7	0.3
15	90	98	1052	29	1
Pente =		0.00030			

Essai n°6

[O ₃] (ppm)	T (°C)	t (h)	m ₀ (µg)	m (µg)	Incertitude (µg)
150	90	0	1020	0	0
150	90	2	1020	14.5	0.5
150	90	4	1020	35.5	1.5
150	90	19	1020	88	5
150	90	26	1020	92	4
150	90	42	1020	99	5
Pente =		0.0041			

Essai n°7

[O ₃] (ppm)	T (°C)	t (h)	m ₀ (µg)	m (µg)	Incertitude (µg)
60	40	0	891	0	0
60	40	5	891	0	0
60	40	21	891	0	0
60	40	30	891	2.0	0.1
60	40	45	891	8.0	0.4
60	40	55	891	12.0	0.5
60	40	71	891	15.0	0.5
Pente =		0.00036			

Essai n°8

[O ₃] (ppm)	T (°C)	t (h)	m ₀ (µg)	m (µg)	Incertitude (µg)
150	40	0	891	0	0
150	40	5	891	0	0
150	40	21	891	0	0
150	40	35	891	11.7	0.2
150	40	100	891	31.0	0.4
150	40	120	891	40.0	0.7
Pente =		0.00043			

Essai n°9

90°C

[O ₃] (ppm)	XH ₂ O (molaire)	t (h)	m ₀ (µg)	m (µg)	Incertitude (µg)
250	0.42	0	1211	0	0
250	0.42	1	1211	51	1
250	0.42	3	1211	190	6
250	0.42	5	1211	290	9
250	0.42	7	1211	341	12
250	0.42	21	1211	461	11
Pente =		0.0505			

Essai n°10

[O ₃] (ppm)	XH ₂ O (molaire)	t (h)	m ₀ (µg)	M (µg)	Incertitude (µg)
250	0.17	0	1211	0	0
250	0.17	1	1211	40	1
250	0.17	3	1211	153	2.5
250	0.17	5	1211	242	6
250	0.17	8	1211	302	8
250	0.17	23	1211	410	10
Pente =		0.0389			

Essai n°11

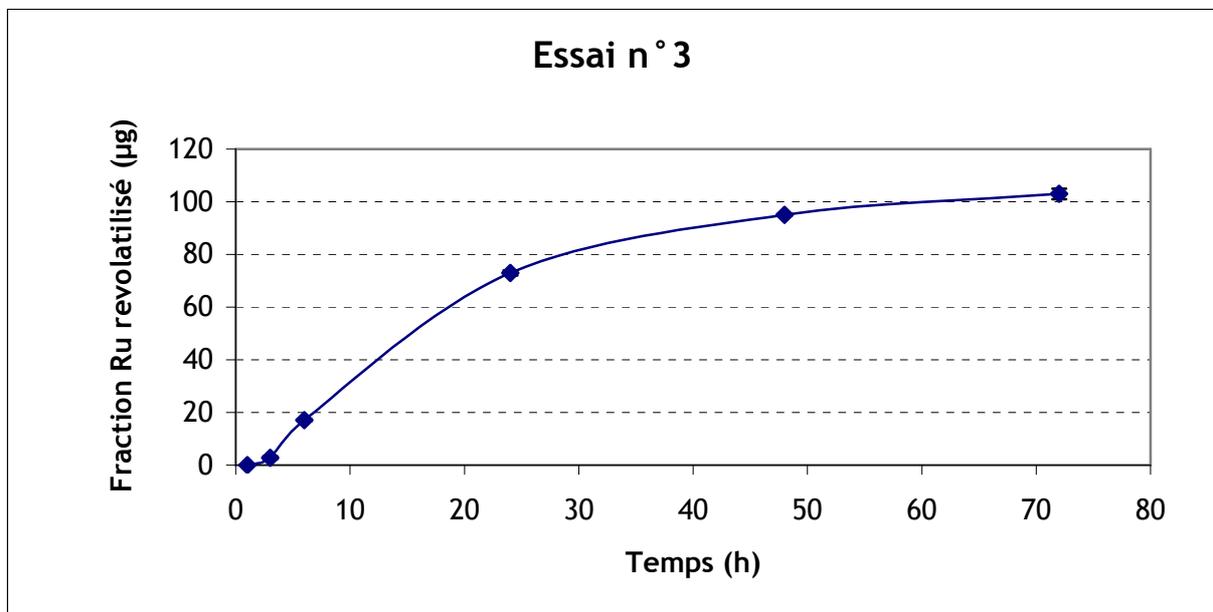
[O ₃] (ppm)	XH ₂ O (molaire)	t (h)	m ₀ (µg)	m (µg)	Incertitude (µg)
250	0.30	0	1264	0	0
250	0.30	1	1264	50	1
250	0.30	3	1264	192	6
250	0.30	6	1264	298	9
250	0.30	8	1264	327	10
250	0.30	21	1264	453	14
Pente =		0.0413			

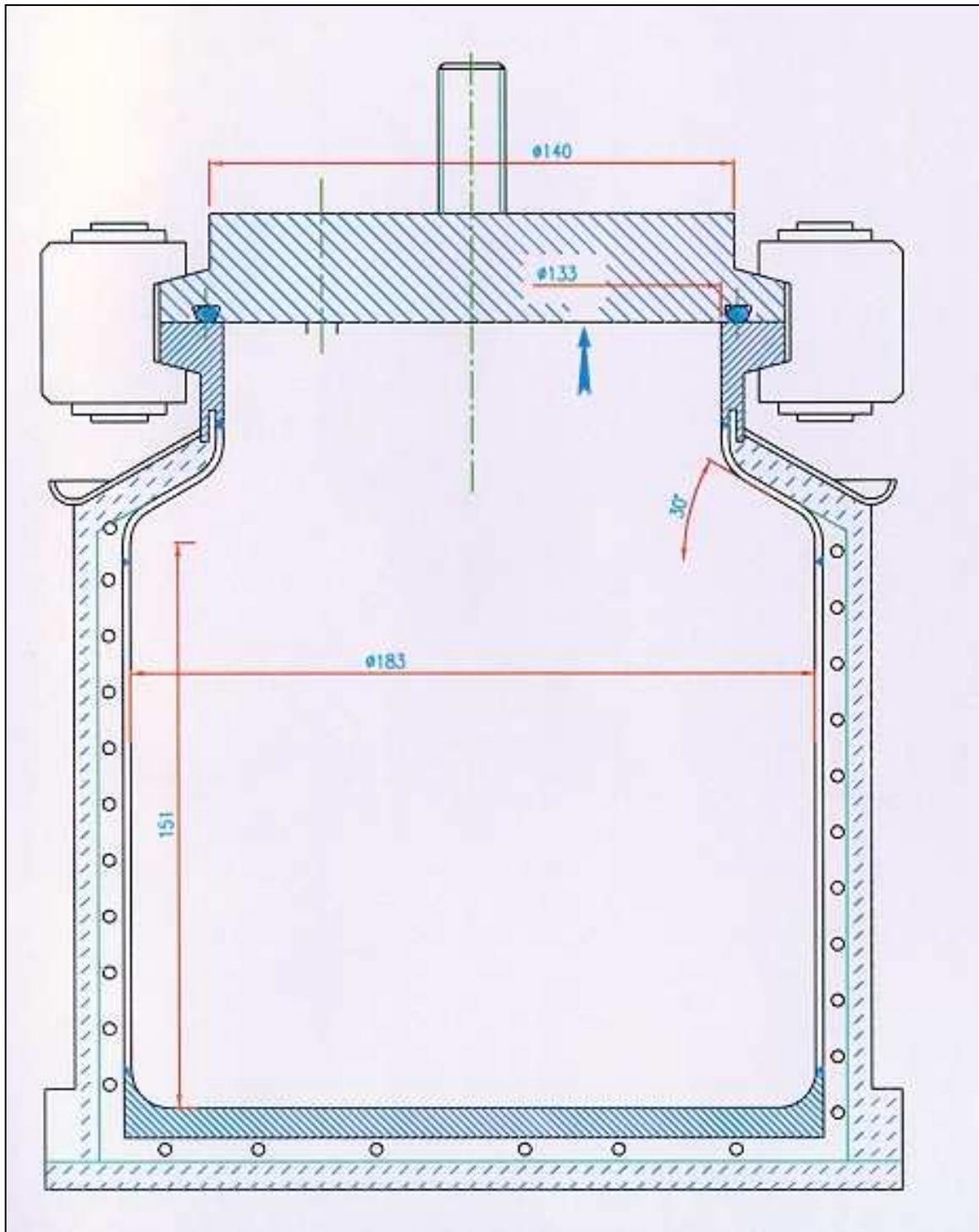
Essai n°12

90°C

[O ₃] (ppm)	XH ₂ O (molaire)	t (h)	m ₀ (µg)	m (µg)	Incertitude (µg)
60	0.30	0	1264	0	0
60	0.30	1	1264	2	0.2
60	0.30	3	1264	16	0.5
60	0.30	6	1264	52	2
60	0.30	8	1264	71	3
60	0.30	22	1264	129	6
60	0.30	31	1264	155	9
Pente =		0.0069			

**Exemple du profil d'évolution de la fraction de ruthénium
revolatilisé au cours du temps pour l'essai n° 3 :**



ANNEXE 6 : RESERVOIR D'IRRADIATION

Volume du réservoir d'irradiation : 4,80 L.

ANNEXE 8 : ESTIMATION DU RISQUE HYDROGENE EN CAS DE RUPTURE DES AMPOULES SCHELLES, ET PROTOCOLE OPERATOIRE PREVENTIF

Le protocole opératoire relatif aux essais d'irradiation d'ampoules scellées de Ru dans EPICUR (cf. chapitre V, paragraphe 2), fait mention d'un possible risque d'explosion de l'hydrogène formé par radiolyse de l'eau dans le réservoir d'irradiation, puisqu'un ciel d'air persiste au-dessus du volume d'eau. Pour pallier ce problème, un inertage préalable à l'azote a été réalisé dans le réservoir d'irradiation. Cependant, il convient de s'assurer de l'absence de risque hydrogène car les ampoules en verre scellées renfermant l'échantillon de Ru contiennent un ciel d'air. De même, il faut évaluer le risque hydrogène supplémentaire lors de l'ouverture de chaque ampoule sous la sorbonne après irradiation.

Tous les calculs suivants sont réalisés en tenant compte du fait que les ampoules se sont rompues et que 100 % de leur ciel d'air s'est répandu dans le ciel d'azote du réservoir d'irradiation. En outre, la proportion volumique en vapeur d'eau n'est pas prise en compte, l'hypothèse enveloppe d'une atmosphère d'air sec est donc retenue.

La présence, dans le réservoir, d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène dont la température est inférieure à la température d'auto inflammation de l'hydrogène conduit à une explosion si deux conditions sont réunies :

- la présence d'une source d'inflammation, typiquement une étincelle ou un aérosol à une température élevée,
- l'obtention d'un domaine d'inflammabilité, c'est à dire une plage de teneurs volumiques de l'hydrogène dans le mélange oxygène/gaz inertes à l'intérieur de laquelle une propagation de la combustion est possible.

Si, dans un mélange pauvre en gaz combustible et non-inflammable, on augmente la teneur volumique en gaz combustible, il existe une teneur pour laquelle le mélange devient inflammable. La teneur atteinte s'appelle la limite inférieure d'inflammabilité. En outre, il existe également une limite supérieure d'inflammabilité au-delà de laquelle un mélange riche en gaz combustible ne peut plus être enflammé. Les limites d'inflammabilité sont exprimées en pourcentage volumique du combustible dans le mélange.

Les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité de l'hydrogène en air sec sont respectivement de 4 % vol. et 76 % vol. à pression atmosphérique et à 20°C.

Ces limites d'inflammabilité exprimées en teneurs d'hydrogène peuvent être transposées en teneurs limites en air (cf. Figure d). Ainsi, un mélange d'air sec et d'hydrogène à pression atmosphérique et à 20°C n'est pas inflammable si la teneur volumique en air est inférieure à 24 %, ce qui correspond à une teneur volumique d'oxygène de 5 % environ.

Le contrôle de la teneur d'oxygène dans le réservoir d'irradiation permet donc effectivement de maintenir l'atmosphère du réservoir hors du domaine d'inflammabilité de l'hydrogène.

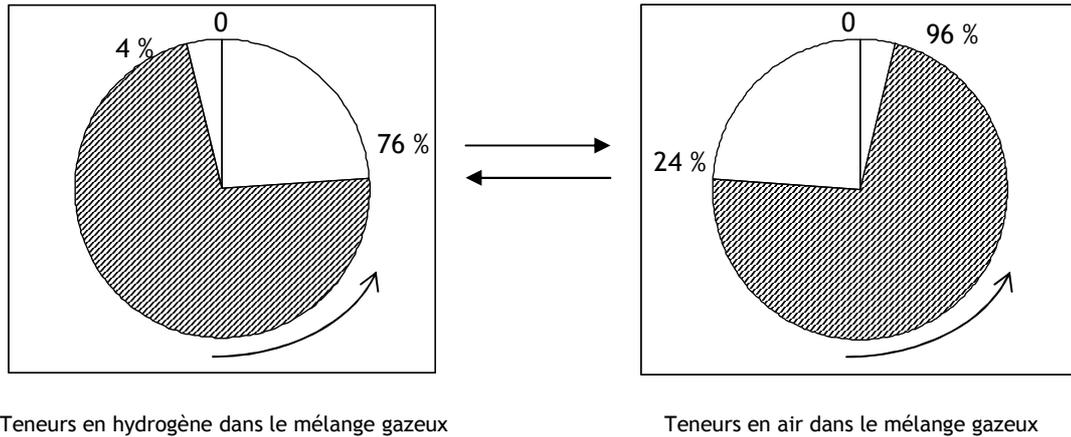


Figure d : Conversion des limites d'inflammabilité de l'hydrogène en air sec (le domaine inflammable est hachuré).

Les conditions expérimentales d'un essai d'irradiation de Ru dans EPICUR sont différentes des conditions normales en température et pression. Dans les conditions nominales de fonctionnement, la pression est de l'ordre de 2 bars absolus et la température de 90 °C dans le réservoir d'irradiation et dans chaque ampoule scellée renfermant l'échantillon de Ru. Or le domaine d'inflammabilité de l'hydrogène dans l'air varie avec la température et la pression.

D'après la figure e, il apparaît que pour une température correspondant aux conditions expérimentales du réservoir (90 °C), la limite supérieure d'inflammabilité de l'hydrogène est plutôt voisine de 78 % que de 76 %. Il est donc absolument nécessaire d'avoir moins de 22% d'air dans le ciel du réservoir pour s'affranchir du risque d'explosion d'hydrogène, quelle que soit la teneur volumique en hydrogène dans le mélange gazeux. La seule contrainte est donc de veiller à maintenir moins de 22 % d'air dans le ciel du réservoir, soit finalement moins de 4,4 % de dioxygène. Pour plus de sécurité nous retenons la valeur de 3,9 %.

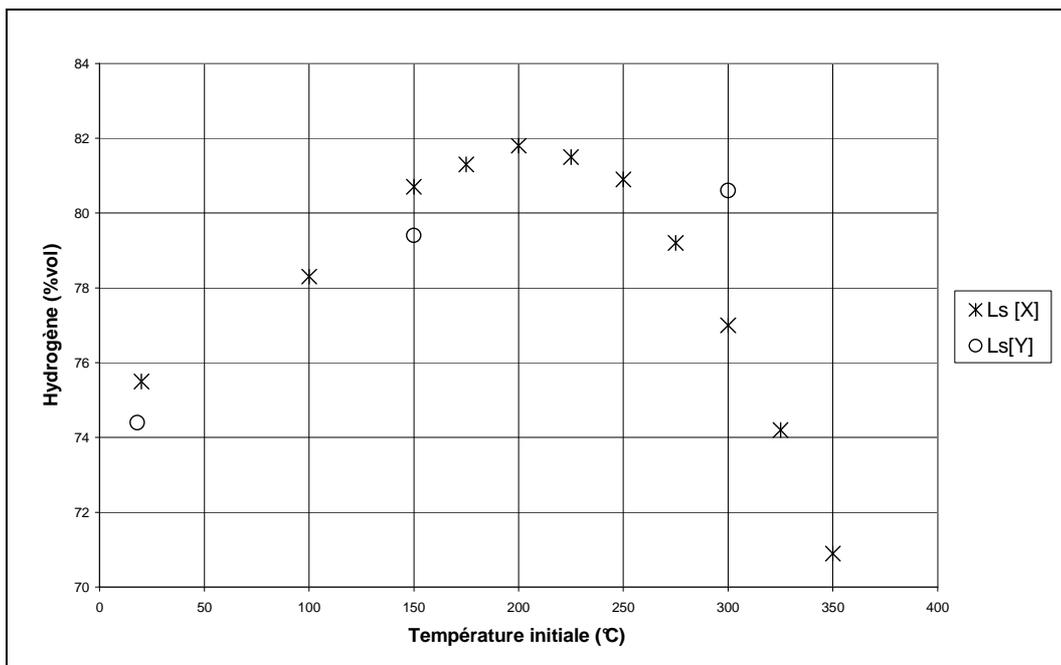


Figure e : Limites supérieures d'inflammabilité de l'hydrogène en air sec (P = 1 atm) extraites des références [C] et [D].

Lors des essais d'irradiation, il y aura deux ampoules scellées de volume 300 mL chacune, fixées sur le socle, contenant soit 30 mL, soit 60 mL de piège liquide. Afin de se placer dans l'hypothèse la plus défavorable, où se produirait la rupture des deux ampoules en fin d'irradiation (8h, ou ponctuellement 16h), nous considérons dans les calculs suivants une ampoule équivalente de volume 600 mL contenant soit 60 mL.

Dans notre cas, la présence de dioxygène peut provenir de 4 sources :

- O₂ dissous dans le volume d'eau servant de caloporteur ($\approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$ à 20°C),
- O₂ présent initialement dans le ciel du réservoir d'irradiation (avant inertage à l'azote),
- O₂ présent dans l'ampoule scellée renfermant l'échantillon de Ru, en cas de rupture de l'ampoule,
- O₂ produit par radiolyse de l'eau.

Afin de supprimer le risque hydrogène, le protocole opératoire des essais d'irradiation d'échantillons de ruthénium dans EPICUR, inclut les 4 étapes ci-dessous dont l'objectif est de diminuer au maximum la quantité d'O₂ présente dans le ciel du réservoir.

1. Dégazage préalable de l'eau à introduire dans le réservoir. Pour cela, le volume d'eau à introduire est préalablement dégazé à l'aide d'une trompe à eau. En fin de manipulation, lorsque plus aucune bulle ne s'échappe de la solution (eau distillée), la trompe à eau est déconnectée. Cette mesure permet de supprimer la première source d'oxygène.

2. La deuxième source d'O₂ est supprimée par inertage du réservoir.

3. La troisième source d'O₂ ne peut être supprimée. Cependant, en limitant le volume d'eau dans l'ampoule, on peut garantir de rester toujours en-deçà des 3,9 % d'O₂. Le volume total du réservoir est 4,80 L, celui de l'ampoule + socle de 600 + 150 = 750 mL, ce qui donne un volume restant de 4,05 L. Le volume occupé par le ciel d'air à l'intérieur de l'ampoule est de 540 mL ou 480 mL (suivant le volume de piège liquide ; soit 60 mL soit 120 mL). Il reste donc à déterminer le volume libre minimal ou bien, autrement dit, le volume maximal d'eau à introduire afin de limiter à 3,9% la proportion volumique d'O₂ en tenant compte du facteur de dilution lors de la rupture de l'ampoule. Les 20 % d'O₂ présent initialement dans l'ampoule vont être dilué au moment de la rupture selon :

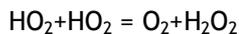
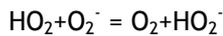
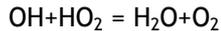
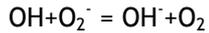
$$\frac{0,2 \times V_{\text{cielampoule}}}{V_{\text{cielampoule}} + V_{\text{libre}}} \leq 0,039$$

Ce qui nous donne V_{libre} égal à 2,23 L ou 1,98 L.

Il en ressort donc que le volume d'eau maximal doit être de 1,82 L s'il y a 60 mL de piège liquide, ou 2,07 L s'il y a 120 mL de piège liquide. Ce volume est par ailleurs tout à fait suffisant pour réguler correctement la température de l'ampoule, même si celle-ci n'est pas complètement immergée ; l'essentiel est que le piège liquide le soit ainsi que le capteur de température, pour une régulation optimale.

4. La quatrième source d'O₂ peut être négligée. En effet, renseignements pris auprès de Catherine Corbel du LSI de Polytechnique (travaillant depuis de nombreuses années sur la radiolyse de l'eau) et Chantal Houée-Lévin (enseignante-chercheur à Paris-XI au LCP, et spécialiste de la radiolyse des solutions aqueuses), il est établi que le rendement radiolytique d'O₂ par le rayonnement gamma est négligeable, et non mesurable.

Dans le cas où l'irradiation de l'eau se ferait avec un ciel d'air (**ce qui n'est pas le cas ici puisqu'il y a un inertage préalable à l'azote**), des ions superoxydes seraient produits et à leur tour produiraient de l'oxygène par les réactions ci-dessous:



O₂ est ensuite consommé par les espèces primaires type électron aqueux ou radical hydroxyle selon par exemple : e⁻_{aq} + O₂ ou H[·] + O₂, ce qui explique le faible rendement radiolytique en phase aqueuse.

L'évolution du profil des concentrations en O₂ calculée avec le logiciel Chemsimul (cf. Figures f) indique que la concentration maximale en O₂ est atteinte quasi-instantanément. Pour un débit de dose (ddd) de 10 kGy/h (valeur enveloppe), elle est de l'ordre de 3 10⁻⁶ mol/L dans une eau désaérée et avec un ciel d'air. Un régime stationnaire est ensuite établi (les réactions de formation/destruction se compensant). Concernant l'hydrogène, des calculs similaires indiquent une concentration à l'état stationnaire (quasi-instantanée) de l'ordre de 8 10⁻⁶ mol/L.

Notons que lors de l'irradiation d'eau aérée, on n'observe pas de formation de O₂, car la faible quantité présente est consommée par : e⁻_{aq} + O₂ ou H[·] + O₂. Cela implique donc par ailleurs que l'on peut négliger totalement l'oxygène produit par radiolyse dans l'ampoule d'irradiation elle-même (solution de travail et/ou piège liquide).

Irradiation avec Gammas Co

Dose D1 = 10 KGy/h

Durée d'irradiation: 10 hrs soit $3,6 \cdot 10^4$ s

Durée de calcul: $4,8 \cdot 10^4$ s afin de suivre l'évolution des espèces après coupure du faisceau

Composition de la solution

H₂O pure

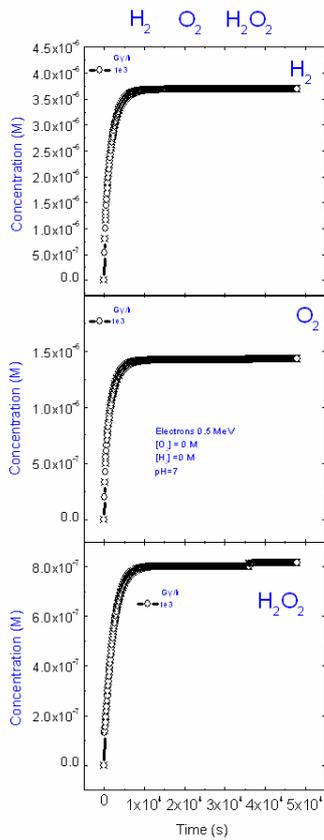
pH= 7

Concentration initiale O₂ dissous = 0 M

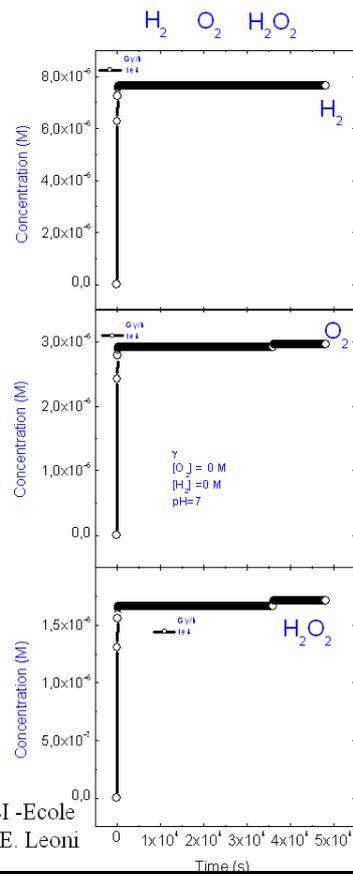
Concentration initiale H₂ dissous = 0 M

Gamma _10 kGy/h LSI -Ecole
Polytechnique C.Corbel E. Leoni

1



Gamma _10 kGy/h LSI -Ecole
Polytechnique C.Corbel E. Leoni



2

Figures f : Evolution du profil des concentrations de O₂, H₂, et H₂O₂ sous radiolyse gamma (ddd=10 kGy/h de ⁶⁰Co et ciel d'air) (code de calcul Chemsimul).

Concernant un éventuel risque d'explosion de l'hydrogène dans l'air, lors de l'ouverture de l'ampoule pour la récupération des échantillons sous sorbonne (cas de non-rupture de l'ampoule pendant la phase d'irradiation ou de transport), les valeurs ci-dessous indiquent l'absence totale de risque étant donné que l'on se situe en-deçà de la limite inférieure d'inflammabilité. En effet, d'après les relations (I) et (II) ci-dessous, pour une durée de 8 heures d'irradiation la quantité d'hydrogène produit par radiolyse dans l'ampoule scellée renfermant le Ru est de 1 % ou 2,25 % suivant le type d'essais (30 mL de volume liquide total ou 60 mL de volume liquide total).

Pour une durée de 16 heures d'irradiation et pour un essai avec coupon (30 mL de piège liquide), la quantité d'hydrogène produit par radiolyse dans l'ampoule scellée renfermant le Ru est de 2,25 % par rapport à 1 % pour une irradiation de 8h.

$$n_{H_2} = \frac{G(H_2) \times \rho_{eau} \times V_{eau} \times ddd \times T_{exposition}}{N \times 100 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}, \text{ soit } n(H_2) = \frac{45}{96320} \times V_{eau} \times T_{exposition} \quad (I)$$

$$n_{air \text{ ampoule}} = \frac{P_{atm} \times V_{ciel \text{ ampoule}}}{R \times T_{amb}} \quad (II)$$

Avec : $V_{ciel \text{ ampoule}} = 270$ ou 240 mL.

$V_{eau} = 30$ ou 60 mL

Notons cependant qu'en toute rigueur, le calcul de la fraction en H_2 réalisé précédemment n'est pas réellement exact, dans la mesure où là encore la radiolyse consomme ses propres produits. En effet, considérer une accumulation infinie n'est pas réaliste ; H_2 ne s'accumule pas indéfiniment mais est consommé par : $OH \cdot + H_2 = H_2O + H \cdot$

Enfin, compte-tenu des très faibles valeurs de production de H_2 données par Chemsimul ($1,6 \cdot 10^{-5}$ mol pour 2 L d'eau), toute surpression éventuelle générée par la production de H_2 dans le réservoir peut être négligée.

ANNEXE 9 : ENSEMBLE DES OPERATIONS NECESSAIRES A LA PHASE D'IRRADIATION D'ECHANTILLONS DE RUTHENIUM DANS EPICUR

L'ensemble de ces opérations a d'ailleurs fait l'objet de la rédaction d'une note technique de type « procédure opératoire », au cours de la thèse, cf. référence [E].

Initialisation de l'installation

Opération à réaliser à J-1 jour à l'extérieur, au niveau des abris gaz et eau glacée.

Au niveau du rack gaz situé à l'extérieur :

- Vérifier que les différents circuits sont purgés.

Au niveau des groupes froids situés à l'extérieur (réseau primaire = eau glycolée à 30 %) :

- Vérifier le positionnement sur 1 du sectionneur de chaque groupe.
- Vérifier l'ouverture de toutes les vannes de circulation.
- Vérifier que la pression sur les deux indicateurs des groupes est de l'ordre de 1 bar.
- Vérifier que la vanne de purge 30VM93 est fermée et que la vanne 30VM89 du circuit de mise en pression est ouverte. Dans le local 10, ouvrir la vanne de mise en pression du réseau eau glacée. Lorsque la pression est supérieure à 1 bar sur les deux groupes, fermer la vanne de mise en pression (local 10). Fermer la vanne 30VM89 située à l'extérieur et purger le circuit au moyen de la vanne 30VM93. Après la purge, fermer la vanne 30VM93.
- Vérifier sur l'armoire soufflage EPICUR, le fonctionnement des 2 ventilateurs du soufflage (40-150 et 40-160). En sélectionner un.
- Vérifier sur l'armoire de distribution zone EPICUR la présence de tension normale et ondulée. En l'absence de tension, en informer le responsable électrique.
- Vérifier sur l'armoire de puissance boucle d'essais EPICUR la présence de tension 400 V, 110 V et 24 V. En l'absence de tension, en informer le responsable électrique.
- Vérifier que toutes les vannes sont en position de repli et que les instruments sont à l'arrêt (soit directement sur la supervision soit sur la boucle ou la panoplie gaz). La nomenclature utilisée pour les vannes, débitmètres et manomètres est décrite ci-dessous.

Vanne ou instrument	ETAT	Emplacement	Vanne ou instrument	ETAT	Emplacement	
30VTM06	Fermée	Panoplie gaz	30VIE55	Fermée	supervision	
30VTM12	Fermée		30VIE51	Fermée		
30VTM18	Fermée		Panoplie gaz	30QRT07	A zéro	Armoire « boucle »
30PIR07	Fermé	30QRT08		A zéro		
30PIR13	Fermé	10TT01		S.br [#]	Armoire « boucle » ou supervision	
30PIR19	Fermé	10TT02		S.br [#]		
30PIR09	Fermé	10TT03		S.br [#]		
30PIR15	Fermé	10TT04		S.br [#]		
30PIR21	Fermé	10PT05		0 bar relatif		
30VM125	Fermée	Tuyauterie le long du mur local 12/cellule		10AT06		0,00 ppm
30VM25	Fermée			20TT01		T° ambiante
30VM29	Fermée			20TT05		T° ambiante
30VIE24	Fermée	Supervision ou armoire « boucle »	20TT09	T° ambiante		
30VIE28	Fermée		20PT11	- 330 Pa		
20VE12	Fermée		20PT12	0 bar relatif		
10VE03*	Fermée		20AT13	20,9 %		
20VE02	Fermée		40PI23	- 170 Pa		
20VR09	Ouverte	BAG	10CCR01	S.br [#]	Armoire « boucle »	
20VM04	Fermée		20CCR02	S.br [#]		
10VM04	Fermée		20CCR03	S.br [#]		
20VM03	Fermée		20CCR06	S.br [#]		
20VM11	Fermée		20CCR07	S.br [#]		
20VM02	Fermée		20CCR08	S.br [#]		
			40EV74	Ouverte		Supervision
		40EV75	Fermée			

*vanne pneumatique, alimentée en air industriel à partir de 30PIR02.

S.br : sensor break ou rupture capteur

Paramétrage des mises en garde et alarmes

Opérations à réaliser à J-1 jour :

Cette opération consiste à entrer au niveau de la supervision EPICUR les valeurs des mises en garde et des alarmes de la boucle. Seules certaines alarmes concernent les essais ruthénium (cases grisées), les autres garderont leur valeur par défaut.

ANNEXES

MISE EN GARDE ET ALARMES	LIBELLE	VALEUR
10TGH01	Seuil haut température solution réservoir d'irradiation 10-20	$T_C + 2^\circ\text{C}$
10TGB01	Seuil bas température solution réservoir d'irradiation 10-20	$T_C - 2^\circ\text{C}$
10PGH05	Seuil haut pression sortie réservoir irradiation 10-20	$P_C + 200\text{ mbar}$
10PGB05	Seuil bas pression sortie réservoir irradiation 10-20	$P_C - 200\text{ mbar}$
20TGH06	Seuil haut température retour récipient 10-20	70°C
20TGB06	Seuil bas température retour récipient 10-20	50°C
10AGH06	Seuil haut ozone ligne événements	0,2 ppm
20TGH07	Seuil haut température gaz de bullage dans récipient	$T_C + 2^\circ\text{C}$
20TGB07	Seuil bas température gaz de bullage dans récipient	$T_C - 2^\circ\text{C}$
20TGH08	Seuil haut température gaz de dilution Maypack	$T_{\text{maypack}} + 2\%$
20TGB08	Seuil bas température gaz de dilution Maypack	$T_{\text{maypack}} - 2\%$
20AGB13	Seuil bas d'oxygène cellule JERICHO	19%
20TGB02	Seuil bas température entrée Maypack	$T_{\text{maypack}} - 2\%$
20TGH02	Seuil haut température entrée Maypack	$T_{\text{maypack}} + 2\%$
20TGH03	Seuil haut température interne Maypack	$T_{\text{maypack}} + 2\%$
20TGB03	Seuil bas température interne Maypack	$T_{\text{maypack}} - 2\%$
20PGH12	Seuil haut pression entrée Maypack	$P_C + 200\text{ mbar}$
20PGB12	Seuil bas pression entrée Maypack	$P_C - 200\text{ mbar}$
10TAH02	Seuil haut température gaz réservoir	$T_C + 50^\circ\text{C}$
10PAH05	Seuil haut pression réservoir d'irradiation	5 bar relatifs
20PAH11	Seuil haut pression BAG	-300 Pa
20PAH12	Seuil haut pression entrée Maypack	5 bar relatifs
30TAH12	Seuil haut température condenseur	23°C
40QAB01	Seuil bas débit extraction BAG	$8,5\text{ m}^3/\text{h}$
40QAB02	Seuil bas débit extraction protection biologique	$1,8\text{ m}^3/\text{h}$
40PAB23	Dépression basse cellule / hall	-350 Pa
40PAH23	Dépression haute cellule / hall	-170 Pa
	Seuil de conduite pour l'arrêt automatique normal, pour l'extraction normale et forcée	Valeur
	Premier seuil 10TE01	80°C
	Second seuil 10TE01	50°C
	Troisième seuil 10TE01	25°C
	Consigne de régulation arrêt normal (20VR09)	0,2 bar relatif
	Seuil de pression arrêt normal (20PT12)	0,2 bar relatif
	Temporisation balayage Maypack	10 min
	Temporisation balayage pot d'irradiation	10 min

ANNEXES

MISE EN GARDE ET ALARMES	LIBELLE	VALEUR
	Temporisation BP vidange	10 s
	Seuil 10TE01 signalisation sortie récipient autorisée	25 °C
	Seuil pression sortie réservoir irradiation	0,1 bar relatif
	Tolérance 10PE05 / 20PE12 (pour ouverture 20VE12)	10%
	Seuil 10TE01 pour régulation de pression (20VE12, ± 5°C)	T _c
	20PSH11, Passage extraction forcée	-20 Pa
	20PSH11, Passage extraction normale	20 Pa

Vérifier que les verrines des mises en garde et alarmes suivantes ne sont pas allumées au niveau de l'armoire boucle (les valeurs ne sont pas reportées) :

MISES EN GARDE	LIBELLE	Valeur
30TGH14	Seuil haut température distribution eau froide	9°C
30QGB16	Seuil bas débit groupe froid 1	2000 l/h
30QGB17	Seuil bas débit groupe froid 2	2000 l/h
40QAB02	Seuil bas débit extraction protection bio	1,8 m ³ /h
40TGH21	Seuil haut température extraction BAG	35°C
40TGH22	Seuil haut température extraction cellule JERICHO	35°C

Sur le réseau secondaire « eau glacée », vérifier les alarmes du circuit condenseur :

ALARMES	LIBELLE	Valeur
30PAB06	Seuil bas pression circuit froid condenseur (à régler sur le manomètre)	0,5 bar (relatif)
30PAH06	Seuil haut pression circuit froid condenseur (à régler sur le manomètre)	2 bars (relatif)

Transfert et mise en place du réservoir d'irradiation

Opérations à réaliser à J-1 jour au laboratoire de radiochimie et dans la cellule JERICHO.

Ces opérations consistent à transférer le réservoir d'irradiation contenant les ampoules de Ru scellées (après inertage) depuis le local « iode » du LEAR jusqu'à la cellule JERICHO contenant l'irradiateur puis à le mettre en place à l'intérieur de la « BAG irradiation ».

Transfert

Le transfert et la mise en place du réservoir sont réalisés à l'aide du chariot motorisé équipé de la potence et de la table élévatrice.

Au préalable de ces opérations, la cellule JERICHO sera ouverte de la façon suivante :

- Vérifier qu'il n'y a pas d'alarme oxygène (20AT13) ou ozone (10AT06) sur l'armoire « boucle » et que le panneau « entrée interdite » est éteint (il peut être allumé en cas de mise en garde ozone ou oxygène ou de débit bas d'extraction de la chambre d'irradiation 40QAB02).
- Prendre la clé captive sur le système de levage des sources.
- Introduire la clé captive dans la serrure de la porte de la cellule et déverrouiller.
- Appuyer sur le BP « ouverture porte » et récupérer la clavette de sécurité.
- Engager la clavette dans le volant de déverrouillage et la bloquer avec la goupille.
- Déverrouiller la porte.
- A l'aide du volant d'ouverture (à gauche) ouvrir la porte de la cellule.
- Réaliser un contrôle de débit de dose ambiant de la cellule suivi d'un contrôle du débit de dose au niveau de la porte de la chambre d'irradiation au moyen d'une babyline.
- Pour la mise en place du réservoir, démonter le panneau de face avant de la BAG « irradiation », positionner le réservoir, puis connecter les Tc (10TT01, 10TT02, 10TT03, 10TT04) et le traceur. Refermer ensuite le panneau (couple de serrage 20 N.m).
- Après la mise en place du réservoir, la cellule JERICHO sera fermée comme suit :
- Sortir et fermer la cellule en veillant à verrouiller correctement les doigts de blocage.
- Retirer la clavette de sécurité et la placer dans son support.
- Verrouiller la porte au moyen de la clé captive et récupérer la clé.
- Positionner la clé captive sur la serrure de l'armoire de levage des sources.

Test d'étanchéité de la BAG

Opération à réaliser à J-1 jour dans la cellule JERICHO :

Outillage et matériels nécessaires :

- Système de contrôle d'étanchéité (fourni par CSMR) :
- Pompe.
- Débitmètre.
- Raccordement sur la BAG.

Opérations à réaliser par la société CSMR :

- Mettre en place le système de contrôle d'étanchéité et le relier sur la vanne 40VMR09.
- Fermer les vannes de ventilation 40VM16 et 40VM11 (cellule).
- A l'aide de la pompe, maintenir la dépression dans la BAG.
- Relever le débit extrait de la BAG.
- Durée de l'essai : 10 minutes.
- Critère d'acceptation pour une BAG de classe 3 : taux de fuite horaire (rapport entre le débit de fuite horaire en $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et le volume de la BAG en m^3) $< 10^{-1} \text{ h}^{-1}$.
- Archiver le PV de contrôle dans le classeur « Contrôles périodiques » CPR1.
- Retour à la configuration initiale :
- Retirer le matériel de test.
- Ouvrir les vannes 40VM11 et 40VM16 (cellule).

Mise en chauffe du réservoir d'irradiation

Opération à réaliser le jour J dans la cellule JERICHO :

Cette opération consiste à mettre en chauffe le réservoir d'irradiation. Le réservoir est équipé d'un traceur couplé à un thermocouple de régulation de température et un régulateur EURO THERM.

Opérations à réaliser :

- Entrer la température de consigne de l'essai sur l'armoire boucle au niveau du régulateur EURO THERM pour le traceur du réservoir d'irradiation (T_c étant la température de l'essai) : 10TT01 = T_c (couplé au traceur 10CCR01 du réservoir d'irradiation 10.20)
- Entrer également la valeur de la rampe de montée en température au niveau du régulateur.
- Mettre en marche le traceur 10CCR01 (commutateurs MARCHE/ARRET).

Cycle d'irradiation réalisé le jour J

Cette opération consiste à réaliser la ronde de la chaîne de sécurité de l'irradiateur puis à programmer le temps de sortie des sources de ^{60}Co . L'automate de l'irradiateur gère la rentrée des sources à partir du temps programmé.

Opérations à réaliser :

- Mettre en place les panneaux signalant la phase d'irradiation et interdisant l'accès à la zone sans autorisation du responsable d'essai à l'entrée de la zone. Fermer la barrière permettant d'accéder au dessus de la cellule JERICHO et mettre en place le balisage.
- Faire un appel général annonçant le début de l'essai.
- Vérifier qu'il n'y a pas d'alarme oxygène (20AT13) ou ozone (10AT06) sur l'armoire « boucle » et que le panneau « entrée interdite » est éteint (il peut être allumé en cas de mise en garde ozone ou oxygène ou de débit bas d'extraction de la chambre d'irradiation 40QAB02).
- Accéder au menu général de l'irradiateur.
- Appuyer sur la zone accès à l'irradiateur.
- Indiquer le code de niveau 1.
- Prendre la clé captive sur le système de levage des sources.
- Introduire la clé captive dans la serrure de la porte de la cellule et l'ouvrir.
- Appuyer sur le BP « ouverture porte » et récupérer la clavette de sécurité.
- Engager la clavette dans le volant de déverrouillage, la maintenir au moyen de la goupille.
- Déverrouiller la porte et à l'aide du volant d'ouverture ouvrir la porte de la cellule.
- Réaliser un contrôle de débit de dose ambiant de la cellule suivi d'un contrôle du débit de dose au niveau de la porte de la chambre d'irradiation et au niveau de la manche de la BAG au moyen d'une babyline.
- Vérifier la bonne fermeture de la porte de la BAG d'irradiation.
- Enclencher le bouton poussoir rondier.
- Sortir et fermer la cellule en veillant à verrouiller les doigts de blocage.
- Retirer la clavette de sécurité et la placer dans son support.
- Verrouiller la porte au moyen de la clé captive.

- Dans le local contrôle commande, débloquer le mécanisme à l'aide de la clé captive.
- Acquitter la ronde au niveau de l'écran tactile.
- Entrer le code de niveau 2.
- Appuyer sur le BP « départ cycle ».
- Lancer le cycle d'irradiation.
- L'automate de l'irradiateur fait un test de batterie puis sort les sources de ^{60}Co .
- Actionner le commutateur « irradiation en cours » sur l'armoire boucle. Le panneau « entrée interdite » à l'entrée de la cellule s'allume.
- Indiquer la durée d'irradiation dans le tableau de synthèse présenté en annexe n°7.
- A la fin du cycle, l'automate de l'irradiateur met les sources de ^{60}Co en position stockage.
- Appuyer de nouveau sur le commutateur « irradiation en cours » de l'armoire boucle. Le panneau « entrée interdite » à l'entrée de la cellule s'éteint (sauf en cas de mise en garde ozone ou oxygène ou de débit bas d'extraction de la chambre d'irradiation 40QAB02).
- Vérifier que les sources sont bien en position stockage (balises vertes allumées au niveau de l'armoire irradiateur local 12 et dans le local 11, indicateur de position de système de levage sur la position « stockage », absence de message d'erreur sur le pupitre de commande de l'irradiateur).
- Faire un appel général (secrétariat) annonçant la fin de l'essai : « Fin de l'essai ruthénium au bâtiment 327 ».

Surveillance et enregistrement des paramètres

Opérations à réaliser simultanément avec la phase d'irradiation :

Opérations à réaliser :

Vérifier sur le logiciel de supervision le bon enregistrement des paramètres et en particulier que les indications « extraction normale/extraction forcée » (un passage en extraction forcée indique une rupture de gants ou de manche et donc une perte d'étanchéité au niveau de la BAG), ainsi que la température au niveau du réservoir 10TT01.

Fin de l'irradiation

Il est à noter que certains essais pourront être réalisés sur 2 journées consécutives sous forme d'une irradiation séquentielle. Dans ce cas, le chauffage est maintenu entre les 2 phases d'irradiation (pendant la nuit intermédiaire) et le cycle d'irradiation du 2^{ème} jour est redémarré. Un panneau signalant que les traceurs du réservoir d'irradiation sont maintenus en fonctionnement seront mis en place à l'issue de la première journée d'irradiation. L'équipe d'astreinte sera elle-aussi informée en particulier.

Irradiation simple : (1 journée)

A l'issue de la première et unique journée d'irradiation, le chauffage du réservoir est arrêté manuellement.

Opérations à réaliser à la fin de l'irradiation :

- Arrêter le traçage du réservoir 10CCR01 (commutateur MARCHE/ARRET armoire boucle).
- Passer en arrêt instantané au niveau de l'armoire boucle.

Irradiation séquentielle : (2 journées)

- A l'issue de la première journée d'irradiation, maintenir les traceurs du réservoir d'irradiation en fonctionnement.
- A l'issue de la deuxième journée d'irradiation, le chauffage du réservoir est arrêté manuellement.

Opérations à réaliser :

- Arrêter le traçage du réservoir 10CCR01 (commutateur MARCHE/ARRET armoire boucle).
- Passer en arrêt instantané au niveau de l'armoire boucle.

Phase post-irradiation

Opérations à réaliser :

Au niveau de l'armoire boucle dans le local contrôle-commande :

- Vérifier qu'aucune alarme n'est enclenchée.
- Dévalider l'arrêt instantané.

Entrée dans la cellule JERICHO

Tenue et matériel de radioprotection :

- Coton ou « frottis » imbibés d'alcool.
- MIP + sonde Béta (type MIP 10 1 E et sonde SB 70-2).
- Babyline.

Nota : le MIP10 doit être placé derrière la porte de la cellule pour limiter le bruit de fond et tous les contrôles se font à cet emplacement.

Opérations à réaliser après la (ou les) journée(s) d'irradiation dans la zone EPICUR :

Lors de la phase d'irradiation, de l'ozone est produit en quantité supérieure aux seuils d'alarme du capteur (deux seuils : 0,1 et 0,2 ppm). Le capteur 10AT06 indique par conséquent que les deux seuils d'alarme ont été atteints. Pour acquiescer ces alarmes, appuyer sur le bouton « set » de l'afficheur.

- Vérifier les conditions d'entrée dans la cellule Jéricho :
Oxygène capteur 20 AT13 = 20,9 %, et ozone capteur 10 AT 06 < 0,2 ppm.
- Vérifier que l'indicateur du système de levage est positionné sur « stockage » et que la balise verte est allumée au niveau de l'armoire irradiateur.
- Prendre la clé captive sur le système de levage des sources.
- Vérifier que le panneau « entrée interdite » est éteint (il peut être allumé en cas de mise en garde ozone ou oxygène ou de débit bas d'extraction de la chambre d'irradiation 40QAB02) et que la balise verte est allumée dans le local 11.
- Introduire la clé captive dans la serrure de la porte de la cellule.
- Appuyer sur le BP « ouverture porte » et récupérer la clavette de sécurité.
- Engager la clavette dans le volant de déverrouillage.
- Déverrouiller la porte.

- A l'aide du volant d'ouverture (à gauche) ouvrir la porte de la cellule.
- Réaliser un contrôle de débit de dose ambiant de la cellule suivi d'un contrôle du débit de dose au niveau de la porte de la chambre d'irradiation et de la manche de la BAG au moyen d'une babyline.

Retrait du réservoir et transfert au laboratoire de radiochimie

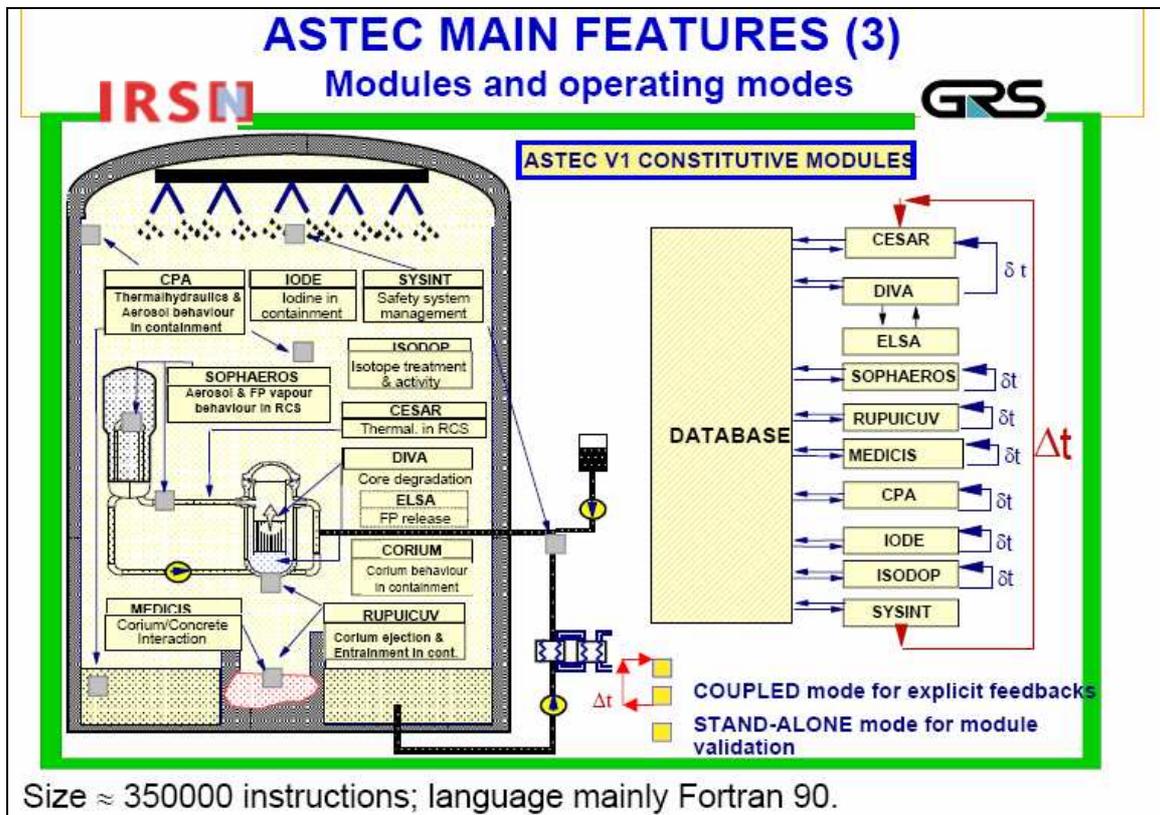
Opérations à réaliser après la (ou les) journée(s) d'irradiation dans la zone EPICUR :

- Démonter le panneau de face avant.
- Réaliser un frottis (SPR) afin de vérifier la non-contamination du réservoir.
- Déconnecter les Tc (10TT01, 10TT02, 10TT03, 10TT04) et le traceur.
- Récupérer le réservoir à l'aide de la table élévatrice puis du chariot de transport motorisé.
- Placer le réservoir dans une manche vinyle. Le transférer sous une sorbonne du laboratoire de radiochimie, connecter le réservoir au dispositif de transfert et effectuer un balayage d'azote de cinq minutes dans le but de chasser complètement l'hydrogène produit pendant la phase d'irradiation.
- Déconnecter le réservoir d'irradiation. Amener le réservoir sous sorbonne puis l'ouvrir, pour en ôter les ampoules scellées sur leur socle.

Enregistrement et récupération des données :

A l'issue de l'essai, récupérer les données expérimentales de l'essai sur le PC boucle.

ANNEXE 10 : RECAPITULATIF DES MODULES INTEGRES DANS LE LOGICIEL ASTEC (LOGICIEL DEDIE A LA MODELISATION DES AG)



REFERENCES DES ANNEXES

- [A] Champetier, G., Rabate, H., *Physique des peintures vernis et pigments. Tome I.* 1962: Edition Dunod.
- [B] Aujollet, Y., *Thèse: "Etude des interactions chimiques iode-peinture dans un réacteur nucléaire (réacteur à eau pressurisée) en situation d'accident grave"* Univ. Aix-Marseille III. 1999.
- [C] Wierzba, I., Kilchyk, V., *Flammability limits of hydrogen-carbon monoxide mixtures at moderately elevated temperatures.* Int. J. Hydrogen Ener., 2001. **26**: p. 639-643.
- [D] Wierzba, I., Ale, B.B., *Effects of temperature and time exposure on the flammability limits hydrogen-air mixture.* Int. J. Hydrogen Ener., 1998. **23 (12)**: p. 1197-1202.
- [E] Mun, C., Guilbert, S., *Procédure générale des essais d'irradiation d'ampoules scellées de ruthénium dans EPICUR.* NT IRSN/DPAM/SEREA/LEA-2006-032. 2006.