

# Proposition de thèse au centre CEA de Marcoule (Novembre 2017)

## Sujet

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

#### Environnement

La thèse se déroulera au CEA de Marcoule (env. 30 min d'Avignon), l'un des 10 centres de recherche du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA). Le centre de Marcoule prépare l'avenir et l'indépendance énergétique de la France dans le domaine de l'électricité d'origine nucléaire (partenariat avec AREVA). Les activités de recherche portent sur les techniques de préparation de l'uranium, le traitement des combustibles nucléaires usés, les techniques d'assainissement et de démantèlement des installations nucléaires en fin de vie, et la gestion des déchets radioactifs.

#### Laboratoires d'accueil

L'étude se déroulera au sein du Laboratoire d'étude et Développement des Matrices de Conditionnement (LDMC) qui étudie et développe les matrices vitreuses pour la vitrification des déchets nucléaires. Elle s'effectuera en collaboration avec :

- le Département de Physico-Chimie du CEA-Saclay, qui développe depuis quelques années la modélisation thermodynamique et thermochimique du ruthénium,
- l'Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP) de Toulouse, dont les connaissances sur les interactions verre-métal acquises dans le cadre des études sur la différenciation planétaire seront une aide précieuse.

#### Contexte de l'étude

Le confinement des déchets nucléaires via leur vitrification est réalisé par le mélange, à haute température, d'un précurseur vitreux (appelé « fritte ») et d'un composé complexe contenant les radionucléides issus du retraitement des combustibles usagés (composé appelé « calcinat »). Lors de cette vitrification, le ruthénium présent dans les effluents radioactifs, présente la particularité de précipiter sous forme de particules de  $\text{RuO}_2$ . Les lois thermodynamiques relatives au ruthénium récemment définies par la méthode CALPHAD permettent de calculer la spéciation du ruthénium, c'est-à-dire sa répartition selon son degré d'oxydation et les éléments auxquels il s'associe. Cette spéciation calculée confirme la forme oxydée du ruthénium dans les conditions nominales de fonctionnement du procédé de vitrification. Cependant, dans certains cas spécifiques, le ruthénium est parfois observé sous sa forme métallique. Les réactions physico-chimiques à l'origine de ces singularités ne sont pas comprises à ce jour.

#### Objectif

Cette thèse a pour objectif de comprendre les mécanismes à l'origine du ruthénium sous sa forme métallique dans les verres de type nucléaire.

## **Programme de recherche**

La démarche pour mener cette étude consistera tout d'abord à vérifier la robustesse des lois thermodynamiques déjà établies et à les compléter le cas échéant. Pour ce faire, des techniques telles que le MEB-EDS ou le XANES seront mises en œuvre. Dans un deuxième temps, l'équilibre thermodynamique n'étant pas toujours atteint dans les systèmes réels, il s'agira d'acquérir des données expérimentales sur les cinétiques d'oxydation / réduction du couple Ru/RuO<sub>2</sub> dans différentes conditions expérimentales. Au final, l'ensemble de ces données, couplé si nécessaire à l'étude du comportement électrochimique du ruthénium, devra permettre d'établir le(s) chemin(s) réactionnel(s) à l'origine du Ru métal observé dans certaines configurations.

L'intégralité de l'étude sera menée sur des matériaux non radioactifs.

## **Profil recherché**

Ingénieur ou master « matériaux » (ou master dans le domaine « physico-chimie »).

## **Salaire**

Env. 2000 € brut / mois.

## **Modalité de dépôt de la candidature**

Envoyer CV + lettre de motivation à :

**Elise REGNIER**  
CEA/DEN/D2ED/SEVT/LDMC  
[elise.regnier@cea.fr](mailto:elise.regnier@cea.fr)  
04 66 33 93 14

et

**Stéphane GOSSE**  
CEA/DEN/DPC/SCCME/LM2T  
[stephane.gosse@cea.fr](mailto:stephane.gosse@cea.fr)  
01 69 08 97 39

et

**Michaël TOPLIS**  
IRAP/PEPS (Toulouse)  
[michael.toplis@irap.omp.eu](mailto:michael.toplis@irap.omp.eu)  
05 61 33 28 36