



HAL
open science

Développement de stratégies de gestion du combustible HTR

Fabrice Guittonneau

► **To cite this version:**

Fabrice Guittonneau. Développement de stratégies de gestion du combustible HTR. Matériaux. Université de Nantes, 2009. Français. NNT : . tel-00456995

HAL Id: tel-00456995

<https://theses.hal.science/tel-00456995>

Submitted on 16 Feb 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE NANTES
UFR SCIENCES ET TECHNIQUES

ÉCOLE 3MPL

Année 2009

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Développement de stratégies de gestion du combustible HTR

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie

Spécialité : Nucléaire

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Fabrice GUITTONNEAU

Le 28 octobre 2009, devant le jury ci-dessous

Président Pierre NICOLET, Professeur de l'Université de Nantes (CEISAM UMR 6230)
Rapporteurs Nathalie MONCOFFRE, Directeur de recherche CNRS (IPNL UMR 5822)
Serguei NIKITENKO, Directeur de recherche CNRS (ICSM UMR 5257)
Examineurs Jean-Noël ROUZAUD, Directeur de recherche CNRS (ENS UMR 8538)
Dominique GRENECHE, Directeur adjoint (AREVA NC / DTRI)
Francis BERENGER, Ingénieur (EDF CIDEN)

Directeurs de thèse Abdesselam ABDELOUAS, Maître assistant de l'EMN (SUBATECH UMR 6457)
Bernd GRAMBOW, Professeur de l'EMN (SUBATECH UMR 6457)

ED :
(Uniquement pour STIM et MTGC)

Méthodes alternatives à la gestion du combustible HTR usé

Remerciements

Comme il est coutume en début de manuscrit de thèse, je vais commencer par les traditionnels remerciements, afin que chaque personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse puisse avoir son nom mentionné ici.

Cette thèse a été réalisée au laboratoire SUBATECH à l'École des Mines de Nantes, et c'est naturellement au personnel de SUBATECH que je pense en priorité, et ma plus grande reconnaissance revient à mes deux directeurs de thèse, Abdesselam Abdelouas et Bernd Grambow. En effet, je les remercie infiniment et très sincèrement de m'avoir proposé en 2006 ce formidable sujet qui traite de la gestion du combustible nucléaire usé. Ce sujet très large et pluridisciplinaire aurait pu s'avérer délicat à encadrer mais tout au long de ma thèse, ils ont su me conseiller et me diriger quand j'avais besoin d'eux. Ils ont aussi fait preuve d'une immense confiance envers moi, ce qui m'a permis de développer mon esprit et ma culture scientifiques. Ils m'ont également permis de faire de très nombreuses missions pour la réalisation d'expériences, la visite d'installations nucléaires et la participation à des séminaires et à la conférence HTR2008 à Washington.

Je tiens à remercier chaleureusement les membres de mon jury de thèse qui ont accepté de lire mon manuscrit et de participer activement à ma soutenance : le président du jury, Pierre Nicolet, les rapporteurs Nathalie Moncoffre et Sergueï Nikitenko et les examinateurs Dominique Grenèche, Jean-Noël Rouzaud et Francis Bérenger. Les rapporteurs ont ainsi participé à l'amélioration du manuscrit grâce à des remarques constructives. Je garderai aussi un excellent souvenir de Pierre Nicolet en tant que "prof" à la fac entre le DEUG et la Maîtrise. Enfin, j'ai particulièrement apprécié les discussions avec Dominique Grenèche au sujet de Beethoven et ses conseils d'écoute des concertos pour piano !

De nombreuses personnes m'ont également aidé au laboratoire SUBATECH, aussi bien lors de discussions scientifiques qu'amicales. Je pense notamment à :

Catherine Landesman et Marcel Mokili pour les discussions sur le graphite,
Tomo Suzuki et Johan Vandenborre pour la DRX, la méthode de Ghormley, les irradiations au cyclotron d'Orléans...,
Katy Perrigaud et Shaïbia Azdani pour l'ICP-MS,
Véronique Baty pour la chromatographie ionique et pour tous ses mails déstressants,
Sandrine Huclier pour sa participation dans les collaborations avec des laboratoires spécialisés en spectrométrie de masse,
Massoud Fattahi, Manoël Dialinas et Guillaume Blain pour les diverses discussions,
Céline Bailly pour tous les petits "trucs et astuces" du labo,
le personnel de SMART, notamment Gurvan Rousseau et Emmanuel Pleiber, pour la fourniture de réactifs et le prêt de matériel,
Muriel Demoly pour l'ensemble des commandes qu'elle a passées pour moi,
le service mécanique et notamment Thierry Milletto pour avoir usiné mes pièces,
le service des missions (Sandrine Bénac et Séverine Gadeyne) pour l'organisation et le remboursement de mes innombrables missions.

Le personnel administratif de l'EMN (Michèle Dauvé, Florence Moulet, Claudine Merceron) mérite également mes remerciements.

Cette thèse ayant été financée par AREVA NC, je pense également aux initiateurs du projet (Marie-Hélène Mouliney et François Poncelet) qui ont permis le lancement de la collaboration dès octobre 2006. Du côté d'AREVA NP, je suis reconnaissant envers François Cellier pour avoir fait le

nécessaire concernant la fourniture des compacts, sans lesquels cette étude aurait beaucoup perdu de son intérêt.

Les nombreuses thématiques rencontrées dans cette thèse ont demandé un nombre assez conséquent de déplacements dans d'autres laboratoires.

C'est ainsi que je pense chaleureusement aux personnes de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) : Alain Barreau et Nicolas Stéphand pour leur sympathie en MEB, Éric Gautron pour son œil de lynx en MET et Stéphane Grolleau pour son aide en ATG et en granulométrie laser.

Au département des systèmes énergétiques et environnement (DSEE), je remercie amicalement Éric Chevrel de m'avoir expliqué le fonctionnement du porosimètre à mercure et de l'analyseur de surface spécifique.

Au LARMAUR de Rennes, je suis redevable envers Jean-Christophe Sangleboeuf, Éric Robin, Yann Guéguen, Vincent Burgaud et Vichith Chean sans lesquels les essais mécaniques (compression uniaxiale, indentation, échographie ultrasonore et viscosité) sur les compacts et le verre n'auraient pas été possibles.

Pour la spectrométrie de masse, je retiendrai les aides de Fabrice Monteau du Laberca et de Laurent Le Thuaut de l'Enitiaa.

Pour la campagne d'érosion par jet d'eau à haute pression, je remercie Antonio de la société Mougel pour m'avoir fabriqué gratuitement le filtre en inox, et Yves Godefert du Critt à Bar-Le-Duc pour m'avoir accordé une demi-journée de son planning pour les tests dans ses locaux.

Je remercie aussi les pupitreurs du Cemthi à Orléans pour les moments agréables passés en leur compagnie : un peu de chaleur humaine pour faire oublier les températures négatives du mois de décembre !

Avant de conclure cette partie, je tiens à remercier ma famille (mes parents, ma sœur Céline et mes futurs beau-parents) et ma future femme pour m'avoir encouragé. Grâce au soutien quotidien de Claire, j'ai pu trouver un équilibre, me faisant oublier le mental *estuans interius ira vehementi*.

Pour finir, j'adresse un clin d'œil à mon ami Nicolas Bessaguet pour le partage de nos connaissances en astronomie à travers les sites internet, les bouquins, les DVD et son télescope (apercevoir le "Seigneur des Anneaux" pour la première fois est très émouvant). Pour cela, en guise d'illustration, j'ai placé une image en lien avec le système de Saturne à chaque nouveau chapitre dans le manuscrit. Ces illustrations de la NASA ont une analogie plus ou moins marquée avec le chapitre correspondant et le lecteur qui le souhaite pourra tenter de deviner l'objet en question et le lien. Pour les autres lecteurs, les réponses sont notées en fin de manuscrit...

Sommaire

Remerciements.....	iii
Sommaire.....	v
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xiii
Préface.....	1
Chapitre 1 : Historique, politique et caractéristiques des HTR	3
1 Contexte énergétique.....	5
2 Les générations de réacteurs	6
2.1 Des exemples de la I ^{ère} génération, les prototypes UNGG et HTR	6
2.2 Les générations II et III en cours	8
2.3 Le futur est déjà là.....	9
3 Le GIF.....	10
4 Caractéristiques des HTR.....	11
4.1 Généralités et applications	11
4.2 La production d'hydrogène	11
4.3 Un composant clé : l'IHX.....	12
5 Coopération de recherche sur les HTR : projets actuels et futurs.....	14
Chapitre 2 : Description et gestion du combustible / Caractérisation de nos matériaux	17
1 La particule TRISO.....	19
2 L'assemblage de combustible : compact et pebble.....	23
3 Le graphite nucléaire.....	27
3.1 Propriétés du graphite	27
3.2 Spécificités du graphite nucléaire	28
4 Effet des irradiations sur les particules TRISO et le graphite.....	29
4.1 TRISO irradiées	29
4.2 Graphite irradié	29
5 Options de gestion des déchets	30
5.1 Cas du graphite.....	30
5.2 Cas des éléments de combustible HTR.....	31
5.2.1 Option entreposage et/ou stockage	31
5.2.2 Option séparation	32
5.3 Objectifs de la thèse	33

6	Caractérisation des matériaux fourni par AREVA NP	35
6.1	DRX	35
6.1.1	Méthode	35
6.1.2	Données cristallographiques	36
6.1.3	Mesure de l'anisotropie du graphite	38
6.2	Microscopies électroniques	40
6.3	Pycnométrie et Porosimétrie	43
6.4	Analyse thermogravimétrique	46
6.5	Essais mécaniques	47
6.5.1	Charge à la rupture des TRISO	48
6.5.2	Propriétés mécaniques des compacts	49
6.6	Conclusions des caractérisations	54
Chapitre 3 : Séparations graphite / particules TRISO et kernel / gangue		55
1	Séparation par jet d'eau haute pression	57
1.1	Présentation de la technique	57
1.2	Matériel utilisé	57
1.2.1	Accessoire	57
1.2.2	Système haute pression	58
1.2.3	Robot	58
1.3	Tests sur les compacts	60
1.3.1	Test n°1 : choix d'une pression arbitraire	60
1.3.2	Test n°2 : augmentation de la pression	60
1.3.3	Test n°3 : durée plus longue	61
1.3.4	Test n°4 : changement d'orientation du jet	61
1.3.5	Test n°5 : idem test n°3, avec compact 20 %	61
1.4	Résultats	61
1.5	Conclusions sur le jet d'eau	62
2	Séparation par choc thermique et traitement thermique	64
2.1	Théorie des chocs thermiques	64
2.2	Méthode et résultats	65
2.3	Conclusion des chocs thermiques	67
2.4	Oxydation totale du graphite des compacts	67
3	Séparation par intercalation d'acide dans le graphite	69
3.1	Définitions et applications	69
3.2	Expériences d'intercalation	69
3.2.1	Par micro-ondes	69
3.2.2	Expériences sous conditions douces	75
3.3	Bilan de l'intercalation et de l'exfoliation du graphite	79
3.4	Séparation finale des particules TRISO	80
4	Séparation par les ultrasons	82
4.1	Généralités	82
4.1.1	La cavitation	82
4.1.2	Application des ultrasons	84
4.2	Expériences d'érosion de compacts en bac à ultrasons	85
4.2.1	Effet du dégazage de l'eau sur l'érosion	85
4.2.2	Effet de la température sur l'érosion	86
4.2.3	Effet des inclusions sur la vitesse d'érosion	88

4.2.4	Bilan des ultrasons à faible puissance	89
4.3	Expériences avec générateur d'ultrasons de haute puissance.....	90
4.3.1	Description de l'équipement.....	90
4.3.2	Calibration de l'appareil	91
4.3.3	Effet des gaz dissous sur la vitesse d'érosion du graphite.....	93
4.3.4	Détermination du seuil énergétique à l'érosion de compacts	95
4.3.5	Vitesse d'érosion, énergie totale et limites	96
4.3.6	État des particules après traitement.....	97
4.4	Modification d'état du graphite par les ultrasons	98
4.4.1	Aspects granulométriques	98
4.4.2	Aspects morphologiques	100
4.4.3	Aspects cristallographiques.....	102
5	Séparation du kernel de la gangue	104
5.1	Séparation par broyage fin en bol	104
5.2	Séparation par broyage aux ultrasons	104
5.3	Séparation par broyage très grossier	105
6	Bilan des différentes étapes de séparation	106
Chapitre 4 : Sonochimie du graphite		107
1	Phénomènes présents pendant la sonolyse de l'eau.....	109
1.1	Formation d'eau oxygénée	109
1.2	Evolution du pH.....	112
1.3	Analyse des gaz.....	113
2	Spéciation des produits formés par sonication du graphite et mécanismes associés.....	114
2.1	Intérêts et expériences préliminaires.....	114
2.2	Expériences avec répétitions.....	114
2.3	Expériences sans répétition.....	115
2.3.1	En SPME/GC/MS	115
2.3.2	En APCI.....	115
2.4	Proposition de mécanisme et perspectives.....	118
Chapitre 5 : Vitrification des TRISO par frittage		121
1	Frittage par flux visqueux	123
1.1	Introduction.....	123
1.2	Description des modèles	124
2	Vitrification de déchets radioactifs dans du verre fritté.....	126
2.1	Introduction.....	126
2.2	Matrices vitreuses contenant des inclusions rigides.....	127
2.2.1	Effet des inclusions sur la viscosité	127
2.2.2	Effet des inclusions sur le module d'Young.....	129
3	Optimisation du frittage sans TRISO.....	130
3.1	Viscosité du verre FNOC57	130
3.1.1	Sans TRISO.....	130
3.1.2	Avec TRISO ou gangues.....	132
3.2	Recherche de la densité maximale	132

3.2.1	Granulométries des poudres utilisées.....	133
3.2.2	Analyse chimique du verre FNOC57.....	134
3.2.3	Fabrication des pastilles et densité du cru.....	135
3.2.4	Effet des pression, température et palier sur la densité à vitesse de chauffage lente.....	135
3.2.5	Effet de la durée de frittage sur la densité à vitesse de chauffage rapide.....	137
3.2.6	Effet de l'atmosphère et de la température de frittage.....	140
3.2.7	Influence de la taille des pastilles crues.....	141
3.2.8	Application des modèles de cinétique de frittage.....	142
4	Incorporation des TRISO et des gangues dans le verre.....	144
4.1	Option non recyclage des kernels : frittage des TRISO entières.....	145
4.1.1	Le refroidissement et le problème des fissures.....	145
4.1.2	Effet de non frittage des inclusions sur la densification.....	147
4.1.3	Mouillabilité et flottabilité.....	148
4.1.4	Effet de l'atmosphère de frittage.....	149
4.1.5	Alternative : frittage des TRISO broyées.....	149
4.2	Option recyclage des kernels : frittage des gangues.....	149
4.3	Bilan de l'incorporation des TRISO dans le verre.....	150
Chapitre 6 : Lixiviation statique des composites "verre+TRISO" et caractérisation des phases d'altération.....		151
1	Echographie ultrasonore et indentation du verre.....	153
2	Lixiviation de pastilles contenant 20 % de TRISO à l'uranium.....	155
2.1	Intérêt de la lixiviation du verre nucléaire.....	155
2.2	Préparation des pastilles.....	155
2.3	Lixiviation statique.....	156
2.4	pH et relâchement des éléments en solution.....	156
2.5	Caractérisation des phases secondaires.....	160
2.6	Conclusion de l'altération des composites FNOC57 + TRISO.....	165
Conclusion générale et perspectives.....		167
Annexe 1 : La technique de frittage.....		171
Annexe 2 : Irradiation alpha externe de kernels d'UO ₂ en milieu aqueux.....		177
Annexe 3 : Lixiviation dynamique d'un kernel de (Th,U)O ₂ irradié en réacteur nucléaire.....		181
Sigles et acronymes.....		183
Notations et valeurs des constantes.....		185
Correspondance entre unités.....		186
Références bibliographiques.....		187

Liste des figures

Figure 1 : Évolution des principaux projets HTR.....	7
Figure 2 : Schéma de décomposition de l'eau via le cycle soufre-iode	12
Figure 3 : Échangeurs de chaleur : géométrie PCHE à gauche et PFHE à droite	13
Figure 4 : Particule TRISO et ses différentes couches	19
Figure 5 : Diagramme du procédé GSP pour la fabrication des kernels au CEA de Cadarache	20
Figure 6 : A : Formation de gouttes dans le procédé de fabrication des kernels au Kernel Laboratory de PBMR ; B : Kernels de ADU avant calcination ; C : Kernels frittés d'UO ₂	21
Figure 7 : A : Pebbles dans un réacteur ; B : pebble [38] ; C : coupe d'un pebble [45].	23
Figure 8 : A : Éléments de combustible en graphite de FSV [24] ; B : Élément de combustible fabriqué par Toyo Tanso [29] ; C : Reconstitution 3D d'un compact avec les particules TRISO [46] ; D : Photo d'un compact fourni par CERCA.	23
Figure 9 : Diagramme de fabrication de compacts à CERCA.....	24
Figure 10 : Cellule unité de graphite	27
Figure 11 : Protocole de décontamination du graphite proposé par Fachinger et al. À gauche : dessin schématique de l'équipement ; à droite : diagramme du procédé	31
Figure 12 : Conteneur d'entreposage des pebbles de PBMR	32
Figure 13 : Principe de séparation graphite/TRISO et kernel/gangue du CEA par courants pulsés	32
Figure 14 : Différentes voies de traitement du combustible HTR et objectifs de thèse	34
Figure 15 : Diffractogrammes des particules TRISO (en rouge) et des kernels (en vert)	38
Figure 15 : Échantillons "BAFdebout" à gauche et "BAFcouché" à droite	39
Figure 16 : Diffractogrammes des échantillons BAFdebout (en rouge) et BAFcouché (en vert). La raie à 24° est également la raie (0 0 2) du graphite mais obtenu avec la radiation K β du cuivre, pas totalement filtrée ($\lambda_{K\beta 1} = 1,39225 \text{ \AA}$).	39
Figure 17 : Clichés MEB d'un compact cassé. A-B : mise en évidence de la rugosité ; C-D : mise en évidence de la structure en feuillets.....	41
Figure 18 : Clichés MEB d'une section polie d'un compact. A : mise en évidence de la porosité ; B : importance de la porosité à petite échelle.....	41
Figure 19 : Clichés MEB de particules TRISO dans les compacts. Les couches sont de même nature que celles présentées figure 4 sauf pour le kernel qui est ici de l'oxyde de zirconium. A-B : TRISO dans leur matrice graphitique à faible grossissement ; C : liaison SiC-oPyC fragile (détachement lié au polissage) ; D : détail du tampon et de iPyC.....	42
Figure 20 : Clichés MET d'une poudre de graphite. A : grain disposé à plat ; B et C : vues haute résolution de grains sur la tranche.....	43
Figure 21 : Courbes d'intrusion et d'extrusion du mercure dans le graphite et dans les particules TRISO	45
Figure 22 : Courbes de thermogravimétrie du graphite et des particules TRISO sous air (vitesse de chauffage : 1 K/min). En médaillon figure le zoom qui précise le début de la perte de masse.	46
Figure 23 : Instrument d'essai mécanique assisté par ordinateur couplé à une caméra pour le suivi de marqueurs	48
Figure 24 : Compression uniaxiale de particules TRISO jusqu'à la rupture (vitesse de descente de 0,1 mm/min à gauche et 1 mm/min à droite).....	48
Figure 25 : Photo d'un compact marqué de dix marqueurs, formant différentes combinaisons de repères. Le flou est volontaire afin de diminuer le contraste et faciliter le calcul des positions par TrackMark.	49
Figure 26 : A : Mise en évidence du clivage à 45° ; B et C : Stries plus ou moins larges et profondes causées par la rupture des compacts avec le changement d'orientation des grains ; D : TRISO cassée après un choc. ...	52
Figure 27 : Indentation Vickers sur le graphite. A : empreinte carrée laissée par le pénétrateur à 200 mN ; B : graphes profondeur vs force.	53
Figure 28 : Filtre pour retenir les billes lors de l'érosion des compacts. A : filtre fermé par un rond en inox ; B : filtre assemblé avec la tige.....	58
Figure 29 : A : Pompes primaire et secondaire ; B : Multiplicateur de pression et accumulateur de la pompe StreamLine	59
Figure 30 : A : Robot à tête 5 axes avec buse à jet plat ; B : Détail du jet, du filtre et de l'étai	60

Figure 31 : A : test n°1 (FC n°7) ; B : test n°2 (FC n°7) ; C : test n°3 (FC n°7) ; D et E : FC n°7 après les tests n°1 à 3 (restes du compact et partie arrachée retenue par le filtre) ; F et G : test n°4 (restes du filtre et cœurs de ZrO ₂) ; H et I : test n°5 (compact érodé et restes du filtre).....	63
Figure 32 : Vue en coupe (coin supérieur droit) du stress calculé par la méthode des éléments finis (FEM) d'un cylindre d'alumine (h = 4 mm et D = 12 mm) au temps 0,06 s après un quenching de 190 °C à 30 °C dans l'eau	65
Figure 33 : Morceaux d'un compact à 10 % après une rupture liée à un transfert entre l'azote liquide et de l'eau chaude (85 °C)	66
Figure 34 : Distribution massique des fragments après chaque rupture des compacts. A : compact à 10 % ; B : compact à 20 %.....	66
Figure 35 : Photo des résidus (TRISO sans oPyC et dépôt blanc) après combustion à 1100 K sous air pendant 16 h.....	68
Figure 36 : Spectres infrarouge des H ₂ SO ₄ -GIC préparés via micro-ondes (après rinçage) et comparés au graphite naturel et au graphite exfolié (résolution 4 cm ⁻¹ , 50 scans).....	71
Figure 37 : Zoom de la région des "empreintes digitales" entre 400 et 1400 cm ⁻¹ où apparaissent les bandes du soufre sur les cinq GIC (résolution 1 cm ⁻¹ , 50 scans).....	72
Figure 38 : A-B : EG S5N5 ; C : GIC S8N2 ; D-F : EG S8N2 ; G-H : EG S10.....	73
Figure 39 : A : observation de TRISO à la loupe binoculaire après traitement aux micro-ondes (échantillon S6N4) ; B-C : clichés MEB de la surface des TRISO (échantillon S7N3) révélant un endommagement (cratérisation) ; D : coupe équatoriale d'une particule enrobée dans la résine (échantillon S6N4) mettant en évidence une diminution de l'épaisseur de la couche oPyC	74
Figure 40 : Clichés MEB (A) et MET (B) de oPyC après traitement aux micro-ondes (échantillon S7N3).....	75
Figure 41 : Echantillons S20Hz aux temps t = 0 min (A), t = 9 min (B), t = 17 min (C) et t = 193 min (D) après le mélange de H ₂ SO ₄ dans H ₂ O ₂	76
Figure 42 : Coupes équatoriales de TRISO dans la résine (échantillon S20H1). A : vue de plusieurs particules ; B : détails d'une gangue montrant que la couche oPyC n'a pas été oxydée pendant le traitement..	77
Figure 43 : Diffractogrammes des H ₂ SO ₄ -GIC préparés sous conditions douces (pas 0,02°, 2 s/pas). En bleu : S20H1 ; en rouge : S20H2 ; en orange : S20H3 ; en vert : S20H4.....	78
Figure 44 : Clichés MET de EG issu de S20H1 montrant la séparation des plans de graphène	79
Figure 45 : Photographies de l'échantillon S20H1 avant (A) et après (B) le procédé d'exfoliation à 1000 °C pendant 1 min	79
Figure 46 : Diagramme des voies de séparation après l'intercalation du graphite.....	80
Figure 47 : A-B : Flottaison du graphite et coulée des TRISO dans un mélange de bromoforme et d'éthanol (85 % / 15 %, d = 2,58) ; C : TRISO résultantes (échantillon S20H1).....	81
Figure 48 : Seuil de cavitation de l'eau dégazée à température ambiante en fonction de la fréquence	82
Figure 49 : Comparaison de l'érosion de compacts 10 % avec de l'eau du robinet dégazée, ou non (T = (28±4)°C).....	85
Figure 50 : Pertes de masse de compacts à 10 % pour différentes températures	86
Figure 51 : Dispersion des vitesses d'érosion en fonction de la température moyenne du cycle	87
Figure 52 : Évolution des rapports des pertes de masse relatives de compacts 0 % et 20 % en fonction du temps	88
Figure 53 : Rapport des pertes de masse relatives de compacts 0 % et 20 %.....	89
Figure 54 : Photographies du compact à 10 % érodé après 2 ; 4 ; 9 ; 14,75 et 17,5 h.....	90
Figure 55 : Échauffement de l'eau ultrapure dégazée pour cinq puissances pour la calibration de la puissance ultrasonore de la sonotrode 10x55 mm.....	92
Figure 56 : Correspondance puissance électrique / puissance thermique pour les trois sonotrodes calibrées à l'eau ultrapure dégazée	92
Figure 57 : Correspondance puissance électrique / intensité ultrasonore pour les trois sonotrodes calibrées à l'eau ultrapure dégazée	93
Figure 58 : Vitesses d'érosion relatives du graphite en fonction de différents gaz dissouts dans l'eau ultrapure	94
Figure 59 : A : Surface de graphite érodé sans gaz dissout ; B : avec argon (le grossissement est en fait x45 et la barre d'échelle 100 µm)	95
Figure 60 : Perte de masse de compacts à 10 % en fonction de l'énergie transmise au milieu pour deux sonotrodes.....	96
Figure 61 : A : perte de masse et vitesse d'érosion d'un compact traité par la sonotrode 10x55 mm (V = 1 L, P _{el} = 500 W) ; B : diminution de l'énergie massique au cours de ce même traitement.....	97

Figure 62 : Particules TRISO après un traitement aux ultrasons de haute intensité. A-C : surface de TRISO intactes ; D : couche oPyC après une rupture ; E : SiC endommagé ; F : surface d'un kernel de ZrO ₂ : les joints de grains et les grains d'environ 2 μm sont visibles.....	98
Figure 63 : Courbes granulométriques des suspensions de graphite en fonction des intensités ultrasonores et du temps de traitement.....	99
Figure 64 : Évolution de la taille de particule en fonction de l'énergie massique dispersée dans le milieu pour trois intensités d'étude.....	100
Figure 65 : Mise en évidence de structures exotiques. A et B : échantillon traité à 20 W/cm ² ; C et D : échantillon traité à 30 W/cm ²	101
Figure 66 : A : Vue générale des amas de fibres de graphite après un traitement aux ultrasons ; B : Grains collés sur les fibres ; C : Fibre dénudée ; D : Détail d'une fibre.	102
Figure 67 : Rapport des intensités des raies de diffraction X du graphite (après traitement / avant traitement)	103
Figure 68 : Clichés MEB des fragments de TRISO détruites par ultrasons. A : en électrons secondaires ; B : en électrons rétrodiffusés.....	105
Figure 69 : Séparation kernels / gangues dans le bromoforme. A : les kernels de ZrO ₂ coulent dans le bromoforme tandis que les gangues flottent ; B : état des gangues après lavage à l'éthanol et séchage.	105
Figure 70 : Absorbance lors de l'analyse indirecte de l'eau oxygénée par UV-visible à 350 nm en fonction de la durée de traitement de l'eau ultrapure par les ultrasons (I = 30 W/cm ²). Les nombres en légende sont exprimés en minutes.	110
Figure 71 : Évolutions du pH et de H ₂ O ₂ lors de sonications avec 1 g de graphite en poudre (sonotrode 25 mm ; eau ultrapure saturée Ar ; V = 1 L ; I = 10 W/cm ²).....	111
Figure 72 : Évolutions du pH et de H ₂ O ₂ lors de sonications avec 1 g de graphite en poudre (sonotrode 25 mm ; eau ultrapure saturée Ar ; V = 1 L ; I = 20 W/cm ²).....	111
Figure 73 : Évolutions du pH et de H ₂ O ₂ lors de sonications avec 1 g de graphite en poudre (sonotrode 25 mm ; eau ultrapure saturée Ar ; V = 1 L ; I = 30 W/cm ²).....	112
Figure 74 : Analyse des gaz par spectrométrie de masse pendant la sonication de graphite (m = 1 g ; V = 1 L ; I = 20 W/cm ²). Les nombres en légende correspondent aux M/Z.	113
Figure 75 : Spectre de masse en APCI+ dans la gamme M/Z [68-102]	117
Figure 76 : Schéma de dégradation des compacts par les ultrasons par voie aqueuse	119
Figure 77 : Viscosité d'un verre silicocalcique en fonction de la température	123
Figure 78 : Dispositif d'indentation instrumentée pour la mesure de la viscosité du verre	130
Figure 79 : Viscosité du verre FNOC57 utilisé pour le frittage	131
Figure 80 : Augmentation de la viscosité du FNOC57 en présence d'inclusions de différentes formes et à différents taux de charge	132
Figure 81 : Organigramme des granulométries de FNOC57	133
Figure 82 : Distributions granulométriques des poudres G1 et G4 mesurées par diffusion laser	134
Figure 83 : Effet de la pression de compactage et de la température de palier sur la densité des pastilles frittées.....	136
Figure 84 : Clichés MEB de pastilles frittées à 980 K (en haut) et à 940 K (en bas), et pressées à 7 t (à gauche) et à 10 t (à droite).....	137
Figure 85 : Densité relative en fonction du temps de frittage mesurée par pycnométrie He (t = 1500 s à t = 5000 s) et par porosimétrie Hg (t = 100 s à t = 400 s).....	138
Figure 86 : Clichés MEB de sections polies de pastilles frittées (de gauche à droite et de haut en bas) 300 s, 400 s, 500 s, 700 s, 1000 s et 1500 s à 920 K.....	139
Figure 87 : Densité relative de pastilles frittées sous différentes atmosphères à différentes températures (granulométrie G5, temps de frittage 2000 s).....	140
Figure 88 : Clichés MEB de sections polies de pastilles de 20 mm de diamètre frittées à 940 K pendant 1 h sous air. A : m = 2 g ; B : m = 6 g ; C : 6 g.	141
Figure 89 : Application du modèle des clusters pour la cinétique de frittage du verre à 920 K.....	142
Figure 90 : Cinétique de frittage de la poudre G4 à différentes températures d'après le modèle des clusters..	143
Figure 91 : A : TRISO bien enrobée dans le verre malgré de légères fissures (FT4ZAH) ; B : interface verre / oPyC	145
Figure 92 : Grosses fissures provoquant la rupture de l'interface verre / oPyC (A : échantillon 429HE20 ; B : échantillon 515HE20).....	146
Figure 93 : Profils de refroidissement pour la préparation des échantillons référencés 429HE20 à AH254 ...	146
Figure 94 : Sections polies de pastilles. A-C : échantillon AH079 ; D-F : échantillon AH113 ; G-I : échantillon AH146.....	148

Figure 95 : Tranche de pastilles. A-B : échantillon AH204 ; C : échantillon et AH254	148
Figure 96 : Clichés MEB en BSE (électrons rétrodiffusés) de la poudre de TRISO dans le verre fritté (échantillon TRBRB).....	149
Figure 97 : Gangues enrobées dans le verre (A-B : 13GHE10 ; C-F : 19GHE10).....	150
Figure 98 : Courbes d'indentation Vickers des échantillons FNOC57 et AH254 à 500 mN.....	154
Figure 99 : Empreintes d'indentation Vickers à 500 mN. A : échantillon de FNOC57 ; B : échantillon AH254.....	154
Figure 100 : Evolution du pH dans les solutions contenant les pastilles.....	157
Figure 101 : Concentrations des éléments en solution	158
Figure 102 : Pertes de masse normalisées de sept éléments constitutifs du verre	159
Figure 103 : Surface du verre après 1 jour d'altération.....	160
Figure 104 : A : TRISO apparaissant à la surface du verre (t = 7 jours) ; B : phyllosilicates sur la particule TRISO et dégradation de l'interface verre / TRISO.....	161
Figure 105 : État du verre après deux semaines d'altération. A-B : Disparition d'un élément fin de verre ; C : Départ de phyllosilicates par plaques ; D : Petits cristaux mêlés à quelques phyllosilicates.	161
Figure 106 : A : les TRISO restent bien enrobées ; B : les fissures du verre se bouchent par les phases secondaires ; C : minéral très riche en aluminium ; D : autre précipité.....	162
Figure 107 : Vues haute résolution des phyllosilicates omniprésents à la surface des pastilles.....	163
Figure 108 : Précipités à la surface du verre après soixante-dix jours d'altération.....	164
Figure 109 : Cartographies des éléments présents sur une zone du verre altéré (bleu : oxygène ; vert : aluminium ; rouge : silicium ; violet : calcium ; jaune : zinc).....	165
Figure 110 : Organigramme des différents types de frittage	171
Figure 111 : Grains schématisés par des cuboctaèdres tronqués mettant en évidence les deux types de porosité	175
Figure 112 : Cellule d'irradiation α et son installation en sortie de ligne	177
Figure 113 : A : joints de grains d'UO ₂ sur un kernel non irradié. B : kernel lixivié ("TRISO-Ar/H ₂ "). Les deux flèches indiquent des zones dissoutes. C-D : zones dissoutes sur des kernels irradiés ("TRISO- α -AR/H ₂ ").	179
Figure 114 : Pertes de masses normalisées de ¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sr et ²³⁸ Pu.....	182

Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques des projets passés de HTR	7
Tableau 2 : Caractéristiques clés des HTTR et HTR-10	14
Tableau 3 : Projets HTR actuels	15
Tableau 4 : Procédé d'enrobage allemand des kernels par la méthode CVD	22
Tableau 5 : Caractéristiques principales des particules TRISO et des pebbles correspondants	25
Tableau 6 : Caractéristiques principales de particules TRISO et des compacts correspondants	26
Tableau 7 : Caractéristiques des raies de DRX du graphite de CERCA (pas : 0,01°, vitesse : 2 s/pas ; 10 scans)	37
Tableau 8 : Détail de la masse, du volume et de la densité des différents constituants d'une particule TRISO	44
Tableau 9 : Données obtenues par porosimétrie mercure sur le graphite et les TRISO	46
Tableau 10 : Résumé des essais mécaniques sur les compacts en compression uniaxiale	50
Tableau 11 : Récapitulatif des tests d'érosion de graphite par jet d'eau à 1670 bar	61
Tableau 12 : Préparation et mesures BET de GIC et EG via micro-ondes	70
Tableau 13 : Préparation et propriétés des GIC obtenus sous conditions douces	75
Tableau 14 : Données de diffraction des GIC préparés sous conditions douces	78
Tableau 15 : Effets des paramètres physiques sur la cavitation	84
Tableau 16 : Liste des pics détectés en ACPI lors de l'analyse d'une solution de graphite à 1 g/L traitée 5 h à 20 W/cm ²	116
Tableau 17 : Composition de verres nucléaires inertes (% massique)	127
Tableau 18 : Facteurs de forme pour différents types d'inclusions	128
Tableau 19 : Quelques exemples de rapports de viscosité en fonction de la fraction volumique	128
Tableau 21 : Prévisions du module d'Young des composites "verre + TRISO"	129
Tableau 21 : Analyse élémentaire de FNOC57	134
Tableau 22 : Analyses EDX des oxydes constituant le verre FNOC57 fritté sous différentes atmosphères	141
Tableau 23 : Conditions expérimentales de fabrication des pastilles avec inclusions	144
Tableau 24 : Mécanismes de transport de matière lors de la construction des ponts	173
Tableau 25 : [U] et [H ₂ O ₂] après dissolution de kernels d'UO ₂ sous irradiation α	178

Préface

Dans le but d'améliorer notre quotidien, nous avons besoin d'énergies, et ceci en quantité de plus en plus importante. L'énergie nucléaire étant une solution à cette croissance, il est nécessaire d'établir des stratégies de recherche pour en minimiser les aspects négatifs, c'est-à-dire diminuer la quantité de déchets. C'est l'un des objectifs de la quatrième génération de réacteurs et entre autre l'un des aspects du projet européen RAPHAEL. Cette thèse, qui traite de la gestion des combustibles usés à base de particules TRISO, a pour objectif de fournir des éléments de réponses quant aux méthodes futures à appliquer.

Dans le cas d'une gestion plus approfondie de ce type de déchet, et par opposition au stockage de gros volumes en conteneur sans traitement, nous allons chercher des voies pour séparer les particules TRISO de leur matrice graphitique, et développer la technique de frittage pour les immobiliser chimiquement et mécaniquement. Ainsi, le plan de ce rapport est présenté par ordre chronologique des étapes du procédé industriel.

Pour préciser le contexte de cette étude, le premier chapitre explique l'histoire des réacteurs à haute température (HTR) et les politiques des États et des groupes nucléaires, de la genèse des HTR jusqu'aux projets du futur.

Le second chapitre décrit les combustibles contenant les particules TRISO et synthétise les données de la littérature les concernant (particules et graphite), ainsi que les différentes options de stockage ou de traitement. Les caractérisations des matériaux qui nous ont été fournis par Areva NP sont présentées dans le but de les comparer avec les matériaux utilisés dans d'autres projets et d'anticiper leur comportement aux traitements utilisés dans le chapitre 3.

Le chapitre 3 traite la première partie du procédé industriel dans le cas d'un futur traitement de ce combustible : il s'agit de la séparation des particules TRISO du graphite constituant l'élément de combustible. Pour ce faire, nous avons principalement étudié la méthode par ultrasons et par voie acide, mais aussi testé les méthodes par jet d'eau haute pression et par choc thermique. Toutes ces méthodes étaient des techniques originales pour cette application de séparation en 2007 et 2008. Le résultat souhaité est d'obtenir des particules intactes et propres. Ensuite, deux voies apparaissent : la séparation plus poussée de la gangue et du cœur de la particule ou une vitrification directe des particules, traitée en fin du chapitre 3, la seconde fait l'objet de travaux détaillés dans le chapitre 5.

Dans le chapitre 3 a été traité l'aspect physique des ultrasons sur le graphite (son érosion). Les ultrasons ont par ailleurs été utilisés dans le chapitre 4 pour étudier la sonochimie du graphite, bien que cela n'intervienne pas directement dans le processus de retraitement du combustible HTR. Dans le cas du traitement des compacts par les ultrasons, on travaille en milieu aqueux, ce qui engendre des phénomènes de sonolyse de l'eau avec formation de radicaux. Ces radicaux extrêmement réactifs peuvent alors interagir avec la matière carbonée du graphite.

Pour immobiliser les particules physiquement et chimiquement, il est possible de les immobiliser dans une matrice vitreuse, soit par fusion, soit par frittage. Cette dernière méthode a l'avantage de préserver les particules de l'oxydation. Ainsi le cinquième chapitre développe ce procédé de frittage pour incorporer les particules TRISO entières (voie 2) ou bien uniquement les gangues (voie 1) dont les cœurs seraient traités par une autre voie (procédé PUREX) qui n'est pas étudiée ici. Dans une première partie, la viscosité du verre FNOC57 a été déterminée pour faciliter le choix des conditions de frittage. Ces paramètres ont d'abord été optimisés sans particule, puis les particules ont été incorporées à différents taux de charge.

Pour valider la tenue chimique et mécanique des composites ainsi fabriqués (verre FNOC57 + particules TRISO), le chapitre 6 donne des résultats de lixiviation statique dans l'eau ultrapure à 90°C et des mesures physiques comme le module d'Young.

Pour alléger l'écriture dans le texte, de nombreux sigles et acronymes sont utilisés. Ainsi, une liste de sigles et acronymes est donnée en fin de document à laquelle le lecteur pourra se référer. De même, une liste de notations, de constantes et un tableau de conversion entre unités se trouvent en fin de manuscrit.

Nota Bene : Suite au débat au cours de la soutenance, il ressort l'intérêt d'ajouter un sous-titre à l'intitulé officiel de la thèse. Le sous-titre choisi est donc "Méthodes alternatives à la gestion du combustible HTR usé" et il est jugé mieux représenter le contenu du manuscrit.

*Chapitre 1 : Historique,
politique et caractéristiques des
HTR*

1 Contexte énergétique

La croissance démographique mondiale est aujourd'hui telle que les besoins en énergie vont subir un boom au cours du XXI^{ème} siècle [1,2], avec une croissance énergétique moyenne mondiale de 1,7 % par an jusqu'en 2030. La production d'électricité représente la part majoritaire de la production d'énergie. Le charbon restera ainsi leader dans la production d'électricité (39 % en 2002 et 38 % en 2030 selon les estimations) d'après l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE). Le gaz devrait gagner une part importante (19 % en 2002 à 29 % en 2030) tandis que le pétrole passera de 7 à 4 % sur la même période. Les énergies propres comme l'hydraulique et le nucléaire verront leur part diminuer respectivement de 16 à 13 % et de 17 à 9 %. Les prochaines décennies connaîtront l'essor de nouvelles sources d'énergie comme la biomasse / les déchets ménagers et surtout les énergies renouvelables (passant de 1 % à 4 %).

Ces prévisions semblent aller quelque peu à l'encontre du protocole de Kyoto qui prévoit de diminuer les rejets de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Le recourt aux énergies fossiles peut notamment s'expliquer par le développement de pays émergents qui possèdent sur leur sol les ressources nécessaires, solution énergétique facile et peu technologique.

Même si la part du nucléaire tend à diminuer dans le futur, sa production globale d'énergie va augmenter. Au 31 décembre 2007, trente et un pays étaient nucléarisés, produisant 372 GWe sur 439 unités [3], les réacteurs à eau pressurisée (REP) dominant largement cette production (243 GWe sur 265 unités). À l'heure actuelle, il n'existe cependant aucun HTR en service.

2 Les générations de réacteurs

La génération d'un réacteur correspond à sa maturité technologique permettant son déploiement industriel. La classification des réacteurs en générations a été créée en 2001 par le Forum International pour la Génération IV (GIF).

2.1 Des exemples de la I^{ère} génération, les prototypes UNGG et HTR

Les réacteurs de la I^{ère} génération sont des prototypes construits avant 1970.

En France, les réacteurs dits Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) ont conjointement été développés par Électricité De France (EDF) et le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) après la Seconde Guerre Mondiale. Les UNGG, comme leur nom l'indique, utilisent un combustible à base d'uranium non enrichi, ils sont modérés par le graphite, et sont refroidis par du gaz, le CO₂. Dix UNGG ont ainsi été construits : G1, G2 et G3 à Marcoule, A1, A2 et A3 à Chinon, A1 et A2 à Saint-Laurent, un à Bugey et un à Vandellos en Espagne. Au Royaume-Uni, l'équivalent de cette filière est le MAGNOX (Magnesium Oxide) où vingt-six réacteurs de ce type ont été construits.

En plus de ces deux principaux types de réacteurs a été développé, à une échelle plus internationale, un autre type de réacteurs, celui des réacteurs à haute température refroidis au gaz (HTGR). En fait, les projets actuels de réacteurs HTR descendent de l'héritage de projets de HTGR passés [4-6] qui sont principalement :

- le Projet DRAGON à Winfrith au Royaume-Uni (de 1964 à 1976),
- Peach Bottom (de 1966 à 1974) et Fort Saint Vrain, FSV (de 1966 à 1989) aux États-Unis,
- l'Arbeitsgemeinschaft Versuchs Reaktor, AVR (de 1967 à 1988) au Forschungszentrum Jülich (FZJ) et le Thorium-Hochtemperaturreaktor, THTR (de 1985 à 1989) à Hamm-Uentrop en Allemagne.

À la fin des années 50, le concept des HTR, s'il justifiait ses attentes, a été considéré comme un réacteur thermique avancé qui se situe entre les réacteurs thermiques comme les REP et REB (réacteur à eau bouillante), et les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium. Il était prévu que les HTR offriraient une meilleure efficacité thermique, une meilleure utilisation de l'uranium, que ce soit avec de l'uranium faiblement enrichi, ou fortement enrichi avec le thorium [7]. La sécurité intrinsèque devait être renforcée et les coûts par unité de puissance abaissés. Tous ces avantages potentiels des HTR peuvent aujourd'hui être réellement obtenus, bien qu'au démarrage des projets ce point de vue n'était pas unanimement partagé. Les projets des années 60-80 concernaient des réacteurs prototypes permettant un développement des connaissances de cette nouvelle filière nucléaire. Treize pays de l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE) ont participé au projet DRAGON, ce qui montre l'engouement international.

Le tableau 1 rassemble quelques données sur ces cinq principaux projets de HTR [8]. Typiquement, deux variantes de géométrie ont été développées : le Pebble Bed (lit de boulets) allemand (conçu par Rudolf Shulten [9]) et le prismatique (ou bloc hexagonal) américain. Ces deux distinctions existent encore de nos jours. La figure 1 schématise l'histoire des HTR [10].

Tableau 1 : Caractéristiques des projets passés de HTR

Projet	DRAGON	Peach Bottom 1	AVR	Fort St Vrain	THTR-300
Lieu	Winfrith, Royaume-Uni	Peach Bottom, États-Unis	Jülich, Allemagne	Fort St Vrain, États-Unis	Hamm-Uemtrop, Allemagne
Début du projet	1959	1958	1961	1965	1971
Mise en fonctionnement	1965	27/01/1967	19/05/1969	11/12/1976	16/11/1985
Date d'arrêt	1976	01/11/1974	31/12/1988	29/08/1989	20/04/1988
Exploitant	UKAEA	PECO	FZJ	Xcel Energy / GA	HKG
Puissance thermique (MW)	20	42	46	842	759,5
Puissance électrique (MW)	-	-	13	330	307,5
Puissance volumique (MW/m ³)	-	-	2,6	-	6
Géométrie	Prismatique	Prismatique	Pebble Bed	Prismatique	Pebble Bed
Température d'entrée (°C)	-	-	275	-	250
Température de sortie (°C)	750	-	950	-	750
Pression (bar)	-	-	10,8	-	39,2
Commercial	non	oui	non	oui	Oui

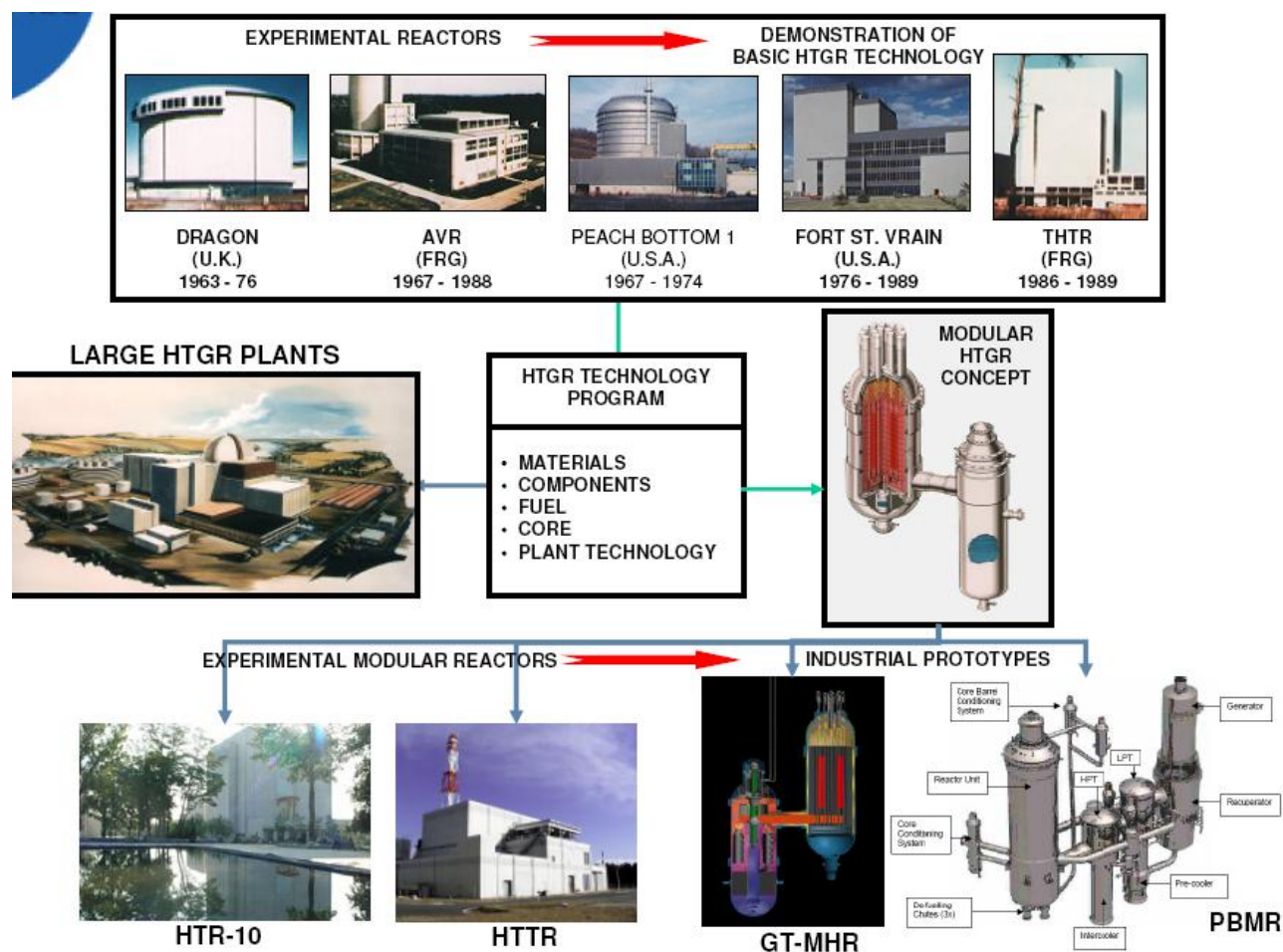


Figure 1 : Évolution des principaux projets HTR

Après l'accident de Tchernobyl et l'incident d'une pastille de combustible bloquée dans le cœur de THTR-300, le scepticisme du public a provoqué l'arrêt de ce réacteur. Il n'était alors plus question de construire son successeur le THTR-500 (en projet depuis 1982).

Parallèlement, KWU (Siemens) a conçu un autre design depuis 1979, le HTR-Modul dont le design est basé sur l'AVR. Après une décennie de procédures technique et réglementaire, sa licence lui est accordée mais le projet est stoppé en 1989 suite aux mouvements anti-nucléaires et à la chute du mur de Berlin. Sa grande force est pourtant sa sûreté inhérente. C'est avec ce design que sont proposés des exemples de modularité d'applications (d'où son nom). En effet, grâce aux hautes températures atteintes, des applications autres que la production d'électricité sont possibles, comme les industries chimiques, la raffinerie, la désalinisation... Bien que ce réacteur n'ait pas été construit en Allemagne, il a permis à Siemens de s'associer notamment avec l'Institute of Nuclear and new Energy Technology (INET) en Chine. Leur collaboration a ainsi abouti à la construction de l'HTR-10 à l'Université de Tsinghua. Dans un souci de gestion de l'énergie nucléaire, le Japon a également accéléré sa R&D sur les HTGR. Le JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute) a fait le choix de la géométrie prismatique américaine en développant le High Temperature engineering Test Reactor (HTTR), à Oarai. Des informations supplémentaires sur le HTR-10 chinois et le HTTR japonais sont données au paragraphe 5. En plus des cinq projets cités précédemment, d'autres projets ont vu le jour. Pour les Pebble Bed Reactors (PBR) [11,12], il s'agit de :

- ASTRA à l'Institut Kurchatov en Russie,
- CESAR II à Cadarache en France, par le CEA et le KernforschungsAnlage, KFA (entre 1964 et 1974),
- GROG à l'Institut Kurchatov en Russie (depuis 1980),
- HTR-PROTEUS au Paul Scherrer Institut (PSI) en Suisse, par l'AIEA (années 90),
- KAHTER au FZJ en Allemagne (en 1973),
- Siemens-Argonaut Reactor (SAR) au Technische Universität Graz (TUG) en Autriche.

Pour les blocs prismatiques, on trouve en plus de DRAGON, Peach Bottom 1 et FSV [11,12] :

- des expériences de Gulf General Atomic, GGA (années 60) ; HITREX-1 (années 60-70 au Berkeley National Laboratory, BNL) et HTLTR (entre 1968 et 1972 au BNWL) aux États-Unis,
- MARIUS-IV en France,
- SHE et VHTRC au Japon,
- NESTOR/HECTOR au Royaume-Uni.

Pour le réacteur MARIUS-IV, construit à Cadarache, environ 85000 compacts ont été fabriqués par CERCA (Compagnie pour l'Étude et la Réalisation de Combustibles Atomiques), utilisant des taux de charge allant jusqu'à environ 50 % volumique. Depuis ce réacteur, aucun autre HTR n'a été expérimenté en France, qui s'est résolument tournée vers les réacteurs refroidis à l'eau ordinaire.

2.2 Les générations II et III en cours

Les réacteurs actuellement connectés au réseau électrique sont de génération II. Ce sont des réacteurs construits entre 1970 et 1998 d'après la classification du GIF. Les REP y représentent 65 % de la capacité (243 GWe) [3] et c'est la filière privilégiée par la France. La seconde filière la plus importante dans le monde, le REB, ne représente que 85 GWe. Commercialement et économiquement, les filières à eau ordinaire (LWR) dominent largement les autres au niveau international.

Dans le but de satisfaire aux exigences de rentabilité et de sûreté, de nouveaux types de réacteurs voient et verront le jour dans le monde, les réacteurs de génération III, et qui font aussi partie de la filière à eau ordinaire. Ces réacteurs vont progressivement remplacer ceux de génération II à partir de 2010. Les différents réacteurs sont l'EPR (European Pressurized Reactor) d'AREVA, l'AP1000

de Westinghouse, l'ESBWR (Economic Simplified Boiling Water Reactor) de General Electric et l'ATMEA1 d'ATMEA, la coentreprise AREVA-MHI (Mitsubishi Heavy Industries).

Le groupe français AREVA avec toutes ses filiales et son ex-partenaire Siemens a donc conçu un tel réacteur de génération III, l'EPR, d'une puissance de 1600 MWe. L'EPR, qualifié de "fer de lance" de la renaissance du nucléaire européen [13], s'inscrit dans la continuité technologique des réacteurs à eau sous pression actuels et s'engage entre autre à une plus grande protection du personnel [14]. Le parlement finlandais a ainsi opté pour ce choix politico-énergétique en mai 2002 [13,15]. La construction a débuté en janvier 2005 sur le site d'Olkiluoto ; le réacteur sera exploité par TVO (Teollisuuden Voima Oy) lors de sa mise en service. Dans le but de renouveler son parc nucléaire, la France a décidé en 2006 de la construction d'un EPR à Flamanville [16] (pour 2012), montrant ainsi l'exemple à de nouveaux clients. Le déploiement de l'EPR se poursuit [17] : la Chine a décidé en 2007 de la construction de deux EPR pour le site de Taishan dans la province de Guangdong (en collaboration avec China Guangdong Nuclear Power Corporation, CGNPC) et les États-Unis ont accordé la licence à la version "US" de l'EPR. Deux autres EPR doivent prochainement être construits en France, l'un à Penly, qui devrait être exploité conjointement par Total et Gaz De France-Suez, et un autre exploité par EDF. L'Italie également a décidé de se doter de 25 % d'énergie nucléaire pour alléger ses factures énergétiques et va construire quatre EPR grâce à une collaboration de son électricien Enel avec EDF. On peut préciser qu'au 31/12/2007, EDF est le premier exploitant nucléaire au monde avec 58 unités représentant une puissance brute de 65800 MWe [3], devant RosEnergoAtom consortium, REA (Russie), Korea Hydro & Nuclear Power, KHNP (Corée du Sud) et Tokyo Electric Power Company, TEPCO (Japon).

2.3 Le futur est déjà là

La conception de réacteurs nucléaires ne s'arrête pas à la III^{ème} génération puisque la recherche s'active déjà à la réalisation de la IV^{ème} génération de réacteurs qui devraient voir le jour entre 2035 et 2040, grâce au GIF (Forum International pour la Génération IV).

3 Le GIF

Ainsi en 2001 a été créé le Forum International pour la Génération IV par dix pays et Euratom :

- l'Argentine (Comisión Nacional de Energía Atómica, CNEA...),
- le Brésil (Comissão Nacional de Energia Nuclear, CNEN...),
- le Canada (Ressources Naturelles Canada...),
- la France (AREVA, CEA, EDF, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, IRSN, Centre National de la Recherche Scientifique, CNRS...),
- le Japon (Fuji Electric, FE, Japan Atomic Energy Agency, JAEA...),
- la Corée du Sud (Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI...),
- l'Afrique du Sud (Department of Minerals and Energy, DME, Eskom, Pebble Bed Modular Reactor Limited, PBMR...),
- la Suisse (PSI...),
- le Royaume-Uni (British Nuclear Fuels Limited, BNFL...),
- les États-Unis (Argonne National Laboratory, ANL, Department Of Energy, DOE, General Atomics, GA, Idaho National Laboratory, INL, Los Alamos National Laboratory, LANL, Lawrence Livermore National Laboratory, LLNL, Massachusetts Institute of Technology, MIT, Oak Ridge National Laboratory, ORNL, Westinghouse...),
- EURATOM.

En 2006 sont venus s'intégrer la Chine (avec INET) et la Russie (avec notamment l'Institut Kurchatov).

Le GIF a défini un certain nombre de buts à atteindre pour les futurs réacteurs de génération IV [18] :

- la viabilité : disponibilité à long terme des systèmes et optimisation du carburant pour une production d'énergie mondiale ; **minimiser la quantité de déchets et les gérer au mieux pour protéger l'environnement et la population**,
- l'économie : coût de cycle de vie avantageux par rapport aux autres énergies ; niveau de risque financier comparable aux autres projets énergétiques,
- la sûreté et la fiabilité : faible probabilité d'endommagement du cœur du réacteur,
- la non-prolifération et la protection physique : assurance de la non-attractivité du matériel nucléaire pour la fabrication d'armes ; protection contre les actes de terrorisme (par exemple un crash d'avion) [19,20].

La minimisation de la quantité de déchets et leur gestion est l'un des objectifs de cette thèse, décrits plus loin.

Les six réacteurs retenus par les experts internationaux (membres du Nuclear Energy Research Advisory Committee, NERAC, du GIF, de l'OCDE, de l'Agence pour l'Énergie Atomique, AEN, de la Commission Européenne et de l'Agence Internationale pour l'Énergie Atomique, AIEA) sont donc :

- Réacteur rapide refroidi au gaz (GFR)
- Réacteur rapide refroidi au plomb (LFR)
- Réacteur à sel fondu (MSR)
- Réacteur rapide refroidi au sodium (SFR)
- Réacteur refroidi à l'eau supercritique (SCWR)
- Réacteur à (très) haute température (V/HTR)

4 Caractéristiques des HTR

4.1 Généralités et applications

Des six réacteurs sélectionnés par le GIF, le HTR (grâce aux projets passés déjà décrits plus haut) et le SFR (grâce à l'expérience acquise en France avec Phénix et Superphénix) sont les réacteurs les plus mûres et les plus avancés d'un point de vue des signatures d'accords [10]. Voici quelques aspects des HTR :

- Il utilise un combustible à base de particules TRISO (dont leur description est donnée au chapitre 2) qui ont été conçues par les chercheurs allemands pour le projet de l'AVR. Les TRISO sont les successeurs des particules BISO, qui présentaient une moins bonne étanchéité. Le grand intérêt des particules TRISO est de retenir les produits de fission (PF) et les actinides à l'intérieur de la gangue, jusqu'à des températures accidentelles de l'ordre de 1600°C. Le combustible usuel est l'uranium faiblement enrichi (< 20 %).
- Le modérateur commun à tous les HTR est le graphite. Les mille tonnes de graphite pour un réacteur de 600 MWt lui donnent une grande inertie thermique. Les HTR présentent donc un spectre de neutrons thermiques.
- Le fluide caloporteur est l'hélium, qui est le gaz ayant la plus forte conductivité thermique après l'hydrogène. L'inertie chimique de l'hélium est aussi un avantage certain.
- La puissance volumique des HTR est réduite à quelques MW/m³, ce qui est très faible comparé à la centaine de MW/m³ d'un REP. Toutes ces propriétés lui confèrent une grande sûreté inhérente.
- La température de fonctionnement prévue pour les HTR est d'environ 850 °C. Cette température permet d'atteindre un rendement d'environ 47 % (le rendement des REP n'est que d'environ 33 %). Pour les températures supérieures (domaine des VHTR), les défis technologiques sont trop importants à relever et il faut se résigner à admettre que ce réacteur avancé de HTR ne verra le jour qu'à long terme.

Les performances du combustible doivent encore être améliorées (tenue de la gangue et burn-up élevé) et les tuyauteries (avec le problème des joints) doivent être capables de supporter des hautes pressions et des hautes températures. De plus, les réels besoins du marché demandeur de chaleur ne dépassent pas les 800 °C. La production d'hydrogène est la seule application à se situer dans cette limite haute. Dans la gamme moyenne de température (250-550 °C) se trouvent principalement :

- la liquéfaction et la gazéification du charbon,
- la production d'hydrogène par voie électrochimique avancée,
- la production de vapeur d'eau,
- la préparation de goudron et bitume.

Enfin dans la faible gamme de température (30-250 °C), la désalinisation et le chauffage domestique sont des applications possibles. En revanche, les fabrications du verre et du ciment demandent une température trop élevée (entre 1200 et 1600 °C) pour les HTR.

4.2 La production d'hydrogène

L'un des gros intérêts du V/HTR est la possibilité de produire de l'hydrogène avec un rendement d'autant plus élevé que les températures atteintes sont hautes. Ceci est possible uniquement à partir de chaleur et d'eau grâce à un processus thermo-chimique avec de l'iode (sous forme I₂ et HI) et du soufre (sous forme H₂SO₄ et SO₂), comme il est schématisé sur la figure ci-dessous [21] :

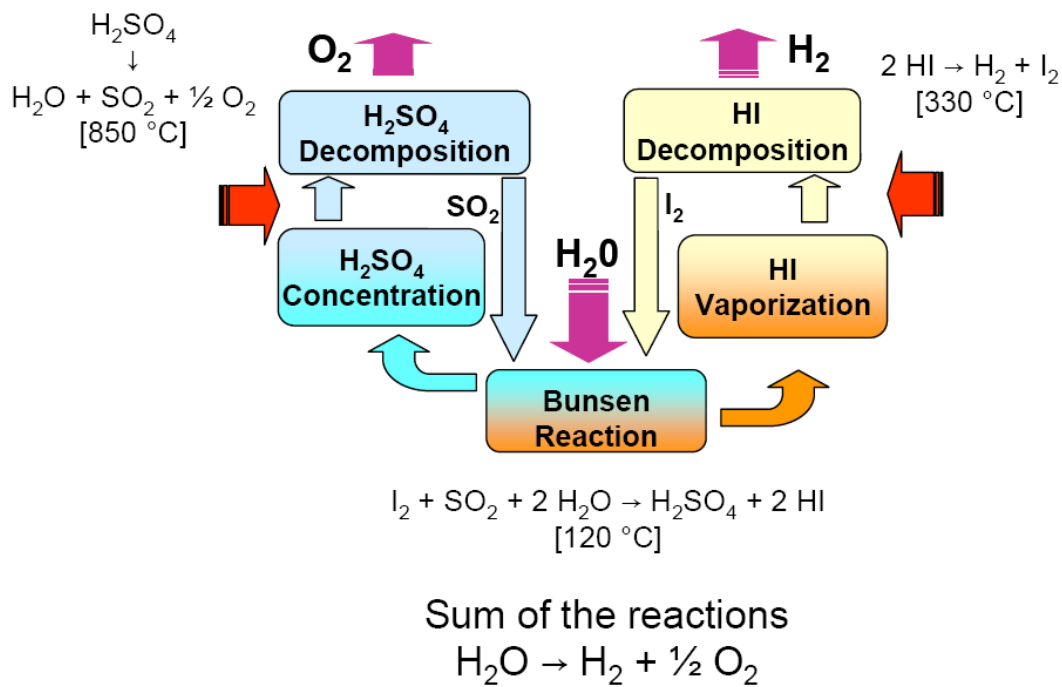


Figure 2 : Schéma de décomposition de l'eau via le cycle soufre-iode

Ce cycle est séduisant car il promet une grande efficacité et un faible coût de production. Malheureusement la réaction de Bunsen est difficile à mettre en place en raison de séparation de phase spontanée. Deux autres challenges doivent être relevés :

- Dans la section du soufre, l'eau est difficile à enlever de H_2SO_4 .
- Dans la section de l'iode, un mélange de HI, I_2 et H_2O est obtenu : ces espèces doivent être séparées.

En France, le CEA étudie la production d'hydrogène notamment via ce cycle. En Corée du Sud, il est développé par le KAERI avec son projet NHDD (Nuclear Hydrogen Development and Demonstration) [22].

Cette voie de production d'hydrogène n'est en fait pas la seule. D'autres cycles existent comme un cycle hybride au soufre (thermochimie/électrochimie) et un cycle hybride soufre/brome, avec une étape d'électrolyse, ou encore un cycle hybride au cuivre et au chlore [21]. La production d'hydrogène est également possible via la méthode de craquage du méthane avec la vapeur d'eau (SMR). C'est aujourd'hui la méthode de synthèse industrielle de l'hydrogène la plus utilisée. La chaleur produite par les HTR pourra donc être utilisée à court terme pour améliorer la méthode SMR.

4.3 Un composant clé : l'IHX

Le HTR peut fonctionner à la fois en cycle direct pour la production d'électricité : dans ce cas, la turbine est directement liée à l'hélium du circuit primaire ; ou bien en cycle indirect, pour d'autres applications [18], comme citées précédemment. Dans ce deuxième cas, il faut un échangeur intermédiaire de chaleur (IHX) entre les circuits primaire et secondaire. Les gradients de température dans l'IHX seront grands : typiquement entre 350 et 900°C. Pour supporter ces gradients, deux alliages à base de nickel sont candidats, l'Inconel 617 et le Haynes 230. L'IHX doit satisfaire également plusieurs conditions [23] :

- résister à la pression (5 bar de différence entre le primaire et le secondaire),
- être compact pour en minimiser le nombre,
- avoir un rendement de 90%.

Sa géométrie n'est pas définitivement choisie mais deux designs principaux apparaissent : l'IHX à plaques gravées chimiquement et assemblées par diffusion (PCHE, cf. figure 3 à gauche [23]) fabriqué par Heatric, et l'IHX à plaques et ailettes (PFHE : Plate Fin Heat Exchanger, cf. figure 3 à droite [23]). Les IHX à plaques ondulées et les IHX tubulaires ne satisfont pas au mieux les conditions nécessaires. La surface d'échange doit être très grande (de l'ordre de $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ de gaz pour le PCHE et $4000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ de gaz pour le PFHE).



Figure 3 : Échangeurs de chaleur : géométrie PCHE à gauche et PFHE à droite

Dans le cadre du projet RAPHAEL (voir paragraphe suivant), c'est le Plate&Fin qui a été sélectionné. Fives Cryo, Mitsubishi et Heatric sont des fabricants potentiels pour ce type de géométrie.

D'autres géométries d'IHX existent mais sont à un stade moins développé. Ce sont par exemple ceux qui utilisent des matériaux céramiques (SiC) ou bien le Plate Stamped Heat Exchanger (PSHE) [23].

5 Coopération de recherche sur les HTR : projets actuels et futurs

Tous les deux ans, une conférence internationale est organisée, les HTR Conferences, au cours de laquelle les acteurs de la conception des HTR présentent et discutent de leurs résultats. Depuis 2002, des conférences ont déjà eu lieu à Petten (Pays-Bas), à Pékin (Chine), à Johannesburg (Afrique du Sud) et à Washington (États-Unis). La cinquième aura lieu en 2010 à Prague (République Tchèque). C'est aussi l'occasion pour les industriels (concepteurs de réacteurs (AREVA, Westinghouse, PBMR), fabricants de graphite (SGL) et autres composants...) de présenter leur savoir-faire, de se créer des contacts pour d'éventuels futur contrats...

Chaque pays membre du GIF travaille sur un ou plusieurs des six réacteurs. Concernant la R&D du V/HTR, les principaux pays acteurs sont le Japon (avec le HTTR et le GTTR 300), les États-Unis (le Gas Turbine - Modular Helium Reactor, GT-MHR du programme Next Generation Nuclear Plant, NGNP [24,25]), l'Afrique du Sud (avec PBMR), la Chine et la Russie (sur le HTR-10) et la Corée du Sud (projet NHDD), et anciennement la France (projet ANTARES [25,26]) jusqu'en 2007. La stratégie française avait donné priorité aux réacteurs à neutrons rapides (SFR et GFR) et en second objectif le VHTR étudié par AREVA [27]. Toutefois, le choix du VHTR a été mis de côté pour privilégier les SFR et GFR qui permettent de recycler *in situ* les actinides et d'en minimiser la production, AREVA souhaitant bénéficier de l'expérience acquise avec Phénix et SuperPhénix. Deux projets expérimentaux récents ont fourni des résultats concrets : le HTTR au Japon (de 30 MWt ; depuis 1998) [28-31] et le HTR-10 en Chine (de 10 MWt ; depuis 2000) [28,31-33]. Ce sont des réacteurs de recherche qui ne sont pas reliés au réseau électrique. Le tableau suivant présente quelques comparatifs entre les deux projets [31] :

Tableau 2 : Caractéristiques clés des HTTR et HTR-10

Projet	HTTR	HTR-10
Lieu	Oarai, Japon	Tsinghua, Chine
Autorisation du gouvernement	1989	Mars 1992
Fin de construction	Mai 1996	2000
Criticité	Novembre 1998	Décembre 2000
Exploitant	JAERI	INET
Géométrie	Prismatique	Pebble Bed
Puissance thermique (MW)	30	10
Diamètre du cœur (m)	2,3	1,8
Hauteur du cœur (m)	2,9	1,97
Puissance volumique (MW/m ³)	2,5	2
Température d'entrée de l'hélium du circuit primaire (°C)	395	250
Température de sortie de l'hélium du circuit primaire (°C)	950	700
Pression primaire d'hélium (bar)	40	30
Flux d'hélium (kg/s)	-	4,3
Température de la vapeur d'eau en sortie du générateur (°C)	-	440
Combustible	UO ₂	UO ₂
Enrichissement (%)	3 à 10	17

Ces deux projets ont pour but de comprendre la physique du cœur des HTGR et de valider des codes de calculs (TRIPOLI4 et VSOP notamment) pour leur analyse [28] par leurs collaborateurs (en France, aux États-Unis...), de façon à fournir des bases de données. De nombreux rapports sont ainsi accessibles au grand public comme ceux de l'AIEA [31]. Les caractéristiques du tableau 2 montrent que les japonais ont atteint des températures tout à fait suffisantes, compatibles avec de nombreuses applications. Le HTR-10, malgré sa très petite taille, est parvenu à produire de la

vapeur à 440°C à un débit de 12,5 t/h. Les besoins actuels en vapeur demandent un débit allant jusqu'à plusieurs centaines de tonnes par heure [34].

D'autres programmes de recherche sur les HTR sont régulièrement programmés, comme les Framework Programs (FP) d'Euratom avec le concours de la Commission Européenne, dont le sixième (FP6) a débuté en avril 2005 pour quatre ans, tout en poursuivant le FP5.

Le projet européen majeur est le projet RAPHAEL [4,35-37], pour lequel trente-trois partenaires de dix pays collaborent. Dominique Hittner en est le coordinateur. Dans ce projet intégré de 20 M€, il s'agit de mettre au point les différents aspects d'un futur réacteur :

- physique du cœur : comprendre les gros écarts de réactivité entre les calculs et les données expérimentales des réacteurs HTTR et HTR-10, à l'aide de codes de calcul,
- combustible : valider la fabrication de technologie allemande ; irradier les particules ; tester d'autres couches (ZrC),
- matériaux : tests mécaniques et d'irradiation sur l'acier T91 (9Cr1Mo modifié) pour le cœur et les graphites de SGL, de Graphtech et de Toyo Tanso pour le modérateur,
- composants : fabrication de l'IHX (en alliage de nickel In617 ou H230), qui devra supporter de hautes températures,
- gestion des déchets : déterminer quels seront les déchets et **comment les traiter avant un éventuel stockage**,
- sûreté : expériences d'agression par l'air au FZJ (oxydation du graphite [38-40] et convection naturelle...), résistance au crash d'avions sur le bâtiment réacteur [19-20].

Dans le cadre du projet RAPHAEL (dont nos travaux de thèse sur la gestion du combustible font l'objet), des séminaires biannuels sont organisés, les EURO-COURSE, dans le but de faire le point sur l'avancement des critères ci-dessus.

Dans le FP6 également, le projet PUMA (Plutonium and Minor Actinides Management in Thermal High Temperature Reactors) traite des cycles avancés de combustible. Le FP7 (2007-2012) traite, quant à lui, de la gestion du graphite irradié, avec le projet CARBOWASTE. Même si le graphite irradié n'a pas été étudié, la thématique de ce projet est intégrée dans le chapitre 3.

Le tableau 3 introduit brièvement les futurs projets de HTR :

Tableau 3 : Projets HTR actuels

Projet	RAPHAEL	HTR-PM	PBMR	GTTR 300	NHDD	NGNP
Pays	Europe	Chine	Afrique du Sud	Japon	Corée du Sud	États-Unis
Lieu	-	Shidaowan	Koeberg	-	-	-
Exploitant	-	INET	ESKOM	JAERI	KAERI	-
Géométrie	Prismatique	Pebble Bed	Pebble Bed	Prismatique	Pebble Bed	Prismatique
Puissance thermique (MW)	600	200	400	600	600	600
Mise en fonctionnement prévue	Projet intégré (avril 2005 – mi-2009)	2013	2014	-	~2020	2021

Bien que les projets de HTR soient très nombreux (on en décompte presque une trentaine), ils n'ont que très rarement abouti à une exploitation commerciale et n'ont jamais connu d'essor industriel. Leur compétitivité économique doit être prouvée : il y a encore de gros risques de développement (IHX...) et d'opération (pas de feedback des LWR). Leur installation ne fera pas de concurrence aux LWR et aux futurs SFR pour la production d'électricité mais peut prétendre à de nouvelles applications. En effet, son déploiement ne sera possible qu'en cas d'accords entre les industriels demandeurs de chaleur et/ou de vapeur et les concepteurs des HTR, sur la base de la modularité. Le bâtiment réacteur et l'installation industrielle seront alors couplés ou à proximité l'un de l'autre.

Au vu de la "motivation" de pays comme les États-Unis, la Chine, le Japon, l'Afrique du Sud et la Corée du Sud pendant la conférence HTR2008 sur la construction de réacteurs expérimentaux (tableau 3), il est très probable que des réacteurs HTR à usage commercial verront le jour dans un futur proche.

Dans ce chapitre, nous avons décrit les généralités sur les HTR et leurs projets. Au chapitre 2, nous allons donc décrire plus précisément leur combustible (la particule TRISO) et leur assemblage (le compact et le pebble). C'est aussi dans ce chapitre que nous expliquerons les objectifs des travaux de thèse afin de compléter l'aspect déjà mentionné un peu plus haut : la gestion des déchets du combustible HTR pour en minimiser la quantité avant un éventuel stockage.



*Chapitre 2 : Description et
gestion du combustible /
Caractérisation de nos
matériaux*

1 La particule TRISO

TRISO est la contraction de tri-isotropique : la particule est faite de trois matériaux isotropiques. En son centre, la particule possède un cœur sphérique de combustible, le kernel, sous forme d'oxyde, généralement d' UO_2 ou de MOX, ou bien sous forme de carbure. La première couche entourant le cœur est du carbone pyrolytique (pyrocarbone) de basse densité, appelé tampon, qui permet de jouer le rôle d'une éponge et qui absorbe le gonflement du kernel lors de l'irradiation. La seconde couche est encore du pyrocarbone mais de haute densité. Le carbure de silicium (ou de zirconium) de la troisième couche permet de retenir les radioéléments à l'intérieur de la particule grâce à sa haute densité relative et à sa grande dureté. Le carbure de silicium est censé être parfaitement étanche. Enfin, la quatrième couche est de nouveau du pyrocarbone haute densité. Les deux couches de pyrocarbone de haute densité servent à protéger mécaniquement le carbure de silicium. La dernière couche permet aussi de faire le lien avec la matrice graphitique. Les PyC doivent présenter la plus grande isotropie possible car sous irradiation, ils deviennent anisotropes et peuvent provoquer un fluage en compression du SiC jusqu'à la rupture.

La particule TRISO est l'évolution de la particule BISO (sans SiC), créée dans les années 60 pour l'AVR. Avant l'AVR, le combustible HTR se présentait sous forme de pastilles. Aujourd'hui, tous les projets HTR utilisent la particule TRISO comme combustible de référence. Même si les dimensions des particules TRISO (épaisseur des couches) changent, le schéma général est le plus souvent celui représenté sur le cliché MEB légendé de la figure 4.

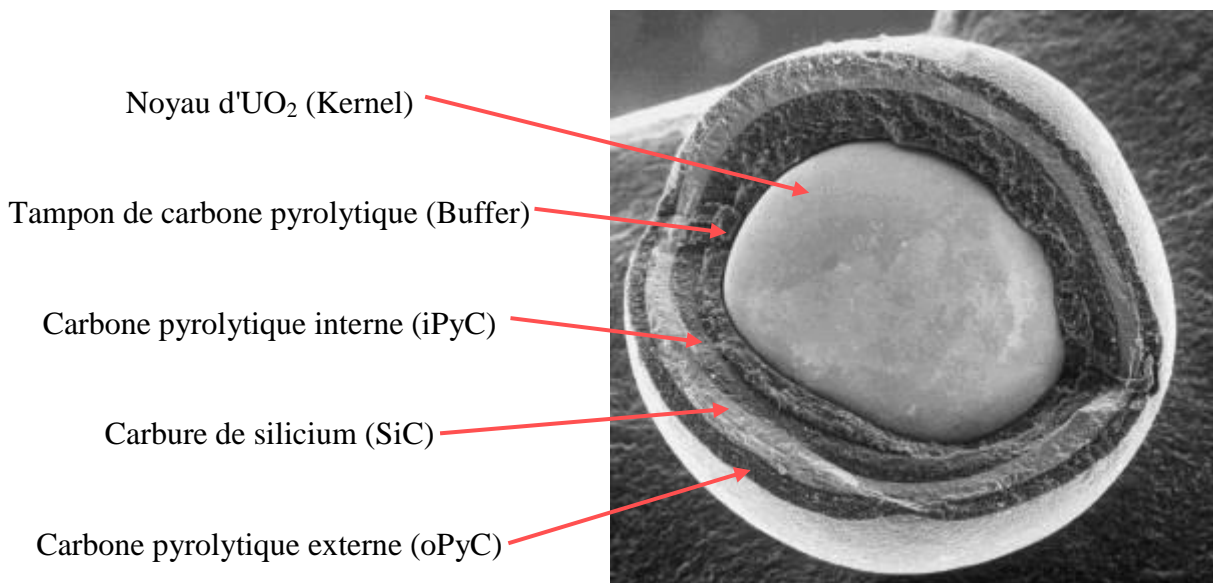


Figure 4 : Particule TRISO et ses différentes couches

Les modes de fabrication des particules sont proches aussi bien pour les kernels (noyaux) que pour l'enrobage (cf. tableau 4). La figure 5 [41] explique le schéma de la fabrication des kernels, la figure 6 [42] montre l'étape de formation des gouttes et le tableau 4 [43] décrit le procédé d'enrobage des kernels par les différentes couches.

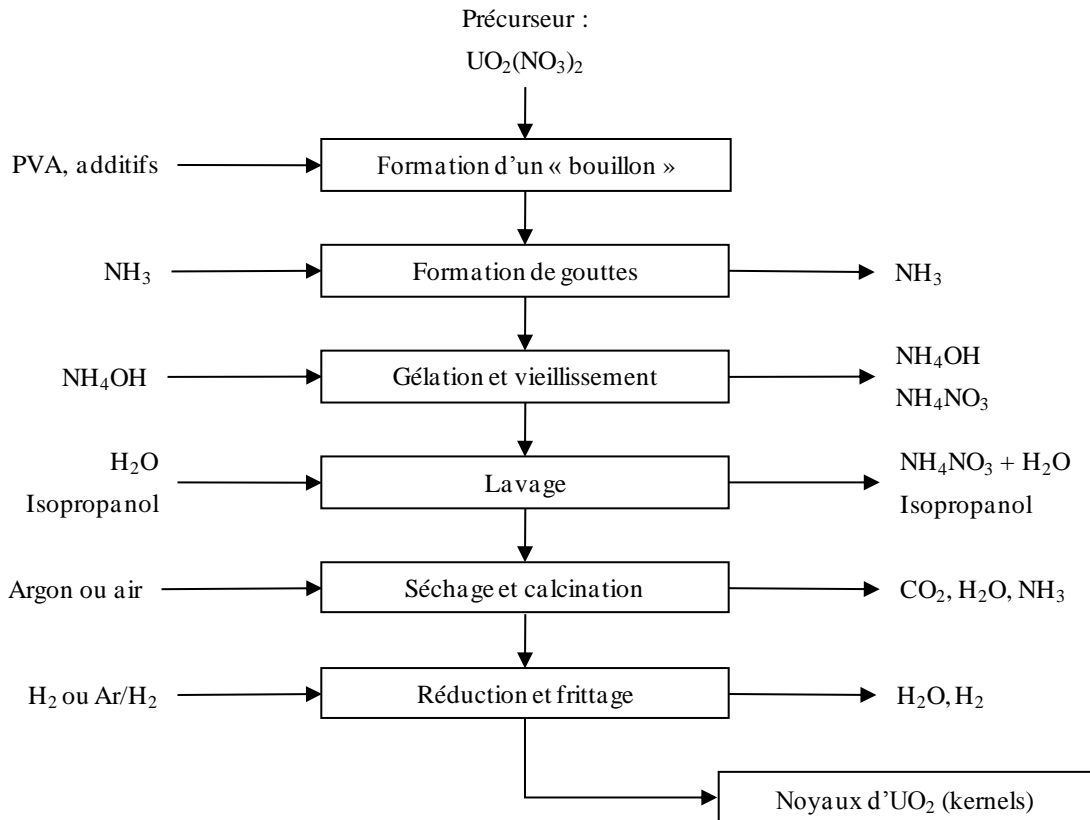
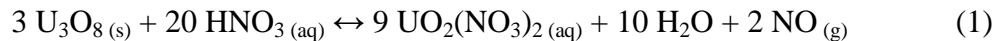


Figure 5 : Diagramme du procédé GSP pour la fabrication des kernels au CEA de Cadarache

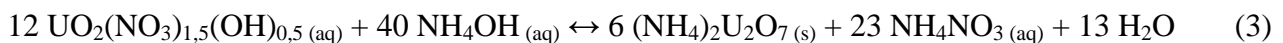
La formation des kernels est très légèrement différente au Kernel Laboratory de PBMR de celle de Cadarache, chacun gardant une partie du procédé secret. La préparation du précurseur se fait en dissolvant de l'oxyde d'uranium dans l'acide nitrique [42] :



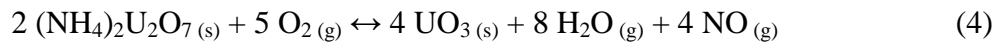
La solution de nitrate d'uranyle est pré-neutralisée avec de l'hydroxyde d'ammonium dilué :



Des additifs organiques sont ajoutés pour pré-neutraliser la solution, ajuster la tension de surface et la viscosité, afin de faciliter la formation des gouttes. Ils servent aussi à uniformiser le rétrécissement des kernels et à imposer la bonne croissance des cristaux dans les étapes suivantes. Les gouttes tombent alors dans une colonne contenant du nitrate d'ammonium pour former le diuranate d'ammonium (ADU) :



Les kernels sont laissés dans la colonne jusqu'à ce qu'ils soient suffisamment durs pour l'étape suivante. Leur diamètre est d'environ 1,8 mm. Le vieillissement se fait ensuite dans un réservoir chauffé à 80 °C jusqu'à conversion totale en ADU. Les kernels sont ensuite lavés à l'eau pour enlever le nitrate d'ammonium, l'hydroxyde d'ammonium et des additifs organiques. Ils sont ensuite lavés à l'alcool pour supprimer l'eau et le reste d'additifs. Le séchage s'effectue à 80 °C sous vide, les kernels ont alors un diamètre d'environ 1 mm et une densité d'environ 1. Les kernels de ADU sont ensuite calcinés sous air au-dessus de 400 °C dans un four batch. À partir de 300 °C, le ADU est converti selon la réaction :



À la fin de cette étape, le diamètre des kernels est de 750 µm et leur densité vaut environ 2. La dernière étape est celle de réduction de l'uranium et du frittage du kernel. La réaction de réduction se fait entre 450 °C et 650 °C sous une atmosphère à 100 % d'hydrogène. La température est ensuite augmentée jusqu'à 1600 °C pour évacuer les dernières impuretés, densifier et rendre stœchiométrique les kernels d'UO₂. Leur diamètre atteint 500 µm et leur densité juste en-dessous de la valeur théorique de 10,96. La réaction est simplement :



La figure suivante montre les photos de trois étapes de la fabrication des kernels.

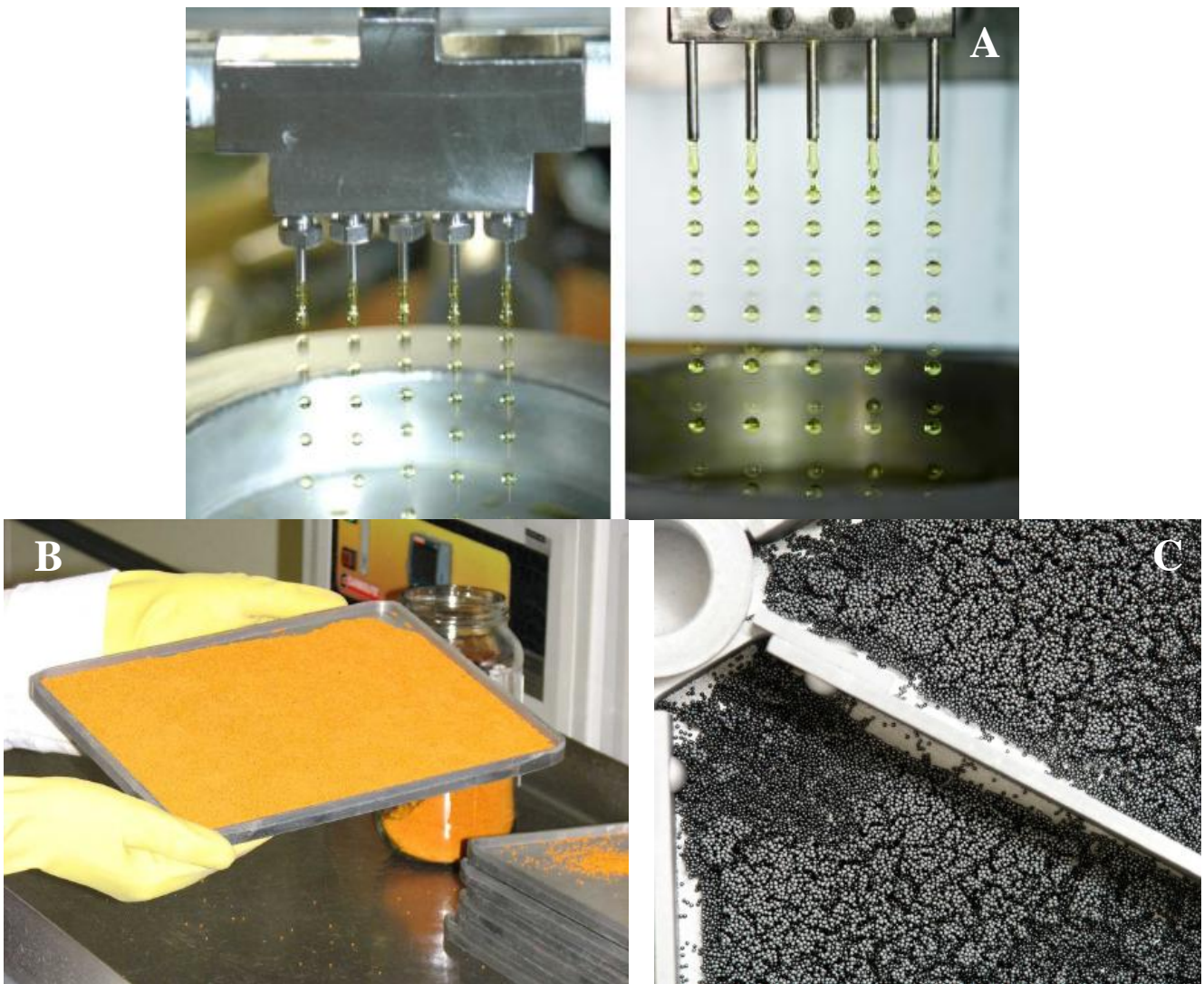


Figure 6 : A : Formation de gouttes dans le procédé de fabrication des kernels au Kernel Laboratory de PBMR ; B : Kernels de ADU avant calcination ; C : Kernels frittés d'UO₂

Une fois les kernels synthétisés (cf. figure 5), ils doivent être enrobés : le tableau 4 décrit le procédé d'enrobage utilisé par les allemands pour leurs projets passés de HTR et qui est appliqué en mode continu. Il est bon de noter que le mode de fabrication des kernels par PBMR est quasiment le même que celui des allemands, notamment en raison du fait qu'en 1999, ESKOM a obtenu le droit d'accès aux bases de données de Siemens sur le design du HTR-Modul [8].

Tableau 4 : Procédé d'enrobage allemand des kernels par la méthode CVD

Couche Paramètres d'enrobage	Tampon	iPyC	SiC	oPyC
Composition du gaz	Ar + C ₂ H ₂	Ar + C ₂ H ₂ + C ₃ H ₆	H ₂ + CH ₃ SiCl ₃	Ar + C ₂ H ₂ + C ₃ H ₆
Température d'enrobage (°C)	1250	1300	1500	1300
Vitesse d'enrobage (µm/min)	entre 6 et 10	entre 4 et 6	0,2	entre 4 et 6

Le savoir-faire de la fabrication des particules TRISO est primordial pour garantir une fiabilité pendant le fonctionnement du réacteur. Une étude de Petti [43] a d'ailleurs permis de comparer les modes de fabrication des billes TRISO entre les américains et les allemands et de se rendre compte que la qualité pouvait fortement varier à la faveur de la technologie allemande. En France, le CEA a aussi fabriqué des particules TRISO (dans l'installation GAIA du labo UO₂ de Cadarache et sur le site de Grenoble).

La fabrication des TRISO est si délicate que le changement d'un paramètre peut conduire à une baisse considérable de qualité, par exemple la température affecte le module d'Young de SiC pendant la formation [44].

2 L'assemblage de combustible : compact et pebble

Une fois fabriquées, ces particules TRISO sont ensuite incorporées dans une matrice de graphite pour former un élément de combustible de manière à les manier plus facilement et de servir de modérateur de neutrons.

Deux formes d'assemblages de combustible existent dans les HTR : le boulet (pebble, cf. figure 7) et le cylindre (compact, cf. figure 8). Le pebble mesure toujours 60 mm de diamètre alors que le compact a des dimensions variables.

Le choix du type d'assemblage détermine un design particulier du cœur du réacteur et des variables dimensionnelles dans l'assemblage lui-même. Le pebble a été créé par l'équipe de Milan Hrovat pour le projet de l'AVR tandis que le compact est utilisé depuis FSV.

Les figures 7 et 8 présentent les deux types d'éléments de combustible, le pebble et le compact, avec le réacteur correspondant.

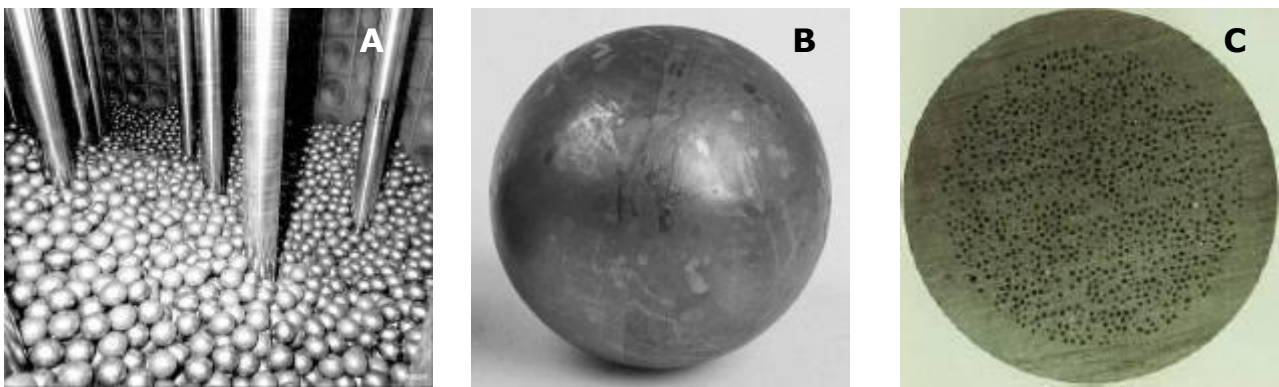


Figure 7 : A : Pebbles dans un réacteur ; B : pebble [38] ; C : coupe d'un pebble [45].

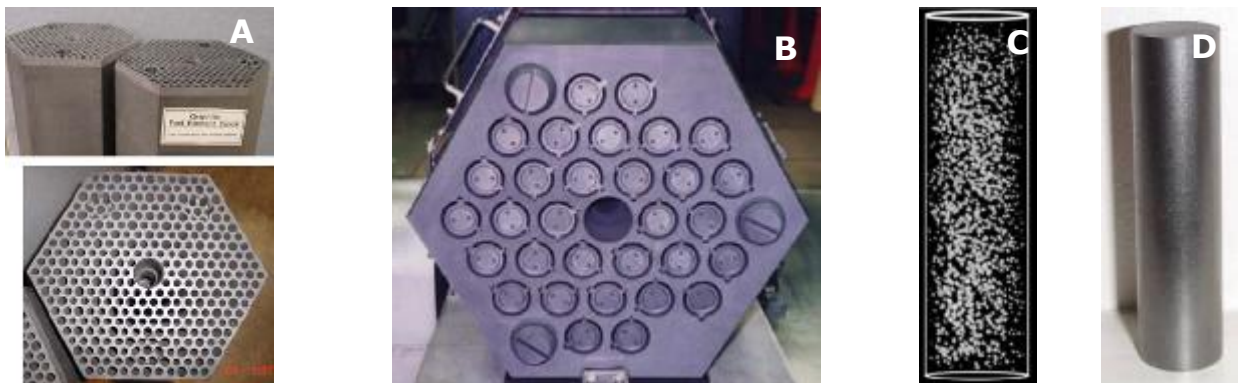


Figure 8 : A : Éléments de combustible en graphite de FSV [24] ; B : Élément de combustible fabriqué par Toyo Tanso [29] ; C : Reconstitution 3D d'un compact avec les particules TRISO [46] ; D : Photo d'un compact fourni par CERCA.

Le diagramme de la figure 9 montre le procédé de fabrication de compacts utilisé à CERCA [41] ; ce procédé est plus ou moins modifié par les autres fabricants de compacts ou de pebbles, chacun ayant son secret industriel.

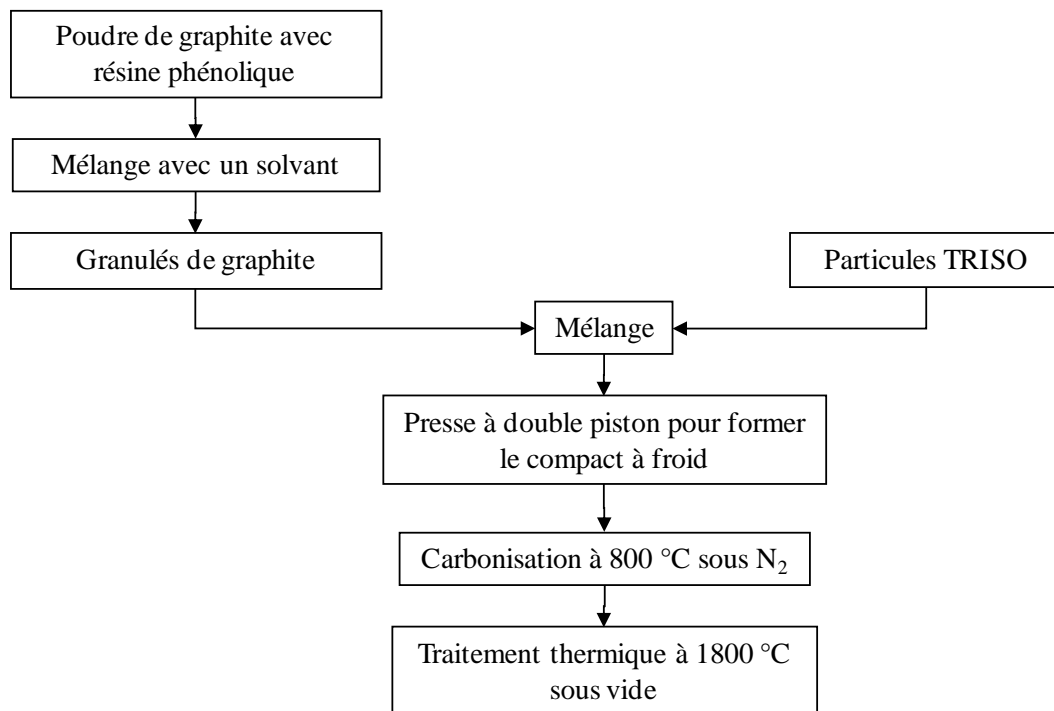


Figure 9 : Diagramme de fabrication de compacts à CERCA

Le précurseur de graphite est en général (pour A3-3 par exemple) un mélange de graphites naturel et synthétique. Le rôle de la résine phénolique est de lier la poudre et de former des particules homogènes d'environ 500 μm avant compactage. Le mélange de ces granulés et des particules TRISO est alors injecté par un flux d'air dans le moule à double piston [47]. La carbonisation permet d'évacuer la matière organique de la résine avant le traitement thermique final.

Il est bon de noter ici que la résine phénolique ne graphitise pas pendant le traitement thermique à haute température : elle crée un carbone amorphe, contrairement au brai habituellement utilisé pour la synthèse de graphite nucléaire à 3000 °C. Ce carbone amorphe résultant présente en fait de moins bonnes propriétés mécaniques dues aux fissures et est plus réactif que le graphite lui-même.

Les principales propriétés dimensionnelles et physiques des TRISO et de leur élément de combustible (pebble ou compact) sont résumées dans les tableaux 5 et 6 respectivement.

Tableau 5 : Caractéristiques principales des particules TRISO et des pebbles correspondants

Projet		AVR	AVR	AVR	HTR-10	PBMR	ASTRA
Kernel	Type	AVR GLE-4/2	HFR-P3/O2 BS03A817	FRJ-KA1 AAA10200	-	-	-
	Composition	UO ₂	UO ₂	UO ₂	UO ₂	UO ₂	UO ₂
	Stoechiométrie O/U	-	-	-	-	2,014	-
	Diamètre moyen (µm)	502	205	501	500	499 ± 12	~500
	Densité	-	-	-	-	10,77	-
	Sphéricité	-	-	-	-	1,11	-
	Enrichissement (% ²³⁵ U)	16,76	90,34	16,76	-	7,8	21
Particule TRISO	Épaisseur de la couche tampon (µm)	92	111	92	95	95	90
	Épaisseur de la couche iPyC (µm)	40	35	38	40	40	70
	Épaisseur de la couche SiC (µm)	35	38	33	35	35	60
	Épaisseur de la couche oPyC (µm)	40	39	41	40	40	60
	Diamètre total (µm)	916	651	909	920	920	~1060
	Densité de la couche tampon	-	-	-	-	1,05	1,1
	Densité de la couche iPyC	-	-	-	-	1,9	1,8
	Densité de la couche SiC	-	-	-	-	3,18	3,2
Densité de la couche oPyC	-	-	-	-	1,9	1,8	
Pebble	Type de graphite	A3-3	-	A3-3	A3-3	A3-3	-
	Diamètre moyen (mm)	60	-	60	60	60	60
	Densité de la matrice	1,75	-	-	1,73	1,73	1,85
	Charge de métal lourd (g/pebble)	6,0	-	6,0	-	9	2,44
	Contenu de ²³⁵ U (g/pebble)	1,0	-	-	-	0,72	0,51
	Taux de charge volumique (%)	6,2	-	-	-	-	-
	Nombre de particules TRISO	9560	-	9500	8300	23300	-
Propriétés graphite	Impuretés totales (ppm)	-	-	-	91	-	-
	Contenu de Li (ppm)	-	-	-	<0,01	-	-
	Impuretés équivalentes en B (ppm)	-	-	-	1,14	-	~1,1
	Conductivité thermique parallèle à 1000°C (W/cm.K)	41	-	-	29,3	-	-
	Conductivité thermique perpendiculaire à 1000°C (W/cm.K)	37	-	-	29,7	-	-
	Coefficient d'expansion thermique linéaire parallèle entre 20 et 500°C (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	2,8	-	-	2,72	-	-
	Coefficient d'expansion thermique linéaire perpendiculaire entre 20 et 500°C (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	2,92	-	-	2,99	-	-
	Module d'Young parallèle (GPa)	10,2	-	-	-	-	-
Module d'Young perpendiculaire (GPa)	9,91	-	-	-	-	-	
Références	-	[48]	[5]	[5]	[32]	[42,45,49,50]	[50]

Tableau 6 : Caractéristiques principales de particules TRISO et des compacts correspondants

Projet		FZJ	CAPRI pour SIROCCO	NGNP	GT-MHR	HTTR
Kernel	Type	FRJ2-P27/1 AJ27C200	-	-	-	-
	Composition	UO ₂	UO ₂	UC _{0,5} O _{1,5}	²³⁹ Pu/ ²³³ U/ ²³⁵ U/ ²³² Th (37,04%); ¹⁶ O (62,96%)	UO ₂
	Stoechiométrie O/U	-	1,99<x<2,02	1,5	-	-
	Diamètre moyen (µm)	497	500 ± 20	entre 350 et 500	300	597
	Densité	-	>10,4	10,5	10,2	-
	Sphéricité	-	<1,05	-	-	-
	Enrichissement (% ²³⁵ U)	9,82	9,8	20	-	-
Particule TRISO	Épaisseur de la couche tampon (µm)	94	95 ± 10	100	150	60
	Épaisseur de la couche iPyC (µm)	41	40 ± 5	35	35	31
	Épaisseur de la couche SiC (µm)	36	35 ± 5	35	35 (ZrC)	29
	Épaisseur de la couche oPyC (µm)	40	40 ± 5	40	40	46
	Diamètre total (µm)	919	~920	entre 770 et 920	820	929
	Densité de la couche tampon	-	<1,05	-	1	-
	Densité de la couche iPyC	-	1,85<x<1,95	-	1,85	-
	Densité de la couche SiC	-	>3,18	-	6,56 (ZrC)	-
	Densité de la couche oPyC	-	1,85<x<2	-	1,85	-
	BAF des couches iPyC et oPyC	-	<1,04	-	-	-
Compact	Type de graphite	A3-3	naturel	H-451	H-451	IG-110
	Fabricant	-	CERCA	GLC	GLC	Toyo Tanso
	Diamètre moyen (mm)	-	12,5	12,45	12,446	14
	Longueur (mm)	-	50	49,3	-	-
	Densité de la matrice	-	1,4<d<1,5	1,74	1,74	1,77
	Taux de charge volumique (%)	-	10	<35 (variable)	37,55	-
	Masse d'uranium total (g)	0,02126 dans 34 billes	-	-	-	-
Propriétés graphite	Impuretés équivalentes en B (ppm)	-	-	-	-	0,37
	Conductivité thermique à 1000°C (W/cm.K)	-	-	-	38	-
	Coefficient d'expansion thermique linéaire entre 20 et 500°C (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	-	-	-	20	-
	Module d'Young (GPa)	-	-	-	8	10,2
Références	-	[5]	[41,51]	[24]	[6,52,53]	[31]

3 Le graphite nucléaire

3.1 Propriétés du graphite

Autrefois, le graphite était utilisé pour l'écriture, on l'appelait "plombagine", pensant qu'il était fait notamment de plomb (il est d'ailleurs incorrectement appelé "mine de plomb" en art plastique). C'est le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele qui a découvert que ce minerai ne contenait pas de plomb mais qu'il était une forme particulière du carbone. Plus tard, le géologue allemand Abraham Gottlieb Werner l'a renommé "graphite", qui vient du grec γράφειν (graphein) et qui veut dire "écrire" [9].

Le graphite est donc l'une des formes allotropique du carbone avec le diamant (de symétrie cubique), la lonsdaléite (aussi appelé diamant hexagonal), la chaotite, les fullerènes (C_{60} , C_{70} ,...) et les nanotubes. Le carbone du graphite y est hybridé sp^2 . La symétrie est hexagonale ; sa structure cristallographique est présentée sur la figure 10 [54], avec un empilement de plans ABABAB... (le plan B est translaté de $a/\sqrt{3}$ par rapport au plan A).

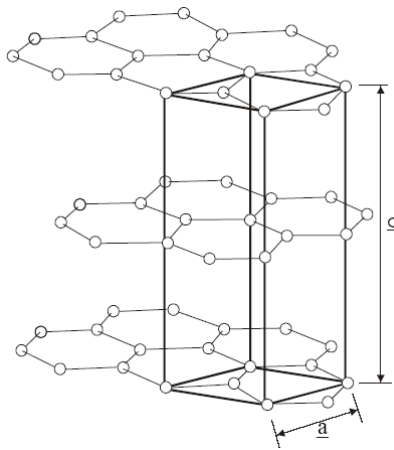


Figure 10 : Cellule unité de graphite

Le groupe spatial du graphite est $P6_3mmc$ (#194). Cela signifie que son réseau de Bravais est primitif, sa symétrie hexagonale (il possède un axe de rotation de $2\pi/6$ avec un axe hélicoïdal), il possède un plan miroir m selon a et b et un plan de glissement selon c . Ses paramètres de maille valent $a = (2,4612 \pm 0,0001) \text{ \AA}$ et $c = (6,7079 \pm 0,0007) \text{ \AA}$. Comme on peut le déduire sur la figure 10, il possède quatre atomes par maille ($Z = 4$). Sa masse volumique théorique est calculée à partir de ces paramètres cristallographiques :

$$\rho = \frac{M Z}{V_{\text{maille}} N_A} \quad (6)$$

Avec une masse molaire $M = 0,0120107 \text{ kg.mol}^{-1}$, et le volume de la maille V_{maille} en m^3 , on obtient $\rho = 2267,1 \text{ kg.m}^{-3}$. Sa densité théorique vaut alors $d = 2,2671$. Le graphite est la forme allotropique du carbone la plus stable. En effet, son énergie de liaison par atome est faible ($2,52 \text{ kcal.mol}^{-1}$) comparée à celle du diamant cubique ($5,34 \text{ kcal.mol}^{-1}$) [55]. Ses liaisons π délocalisées sur les feuillets lui donnent de bonnes conductivités thermique et électrique le long des feuillets mais elles sont mauvaises entre les plans. Sa dureté est très faible (environ 0,5 sur l'échelle de Mohs [56]) à cause des faibles liaisons entre les plans, permettant un clivage facile. Naturellement, cette structure en feuillet donne au graphite une grande anisotropie.

3.2 Spécificités du graphite nucléaire

Le graphite nucléaire doit pourtant être le plus isotropique possible afin d'éviter des déformations (gonflement et rétrécissement) dans des directions différentes dues à l'irradiation. De nombreux graphites ont été développés, testés, approuvés ou rejetés en fonction de leurs propriétés physico-chimiques : pureté nucléaire, haute densité, haute conductivité thermique, haute résistance mécanique, bonne résistance à la corrosion, bonne performance à l'irradiation [57].

Les plus utilisés sont ceux des tableaux 5 et 6 mais il en existe une multitude (comme H-327, N3M, AXZ-5Q1, WVU aux États-Unis ; IM 1-24, IM 2-24, GCMB, IE 1-24 au Royaume-Uni et A3-27, ATR-2E, ATR-2R, ASR-1R, ASR-2R, V-356, V483T en Allemagne...). Il existe également des graphites nucléaires anisotropiques comme PGA, TSX, CSF, KC, TSGBF mais ne sont pas utilisés pour les applications de cœur de réacteur.

Les graphites nucléaires doivent également contenir un minimum d'impuretés, notamment métalliques, et il semble que ce soit le graphite allemand A3-3 le plus pur [58]. Ce type de graphite est d'ailleurs celui des projets HTR-10 et PBMR (cf. tableau 5) et a fait l'objet de nombreuses recherches comme la diffusion du césium 137 [59,60].

Les tailles des cristallites (L_a et L_c) sont assez proches et petites dans les graphites synthétiques. Pour A3-3 par exemple, L_c est inférieur à 50 Å alors que dans les graphites naturels, L_a est beaucoup plus grand que L_c . La petitesse de L_a et L_c permet d'obtenir et de maintenir une meilleure isotropie ($BAF = 1$). Le rapport d'anisotropie de Bacon (BAF) caractérise l'anisotropie d'un matériau et est très utilisé en cristallographie. Il est déterminé en mesurant l'intensité sur un diffractogramme de rayons X selon deux orientations différentes du solide : cette caractérisation est présentée au 6.1.3.

4 Effet des irradiations sur les particules TRISO et le graphite

4.1 TRISO irradiées

Le rôle premier de la gangue des TRISO est de retenir les produits de fission formés pendant l'irradiation en réacteur, comme le césium 137 [26].

La tenue des matériaux sous irradiation peut être très différente selon le mode de fabrication. Les défauts des particules TRISO ont ainsi été étudiés par Miller et al. [61-64] par modélisation et leurs probabilités ont été calculées. Une particule sous fluence subit des efforts particuliers qu'on peut décomposer. Les gaz formés par fission provoquent une pression dans la région du noyau et du tampon, faisant gonfler iPyC. Au cours de l'irradiation, le pyrocarbone devient anisotrope et adopte un comportement de gonflement et de rétrécissement différent dans les directions radiales et tangentielles. Le carbure de silicium répond à ces contraintes mais les pyrocarbones ont tendance à s'en "détacher", affectant les propriétés interfaciales [65].

Pendant l'irradiation, les gradients de température sont élevés dans les particules et permettent le transport du carbone du côté chaud vers le côté froid du tampon et éventuellement de iPyC. Ce mouvement du kernel est appelé "effet Amoeba" [30,43,66,67]. Il peut théoriquement causer une rupture de la gangue, dû à la proximité du kernel du SiC mais en pratique son mouvement se limite à $2 \cdot 10^{-6}$ $\mu\text{m/s}$ à 1700°C , équivalent à moins de $55 \mu\text{m}$ pendant sa vie en réacteur [30].

4.2 Graphite irradié

Le rôle premier du carbone (ici le graphite) pour les applications de cœur de réacteur est sa capacité à ralentir les neutrons émis par la fission des atomes lourds : on dit que le graphite a un effet modérateur. Les réacteurs ayant un modérateur (graphite, eau lourde ou légère) présentent ainsi un spectre de neutrons lents, dits thermiques. Le ralentissement est obtenu par chocs élastiques du neutron avec les noyaux de carbone au cours desquels le neutron leur transmet une partie de son énergie. Or, il arrive que l'énergie du neutron soit suffisante (2560 eV) pour déplacer un atome de carbone : des lacunes d'atomes de carbone sont créées dans les plans et des amas de sites interstitiels apparaissent entre les graphènes. Au niveau dimensionnel, le graphite sous irradiation de neutrons se contracte alors selon les plans de graphène et gonfle entre les plans. L'expansion thermique va également amplifier les changements dimensionnels. Globalement, la structure du graphite irradié est désordonnée et beaucoup plus réactive que le graphite non irradié. Aussi, les propriétés de conductivité du graphite irradié vont être modifiées.

En plus de ces défauts de structure, le graphite possède des impuretés (même minimes) qui, sous irradiation, peuvent réagir avec les neutrons. Ces noyaux formés *in situ* sont pour la plupart radioactifs. On peut citer : ^3H , ^{36}Cl , ^{60}Co , ^{41}Ca , ^{55}Fe , $^{59,63}\text{Ni}$, $^{110\text{m}}\text{Ag}$ et ^{109}Cd [68], de même que les produits de fission ou les transuraniens ayant pu s'échapper par fissures (l'uranium étant aussi présent naturellement à l'état de traces dans le graphite).

L'isotope ^{13}C du carbone, d'abondance naturelle $1,07 \%$, peut capturer un neutron ($\sigma = 0,9 \text{ mb}$) et former ^{14}C . Sa formation est également possible par les réactions $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ ainsi que $^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$. Toutefois, c'est bien le carbone 14 qui est responsable de la majorité de la radioactivité dans le graphite après irradiation. Le tritium se forme quant à lui par les réactions $^{14}\text{N}(n,^{12}\text{C})^3\text{H}$, $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$ et $^{10}\text{B}(n,2\alpha)^3\text{H}$, le lithium et le bore étant des impuretés usuelles du graphite.

De plus, le graphite irradié possède de l'énergie stockée : l'énergie Wigner. Elle intervient quand des atomes déplacés (à potentiel élevé) retrouvent une position plus stable dans la structure. La quantité d'énergie est fonction du flux de neutrons, du temps d'irradiation et de la température. L'énergie accumulée peut être telle que si elle est relâchée trop vite, le graphite chauffe (et *a fortiori* il brûle en atmosphère oxydante). Pour évacuer cette énergie Wigner, un chauffage est nécessaire.

5 Options de gestion des déchets

Suivant le type de déchet, le traitement est différent. En effet, les déchets sont classés en France selon leur dangerosité et plus précisément sur leur activité et leur demi-vie radioactive. Quatre catégories ont été définies par l'IRSN :

- les déchets de haute et de moyenne activité à vie longue (HAVL et MAVL),
- les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA),
- les déchets de très faible activité (TFA),
- les déchets de faible activité à vie longue (FAVL).

Les déchets TFA et FMA sont stockés en subsurface par AREVA NC à La Hague dans la Manche (site complet depuis 1994) et par l'ANDRA à Morvilliers (pour les TFA) et à Soulaines-Dhuys (pour les FMA) dans l'Aube. Les déchets HAVL et MAVL sont vitrifiés en conteneur par AREVA NC. Ces colis sont pour le moment entreposés à La Hague avant d'être stockés de manière réversible par l'ANDRA en couche géologique profonde pour une mise en exploitation en 2025 (article 3 de la loi n°2006-739 du 28 juin 2006 [69]). Enfin, les déchets FAVL qui comprennent le graphite doivent être prochainement stockés dans un nouveau centre pour 2013 (article 4 de la même loi [69]).

Le but de cette classification est de séparer les déchets qui sont dangereux pour la biosphère de ceux qui présentent des risques négligeables. Le combustible utilisé (déchet HAVL) subit un retraitement afin de valoriser l'uranium et le plutonium. Leur volume est faible comparé aux déchets TFA issus par exemple du démantèlement de centrales (béton...). Chaque type de déchet doit alors être conditionné dans un colis (en acier ou en béton) et dans un centre (d'entreposage ou de stockage) adéquats. Le conditionnement joue donc un rôle clé dans l'immobilisation de la radioactivité des déchets à moyen (300 ans pour les FMA) et à long terme (milliers d'années pour les HAVL et les MAVL).

En général, les procédés de retraitement utilisés sont thermiques. Il y a les étapes de pré-traitement (calcination ou dissolution acide) et de traitement à proprement parlé (incinération à haute température, oxydation par sels fondus, pyrolyse et thermochimie) [70]. Pour le conditionnement, les méthodes sont la fusion des métaux, le plasma, le Synroc et la vitrification.

5.1 Cas du graphite

Quand le cœur du réacteur est en graphite, le graphite représente la majorité de déchet (classification FAVL en France) en volume. Les stocks actuels de graphite nucléaire proviennent principalement de réacteurs arrêtés de différents types [68] :

- les filières de production de plutonium refroidies à l'air (X-10 à ORNL, Windscale au Royaume-Uni et G1 à Marcoule),
- les filières d'eau légère (Hanford aux États-Unis et les RBMK en Russie),
- les filières refroidies au CO₂ (Magnox et AGR au Royaume-Uni et UNGG en France),
- et enfin les HTR refroidis à l'hélium (réacteurs déjà cités plus haut : Dragon, THTR, FSV, les nouveaux HTTR et HTR-10 et bientôt PBMR).

Le tonnage total du graphite est listé dans la référence [68] par pays et par réacteur (au nombre de 124). Chaque réacteur contient généralement entre 1000 et 4000 t de graphite (sauf les réacteurs expérimentaux, plus petits), le tonnage total mondial de graphite irradié est d'environ 250000 t.

En France, depuis la loi du 28 juin 2006, le graphite irradié est destiné à être stocké car son traitement reste un problème à l'heure actuelle (notamment à cause du ¹⁴C et du ³⁶Cl) : ce graphite reste le plus souvent tel quel en réacteur. Certains groupes comme BNFL ont proposé une "encapsulation" (ciment, polymère, résine, bitume, verre, céramique...), et d'autres comme

Westinghouse et AREVA ont développé respectivement l'incinération en four et en "lit fluidisé". Les voies d'incinération par laser (par le CEA) et de pyrolyse en vapeur ont également été étudiées. Les rendements de traitement sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de kilogrammes par heure.

Plus récemment, Fachinger, von Lensa et Podruhzina du FZJ ont proposé une méthode pour décontaminer le graphite irradié des HTR [71]. Le principe consiste à gazéifier partiellement le graphite dans un four tubulaire sous flux d'argon ou de vapeur. Le gaz est analysé dans un spectromètre infrarouge puis circule dans des flacons de lavage d'acide nitrique pour piéger le tritium, puis dans des flacons contenant des solutions fortement alcalines pour précipiter les carbonates (cf. figure 11).

Le tritium est évacué pour des températures d'environ 1000°C pendant quelques heures. Une partie du carbone est oxydée en CO et CO₂ mais il s'avère que le taux de relâchement du ¹⁴C est plus rapide que celui du ¹²C. La sélectivité vient notamment du fait que le ¹⁴C est plus concentré à la surface des blocs de graphite (là où l'azote s'est sorbé). Finalement après décontamination, un résidu solide est obtenu, qui peut être à son tour oxydé, stocké, ou réutilisé (cf. figure 11).

Le débat sur l'éventuelle réutilisation du graphite irradié est si délicat que les auteurs ont prit soin de placer un point d'interrogation après "Reuse" dans le diagramme de la figure 11. Comme nous le verrons au chapitre 3, ce procédé pourrait être couplé à l'une des méthodes de séparation graphite/TRISO que nous avons étudiée, et ainsi être utilisé pour une éventuelle application.

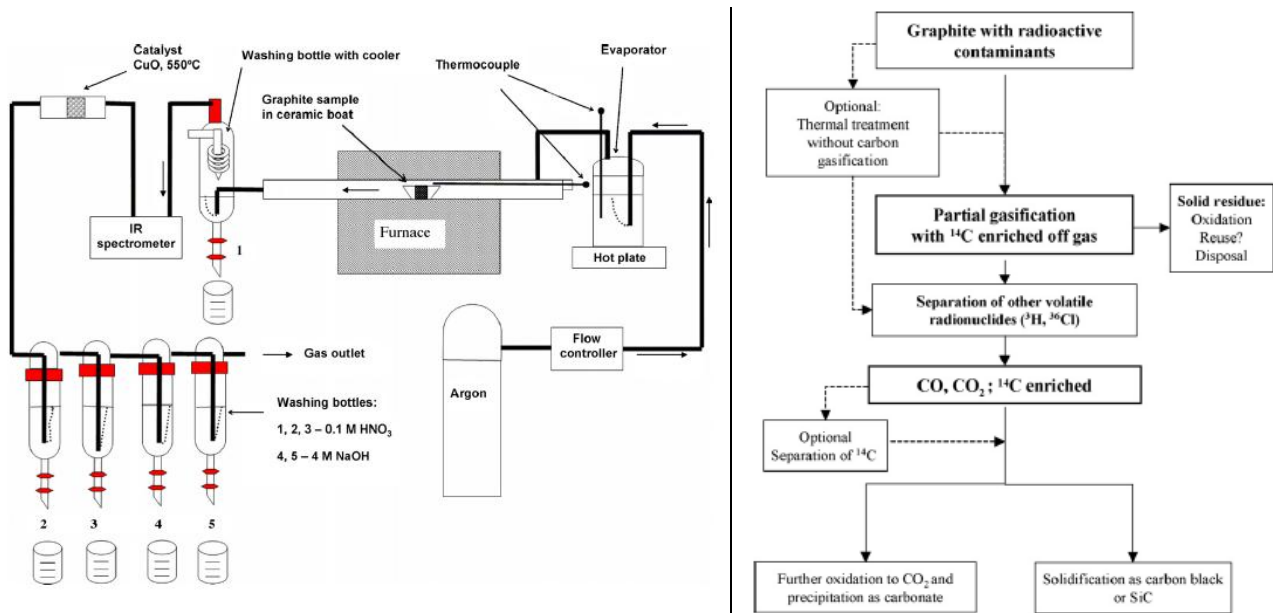


Figure 11 : Protocole de décontamination du graphite proposé par Fachinger et al. À gauche : dessin schématique de l'équipement ; à droite : diagramme du procédé

5.2 Cas des éléments de combustible HTR

5.2.1 Option entreposage et/ou stockage

Cette option rejoint quelque peu l'encapsulation de graphite par BNFL et le stockage à Yucca Mountain aux États-Unis. Ce choix de ne pas traiter le combustible utilisé dans l'immédiat a plus récemment été repris par l'Afrique du Sud avec PBMR [73-77] en attendant la proposition de méthodes de retraitement plus convaincantes.

Leur concept consiste en un conteneur ("storage tank") aéré et refroidi, lui-même se trouvant dans un box en béton. L'air frais arrive de l'extérieur et circule dans des tubes qui sont connectés en bas du conteneur. L'air, en traversant les pebbles, se réchauffe et sort à la surface. Ce conteneur est

censé permettre un entreposage du combustible utilisé de façon fiable pendant une période de 80 ans de manière à faire décroître sa radioactivité. Ces conteneurs doivent être construits sur le site de Koeberg au nord-ouest de Cape Town. Son schéma est présenté en figure 12. Évidemment, pour des raisons politiques et de pérennité de cette filière, PBMR étudie également les méthodes permettant le recyclage du combustible, donc la séparation des particules TRISO du graphite.

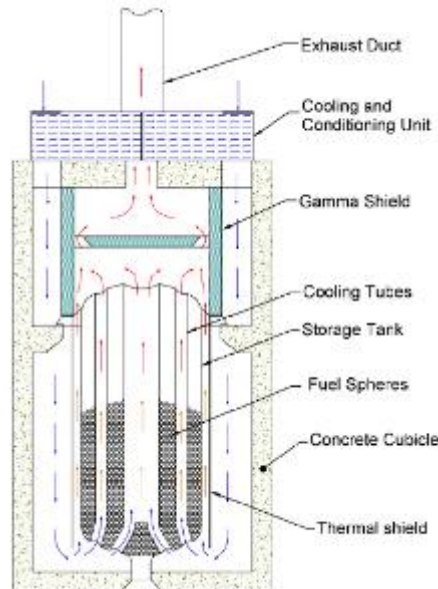


Figure 12 : Conteneur d’entreposage des pebbles de PBMR

5.2.2 Option séparation

Relativement peu de solutions convaincantes sont proposées. Une méthode utilisée par le CEA [72], les courants pulsés de haute intensité utilise un bac d’eau contenant le solide à traiter entre deux électrodes. Des décharges de 2 μ s à une intensité comprise entre 10 et 20 kA et à un voltage entre 200 et 500 kV sont émises. Ces décharges provoquent une énergie très importante (10 kJ par pulse), faisant monter la température à plus de 10000 K et des pressions de l’ordre de 10^{10} Pa. Le schéma théorique de séparation est le suivant :

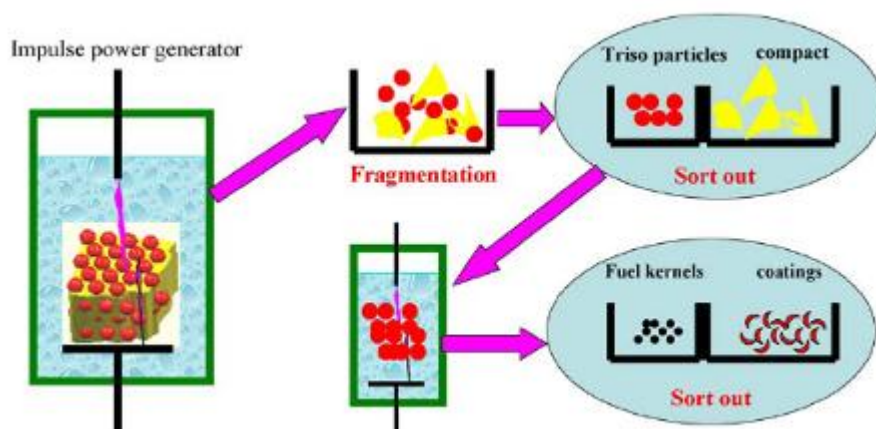


Figure 13 : Principe de séparation graphite/TRISO et kernel/gangue du CEA par courants pulsés

Ces expériences ont été menées sur des échantillons de graphite de G2 (à Marcoule) d'environ 50 g où 5000 pulses ont été nécessaires à leur fragmentation. La distribution granulométrique après traitement est inférieure au millimètre. Le bilan énergétique est donc de 1 MJ/g soit environ 280 Wh/g. Cette valeur de référence sera à comparer avec celles des autres méthodes décrites au chapitre 3. Cette méthode du CEA présente le risque de casser les particules TRISO pendant le traitement du graphite, ce qui est à proscrire pour éviter une contamination du milieu.

La séparation de la gangue du kernel a en fait été testée par combustion pour brûler les fragments de graphite contenant des TRISO et la gangue des TRISO elle-même. Les résultats de cette technique n'ont pas été publiés. Enfin, la couche de carbure de silicium a été traitée par le dichlore selon la réaction :



La perte de masse de SiC atteint 90 % en 5 h de traitement.

Cette étude préliminaire du CEA a donc permis d'initier d'autres méthodes au sein du laboratoire Subatech dont cette thèse fait l'objet et qui sont explicitées dans le chapitre 3.

5.3 Objectifs de la thèse

Le graphite total des HTR (modérateur, assemblage de combustible, gangue) représente un volume et un tonnage énormes comparé aux matières fissiles (le kernel pour simplifier). Ainsi, ce tonnage s'élève à environ 24 tonnes par tonne d'uranium initialement présent (24 t/t_{Ui}, cf. voie A1 de la figure 14). Dans le cas des réacteurs expérimentaux (petits), un stockage direct est envisageable, mais dans le cas d'un large déploiement de la technologie HTR, des solutions de traitement doivent être trouvées pour réduire le volume de déchets. En effet, la gangue des particules retenant les radioéléments confinés dans les TRISO, le reste du graphite n'est que faiblement contaminé (par le carbone 14 principalement). La séparation des particules TRISO (déchets de type HAVL) de la matrice de graphite (déchet de type FAVL) permet ainsi de rendre viable cette filière.

Un éventuel stockage direct des compacts (après séparation des blocs modérateurs) réduirait la quantité de déchets à environ 7,5 t/t_{Ui} (voie B1), ce qui n'est pas encore acceptable. La séparation des particules TRISO du graphite permet de minimiser cette quantité de déchets à 2 t/t_{Ui}. Des méthodes de séparation doivent alors être trouvées, tout en respectant la condition *sine qua non* de ne pas casser les particules. Une séparation plus poussée du kernel de la gangue peut aussi permettre de ne stocker que les gangues et les produits de fission, et de récupérer l'uranium et le plutonium des kernels via le procédé PUREX, dans le cas où des matières valorisables sont suffisamment présentes dans le kernel irradié.

La plus grande partie des travaux de thèse consiste en la séparation des particules du graphite et des kernels de la gangue. Les méthodes choisies seront comparées énergétiquement entre-elles et à celle des courants pulsés du CEA.

Que ce soit entières ou pas, les particules TRISO sont donc destinées à être stockées, donc à être immobilisées dans une matrice. Le verre nucléaire ayant déjà fait ses preuves de durabilité, nous avons alors procédé à leur vitrification par frittage.

Afin de mieux connaître les matériaux utilisés pour nos expériences de séparation et de vitrification, leur caractérisation préalable s'avère indispensable.

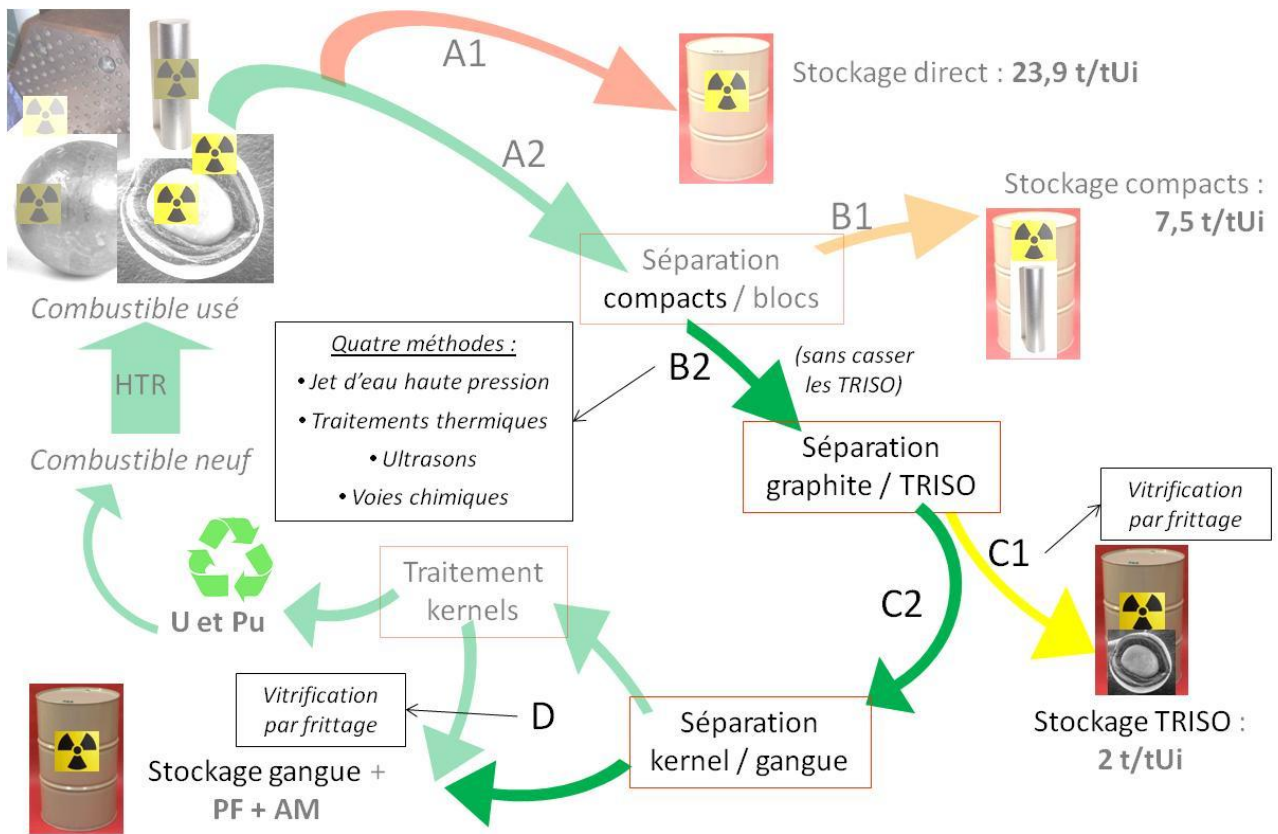


Figure 14 : Différentes voies de traitement du combustible HTR et objectifs de thèse

6 Caractérisation des matériaux fourni par AREVA NP

Les compacts utilisés pour les études de séparation ont été fournis par AREVA NP. Ils ont été fabriqués par CERCA à Romans-sur-Isère, dans la Drôme. CERCA est aujourd'hui une filiale appartenant à 100 % à AREVA NP [78]. Les particules TRISO des compacts ont en revanche été fabriquées dans l'installation GAIA de Cadarache. Ces deux installations (fabrication des TRISO à GAIA et fabrication des compacts à CERCA) constituent la "ligne CAPRI" (CEA & AREVA Production Integrated).

Les fractions volumiques en particules sont de 0 %, 9,6 % et 20,9 %, communément appelées dans la suite du texte 0, 10 et 20 %. Les particules TRISO sont fictives au sens où le cœur n'est pas en UO_2 mais en ZrO_2 pour des raisons de radioprotection. Le graphite utilisé est naturel. Deux lots nous ont été fournis, les batchs numéro P82C82 et P84C84. Quelques caractérisations ont été faites pour se familiariser avec ces matériaux composites.

6.1 DRX

6.1.1 Méthode

La diffraction des rayons X (DRX) est la méthode de choix pour déterminer les phases cristallines des matériaux. Elle va nous permettre d'accéder à une position précise des raies de diffraction, de leur intensité, et de la taille des cristallites.

Le diffractomètre utilisé est un Siemens D5000 de géométrie Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ (θ entre le faisceau incident et le plan de l'échantillon et 2θ entre ce même plan d'échantillon et le détecteur). La tension accélératrice entre la cathode (le filament) et l'anticathode de cuivre est de 40 kV et l'intensité du courant de 30 mA. Le tube de rayons X émet donc aux énergies des raies K du cuivre ($E_{K\alpha1\text{ Cu}} = 8047,78\text{ eV}$ et $E_{K\beta1\text{ Cu}} = 8905,29\text{ eV}$ [79]) correspondant à des longueurs d'onde respectives de $\lambda_{K\alpha1} = 1,54060\text{ \AA}$ et $\lambda_{K\beta1} = 1,39225\text{ \AA}$ selon la correspondance :

$$E = \frac{hc}{e\lambda} \quad (8)$$

Le rapport d'intensité entre les deux est de 8 en faveur de la raie $K\alpha$. Un filtre de nickel est placé derrière la seconde fente de Solers pour absorber la raie $K\beta$. En effet, le nickel présente un spectre d'absorption des rayons X discontinu et son absorption est dans ce cas très élevée sous $1,49\text{ \AA}$ mais très faible au-dessus, permettant uniquement à la raie $K\alpha$ du cuivre de franchir le filtre. Ce filtre permet donc d'obtenir un faisceau monochromateur (il se trouve que pour l'analyse de graphite, la raie (0 0 2) est si intense que la $K\beta$ est encore visible à 24°). Il faut noter également que la raie $K\alpha$ du cuivre a deux composantes, la $K\alpha1$ (déjà citée) et la $K\alpha2$, d'énergie $8027,83\text{ eV}$ [79]. Il n'est pas possible de filtrer cette raie et elle contribue à un dédoublement ou à un épaulement des pics vers les angles plus élevés. En revanche, il est possible, via un logiciel, de la supprimer mais cela a tendance à altérer le spectre : des informations peuvent être perdues. Enfin, une fente de réception de $0,2\text{ mm}$ est placée devant le détecteur à scintillation.

Rappelons d'abord la loi de Bragg concernant la condition de diffraction :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda_{Cu} \quad (9)$$

Soit en fonction de θ :

$$\theta = \arcsin \left(\frac{\lambda_{Cu}}{2d_{hkl}} \right) \quad (10)$$

d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre les plans (h k l) ; λ_{Cu} est la longueur d'onde de la raie $K\alpha 1$ précédemment citée (1,5406 Å). Les distances inter-réticulaires sont calculables à partir des indices de Miller et des paramètres de maille. Pour une symétrie hexagonale, elles valent :

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{1}{\frac{(h^2 + k^2 + hk)^{4/3}}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (11)$$

La position des raies étant connue, de même que leur indexation, le calcul des paramètres a et c peut se faire manuellement, en minimisant la somme des carrés des écarts entre les distances inter-réticulaires observées et calculées :

$$\sum_{hkl} [d_{hkl\text{observée}} - d_{hkl\text{calculée}}]^2 \longrightarrow 0 \quad (12)$$

La taille de cristallites L est calculée par la méthode de Scherrer. L'équation est la suivante :

$$L = \frac{K \lambda_{Cu}}{\beta \cos \theta} \quad (13)$$

K est le facteur de forme, égal à 0,89 quand on raisonne sur la largeur à mi-hauteur (FWHM) ; β est un paramètre expérimental qui est égal à la FWHM moins la largeur instrumentale, fixée ici à zéro ; θ est le demi-angle de diffraction en radian. Même si cette méthode n'est pas très précise, elle permet tout de même de nous renseigner sur la taille des cristallites.

Enfin, les diffractogrammes sont acquis par le logiciel DiffracPlus, puis sont traités avec le logiciel EVA. Ce dernier permet notamment de mesurer la FWHM et l'intensité des raies, de connaître précisément leur position, de déterminer les phases présentes en comparant les diffractogrammes avec les fiches de la base de données.

6.1.2 Données cristallographiques

Les données cristallographiques du graphite de CERCA sont données dans le tableau 7. Dix acquisitions ont été enregistrées afin d'améliorer le rapport signal sur bruit (S/B).

Il est important de noter que le calcul de la taille de cristallites L (plus précisément L_a et L_c) considère un cristal parfait, c'est-à-dire sans défaut comme une dislocation ou un joint de grain. La taille moyenne des cristaux selon le paramètre de maille a donne alors (412 ± 18) Å. Cette valeur est obtenue en prenant en compte deux raies seulement, correspondant aux plans (1 0 0) et le (1 1 0), qui sont les seuls (h k 0) visibles. L'épaisseur moyenne des grains L_c vaut (360 ± 51) Å, calculée uniquement à partir des raies (0 0 2), (0 0 4) et (0 0 6), qui sont les seules (0 0 l) visibles. Ce paramètre est grand comparé celui d'une matrice de graphite A3-3, qui vaut environ 50 Å (cette valeur n'ayant peut-être pas été calculée de la même manière), mais pas beaucoup plus grand que le H-451 ($L_a = 239$ Å et $L_c = 332$ Å) [80].

L'observation de l'intensité indique une forte orientation préférentielle en faveur des raies (0 0 l), malgré le fait d'avoir travaillé sur poudre.

Le calcul des distances inter-réticulaires grâce à l'équation (11) fournit des valeurs très proches de celles obtenues expérimentalement. La somme des carrés des écarts (expression (12)) est minimisée à $3,147 \cdot 10^{-6}$ pour le couple de paramètres $a = 2,4645 \text{ \AA}$ et $c = 6,7171 \text{ \AA}$.

Tableau 7 : Caractéristiques des raies de DRX du graphite de CERCA (pas : 0,01°, vitesse : 2 s/pas ; 10 scans)

(hkl)	FWHM (°)	FWHM (rad)	2-thêta (°)	thêta (rad)	d_{hkl} obs. (Å)	L (Å)	Intensité (coups)	Intensité relative (%)	d_{hkl} cal. (Å)
0 0 2	0,195	0,0034	26,518	0,231	3,3586	414	33694	100,00	3,3586
1 0 0	0,198	0,0035	42,316	0,369	2,1341	425	91,2	0,27	2,1343
1 0 1	0,311	0,0054	44,510	0,388	2,0339	273	277	0,82	2,0341
1 0 2	0,399	0,0070	50,598	0,442	1,8025	218	40,6	0,12	1,8014
0 0 4	0,282	0,0049	54,616	0,477	1,6790	314	1252	3,72	1,6793
1 0 3	0,405	0,0071	59,792	0,522	1,5455	224	108	0,32	1,5449
1 0 4	0,364	0,0064	71,385	0,623	1,3203	266	15,7	0,05	1,3198
1 1 0	0,252	0,0044	77,406	0,675	1,2319	399	115	0,34	1,2323
1 1 2	0,330	0,0058	83,512	0,729	1,1567	319	142	0,42	1,1568
1 0 5	0,445	0,0078	85,329	0,745	1,1366	240	27	0,08	1,1369
0 0 6	0,306	0,0053	86,990	0,759	1,1191	354	147	0,44	1,1195
2 0 1	0,383	0,0067	93,970	0,820	1,0535	301	7,8	0,02	1,0539
1 1 4	0,419	0,0073	101,734	0,888	0,9931	297	98,4	0,29	0,9935
1 0 7	0,333	0,0058	123,449	1,077	0,8747	504	15,3	0,05	0,8752

Les particules TRISO entières et des kernels ont également été analysés par DRX. Techniquement, les billes ont été collées sur un scotch MEB double face, lui-même collé sur le porte-échantillon. Leurs diffractogrammes sont présentés sur la figure 15. Concernant les particules TRISO entières, la grande majorité des raies observées correspondent à la moissanite, qui est du β -SiC, cubique à faces centrées ($a = 4,3589 \text{ \AA}$) et de groupe d'espace F-43m. Ces cinq raies visibles sont indexées en rouge et leurs distances inter-réticulaires sont insérées à droite. Le fait de "voir" le SiC indique que les rayons X traversent aisément le carbone pyrolytique externe (il ne fait que 40 microns d'épaisseur). La couche oPyC est d'ailleurs détectée autour de 26° par une raie large ou par plusieurs raies qui se chevauchent.

Les raies de diffraction des kernels semblent correspondre à l'oxyde mixte $\text{Zr}_{0,963}\text{Y}_{0,037}\text{O}_{1,982}$, de symétrie tétragonale (quadratique) primitive ($a = 3,6008 \text{ \AA}$ et $c = 5,1793 \text{ \AA}$) et de groupe spatial $\text{P4}_2/\text{nmc}$. L'yttrium est souvent utilisé pour stabiliser la phase tétragonale de la zircone, qui a le même groupe spatial que cet oxyde mixte mais avec des paramètres de maille légèrement différents. Comme on le verra dans le paragraphe consacré aux microscopies, les kernels ne contiennent en fait pas d'yttrium. Dans ce cas où la phase n'est que de la zircone, le petit décalage des raies peut être dû à une différence de hauteur de l'échantillon (toute la surface des billes n'est pas à la même cote). L'indexation des raies reste cependant la même. Bien qu'à température ambiante, c'est la phase monoclinique de la zircone qui est stable (la baddeleyite), la zircone des kernels a été synthétisée dans une gamme de température où la phase tétragonale est stable. Sa cinétique de transformation est trop lente pour être observée ici.

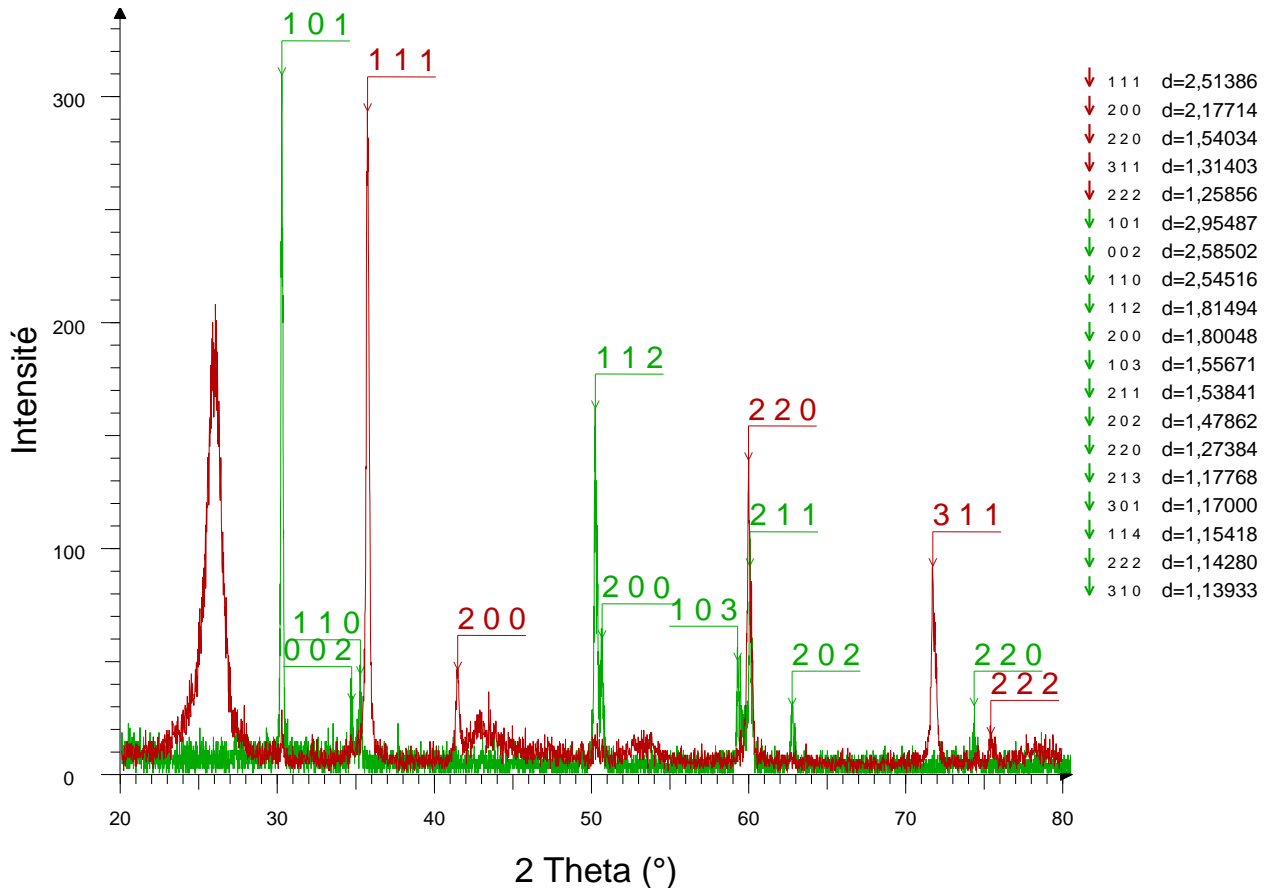


Figure 15 : Diffractogrammes des particules TRISO (en rouge) et des kernels (en vert)

6.1.3 Mesure de l'anisotropie du graphite

C'est Bacon en 1956 [81] qui a proposé le premier une méthode pour déterminer l'anisotropie du graphite. Des échantillons sont découpés selon différents angles par rapport à la texture. L'intensité de la raie (0 0 2) est relevée pour chacun de ces angles (de 0° à 90° par pas de 10°). Le facteur d'anisotropie de Bacon (BAF) est alors donné par l'expression suivante [82] :

$$BAF = \frac{1}{2} \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin^3 \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi} \quad (14)$$

Pour une distribution aléatoire des cristallites, les intensités de la raie (0 0 2) sont égales à n'importe quel angle et le BAF vaut 1.

Une seconde méthode a été proposée par Noda et Inagaki [83]. L'expression est la suivante [82] :

$$\gamma_1 = \frac{\frac{I(002)_{//}}{I(002)_{//} + K\{I(100)_{//} + I(101)_{//}\}}}{\frac{I(002)_{\perp}}{I(002)_{\perp} + K\{I(100)_{\perp} + I(101)_{\perp}\}}} \quad (15)$$

où $I_{//}$ et I_{\perp} représentent les intensités des raies dans les plans respectivement parallèles et perpendiculaires à la direction de la texture du graphite. K est fixé à 5,56 de manière à ce que γ_1 soit égal à l'unité pour un échantillon complètement non-orienté [82].

Pour vérifier l'anisotropie et tenter de la mesurer, nous avons travaillé non pas sur poudre (censée être isotrope) mais sur des morceaux de compacts en utilisant la seconde méthode, celle de l'expression (15). Deux échantillons ont ainsi été préparés. L'un est en position debout, au centre d'une boîte de pétri (de diamètre proche de celui du porte-échantillon), fixé dans la résine. Les grains du graphite sont supposés être à plat. On appellera cet échantillon "BAFdebout" ; il a une orientation parallèle à la texture du graphite. L'autre est en position couchée, également au centre d'une boîte de pétri et fixé dans la résine ; on l'appellera "BAFcouché" ; il a une orientation perpendiculaire à la texture du graphite. La figure 16 présente une photo des deux échantillons.

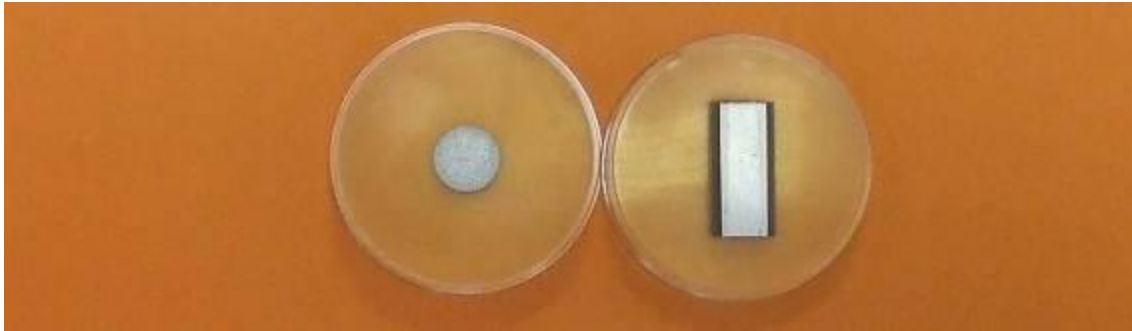


Figure 16 : Échantillons "BAFdebout" à gauche et "BAFcouché" à droite

Les deux échantillons (graphite + résine + boîte) ont été polis à 3 μm afin d'obtenir une surface totalement plane pour l'analyse DRX. Les deux acquisitions sont effectuées dans des conditions exactement identiques (pas de $0,02^\circ$, vitesse de pas de 2 s, 2 scans). Les diffractogrammes obtenus sont représentés en figure 17.

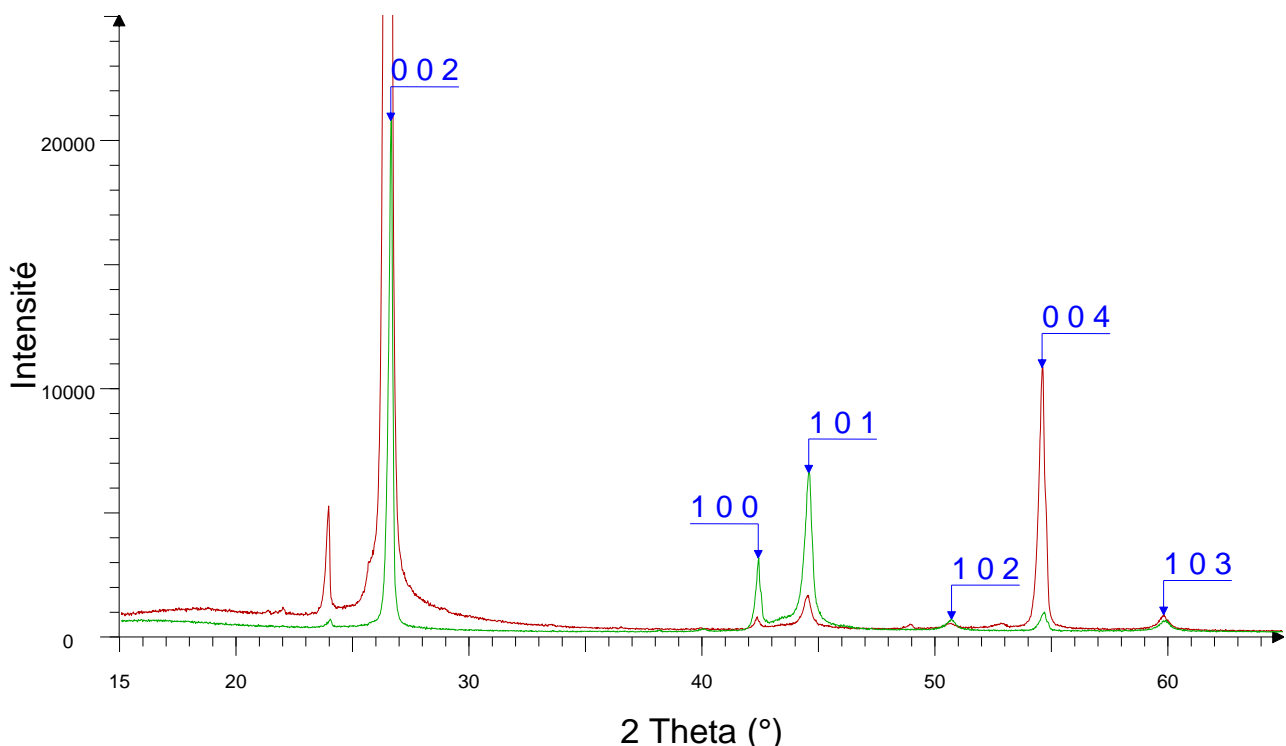


Figure 17 : Diffractogrammes des échantillons BAFdebout (en rouge) et BAFcouché (en vert). La raie à 24° est également la raie (0 0 2) du graphite mais obtenu avec la radiation $K\beta$ du cuivre, pas totalement filtrée ($\lambda_{K\beta 1} = 1,39225 \text{ \AA}$).

À la première vue des diffractogrammes, il est évident que le graphite est anisotrope, les intensités des raies étant totalement différentes selon l'orientation. L'échantillon BAFdebout (parallèle) fait

nettement ressortir les raies (0 0 1) tandis que les raies ayant une composante selon a non nulle sont inhibées. Pour l'échantillon BAFcouché (perpendiculaire), c'est l'inverse, les raies (h k 0) sont renforcées tandis que les (0 0 1) sont inhibées d'un facteur supérieur à dix. Enfin, le calcul du BAF par l'équation (15) fournit une valeur de 3,4, bien loin de l'unité recherchée pour l'application de cœur de réacteur. Cette propriété sera à garder à l'esprit dans le chapitre 3 dédié à la séparation des particules TRISO du graphite, et elle jouera un rôle dans les méthodes utilisées.

6.2 Microscopies électroniques

Des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique à transmission (MET) ont été effectuées sur des échantillons de graphite issus de compacts et sur les particules TRISO.

Pour toutes les analyses en MEB, le microscope utilisé est un JEOL 5800LV. La tension d'accélération usuelle est de 15 kV, mais suivant les usages, des tensions de 7 kV ou de 20 kV peuvent aussi s'avérer plus pertinentes. En effet, plus la tension d'accélération est élevée, plus les électrons arrachés à la matière (les électrons secondaires) proviennent d'une grande profondeur. Pour l'analyse d'éléments lourds et de matériaux "épais", une forte tension est appliquée. Pour les éléments légers comme le carbone et les petits objets de surface (comme les précipités sur le verre altéré), une tension plus faible est recherchée. Typiquement, pour faire de l'imagerie en haute résolution, on appliquera une tension élevée (20 kV) et on placera l'échantillon proche de la sonde. Si l'échantillon n'est pas conducteur ou mauvais conducteur, on le métallisera par du platine ou de l'or. La qualité d'image à 20 kV sera optimale mais les analyses ne le seront pas, polluées par le métallisant. Dans le cas de l'analyse élémentaire, on peut choisir de "métalliser" par du carbone et de travailler à 15 kV.

Le graphite des compacts a été analysé en MEB selon deux méthodes : l'observation de la cassure d'un compact (figure 18), et l'observation de sections polies d'un compact (figure 19). Dans le premier cas, le graphite a, d'aspect visuel, un éclat métallique noir qui reflète la lumière selon l'orientation des grains. La figure 18 montre d'ailleurs une grande rugosité de cette surface. Les sections polies, même si elles donnent l'impression d'un grand lissage, sont en fait loin d'être régulières comme l'illustre la figure 19 : une grande porosité est mise à jour. Cette porosité sera discutée plus en détail au paragraphe suivant. Les grains, typiquement de quelques dizaines de microns, révèlent leur structure en feuillet, comme on le voit sur les clichés 18C et 18D. Dans le premier cas, l'observation est parallèle aux plans ; dans le second cas, perpendiculaire. Sur le cliché 18D, il est d'ailleurs intéressant d'observer les différentes nuances de gris qui indiquent des épaisseurs de cristal différentes, mettant en évidence la frontières des plans superposés (clair : épais ; sombre : fin).

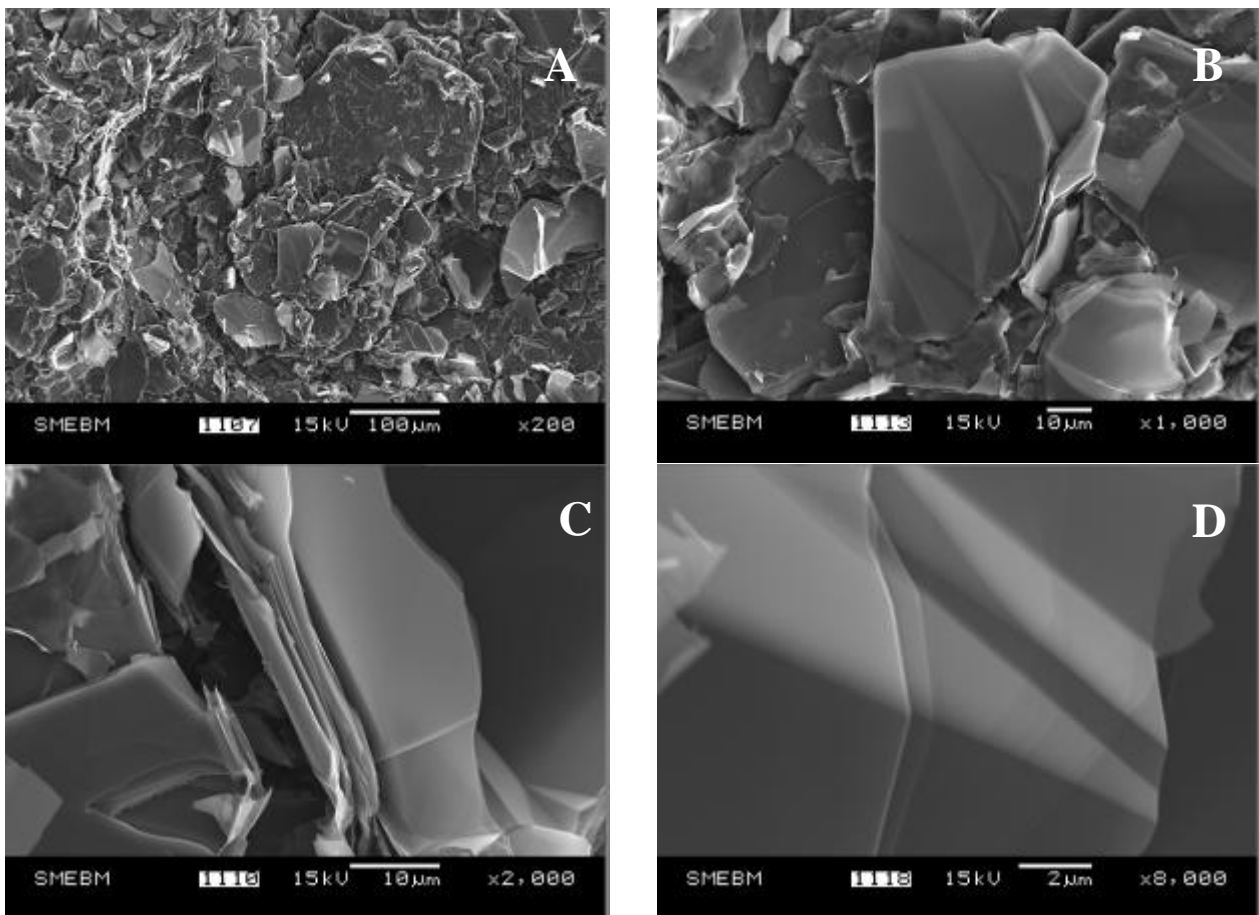


Figure 18 : Clichés MEB d'un compact cassé. A-B : mise en évidence de la rugosité ; C-D : mise en évidence de la structure en feuillets

Du fait du compactage uniaxial lors de la fabrication des compacts (anisotropie des compacts vue au 6.1.3), l'orientation préférentielle des grains est visible sur le cliché 18A, à faible grossissement. Les analyses EDX par MEB n'ont bien sûr pas décelé d'impuretés en raison de leurs trop faibles quantités et de la résolution limitée de l'appareil.

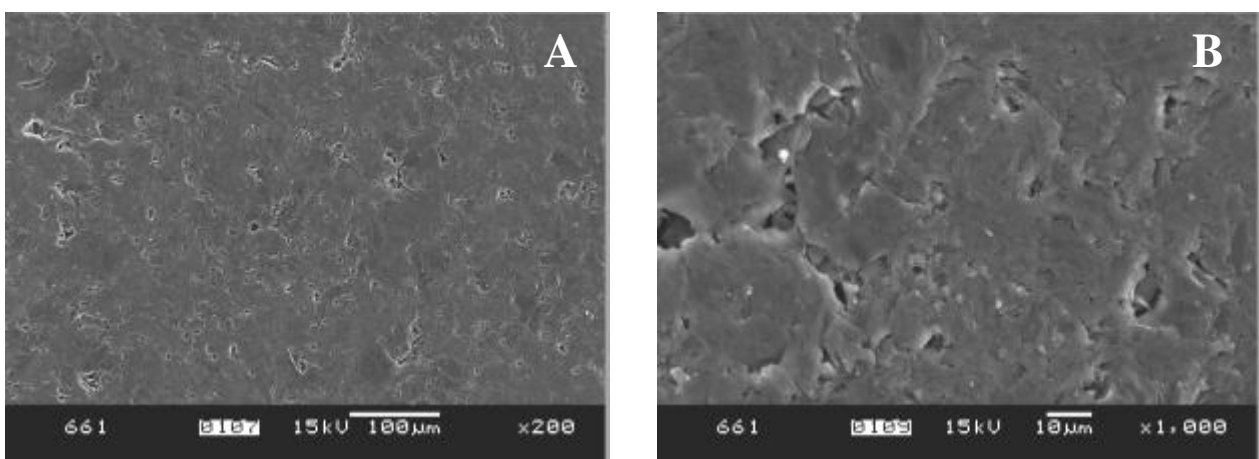


Figure 19 : Clichés MEB d'une section polie d'un compact. A : mise en évidence de la porosité ; B : importance de la porosité à petite échelle

Des coupes de compacts avec particules TRISO ont été réalisées pour observer les particules au MEB. Des tranches de compacts ont donc été découpées à l'aide d'une scie diamantée de précision

(BUEHLER® Isomet 4000), puis elles ont été polies (BUEHLER® Bêta Vector) successivement à 45 µm, 15 µm et 3 µm. De par leur caractère très dur (le β-SiC a une dureté de Mohs de 9,5), les TRISO sont difficiles à couper, même avec une vitesse d'avance très faible, d'autant plus que le graphite est poreux (voir 6.3) : les particules ont tendance à s'enfoncer dans leur matrice graphitique. La cohésion entre le SiC et le pyrocarbone n'est pas très bonne, les deux couches ayant tendance à se détacher. Enfin, le kernel de ZrO₂ peut bouger dans son emplacement pendant le polissage et ainsi tasser le tampon de carbone pyrolytique. Quelques clichés de TRISO sont reproduits en figure 20. L'épaisseur des couches varie en fonction de la cote d'observation mais les clichés ici représentés sont pris près de l'équateur. Même si les kernels sont bien sphériques, la particule entière l'est beaucoup moins, l'épaisseur des couches n'étant pas toujours régulière. On peut estimer l'asphéricité (rapport du grand diamètre sur le petit diamètre) entre 1,02 et 1,08 suivant les cas mais les particules ne sont ni prolates, ni oblates, seulement déformées avec des protubérances.

L'analyse EDX du kernel fournit des pourcentages atomiques de 33,35 % pour le zirconium et de 66,67 % pour l'oxygène. Aucune trace d'yttrium n'a été mesurée (leurs raies L ne peuvent pas être confondues avec un écart de 120 eV), justifiant l'hypothèse du paragraphe précédent que la zircone est pure et que le décalage des pics de DRX était dû à une hauteur défailante.

Des analyses MEB ont également été faites sur des particules entières mais elles ne sont pas présentées ici car elles ont été séparées du graphite par les méthodes décrites au chapitre suivant.

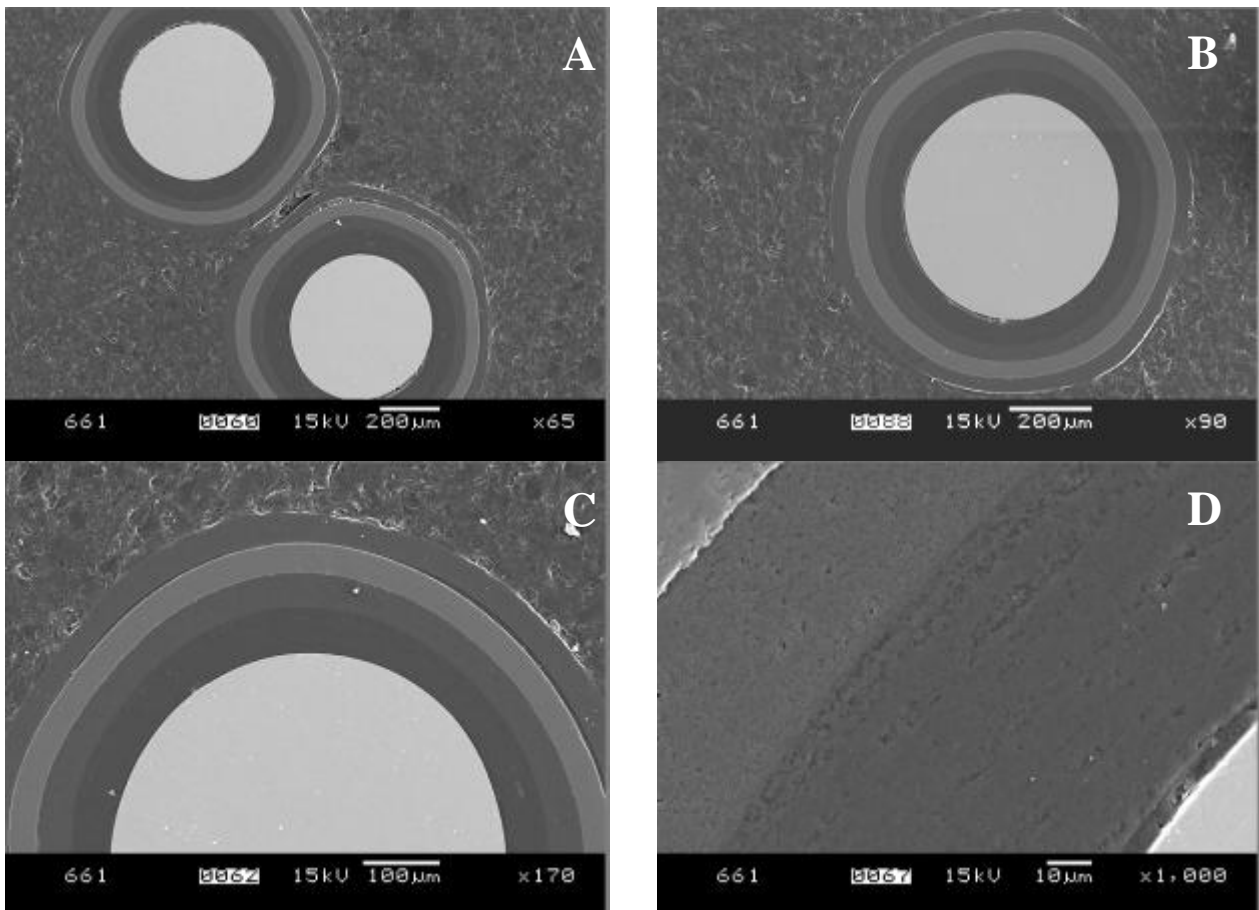


Figure 20 : Clichés MEB de particules TRISO dans les compacts. Les couches sont de même nature que celles présentées figure 4 sauf pour le kernel qui est ici de l'oxyde de zirconium. A-B : TRISO dans leur matrice graphitique à faible grossissement ; C : liaison SiC-oPyC fragile (détachement lié au polissage) ; D : détail du tampon et de iPyC

Les analyses de microscopie électronique à transmission (MET) ont quant à elles été effectuées sur un microscope HITACHI H-9000 NAR. La tension d'accélération des électrons U en sortie du

canon est de 300 kV, ce qui leur donne une longueur d'onde de 1,97 pm en utilisant la correspondance grâce à l'expression :

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU (1 + \frac{eU}{2E_0})}} \quad (16)$$

où m_e est la masse de l'électron et E_0 son énergie au repos ($m_e c^2 = 511$ keV). La pointe du canon est en LaB₆ et la pression dans la colonne est d'environ $1,5 \cdot 10^{-5}$ Pa.

Une poudre de graphite broyé dans un mortier en agate a été analysée. Quelques clichés sont reproduits en figure 21. La majorité des grains sont disposés à plat (21A) dû à l'orientation préférentielle, ce sont généralement de gros grains. Certains grains de faibles dimensions (ou des grains pliés) sont observables sur la tranche, comme sur les figures 21B et 21C. Chaque bande représente un plan atomique, un graphène. Ils sont espacés de 3,3586 Å (famille de plans (0 0 2)).

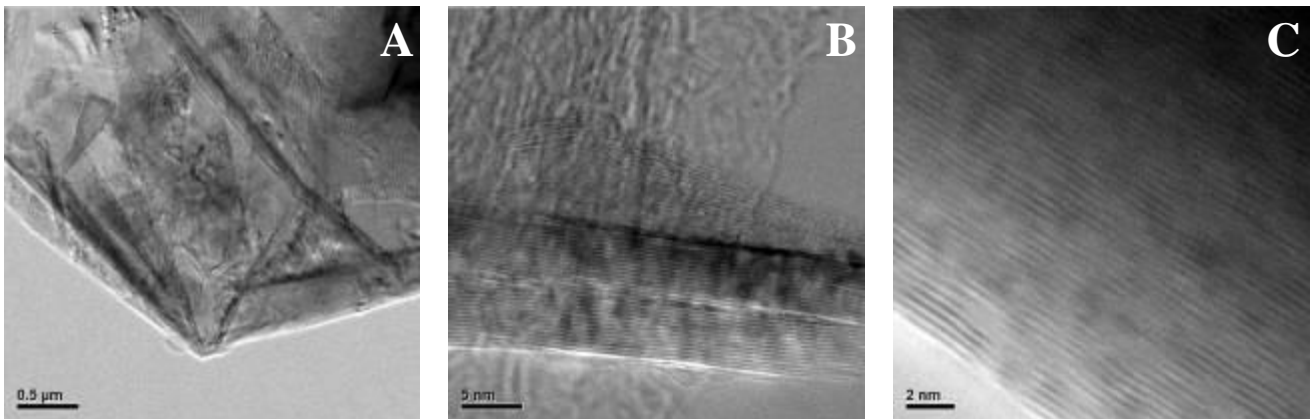


Figure 21 : Clichés MET d'une poudre de graphite. A : grain disposé à plat ; B et C : vues haute résolution de grains sur la tranche

Le carbone pyrolytique des particules TRISO a aussi été analysé par MET mais suite à un traitement vu plus loin, au chapitre 3.

6.3 Pycnométrie et Porosimétrie

En ce qui concerne la densité du graphite, d'après l'analyse dimensionnelle fournie avec les compacts, elle vaut environ 1,47 pour batch P82C82 (porosité totale d'environ 35 %) et d'environ 1,56 pour le batch P84C84 (porosité totale d'environ 31 %), ce qui est nettement inférieur aux valeurs classiques des graphites nucléaires (tableaux 5 et 6) autour de 1,74. La mesure de la densité par pycnométrie hélium permet de mesurer avec une grande précision le volume squelette de l'échantillon. On a la relation suivante concernant les différents types de volumes :

$$V_{\text{apparent}} = V_{\text{solide}} + V_{\text{pores fermés}} + V_{\text{pores ouverts}} \quad (17)$$

Le volume de l'échantillon mesuré en pycnométrie est $V_{\text{solide}} + V_{\text{pores fermés}}$, le pycnomètre ne considère pas les pores ouverts. Le volume d'une poudre très fine qui n'a pas de pore fermé et est égal au volume apparent.

L'appareil utilisé pour ces mesures est un Accupyc 1330 de Micromeritics®, muni d'une cellule de mesure avec volume commercial de 1 cm³. Le gaz analyseur est l'hélium en raison de sa petitesse et

de sa facilité à pénétrer les pores. L'échantillon de masse connue est placé dans une cellule étanche en aluminium d'une capacité d'environ $1,2 \text{ cm}^3$, connue très précisément : $V_{\text{cellule éch.}}$. Une pression d'environ 19,5 psia (~1344 hPa) est appliquée dans cette cellule jusqu'à atteindre un équilibre à la pression $P1$. Ensuite une vanne s'ouvre permettant la détente du gaz dans une cellule d'expansion de volume $V_{\text{cellule d'expansion}}$. A l'équilibre, la pression vaut $P2$. L'équation qui permet le calcul du volume de l'échantillon est alors donnée par [84] :

$$V_{\text{échantillon}} = V_{\text{cellule éch.}} \cdot \frac{V_{\text{cellule d'expansion}}}{\frac{P1 - P_{\text{atmosphère}}}{P2 - P_{\text{atmosphère}}} - 1} \quad (18)$$

Le simple rapport entre la masse et le volume permet de calculer la densité de l'échantillon. Cinq acquisitions sont effectuées pour se rendre compte de la répétabilité de la mesure. La mesure de petits blocs de graphite issu du batch P84C84 donne une valeur de densité de 2,078. Comparé à la valeur théorique du graphite (2,267), on en déduit une porosité fermée d'environ 8,3 %. Par différence avec la porosité totale, la porosité ouverte est alors d'environ 23 %. Si l'analyse avait été effectuée sur des morceaux de graphite plus gros (et *a fortiori* sur un compact entier), la densité mesurée aurait été inférieure, et la porosité fermée supérieure.

Les mesures de pycnométrie hélium (sur les TRISO entières et les kernels) couplées aux observations MEB ont permis de détailler les propriétés géométriques des constituants des particules, elles sont réunies dans le tableau 8.

Tableau 8 : Détail de la masse, du volume et de la densité des différents constituants d'une particule TRISO

Constituant	Epaisseur (µm)	Volume (µm ³)	Densité	Masse (µg)	% Volumique	% Massique
Kernel	530	78	6,07	473	18,7	40,6
Tampon	73	84	1,05*	88	20,2	7,5
iPyC	41	66	1,95*	129	15,9	11,1
SiC	43	87	3,21*	278	20,9	23,9
oPyC	41	101	1,95*	197	24,3	16,9
Gangue	198	338	2,05	693	81,3	59,4
Total	926	416	2,93	1166	100	100

* valeurs de la littérature

Pour compléter l'étude de la densité du graphite et des particules TRISO, des mesures de porosimétrie mercure ont été faites.

Comme le mercure ne mouille pas et ne pénètre pas dans les pores par capillarité, il faut exercer une pression inversement proportionnelle à la taille des pores. Sa tension de surface γ et sa densité d sont très élevées ($\gamma = 485 \text{ dyn/cm}$ et $d = 13,5315$). L'angle de contact qu'il fait avec les solides est aussi élevé ($\theta = 154,9^\circ$ sur le graphite). La pression appliquée P est directement reliée au diamètre des pores D du matériau par l'équation de Washburn :

$$D = \frac{-4 \cos \theta}{P} \quad (19)$$

Les mesures ont été effectuées sur un porosimètre AutoPore IV 9500 de Micromeritics®. La mesure est effectuée en deux temps. D'abord une faible pression de 0,43 psia de mercure est appliquée dans le pénétromètre pour obtenir la densité apparente. Dans un second temps, le pénétromètre (avec le mercure à l'intérieur) est inséré dans un bain d'huile pour exercer une pression jusqu'à 30000 psia. Si le matériau présente une porosité, l'intrusion commence à pression plus ou moins élevée. La pression d'intrusion donne alors une information sur le diamètre des pores (équation de Washburn)

et leur distribution tandis que la courbe d'extrusion renseigne sur la forme des pores grâce à l'hystérésis. Les courbes d'intrusion et d'extrusion pour les deux échantillons, graphite et particules TRISO, sont données en figure 22. Le temps d'équilibre entre chaque point est de 10 s.

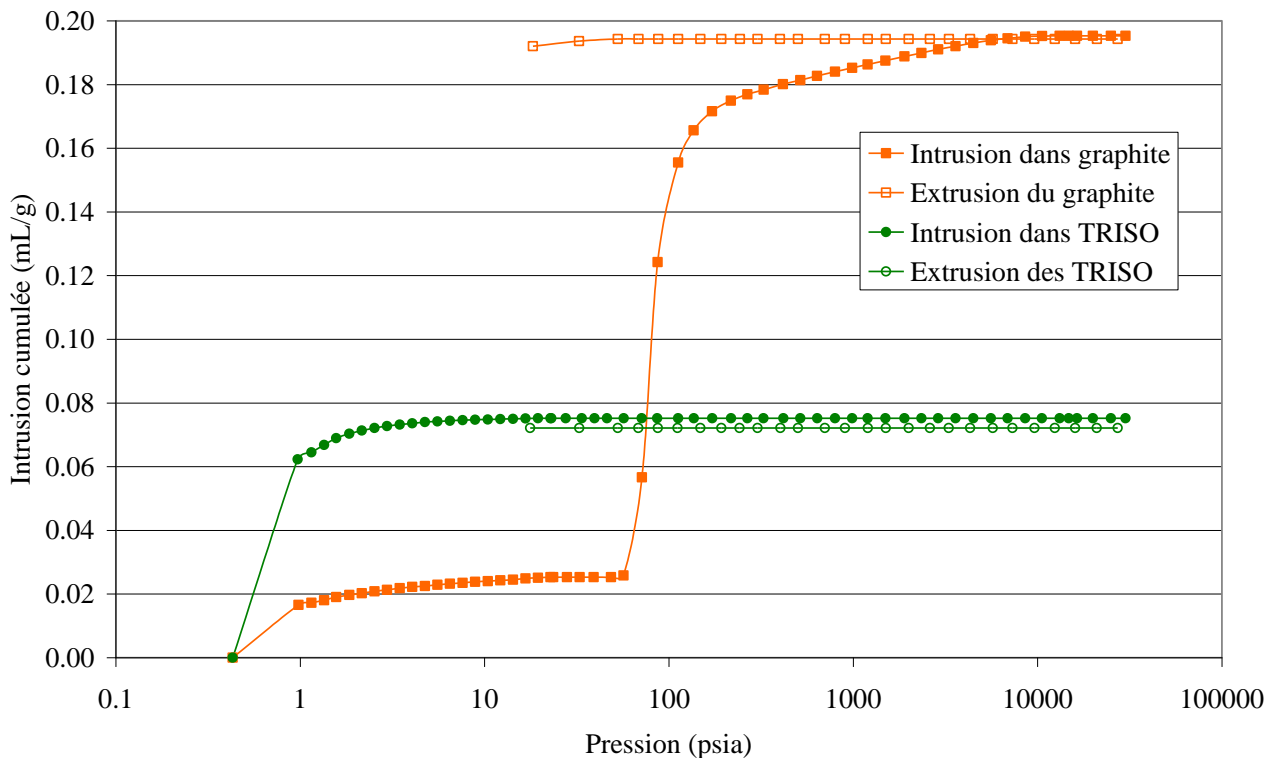


Figure 22 : Courbes d'intrusion et d'extrusion du mercure dans le graphite et dans les particules TRISO

Concernant les TRISO, la pente à faible pression correspond au remplissage des vides entre les billes. Le reste de la courbe étant totalement plate, il n'y a pas de porosité accessible au mercure à 30000 psia (~206 MPa), correspondant à une taille de pore de 8,5 nm. Comme il n'y a pas d'intrusion, l'extrusion ne montre aucune hystérésis. Peu d'informations sont alors disponibles.

Concernant le graphite (même échantillon que pour l'analyse de pycnométrie), la courbe d'intrusion à faible pression indique un remplissage progressif des pores à la surface des petits blocs jusqu'à un diamètre équivalent de 4,5 μm (en utilisant l'équation (19)). À pression plus élevée, le mercure pénètre subitement (pente forte) : le diamètre médian des pores est de 3,2 μm , ce qui est cohérent avec les observations MEB (figure 17). La pénétration du mercure continue jusqu'à un diamètre équivalent de 40 nm, puis se stabilise. La courbe d'extrusion présente une hystérésis très forte puisque jusqu'à une pression équivalente à 5 μm , tous les pores restent remplis de mercure. La forme des pores est alors impossible à estimer, les deux courbes ne représentant pas un modèle de pores particulier. Quoi qu'il en soit, la forme des pores est très irrégulière d'après les observations MEB.

La récapitulation des données obtenues par porosimétrie mercure est donnée dans le tableau 9 :

Tableau 9 : Données obtenues par porosimétrie mercure sur le graphite et les TRISO

Paramètres	Graphite	TRISO
Volume total d'intrusion (mL/g)	0,195	-
Aire totale des pores (m ² /g)	0,8	-
Diamètre médian des pores (µm)	3,2	-
Densité apparente à 0,43 psia	1,417	2,269
Densité réelle	1,959	2,736
Porosité (%)	27,7	-
Perméabilité (mdarcy)	5160	-

L'intrusion totale dans le graphite (0,195 mL/g) est intéressante et permet alors d'estimer pour un compact à 0 % un volume de pores ouverts d'environ de 1,77 mL (soit environ 30 %). La grande porosité du graphite pourra ainsi être exploitée par certaines méthodes de traitement des compacts afin d'en extraire les TRISO.

6.4 Analyse thermogravimétrique

Les traitements thermiques étant l'un des moyens de séparation vus au chapitre suivant, et la vitrification des TRISO une des options de stockage, il est nécessaire de savoir comment réagissent le graphite et les particules aux conditions de températures élevées sous air. Une analyse thermogravimétrique a été effectuée sur chacun de ces échantillons. Le graphite est sous forme de petits blocs et non pas en poudre pour se rapprocher des conditions de porosité d'un compact. Les résultats sont représentés figure 23.

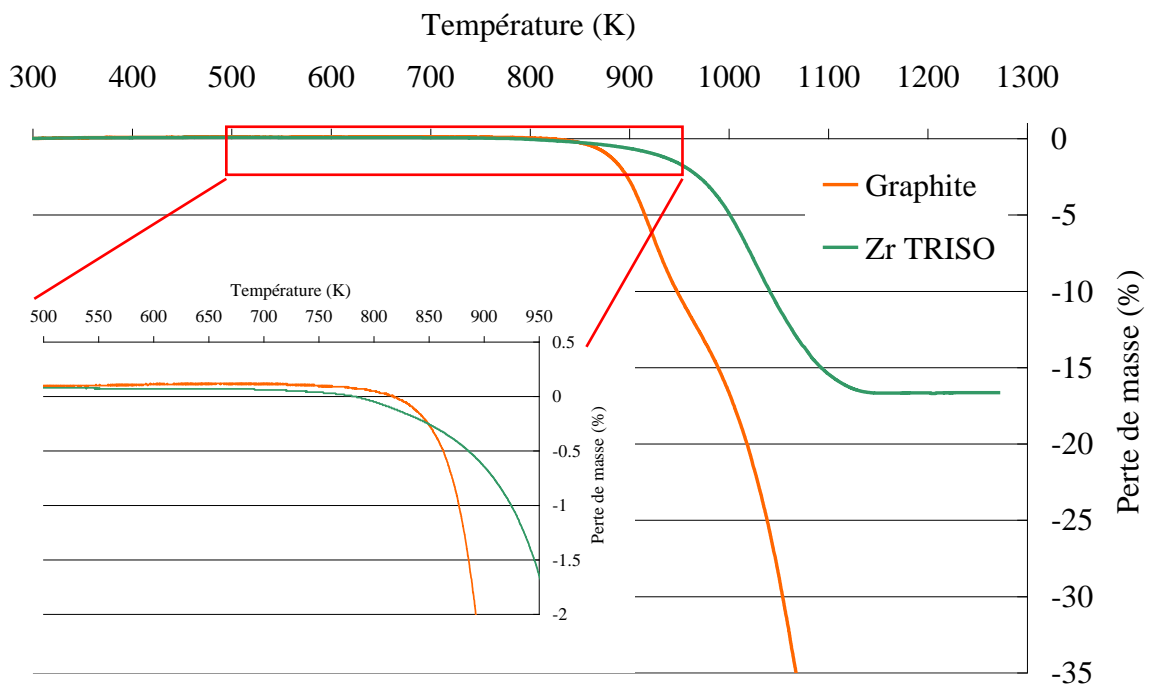
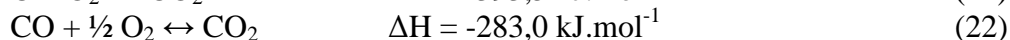
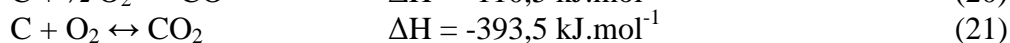
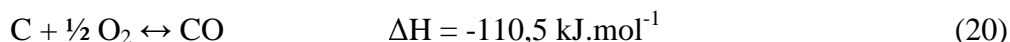


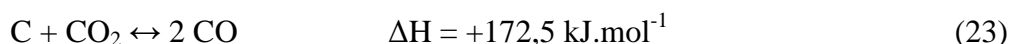
Figure 23 : Courbes de thermogravimétrie du graphite et des particules TRISO sous air (vitesse de chauffage : 1 K/min). En médaillon figure le zoom qui précise le début de la perte de masse.

D'après la figure 23, le carbone pyrolytique des TRISO commence en fait à s'oxyder avant le graphite (dès environ 700 K) puis l'oxydation du graphite s'accélère à partir de 800 K. L'oxydation de la couche oPyC à température aussi basse condamne par avance une vitrification des TRISO sous air (chapitre 5). Les réactions d'oxydation mises en jeu sont les suivantes [85] :



La réaction (22) est obtenue par différence des réactions (21) et (20) par la loi de Hess. Même si ces réactions sont exothermiques et favorisées thermodynamiquement, des blocs de graphite nucléaire pur réagissent mal avec l'air : l'aspect cinétique est déterminant.

En multipliant la réaction (20) par 2 et en soustrayant la réaction (21), on obtient la réaction de Boudouard, endothermique :



L'apport d'énergie sous forme de chaleur peut favoriser cette réaction de Boudouard.

La perte de masse de 16,66 % dans les particules TRISO (figure 22) correspond à l'oxydation complète de la couche oPyC (d'après le tableau 8, oPyC représente 16,8 % massique, ce qui montre la justesse du chiffre, obtenu par différentes méthodes). Le carbure de silicium est stable jusqu'à 1400°C sous air, la silice formant une fine couche d'oxyde protectrice (oxydation passive) selon les réactions :



Entre 1200 et 1400 °C, la silice peut cristalliser en cristobalite. Au-delà, elle se décompose en réagissant avec SiC pour former SiO (gazeux), CO et C [86].

En tenant compte du résultat de thermogravimétrie (figure 22), il sera possible de brûler sous atmosphère oxydante le graphite des compacts et de la couche oPyC dans une gamme de température comprise entre 900 et 1400 K sans oxyder le carbure de silicium. La possibilité de récupérer rapidement et simplement les particules TRISO est alors évidente.

6.5 Essais mécaniques

Quelques essais mécaniques ont été menés sur les TRISO d'une part (charge à la rupture) et sur le graphite d'autre part (mesure du module d'Young) au LARMAUR à Rennes. Pour ces deux types de mesures, l'appareil utilisé est un LR 50K de Lloyd Instruments, en photo sur la figure 24. La commande de l'appareil est pilotée par ordinateur.

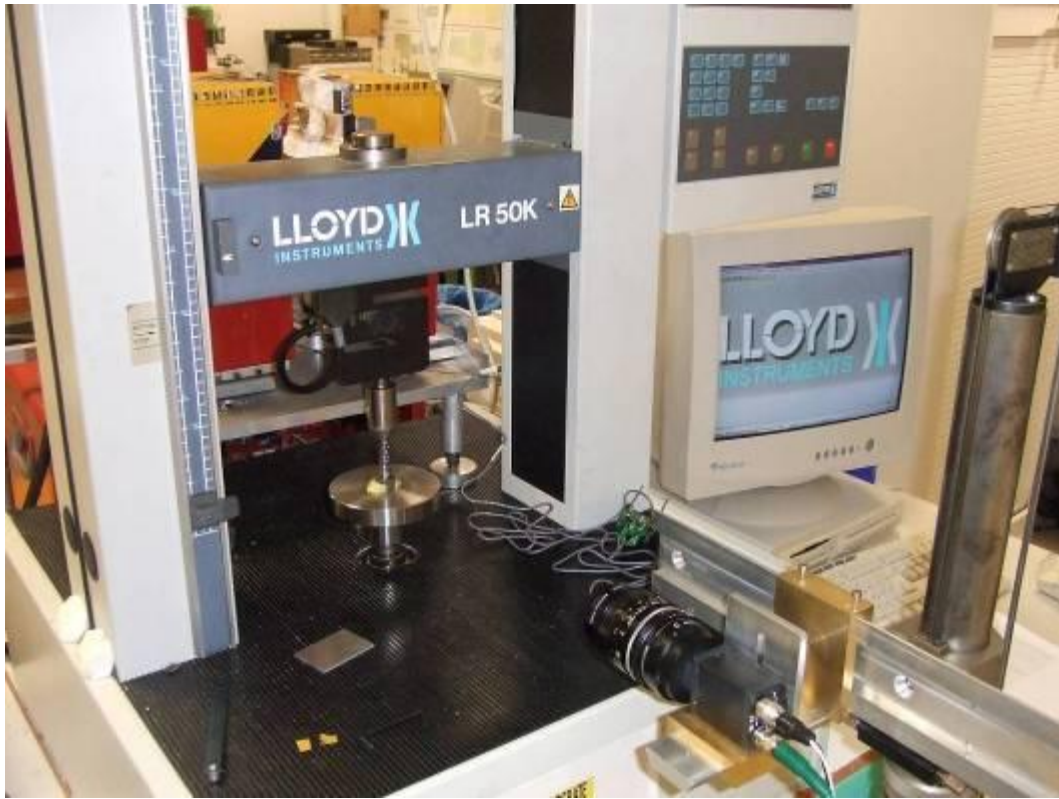


Figure 24 : Instrument d'essai mécanique assisté par ordinateur couplé à une caméra pour le suivi de marqueurs

6.5.1 Charge à la rupture des TRISO

La connaissance de la charge à la rupture des particules est nécessaire en vue de leur vitrification par frittage (chapitre 5), pour éviter de les casser pendant le compactage des pastilles. Vingt tests de compression de TRISO ont été effectués pour avoir une statistique suffisante (figure 25).

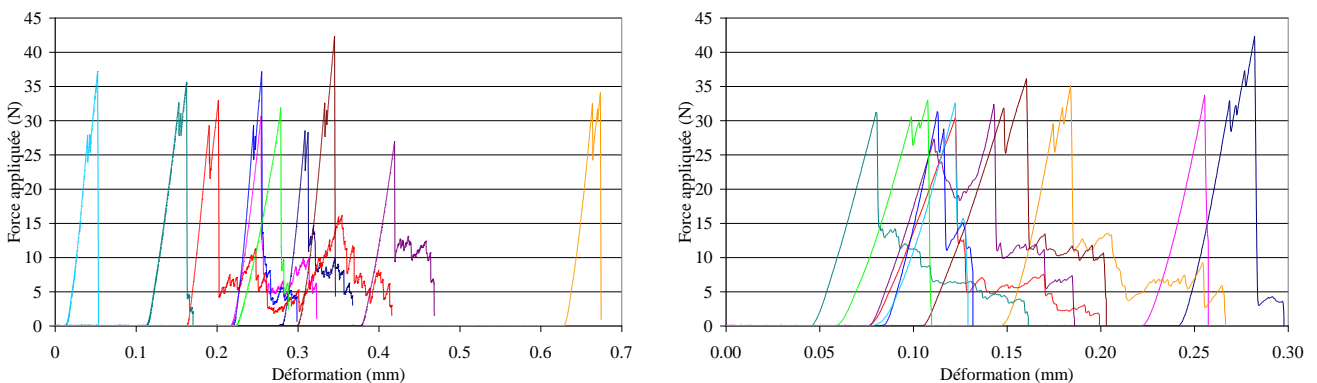


Figure 25 : Compression uniaxiale de particules TRISO jusqu'à la rupture (vitesse de descente de 0,1 mm/min à gauche et 1 mm/min à droite)

La vitesse de descente semble jouer un rôle négligeable vis-à-vis de la charge à la rupture. Pour treize tests sur vingt, on observe deux pics. Le premier correspond à la rupture du carbone pyrolytique, à une charge de $(30,49 \pm 1,94)$ N, et le second à la rupture de SiC, à une charge de rupture de $(35,03 \pm 4,28)$ N. Ces pics sont espacés de $(10,58 \pm 1,54)$ μm . La vitesse de descente joue un rôle uniquement sur l'écrasement de la couche oPyC. À 0,1 mm/min, oPyC se déforme de

($28,83 \pm 5,30$) μm avant de rompre tandis qu'à 1 mm/min, oPyC se déforme davantage, de ($31,75 \pm 6,82$) μm . Dans le premier cas, l'effort durant plus longtemps, la résistance à la rupture est alors plus faible. En fait ces valeurs ne correspondent pas uniquement à l'écrasement de oPyC (qui n'est pas vraiment poreux : cf. 6.3), mais à l'ensemble de la gangue, qui se déforme sans réellement se densifier.

L'extrapolation de la charge à la rupture vers le calcul de la pression exercée sur les particules permettrait de prévoir la pression maximale à appliquer pendant le compactage des pastilles de verre. La surface de contact est difficile à estimer, d'une part parce que les particules sont sphériques, et d'autre part parce que cette surface s'agrandit pendant l'écrasement des billes. On peut fixer la charge limite à 28 N. À $F = 0$ N, la surface de contact est quasiment nulle alors qu'à la rupture ($F = 28$ N), la bille s'est écrasée d'environ 30 μm , devenant un sphéroïde oblate (de rapport axial $\frac{900-30}{900+30} \approx 0,94$) aux pôles aplatis. Si on schématise le sphéroïde par une sphère de diamètre

930 μm dont les deux pôles sont tronqués de 15 μm , le rayon du disque formé vaut $r = 166$ μm , et l'aire du disque environ 87000 μm^2 . La pression exercée vaut alors : $p = \frac{28}{87000 \cdot 10^{-12}} \approx 320$ MPa .

Malgré l'enrobage des particules dans la fritte de verre, il sera donc fortement déconseillé de travailler à pression de compactage supérieure à 320 MPa (cf. chapitre 5).

6.5.2 Propriétés mécaniques des compacts

La mesure du module d'Young des compacts se fait par suivi de marqueurs : des points blancs sont peints sur les compacts, formant un repère plus ou moins complexe (figure 26). Le compact avec ses marqueurs est photographié en rafale tous les $4/100^{\text{ème}}$ de seconde à l'aide d'une caméra pilotée par le logiciel VisionStage. Le suivi de marqueurs étant une analyse directe, on s'affranchit ainsi des déformations liées à l'outil. Après enregistrement de la séquence par VisionStage, les positions des marqueurs sont calculées par le logiciel TrackMark, conçu par Eric Robin du LARMAUR. Ceci permet de mesurer leurs déplacements respectifs.

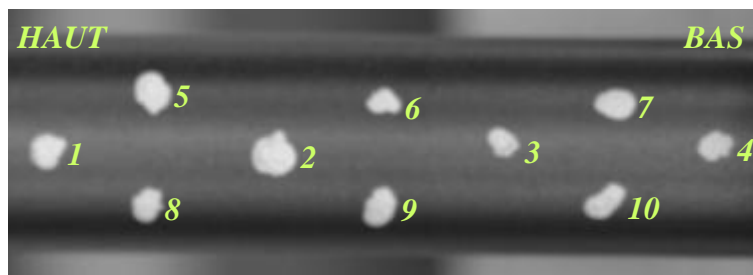


Figure 26 : Photo d'un compact marqué de dix marqueurs, formant différentes combinaisons de repères. Le flou est volontaire afin de diminuer le contraste et faciliter le calcul des positions par TrackMark.

Les résultats de quelques essais sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Résumé des essais mécaniques sur les compacts en compression uniaxiale

Compact	#	12	57	117	13	58	119	15	59	120	16	60	122
	Longueur initiale (mm)	47,62	47,53	47,36	47,82	46,02	46,37	47,78	46,10	47,40	47,83	47,55	46,39
	Taux de charge (%)	0	10	20	0	10	20	0	10	20	0	10	20
	Densité de la matrice	1,558	1,520	1,445	1,560	1,597	1,607	1,560	1,619	1,596	1,532	1,550	1,545
	Longueur finale (mm)	47,54	47,40	47,16	47,68	45,88	46,28	47,44	45,68	47,18	-	-	-
	Compression (%)	0,17	0,27	0,42	0,29	0,30	0,19	0,71	0,91	0,46	-	-	-
Appareil	Capteur de force (kN)	2	2	2	2	2	2	50	50	50	50	50	50
	Force appl. (N)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	2000	2000	2000	2357 (rupture)	2315 (rupture)	2046 (rupture)
	Vitesse (mm/min)	1	1	1	1	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
essai#	Repère	M O D U L E D ' Y O U N G (G P a)											
A	1 2 5 8	-	-	-	-	-	-	1,64	2,00	0,97	1,46	0,82	0,93
	1 4 6 9	1,46	0,80	0,66	1,28	1,09	1,05	1,85	1,94	0,99	-	-	-
	2 3 6 9	-	-	-	-	-	-	2,10	1,83	1,00	1,35	0,85	0,71
	3 4 7 10	-	-	-	-	-	-	1,84	1,73	1,03	1,51	1,19	0,69
B	1 2 5 8	-	-	-	-	-	-	1,76	1,96	1,65	-	-	-
	1 4 6 9	2,13	1,31	1,14	2,00	1,78	1,89	1,82	2,04	1,73	-	-	-
	2 3 6 9	-	-	-	-	-	-	1,78	1,84	1,69	-	-	-
	3 4 7 10	-	-	-	-	-	-	2,00	1,70	1,94	-	-	-
C	1 4 6 9	2,14	1,34	1,26	1,90	1,88	1,97	-	-	-	-	-	
D	1 4 6 9	2,08	1,35	1,32	1,99	1,88	-	-	-	-	-	-	
E	1 4 6 9	2,13	1,38	1,29	-	-	-	-	-	-	-	-	

Pour les douze compacts testés, les valeurs de module d'Young valent respectivement $(1,77 \pm 0,23)$ GPa, $(1,43 \pm 0,42)$ GPa et $(1,23 \pm 0,37)$ GPa pour les taux de charge de 0, 10 et 20 %. Ces résultats vont à l'encontre des propriétés habituelles des composites qui ont un module d'Young supérieur à celui de la matrice (de module E_M) grâce aux inclusions (de module E_D). Les divers travaux sur le calcul de modules d'Young de composites E_C (avec des inclusions isotropes) ont permis de mettre au point l'expression suivante [87] :

$$E_C = E_M \left\{ 1 - \frac{\pi}{A} \left[1 - \frac{1}{9 \left(1 + \frac{1,99}{B} \left\{ \frac{E_M}{E_D} - 1 \right\} \right)} - \frac{1}{3 \left(1 + \frac{1,68}{B} \left\{ \frac{E_M}{E_D} - 1 \right\} \right)} - \frac{1}{5 \left(1 + \frac{1,04}{B} \left\{ \frac{E_M}{E_D} - 1 \right\} \right)} \right] \right\} \quad (26)$$

$$\text{avec } A = \frac{\left(\frac{4\pi}{3c_D}\right)^{2/3} \left(\frac{z}{x}\right)^{-1/3}}{\sqrt{1 + \left(\left[\frac{z}{x}\right]^{-2} - 1\right) \cos^2 \alpha_D}} \quad (27)$$

$$\text{et } B = \left(\frac{4\pi}{3c_D}\right)^{1/3} \left(\frac{z}{x}\right)^{1/3} \sqrt{1 + \left(\left[\frac{z}{x}\right]^{-2} - 1\right) \cos^2 \alpha_D} \quad (28)$$

où c_D est la fraction volumique des inclusions, $\cos^2 \alpha_D$ décrit l'orientation des inclusions, α_D étant l'angle entre leur axe de rotation (z) et la direction de la force exercée. Si le module d'Young des inclusions est supposé nul, la formule donne le module d'Young du matériau poreux. L'application numérique avec $E_M = 1,77$ GPa pour la matrice de graphite et $E_D = 450$ GPa pour le SiC des TRISO donne une valeur $E_C = 2,09$ GPa pour les compacts à 10 % en TRISO et $E_C = 2,60$ GPa pour les compacts à 20 % en TRISO (avec un rapport axial $z/x = 1$). L'explication de cette évolution est que les liaisons mécaniques entre la matrice et les inclusions sont mauvaises, notamment à cause de leur très grande différence de taille. De plus, les liaisons chimiques sont inexistantes.

Au-delà de cette contre-évolution, le module d'Young des compacts à 0 % en TRISO est plus faible que ceux d'autres graphites nucléaires (cf. tableaux 5 et 6) d'un facteur 5 environ. D'après le tableau 10, le module d'Young croît entre le premier essai et les suivants menés sur un même compact. L'effet de la densification peut ici jouer un rôle. Le tracé du module d'Young au premier essai en fonction de la densité initiale de la matrice indique d'ailleurs une corrélation modérée entre ces deux grandeurs.

Les essais menés sur les compacts 16, 60 et 122 jusqu'à leur rupture montrent une cassure à 45° en leur centre (figure 27A), ce qui est caractéristique des matériaux à structure cristalline (les matériaux amorphes se brisent de manière chaotique). En plus de cette brisure à 45° , l'observation des fragments à la loupe binoculaire et au MEB révèlent des stries plus ou moins profondes (figures 27B-C), et un réarrangement des grains de graphite selon l'angle de clivage.

En présence de billes, ces dernières se fraient un chemin en écrasant le graphite et en laissant derrière elles une tranchée. Quand une bille entraînée dans la rupture entre en contact avec une autre qui est fixée dans la matrice, le choc peut les casser (figure 27D).

La charge à la rupture suit la même évolution que le module d'Young en fonction du taux de charge. De plus, les déformations axiales des compacts à la rupture atteignent environ 1,6 mm pour les compacts à 0 % et 10 % mais seulement 1,1 mm pour celui à 20 %, indiquant qu'à faible taux de charge, le graphite peut comme absorber le mouvement des billes mais pas à fort taux, la porosité étant plus vite comblée. La rupture mécanique σ ('ultimate tensile strength') vaut pour les trois taux de charge (0 %, 10 % et 20 %) $\sigma = 19,05$ MPa, $\sigma = 19,02$ MPa et $\sigma = 15,88$ MPa respectivement.

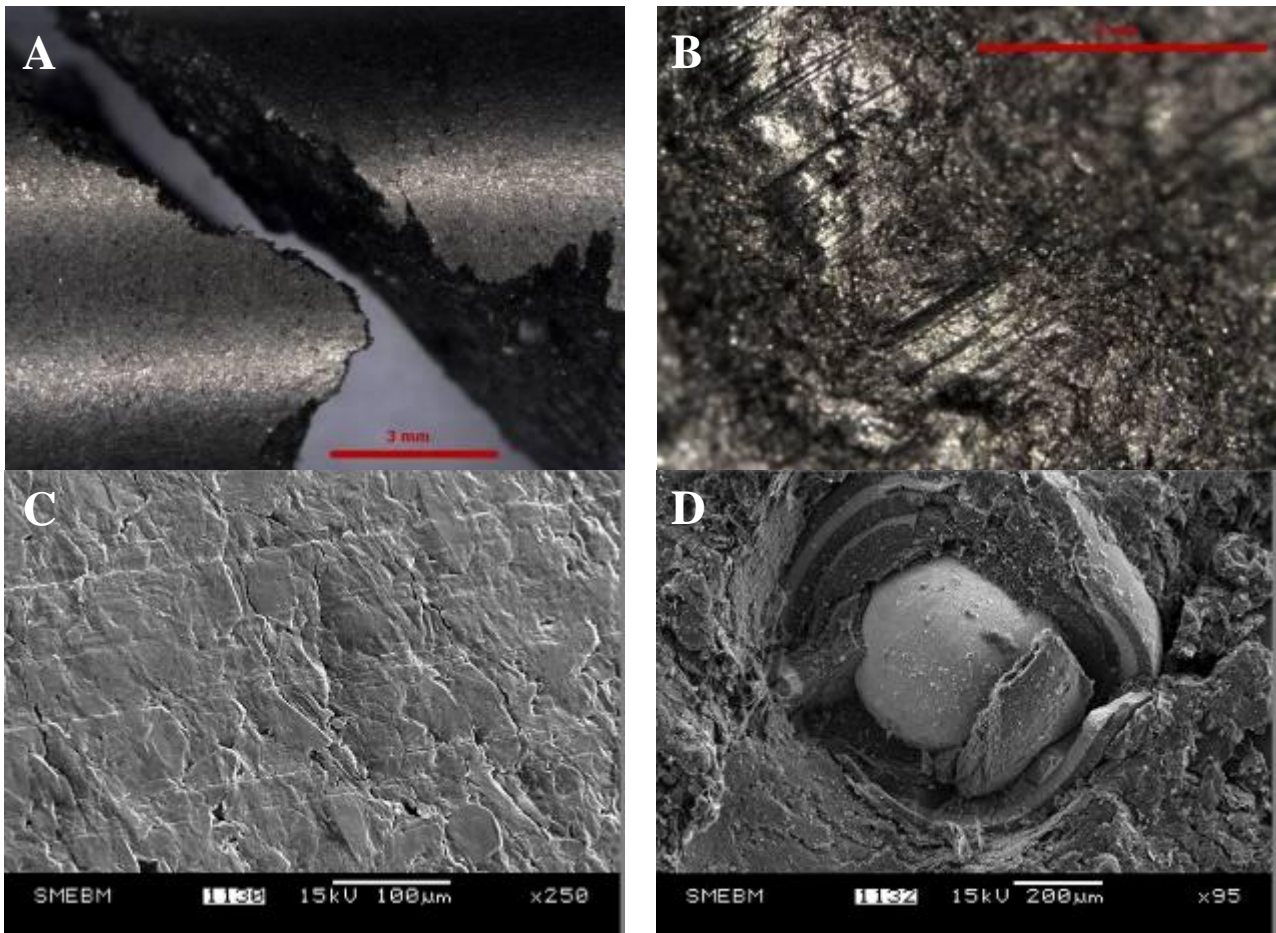


Figure 27 : A : Mise en évidence du clivage à 45° ; B et C : Stries plus ou moins larges et profondes causées par la rupture des compacts avec le changement d'orientation des grains ; D : TRISO cassée après un choc.

Connaissant les déformations latérales et axiales des compacts grâce aux marqueurs, on peut calculer le coefficient de Poisson ν en faisant leur rapport. Le coefficient de Poisson a été calculé pour les essais dont la vitesse d'avance est de 0,5 mm/min, pour lesquels il n'y a pas de réelle différence entre les compacts à différents taux de charge. En revanche, ν varie selon le point de mesure sur le compact. En haut du compact (repère 1 2 5 8), $\nu = (0,053 \pm 0,018)$; au milieu (repères X X 6 9), $\nu = (0,064 \pm 0,007)$; et en bas (repère 3 4 7 10), $\nu = (0,080 \pm 0,027)$. Cette variabilité du coefficient de Poisson indique l'hétérogénéité du comportement des compacts vis-à-vis de la compression uniaxiale. Leur déformation est plus importante au centre (on peut alors suggérer une densité plus faible). Les valeurs très faibles de ν prouvent également l'anisotropie des compacts (pour les matériaux isotropes, en théorie $\nu = 0,25$). Les valeurs de E et de ν étant maintenant connues pour les compacts à 0 % ($E = 1,77$ GPa et $\nu = 0,065$), le module de cisaillement G ('shear modulus') est calculable par la relation :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (29)$$

Le calcul donne alors $G = 0,83$ GPa. Le module de cisaillement est aussi appelé le second coefficient de Lamé λ . Le premier coefficient de Lamé μ est quant à lui défini par :

$$\mu = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (30)$$

Il vaut dans le cas de compacts à 0 % $\mu = 0,12$ GPa. Ces derniers paramètres sont notamment utilisés dans le calcul des vitesses des ondes dans les matériaux. Les mesures par échographie ultrasonore fournissent des informations sur les ondes longitudinale (qui se propage par compressions et dilatations en engendrant une variation locale de volume) et transversale (qui se propage par glissement de plans parallèles adjacents sans variation de volume). Leurs vitesses respectives sont exprimées par :

$$V_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \quad (31)$$

$$V_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (32)$$

L'application numérique des ces deux expressions pour les compacts à 0 % donne $V_L = 829$ m/s et $V_T = 393$ m/s. Bien sûr, la porosité des compacts va rapidement provoquer l'absorption les ondes.

Une autre méthode a été utilisée pour la détermination du module d'Young afin de comparer la valeur obtenue par compression uniaxiale. Il s'agit de l'indentation instrumentalisée. Le principe consiste à faire pénétrer un objet de géométrie connue (ici une pyramide à base carrée, d'angle au sommet de 136° : c'est l'essai Vickers) dans le matériau à une certaine charge pendant 15 secondes. L'empreinte laissée par le pénétrateur a une forme carrée de diagonales d_1 et d_2 (de moyenne d) et d'aire $d^2/2$ (figure 28A). La dureté Vickers est exprimée par :

$$H_V = \frac{1}{g} \frac{2F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} \quad (33)$$

F est la charge de l'essai (en Newton) et g est l'accélération de la pesanteur.

Cinq essais ont été effectués : un à 200 mN, un à 300 mN et trois à 500 mN (figure 28B). La dureté obtenue à l'issue de ces cinq essais donne $H_V = (3,44 \pm 1,00)$.

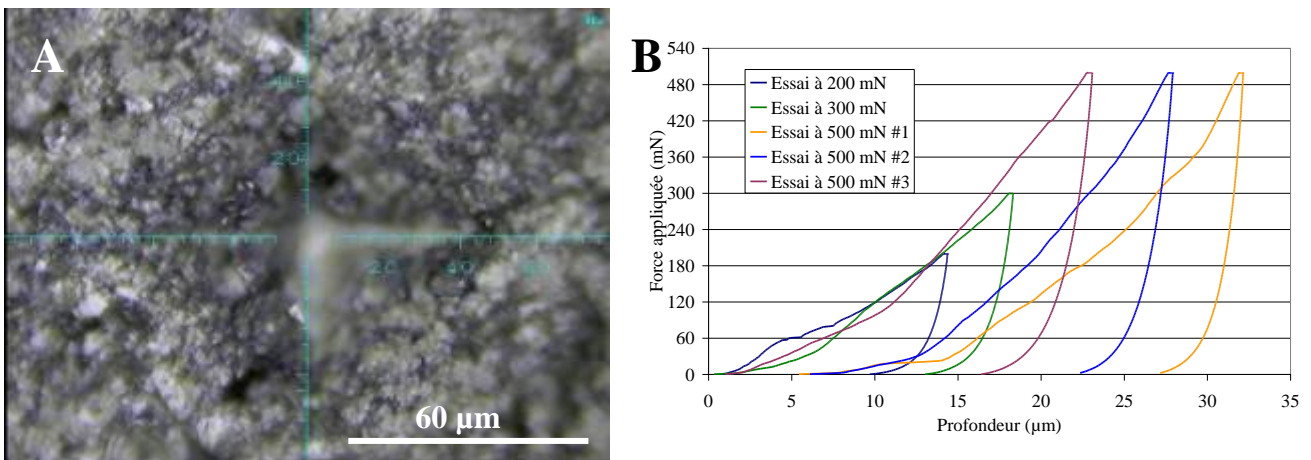


Figure 28 : Indentation Vickers sur le graphite. A : empreinte carrée laissée par le pénétrateur à 200 mN ; B : graphes profondeur vs force.

Le module d'Young réduit E^* peut être obtenu par cette méthode d'indentation en mesurant la pente des graphes (figure 27B) sur la partie retour (à droite). Après les cinq essais, il vaut $E^* = (1,92 \pm 0,16)$ GPa. La relation entre le module d'Young réduit et le module d'Young étant la suivante :

$$E^* = \frac{E}{1-\nu^2} \quad (34)$$

Avec $\nu = 0,065$ (d'après les essais en compression uniaxiale), le module d'Young correspondant vaut $E = (1,91 \pm 0,16)$ GPa. En prenant en compte les incertitudes, cette valeur est semblable à celle obtenue par compression des compacts ($E = (1,77 \pm 0,23)$ GPa).

6.6 Conclusions des caractérisations

Les caractérisations des compacts et des particules TRISO ont permis de mieux connaître leurs propriétés structurales (paramètres de maille, taille de cristallites), morphologiques (anisotropie, porosité), chimiques (composition, oxydation à l'air) et mécaniques (densité, modules élastiques). Ces propriétés vont être utiles pour mieux appréhender le chapitre suivant qui traite de la séparation des particules TRISO et du graphite, afin d'exploiter au mieux leurs points faibles et leurs points forts. Globalement, les propriétés mécaniques des compacts sont plus faibles que celles des autres graphites nucléaires, probablement en raison de la méthode de fabrication des compacts (avec de la résine phénolique au lieu de brai et un traitement thermique à 1800 °C au lieu de 3000 °C). Bien que les compacts ne constituent pas du "vrai graphite", la matrice des compacts sera tout de même appelée "graphite" dans la suite du texte. De plus, l'utilisation de ces compacts pour les expériences de séparations (chapitre suivant) demeure plus importante que l'utilisation de "vrai graphite" car ces matériaux fabriqués par CERCA étaient destinés à être expérimentés à plus large échelle.

Il faut également ajouter que notre étude est focalisée sur des matériaux non irradiés. L'irradiation de tels matériaux en réacteur a pour conséquence de diminuer leurs propriétés élastiques et d'augmenter la pression interne des gaz dans les TRISO, ce qui va aussi diminuer leur résistance à la rupture.

The image shows a high-magnification view of a mineral surface. The surface is highly textured and granular, with a color palette ranging from light beige to dark grey. A prominent feature is a large, dark, circular area in the lower-left quadrant, which appears to be a hole or a deep pit. The surrounding material has a complex, porous appearance with many small, irregular grains and some larger, more rounded particles. The lighting is somewhat uneven, creating shadows that emphasize the surface irregularities.

*Chapitre 3 : Séparations
graphite / particules TRISO et
kernel / gangue*

Comme il a été expliqué dans le paragraphe 5.3 du chapitre précédent, la présente étude a pour principal but de séparer les particules TRISO de la matrice de graphite, ceci pour deux raisons :

- une grosse réduction de volume de déchets,
- une meilleure immobilisation des billes car le graphite présente une porosité ouverte par laquelle l'eau souterraine pourrait s'infiltrer en cas de stockage géologique.

Le CEA ayant étudié la méthode des courants pulsés de haute intensité (cf. 5.2.2 du chapitre 2) pour séparer les TRISO du graphite, nous avons pour notre part travaillé sur des techniques inédites que sont le jet d'eau haute pression, les chocs thermiques, la voie acide et les ultrasons. Cette séparation doit s'effectuer avec la condition *sine qua non* de ne pas casser la gangue (tout du moins SiC) pour éviter une contamination du milieu de traitement. Les méthodes sélectionnées doivent également répondre à des critères économiques et doivent donc consommer le moins d'énergie possible par unité de masse de compacts.

1 Séparation par jet d'eau haute pression

1.1 Présentation de la technique

La technique a été initiée par Norman Franz à la fin des années 60 et a été employée industriellement pour la première fois dans les années 70 par Alton Boxboard pour la découpe de contreplaqué [88]. Le principe de la méthode consiste à projeter de l'eau à très grande vitesse (quelques centaines de mètres par secondes) en jet continu par une buse de diamètre très fin (de quelques dizaines à quelques centaines de microns). La pression de l'eau dans le système peut atteindre 4200 bar grâce à des pompes hydrauliques et un multiplicateur de pression. L'énergie du jet permet alors d'arracher de la matière à basse température. Le jet peut ainsi découper des matériaux très diversifiés comme des aciers, du béton, du plastique, du verre, des céramiques, du bois, de la moquette, du cuir, des aliments... Pour les matériaux les plus durs, le pouvoir de découpe peut être amélioré par ajout d'un abrasif au niveau de la tête de buse. Les abrasifs les plus couramment utilisés sont le grenat, le carbure de silicium, l'alumine, ou des particules d'acier. Les paramètres clés influant sur leur pouvoir de découpe sont leur dureté, leur granulométrie et leur forme. D'autre part, pour obtenir un jet cohérent (non divergent) sur une plus grande distance, un ajout de polymères à hauteur de quelques pourcents peut être effectué.

Outre l'utilisation de jet d'eau pour la découpe en industrie, le jet d'eau fait l'objet de recherches dans la comminution de particules (de charbon [89,90] ou de mica [91] par exemple) afin d'obtenir un meilleur rendement énergétique qu'un broyeur classique. La recherche concerne aussi l'érosion de matériaux comme les aciers [92], l'aluminium [93], le cuivre [94], les céramiques [95] et les polymères [96] mais aucune source ne semble être présente pour le graphite.

La comminution se pratique dans ce cas soit en immergeant la tête de buse dans l'eau contenant les particules à casser, soit en injectant les particules dans le circuit juste avant la sortie, les particules viennent alors se briser contre une cible en carbure de tungstène [89,90]. Dans le cas de l'érosion, c'est bien entendu le matériau à tester qui est la cible.

1.2 Matériel utilisé

1.2.1 Accessoire

Par soucis de commodité, les tests ont été effectués dans les locaux du CRITT Jet Fluide, basé à Bar-Le-Duc, dans la Meuse.

Le premier point à résoudre pour réaliser les tests d'érosion sur le graphite a été de trouver un moyen de fixer le compact et d'empêcher la perte des billes arrachées. La solution trouvée a été

d'insérer le compact dans un filtre à maille fine (500 μm). Le diamètre du filtre a été choisi de façon à avoir relativement peu de jeu entre la surface du compact et celle à l'intérieur du filtre. Le filtre est une grille en inox de diamètre environ 14 mm (compact : ~12,5 mm) et de longueur de 80 mm (compact : ~48 mm) refermée et soudée à l'étain. Il a été réalisé par la société MOUGEL basée à Thouaré-sur-Loire, en Loire-Atlantique. Il a ensuite été bouché à un bout par un rond en inox tenu par un collier, et à l'autre bout par une tige pleine, maintenant le filtre par un autre collier, la tige servant d'attache au système. La figure 29 montre cet accessoire.



Figure 29 : Filtre pour retenir les billes lors de l'érosion des compacts. A : filtre fermé par un rond en inox ; B : filtre assemblé avec la tige

1.2.2 *Système haute pression*

La figure 30 illustre le système de haute pression. La pompe hydraulique utilisée peut délivrer une puissance de 100 chevaux. L'eau du service (1) arrive à 4 bar dans un adoucisseur (2) pour la rendre moins dure. Elle passe ensuite dans une première pompe (3) qui la comprime à 8 bar. D'autre part, la pompe hydraulique (4) fait circuler de l'huile à moyenne pression (200 bar, (5)) dans le cylindre central (6) du multiplicateur de pression (qui est symétrique). L'eau à 8 bar (7), après avoir franchi un clapet anti-retour, pénètre du côté en dépression du multiplicateur. Quand le piston, poussé par l'huile à 200 bar, comprime l'eau, cette dernière ressort avec une pression égale à 200 bar multipliée par le rapport des surfaces des deux sections qui vaut en général 20, ce qui équivaut donc à 4000 bar (8) et franchit de nouveau un clapet anti-retour (le précédent est alors fermé). Lorsque le piston atteint le bout du cylindre, il s'arrête puis fait demi-tour. Lors de l'arrêt, la pression devrait s'annuler, donnant un jet discontinu. Dans la pratique, le jet est quasiment constant, la pression ayant un profil en forme d'une succession de paraboles. La pression quasiment constante est obtenue par un accumulateur (9) qui sert donc de réserve de pression et de régulateur. En sortie d'accumulateur, comme la section du tuyau est la même, la pression reste inchangée et peut être dirigée vers les machines de découpe.

1.2.3 *Robot*

Le robot utilisé pour les tests (figure 31) possède cinq axes de rotation. La buse de la tête a un diamètre de 0,7 mm avec deux entailles diamétralement opposées pour obtenir un jet plat. Le matériau de la buse est à base de carbure ; sa durée de vie est de l'ordre de quelques centaines d'heures. L'angle du jet en sortie de buse est de 30°.

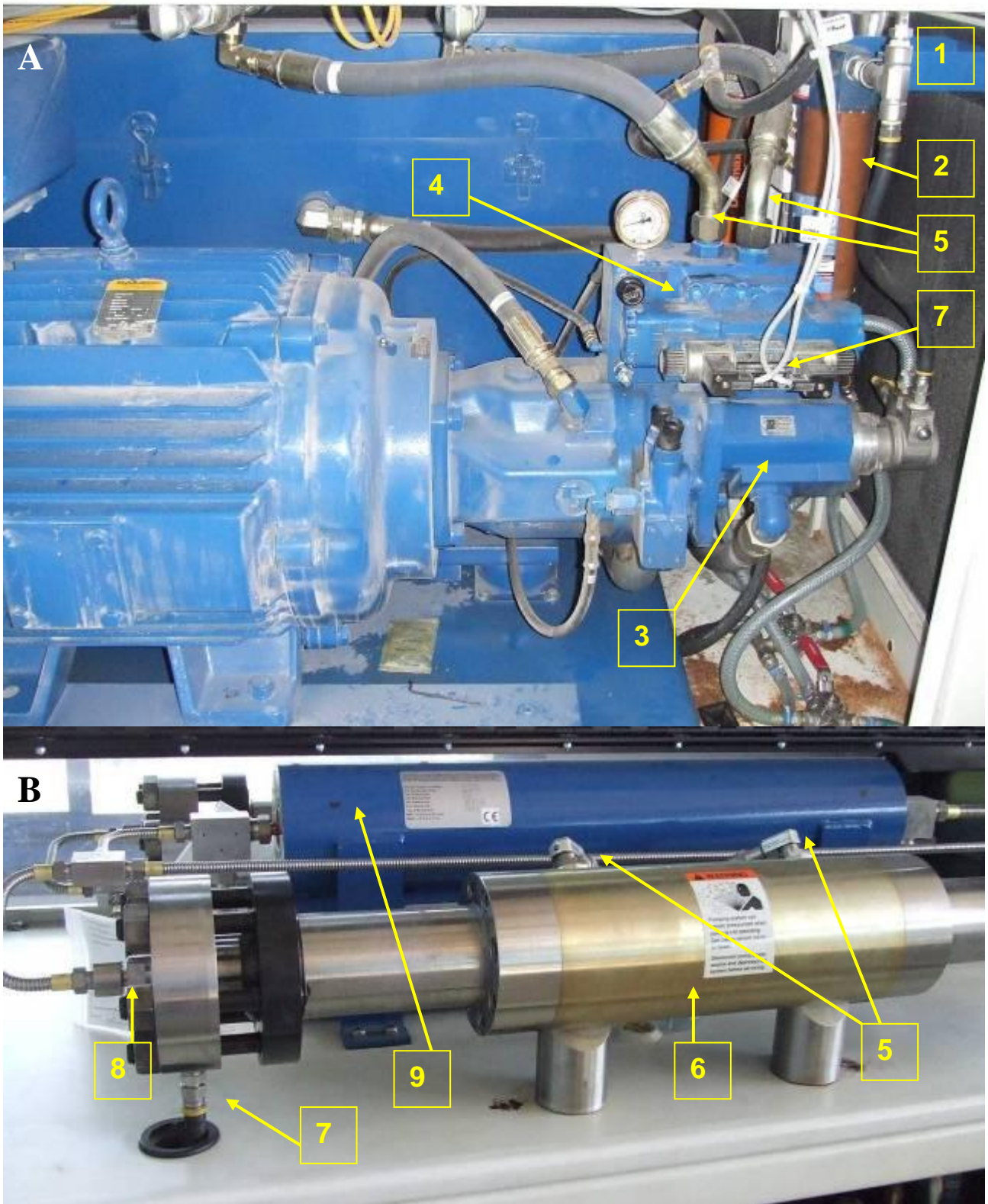


Figure 30 : A : Pompes primaire et secondaire ; B : Multiplicateur de pression et accumulateur de la pompe StreamLine



Figure 31 : A : Robot à tête 5 axes avec buse à jet plat ; B : Détail du jet, du filtre et de l'étai

Le débit de l'eau Q (en litre par minute) vaut :

$$Q = 0,46 \times \varphi^2 \times \sqrt{\wp} \quad (35)$$

avec φ le diamètre de la buse en mm et \wp la pression en bar. La puissance P nécessaire à la pompe (en kiloWatt) est calculée par :

$$P = \frac{Q \times \wp}{600 \times \kappa} \quad (36)$$

κ est le rendement, proche de 0,8.

Avec le diamètre de buse (0,7 mm) et la pression (1670 bar) des tests 2 à 5, le débit d'eau vaut 9,2 L/min. La pompe délivre donc pour l'occasion une puissance d'environ 32 kW (environ 44 CV).

1.3 Tests sur les compacts

1.3.1 Test n°1 : choix d'une pression arbitraire

La pression moyenne en sortie de buse vaut environ 500 bar. La tête de buse est à environ 3 cm de la grille enfermant le compact n°7 (à 10 % de billes). Le jet est perpendiculaire à la longueur du compact et effectue une dizaine d'allers-retours. La photo du compact en fin de test (figure 32A) montre que le graphite est marqué à l'image du grillage (qui a chauffé) mais l'érosion est trop superficielle par rapport au temps du test (environ 30 secondes). La pression a donc été augmentée.

1.3.2 Test n°2 : augmentation de la pression

La pression moyenne est montée à 1670 bar en sortie de buse. Le compact n°7 (fuel compact, FC n°7) du test précédent est réutilisé. Le nombre d'allers-retours est limité à deux en une douzaine de secondes. La photo du compact après le test (figure 32B) indique cette fois une perte de billes et une accentuation de l'attaque du graphite malgré le temps plus court. Le peu de billes détachées semblent toutes intactes.

1.3.3 Test n°3 : durée plus longue

Les conditions sont identiques au test précédent sauf que le nombre d'allers-retours est de 15 sur un temps total de 1'55". Le temps effectif pendant lequel le jet se trouve au-dessus du compact est d'environ 120 secondes en comptant le test n°2. Les photos du compact en fin de test (figures 32C, 32D et 32E) montrent une attaque sévère du graphite sans pour autant l'éliminer à 100 %. Le point positif de cette série de trois premiers tests est l'absence de cassure des gangues des particules.

1.3.4 Test n°4 : changement d'orientation du jet

Le jet est cette fois parallèle à la longueur du compact, pour une pression identique de 1670 bar pendant 3'03". La hauteur du jet est d'environ 20 mm pendant la moitié du test puis à environ 40 mm pendant un quart du test et enfin environ 30 mm à la fin. Le résultat de ce test indique que le compact est coupé en deux, tout le centre ayant été érodé (le jet y est resté trop longtemps). Les particules sont particulièrement détériorées, moins de la moitié étant restées intactes (figures 32F et 32G).

1.3.5 Test n°5 : idem test n°3, avec compact 20 %

La direction du jet est de nouveau perpendiculaire au compact ; les conditions sont très proches du test n°3. Du fait de la plus forte proportion de billes dans le compact, beaucoup plus de billes ont été libérées (figures 32H et 32I).

1.4 Résultats

Le tableau suivant résume l'ensemble des tests d'érosion menés sur les compacts :

Tableau 11 : Récapitulatif des tests d'érosion de graphite par jet d'eau à 1670 bar

Compact #	Tests #	Masse totale initiale (g)	Taux de charge (%)	Masse initiale de graphite (g)	Compact après érosion (g)	Billes sans gangue (*)	Billes endommagées (**)	Billes intactes
7	1 à 3	9,559	9,9	7,461	6,7449	0	6	394
8	4	9,471	9,9	7,392	5,1290	236	48	237
37	5	10,162	20,9	5,453	4,3470	97	140	1425
Compact #	Total de billes perdues	Billes intactes (%)	Billes intactes + endommagées (%)	Billes perdues (g)	Graphite perdu (g)	Graphite perdu (%)	Durée effective de l'érosion (s)	Erosion du graphite (g/min)
7	400	98,5	100,0	0,4904	2,3237	31,1	120	1,16
8	521	45,5	54,7	0,6387	3,7033	50,1	165	1,35
37	1662	85,7	94,2	2,0376	3,7774	69,3	114	1,99

(*) bille sans gangue = il ne reste que le cœur de ZrO₂.

(**) bille endommagée = la couche externe de carbone pyrolytique (oPyC) est fissurée ou absente.

Pour se référer aux unités plus couramment utilisées, la vitesse d'érosion la plus rapide (1,99 g/min) correspond à une perte de masse de graphite d'environ 0,12 kg/h et à une perte de masse totale de 0,18 kg/h. Comparé aux techniques d'incinération (cf. ¶5 du chapitre 2), cette vitesse d'érosion peut

paraître dérisoire, mais le test est ici appliqué à un seul compact. En situation industrielle, les têtes de robot seraient multipliées mais leur nombre serait toutefois limité par le système de pression en amont.

1.5 Conclusions sur le jet d'eau

D'après les résultats synthétisés dans le tableau 4, on peut affirmer que la technique du jet d'eau haute pression fonctionne pour éroder le graphite des compacts. Il faut toutefois nuancer car de nombreux paramètres sont modifiables. On peut citer : la pression en sortie de buse, le diamètre de buse, le débit d'eau, la hauteur de la tête de buse, l'orientation du jet par rapport au compact (perpendiculaire ou parallèle), l'angle d'attaque (perpendiculaire ou tangentiel), le temps d'érosion, la vitesse de déplacement de la tête de buse, la taille du filtre renfermant le compact, la taille de la maille du filtre, l'angle de sortie du jet...

Il faut également garder à l'esprit que le jet est fortement perturbé par la maille du filtre, créant à l'intérieur des turbulences dont les effets sont difficiles à juger et de la cavitation qui joue probablement un effet positif comme le montre déjà une étude de comminution par jet d'eau [91]. Le filtre a un autre effet, négatif, qui est de servir de mur contre lequel les billes, une fois détachées, viennent se percuter. Leur vitesse dépend bien sûr de celle de l'eau mais on peut suggérer que ce n'est pas (tout du moins majoritairement) le jet qui casse les billes mais le choc contre la maille inox ou contre d'autres billes.

Le compromis entre tous les paramètres cités est donc difficile à trouver mais pour les tests réalisés lors de cette campagne, on peut donner des conditions raisonnables :

- pression de sortie autour de 1000 bar,
- hauteur du jet à environ 25 mm du filtre,
- déplacement du jet perpendiculaire au compact, avec des allers-retours d'environ 2 s.

À l'échelle du compact, nous avons donc prouvé la faisabilité de la méthode. À l'échelle industrielle (milliers de compacts), la technologie et l'adaptation seraient probablement très différentes. Dans le cas d'une pression de 1000 bar avec une buse identique à celle utilisée, le débit vaudrait 7,1 L/min à une puissance de 14,8 kW. Pour éroder un compact à 20 %, il faudrait environ 3 min, soit 21,3 L. Sur une série de 1000 compacts à traiter, le volume d'eau dépasserait donc les 21 m³, un temps de 50 h et une énergie de 740 kWh. L'énergie massique nécessaire à l'érosion atteint donc 74 Wh/g de compact, ce qui est tout de même inférieur à l'énergie employée dans la méthode du CEA par les courants pulsés.

Un recyclage de l'eau serait aussi nécessaire à la fois pour la réinjecter dans le circuit et pour y éliminer le mélange graphite en suspension / particules TRISO.

Le choix d'un autre fluide pourrait également être judicieux, le CRITT préparant le jet d'azote liquide à haute pression. Ce fluide permettrait d'obtenir les avantages du jet d'eau en évitant l'utilisation de grandes quantités d'eau à traiter. L'azote s'évaporant, le graphite se trouverait l'état sec, ce qui serait plus facile pour la suite du traitement.

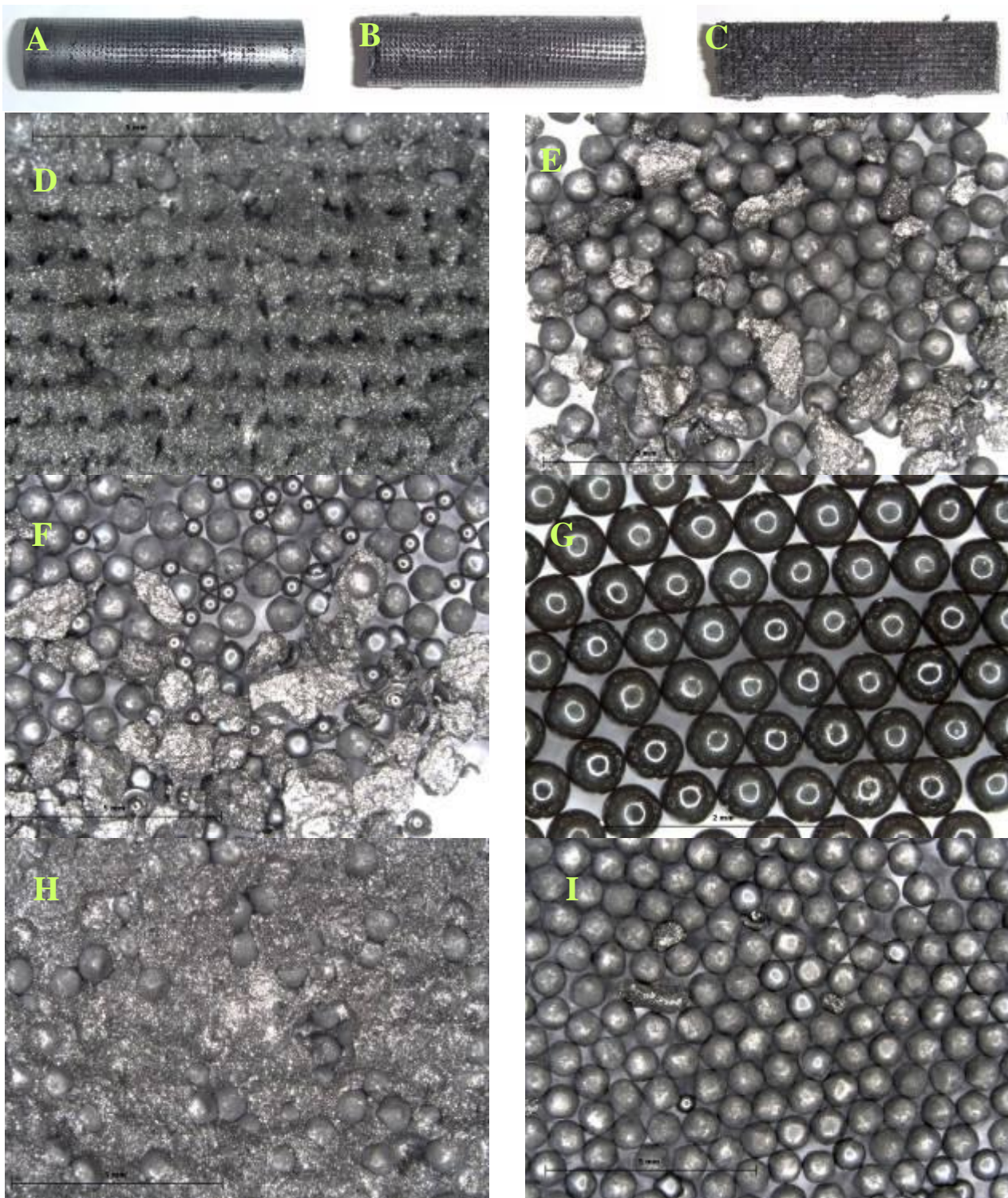


Figure 32 : A : test n°1 (FC n°7) ; B : test n°2 (FC n°7) ; C : test n°3 (FC n°7) ; D et E : FC n°7 après les tests n°1 à 3 (restes du compact et partie arrachée retenue par le filtre) ; F et G : test n°4 (restes du filtre et cœurs de ZrO_2) ; H et I : test n°5 (compact érodé et restes du filtre)

2 Séparation par choc thermique et traitement thermique

2.1 Théorie des chocs thermiques

La théorie classique des chocs thermiques a été établie dans les années 60 par Hasselman. La résistance des matériaux R (en Kelvin) est en général donnée par la relation [97-99] :

$$R = \frac{\sigma(1-\nu)}{E\alpha} \quad (37)$$

σ , ν et E sont les paramètres décrits au 6.5.2 du chapitre 2 ; α est le coefficient d'expansion thermique, qui vaut en général entre 4.10^{-6} et 6.10^{-6} K^{-1} , nous allons le prendre arbitrairement égal à 5.10^{-6} K^{-1} . L'application numérique de la relation (37) pour le graphite donne alors une résistance d'environ 2000 K. Cette valeur est très grande comparée à celle des céramiques composites, plutôt de l'ordre de la centaine de degrés, comme dans l'étude de Shi et al. [99]. Une telle température étant difficile à atteindre, une astuce devra être trouvée pour parvenir à rompre les compacts.

De nombreuses variantes à cette équation existent, notamment celle de Sato (en 1975) concernant l'application de choc thermique au laser sur du graphite [100]. En fait, chaque paramètre de résistance au stress thermique est formulé avec ses propres environnements thermiques pour comparer des différences de température, des flux de chaleur, des énergies à la fracture ou encore des propagations de fissures [97]. La différence critique de température ΔT_c , qui provoque une fissure dans le corps est en fait proportionnelle à R [101]. Le facteur de proportionnalité est une fonction du nombre de Biot β qui vaut :

$$\beta = \frac{bh}{k} \quad (38)$$

b est une longueur caractéristique, ici c'est le rayon des compacts (6,25 mm) ; h est le coefficient de transfert thermique à la surface du corps (de quelques dizaines à quelques centaines de $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) ; k est la conductivité thermique (de l'ordre de $100 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Quand $\beta > 1$ la conduction de la chaleur dans le corps est plus lente qu'à sa surface et des gradients de température non-négligeables existent. Au contraire, quand $\beta \ll 1$ la résistance interne est négligeable et la température est considérée comme homogène dans le corps. Pour $0 < \beta < 5$, Manson a dérivé le facteur de proportionnalité qui vaut [99] :

$$\frac{1}{f(\beta)} = 1,5 + \frac{3,25}{\beta} \quad (39)$$

Même sans connaître β précisément, la température critique ΔT_c est donc toujours supérieure à la résistance du matériau.

Le type de recherche la plus commune pour l'analyse de choc thermique dans les matériaux fragiles est la combinaison de l'indentation et d'un refroidissement rapide ('quenching'). Les échantillons sont en général de forme cylindrique. Une indentation Vickers est appliquée et la taille de la fissure est mesurée. Quand cet échantillon est refroidi rapidement, un gradient de température passager se développe et génère un stress thermique. Le stress thermique à un point y au temps t peut être calculé suivant l'équation :

$$\sigma_{t,y} = \frac{E\alpha}{1-\nu} (T_{t,y} - T_{ref}) \quad (40)$$

T_{ref} est la température au point où le stress thermique est nul. Cette équation est analogue à celle qui exprime ΔT_c en fonction de la résistance. La figure 33 présente un tel stress dans un cylindre [102]. Les lignes de stress sont parallèles entre-elles et perpendiculaires à l'axe du cylindre en son centre. Si rupture du cylindre il y a, elle aura préférentiellement lieu dans les zones de tension (stress positif) et les fragments résultants auront des formes cylindriques.

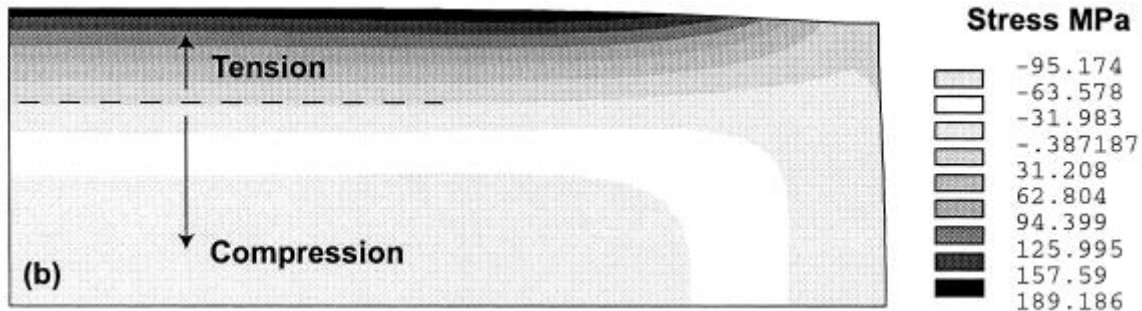


Figure 33 : Vue en coupe (coin supérieur droit) du stress calculé par la méthode des éléments finis (FEM) d'un cylindre d'alumine ($h = 4$ mm et $D = 12$ mm) au temps 0,06 s après un quenching de 190 °C à 30 °C dans l'eau

2.2 Méthode et résultats

Les chocs thermiques sont le plus souvent provoqués expérimentalement par des lasers, des arcs électriques, des plasmas ou des faisceaux d'électrons dans le cas d'un passage de la température ambiante à un milieu chaud, alors que dans le cas d'expériences de quenching sur les matériaux fragiles, l'eau est souvent utilisée comme liquide de refroidissement. Ces deux méthodes ont été utilisées pour nos expériences mais selon deux variantes :

- D'un milieu chaud et sec (four à moufle) à un milieu froid (azote liquide)
- D'un milieu froid (azote liquide) à un milieu plus chaud et humide (eau liquide)

Comme le graphite des compacts commence à s'oxyder aux alentours de 800 K (cf. 6.4 du chapitre 2), il n'est pas envisageable de traiter les compacts à une température supérieure dans un four sans risquer de les oxyder. La température choisie a été 777 K. Pour l'expérience de quenching, un compact à 10 % en TRISO est donc placé dans un creuset en alumine à cette température pendant 15 min. Le compact est ensuite jeté dans un Dewar contenant de l'azote liquide à 77 K (soit $\Delta T = -700$ K). La procédure est répétée quatre fois. Au cours de ces quatre cycles, le compact ne semble pas avoir subi de dommage, la différence de température étant probablement trop faible et β inférieur à l'unité. Ce résultat montre toutefois l'extraordinaire comportement des compacts vis-à-vis des chocs thermiques.

Face à ce problème, une autre méthode de choc thermique a été utilisée tout en exploitant l'une de ses propriétés qui représente un de ses points faibles : sa grande porosité. Comme il a été montré dans le 6.3 du chapitre 2, la porosité ouverte des compacts est typiquement entre 23 et 30 %. L'idée est alors de faire pénétrer de l'azote liquide dans les pores et de faire brusquement évaporer cet azote.

Un compact à 10 % est placé dans un flacon de plastique troué au fond et l'ensemble est mis dans un Dewar contenant de l'azote liquide. Après dix minutes, le compact est jeté dans un béccher rempli d'eau à 5 °C (278 K, soit $\Delta T = 201$ K). Après quatre cycles, le compact ne semble pas avoir subi de dommage. Cette expérience a alors été renouvelée avec de l'eau chaude à environ 85 °C pour deux taux de charge, 10 % et 20 % ($\Delta T = 281$ K). La rupture des compacts a alors lieu tous les deux et

trois cycles respectivement. Elle se produit très violemment : l'évaporation brutale de l'azote provoque de grosses bulles dans l'eau chaude et le compact éclate en morceaux plus ou moins petits à grande vitesse. Un échappement de gaz est parfois visible depuis la surface du compact. Les morceaux (figure 34) sont ensuite récupérés, séchés, triés par granulométrie, puis pesés.



Figure 34 : Morceaux d'un compact à 10 % après une rupture liée à un transfert entre l'azote liquide et de l'eau chaude (85 °C)

Les morceaux ont une forme de disques (comme le prédit la figure 33) et ont une épaisseur comprise entre 2 et 5 mm. Les morceaux dont l'épaisseur est supérieure à 5 mm sont appelés "blocs". Seuls les disques et les blocs sont réutilisés pour les cycles suivants. Au total, quatre ruptures ont été observées pour le compact à 10 % et seulement trois pour celui à 20 %. Les cycles suivant n'ont pas permis de diminuer la taille des blocs. L'évolution de la granulométrie des morceaux est donnée en figure 35. La présence de disques et de blocs cylindriques révèle une cassure dans l'axe des compacts. Les efforts ne sont donc pas majoritairement transversaux mais longitudinaux (cf. figure 33). De plus, du fait de l'anisotropie des compacts, il est logique que la rupture ait lieu entre les grains (selon c) disposés à plat plutôt qu'à l'extrémité des grains, selon la direction a . L'anisotropie renforce probablement la rupture dans l'axe.

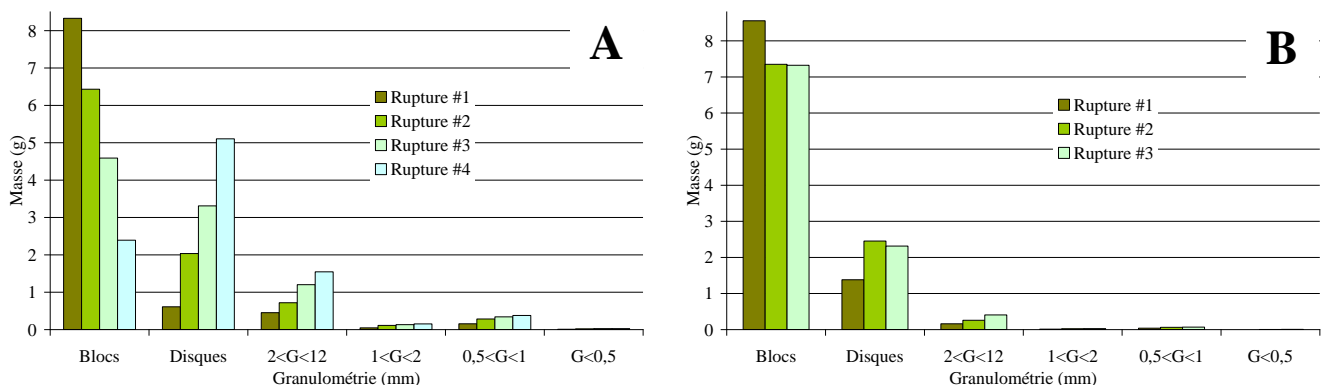


Figure 35 : Distribution massique des fragments après chaque rupture des compacts. A : compact à 10 % ; B : compact à 20 %

La faible différence de température ne pouvant pas expliquer la rupture de compacts, la raison la plus probable est bien l'augmentation de la pression dans les pores du graphite suite au chauffage de l'azote.

Les particules TRISO restent quant à elles intactes et se situent dans la gamme de granulométrie $0,5 < G < 1$. Sous les 2 mm, le graphite et les TRISO sont séparés mais ces classes ne représentent qu'une très faible fraction massique. Le compact à 20 % semble plus difficile à rompre que celui à 10 % d'après la figure 35. Non seulement il y a une rupture tous les trois cycles au lieu de deux pour celui à 10 % mais en plus il s'est fragmenté en morceaux plus gros : la granulométrie "blocs" n'a pas vraiment diminuée.

2.3 Conclusion des chocs thermiques

Les propriétés physiques du graphite (ses coefficients d'expansion thermique, de transfert thermique, de Poisson, sa conductivité et son module d'Young) lui confèrent une excellente résistance aux chocs thermique. Les expériences de quenching n'ont pas permis de rompre les compacts. Uniquement en exploitant la grande porosité des compacts, il a été possible de les rompre en faisant évaporer l'azote liquide ayant pénétré dans les pores.

Une oxydation partielle au préalable aurait probablement permis de rendre le graphite moins hydrophobe, laissant pénétrer l'eau dans les pores. Cette eau aurait ensuite gelé en plongeant les compacts dans l'azote liquide, ce qui aurait favorisé leur éclatement.

Le point négatif de cette expérience est que la fragmentation des compacts est incomplète (figure 34), même après plusieurs ruptures, et que les conditions sont délicates d'un point de vue sécurité. Le point positif est tout de même le respect de l'intégrité des particules TRISO. Elles supportent bien ces gradients de températures modérés. Cette méthode permet donc de diviser grossièrement et de manière aléatoire les compacts en vue de les préparer à un éventuel futur traitement.

2.4 Oxydation totale du graphite des compacts

Comme il existe une gamme de température pour laquelle le graphite s'oxyde mais pas le carbure de silicium (cf. 6.4 du chapitre 2), une expérience d'oxydation sur un compact entier (à 10 % en TRISO ; $m = 9,395$ g) a été menée à 1100 K sous air pendant 16 h. Les résidus sont les particules TRISO sans leur carbone pyrolytique externe ainsi que des traces blanchâtres. 1396 TRISO ont été récupérées correspondant à une masse de 1,363 g. La figure 36 présente une photo des résidus après traitement thermique. Toutes les particules observées ne présentent aucun dommage visible de leur couche de SiC.

Cette méthode semble simple et efficace car on peut y traiter de grandes quantités sous O_2 pendant des temps plus courts. En cas d'application, en sortie de four, les gaz (O_2 et CO_2) devraient buller en solution alcaline pour faire précipiter les carbonates contenant le ^{14}C , ce qui rejoint la méthode proposée par Fachinger [71] décrite plus haut. Le CO éventuellement formé devrait toutefois être oxydé avant de procéder à cette étape. Après gazéification, il y a possibilité également de synthétiser du SiC, ou même du graphite de seconde génération.



Figure 36 : Photo des résidus (TRISO sans oPyC et dépôt blanc) après combustion à 1100 K sous air pendant 16 h

3 Séparation par intercalation d'acide dans le graphite

3.1 Définitions et applications

Les composés intercalés de graphite (graphite intercalated compounds : GIC) ont été découverts en 1841 par Schffäutl avec l'intercalation du potassium (KC_8 est l'un des agents réducteurs les plus puissants). Depuis, un grand nombre de GIC donneurs ($xC + D \rightarrow D^+C_x^+$) et accepteurs ($xC + A \rightarrow C_x^+A^-$) ont été synthétisés avec des intercalants comme les alcalins, les alcalino-terreux, les chlorures de métaux de transition, les acides, les halogènes, etc, en phase gaz-solide ou liquide-solide. Un bon résumé des types de synthèses peut être trouvé dans le livre d'Enoki, Suzuki and Endo [103]. Ces auteurs définissent le nombre de stage n comme étant défini par "la structure dans laquelle l'intercalant est inséré de manière régulière tous les $n^{ièmes}$ plans de graphène". On parle alors de stage- n XXX-GIC, avec XXX le composé intercalé.

L'intercalant utilisé dans notre étude de séparation est l'acide sulfurique. Dans les traitements acides, le graphite est partiellement oxydé. Les acides jouent le rôle d'accepteur d'électrons des liaisons π du graphite. Les réactions d'intercalation avec les acides sont possibles à l'aide d'un oxydant (HNO_3 , CrO_3 , $KMnO_4$, $HClO_4$, H_2O_2 ...) ou bien par électrochimie. En général, un haut niveau d'intercalation (n petit) via l'assistance par un oxydant est plus difficile à obtenir que via le procédé électrochimique. De nombreuses études portent sur l'intercalation de l'acide sulfurique [104-110] et l'intercalation d'acide sans soufre [111-116]. Souvent, les GIC à l'acide sont utilisés comme produits intermédiaires avant le début du procédé d'exfoliation.

L'exfoliation, en général, consiste à écarter les feuillets d'une structure lamellaire les uns des autres, faisant gonfler cette structure. Pendant l'exfoliation des GIC à l'acide, qui a lieu au-dessus d'une température critique, une expansion thermique d'un facteur pouvant aller jusqu'à 300 fois se produit, créant ainsi des produits avec des grandes surfaces spécifiques (jusqu'à $85 \text{ m}^2/\text{g}$). L'exfoliation a lieu quand la pression du gaz excède le stress interne dans l'axe c . Le graphite exfolié (EG) présente alors souvent la forme connue de "worm" (ou "ver"), qui dépend des propriétés du matériau de départ et de la préparation du GIC. Ils sont utilisés par exemple pour la sorption d'huile [117-123]. Le graphite exfolié compressé (CEG) est industriellement synthétisé par Toyo Tanso notamment, pour la fabrication de feuilles de graphite flexibles, des joints ou des pièces isolantes pour les fours [124]. Une excellente review sur les CEG peut être trouvée dans la publication de Celzard et al. [125].

3.2 Expériences d'intercalation

Deux types d'expériences ont été menés : sous haute pression et haute température assisté par micro-ondes et à température ambiante.

3.2.1 Par micro-ondes

Pour les expériences avec micro-ondes, un four minéralisateur Multiwave 3000 d'Anton Paar a été utilisé pour séparer les particules TRISO du graphite. À cause de la capacité limitée de l'appareil, les compacts à 10 % en TRISO ont été découpés en disques d'environ 3 mm de hauteur. Les échantillons sont placés dans un réacteur en téflon avec 10 mL d'un mélange d'acide sulfurique (95 %) et d'acide nitrique (69 %). La réaction entre ces deux acides crée l'ion nitronium qui est très oxydant :





Quatre réacteurs sont simultanément en opération. Toutes les masses des échantillons et tous les volumes des réactifs sont mentionnés dans le tableau 12 avec les résultats du traitement. La puissance électrique, la température, la pression et le plateau sont fixés pour toutes les expériences à 1400 W (vitesse à 140 W/min), 200 °C, 55 bar (limité à 0,5 bar/s) et 15 min respectivement. Après refroidissement dans le four micro-ondes, les échantillons de GIC + particules TRISO sont rincés à l'eau ultrapure. Les échantillons sont centrifugés pour créer deux phases. Le solide est ensuite séché à l'étuve à 85 °C. Dès la sortie du four, les particules TRISO sont séparées du graphite. Nous allons alors étudier d'une part les GIC formés et d'autre part les TRISO.

Bien que l'exfoliation ne soit pas nécessaire à la séparation, elle a été pratiquée de manière à mieux connaître l'EG correspondant, dans le cas où il serait utilisé pour un éventuel traitement ultérieur. Pour l'exfoliation des GIC donc, un aliquote d'échantillon est placé dans un creuset d'alumine et l'ensemble est inséré pendant 1 min dans un four tubulaire préchauffé à 1000 °C. Tout l'acide sulfurique est décomposé en SO₂, O₂ et H₂O. Le graphite exfolié n'a pas le temps de brûler en CO_x : les EG sont connus pour être résistants à l'oxydation et la chaleur.

Tableau 12 : Préparation et mesures BET de GIC et EG via micro-ondes

# éch.	Masse initiale (g)	Volume H ₂ SO ₄ (mL)	Volume HNO ₃ (mL)	Masse après lavage et séchage (g)	Variation de masse (%)	BET après lavage (m ² /g)	EXFOLIATION à 1000 °C	Perte de masse (%)	BET après exfoliation (m ² /g)	Rapport BET
S10	0,245	10	0	0,300 (gonflement)	22	-		-24	-	-
S9N1	0,516	9	1	0,732	42	0,91		-48	3,47	3,83
S8N2	0,565	8	2	0,946	67	-		-59	-	-
S7N3	0,484	7	3	0,714	47	1,12		-52	4,39	3,91
S6N4	0,466	6	4	0,700	50	-		-49	-	-
S5N5	0,466	5	5	0,903	94	0,91		-61	2,27	2,48
N10	0,212	0	10	pas de séparation	-	-		-	-	-

3.2.1.1 Propriétés des GIC et EG

Les solides sont dans un premier temps caractérisés par DRX mais les diffractogrammes révèlent principalement la structure du graphite et aucune raie de GIC fortement intercalé n'est présente. Seuls des épaulements sur la raie (0 0 2) sont visibles. Les stages *n* pour les deux échantillons S6N4 et S5N5, dont les épaulements se situent à 26,161° et 26,070°, valent *n* = 16 et *n* = 21 respectivement. En fait, cette très faible concentration d'acide dans le graphite est due au lavage du solide dans l'eau ultrapure qui a désintercalé H₂SO₄. C'est pourquoi dans les expériences suivantes (sous 1 atm et 20°C), le solide n'a pas été lavé, et a été directement analysé après synthèse.

Les solides ont été caractérisés par adsorption d'azote à 77 K en utilisant l'équation BET pour estimer la surface spécifique. Les analyses ont été menées sur un ASAP 2010 de Micromeritics et elles montrent un gain de surface après exfoliation (cf. tableau 12). Les valeurs obtenues (< 5 m²/g) indiquent effectivement que le GIC exfolié présente un stage faible (*n* grand). En effet, plus le taux d'intercalation est élevé (*n* petit), plus la surface spécifique de l'EG est grande. Des surfaces spécifiques d'environ 80 m²/g peuvent ainsi être obtenues sur les EG issus de stage-1 H₂SO₄-GIC [126].

Pour tenter de comprendre comment est lié l'acide sulfurique dans le graphite, de la spectroscopie infrarouge a donc été entreprise. L'appareil utilisé est de marque Shimadzu. Les spectres ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm⁻¹ (résolution 4 cm⁻¹, 50 scans) et de 400 à 1400 cm⁻¹ (résolution

1 cm^{-1} , 50 scans), en utilisant des pastilles de KBr d'environ 300 mg. Bien que les échantillons contiennent peu d'acide sulfurique, les spectres infrarouge (figures 37 et 38) montrent de nombreuses bandes dans la gamme d'énergie faible pour les échantillons SxNy ($x \neq 0$). Le graphite naturel, l'échantillon N10 et le graphite exfolié (EG) ne présentent aucune bande d'absorption, laissant supposer que les bandes observées indiquent bien la présence d'oxyde de soufre dans les échantillons SxNy ($x \neq 0$), malgré le lavage. En étudiant le spectre de l'échantillon S10, il est montré que l'intercalation d'acide sulfurique est également possible sans acide nitrique. D'après la référence [109], les absorptions aux énergies 1010 et 1070 cm^{-1} peuvent être attribuées à la liaison $\text{S}=\text{O}$ mais ces auteurs ont travaillé avec le gaz SO_2 . La bande très intense à 1181 cm^{-1} peut être attribuée au groupe sulfate covalent alors que les bandes du sulfate ionique se situent entre 1070 et 1130 cm^{-1} (elles sont plus faibles que les covalentes). La bande intense à 1181 cm^{-1} signifie donc qu'il existe une liaison entre l'ion sulfate et les plans de graphène $\text{C}_g - \text{O} - (\text{SO}_2) - \text{O} - \text{C}_g$, où C_g est un carbone du graphène. D'après la référence [56], les bandes à 576, 584, 593 et 615 cm^{-1} sont également attribuées au sulfate covalent. La bande large vers 3440 cm^{-1} est attribuée aux liaisons O-H. Cette bande devenant plus faible pour le graphite, N10 et EG, on peut suggérer que le signal O-H provient de l'eau adsorbée (les H_2SO_4 -GIC sont hygroscopiques) ou provient de H_2SO_4 ou HSO_4^- qui sont respectivement libres ou lié (par des liaisons $\text{C}_g - \text{O} - (\text{SO}_2) - \text{OH}$). Mis à part quelques différences de transmittance dues à des concentrations différentes, les échantillons SxNy ($x \neq 0$) présentent le même type de liaisons chimiques.

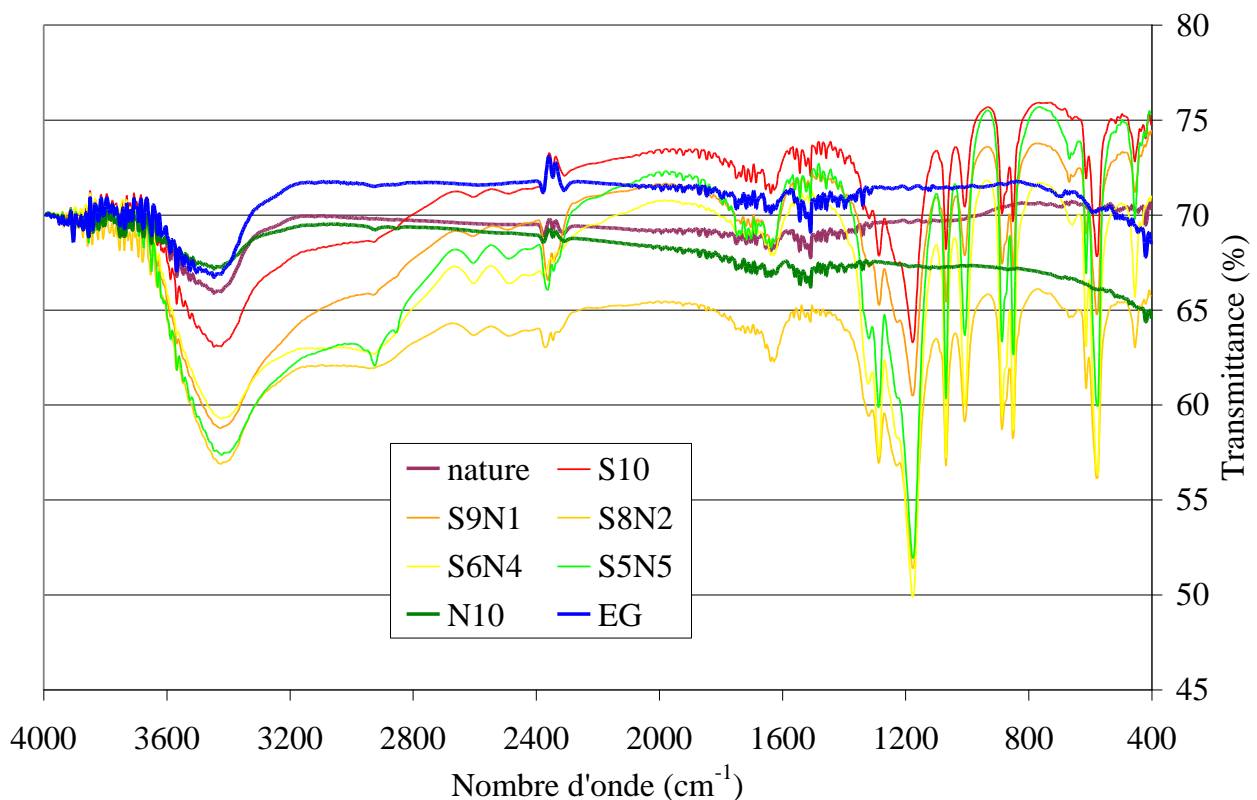


Figure 37 : Spectres infrarouge des H_2SO_4 -GIC préparés via micro-ondes (après rinçage) et comparés au graphite naturel et au graphite exfolié (résolution 4 cm^{-1} , 50 scans)

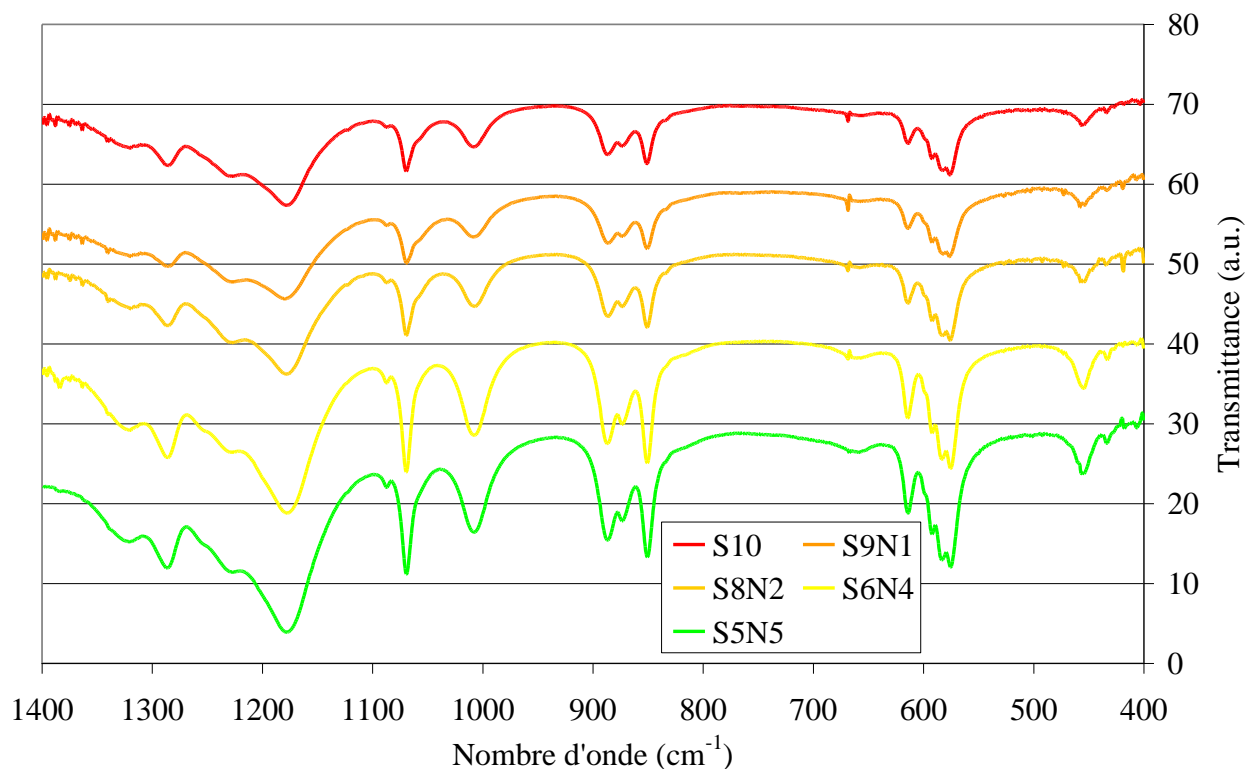


Figure 38 : Zoom de la région des "empreintes digitales" entre 400 et 1400 cm^{-1} où apparaissent les bandes du soufre sur les cinq GIC (résolution 1 cm^{-1} , 50 scans)

Des analyses par microscopie électronique à balayage ont également été effectuées sur les GIC et les EG correspondant pour mieux connaître leur morphologie. Quelques clichés typiques sont représentés en figure 39. Les GIC présentent une structure en feuillets dont les amas sont relativement plus espacés que ceux du graphite seul (39C). Après exfoliation, les feuillets sont séparés selon une ramification plus ou moins complexe (39A, 39F, 39H) formant des structures "balloon" (39B) ou "worm" (39G). La figure 39E représente un mini worm (signifiant que le grain exfolié n'était pas épais) alors la figure 39D représente un worm ayant exfolié partiellement, d'un seul côté, ce qui lui donne une allure de rosace. Lorsque l'exfoliation a été très efficace, il est possible de discerner des feuillets presque totalement exfoliés (39H) ce qui laisse suggérer la violence à cette échelle pendant le traitement thermique. Les worms ont une densité d'environ 0,015 pour une porosité d'environ 99% et représentent un facteur d'expansion de 150 [125].

Avant de discuter de l'état des particules TRISO, on peut préciser que le traitement de compacts par les mélanges d'acides nitrique et sulfurique sans application des micro-ondes ne permet pas une séparation totale des particules TRISO et que la réaction est très lente.

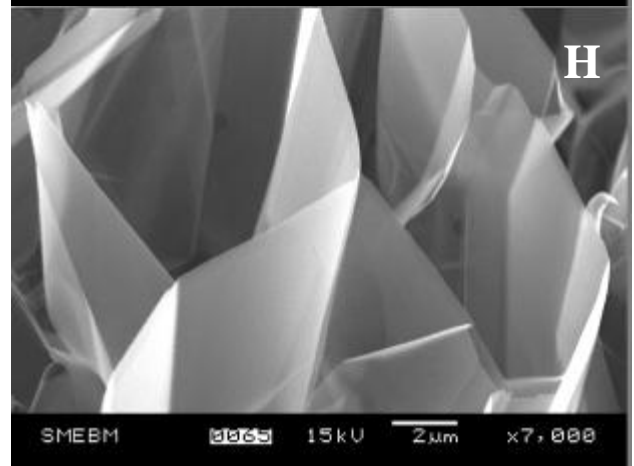
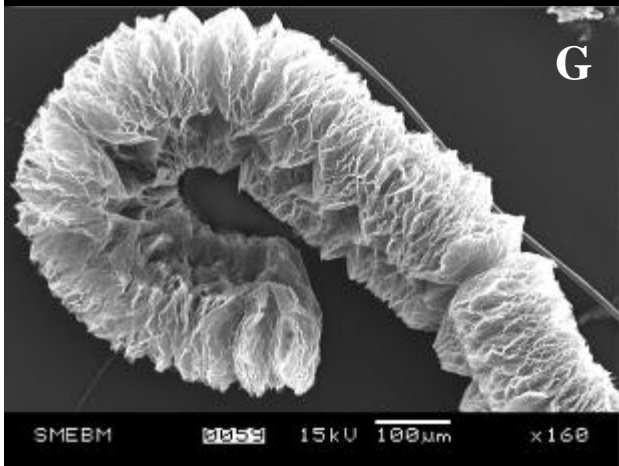
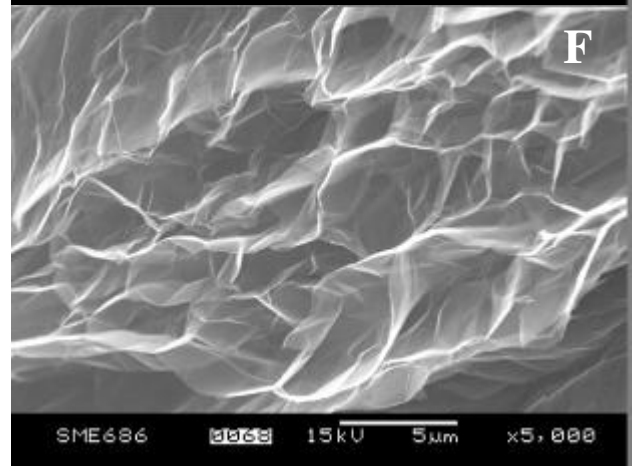
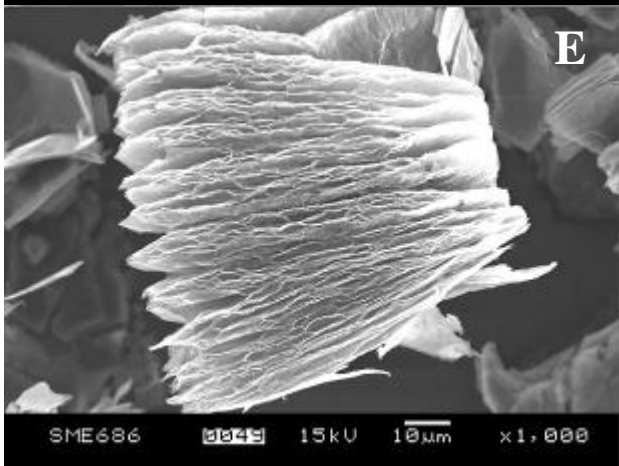
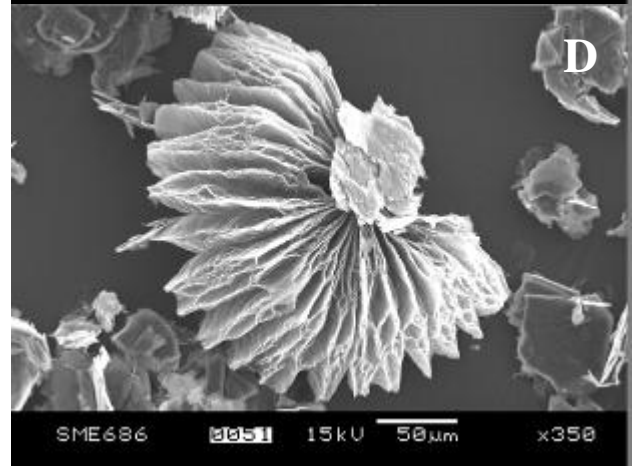
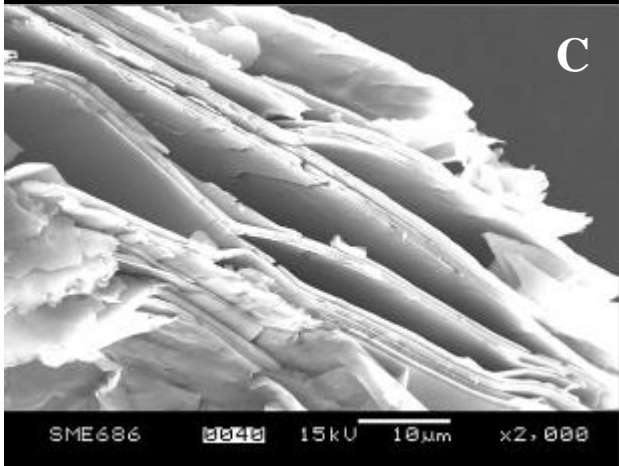
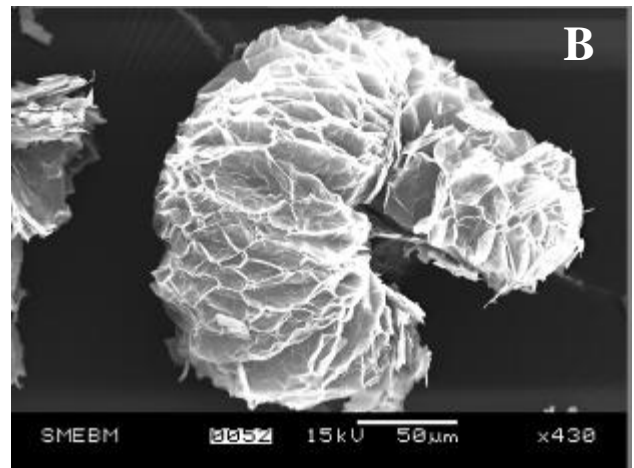
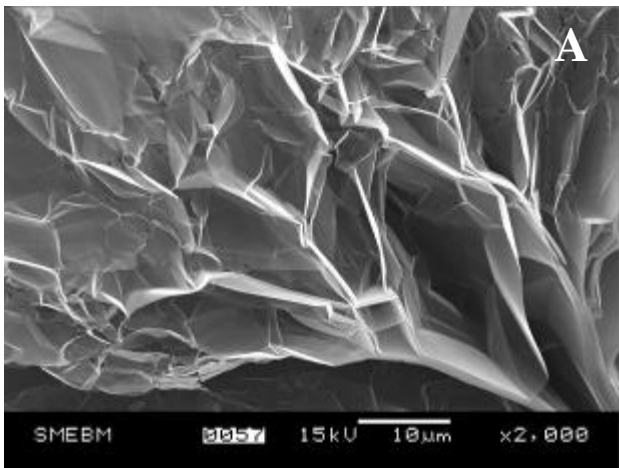


Figure 39 : A-B : EG S5N5 ; C : GIC S8N2 ; D-F : EG S8N2 ; G-H : EG S10

3.2.1.2 État des TRISO après attaque acide

En sortie du four minéralisateur, les particules TRISO sont lavées à l'eau ultrapure et séchées. Leur observation à la loupe binoculaire (figure 40A) montre qu'elles sont très propres, libres de tout graphite. En observant de plus près par MEB, on se rend tout de même compte que la surface des TRISO est partiellement endommagée et même cratérisée (figures 40B et 40C) : le carbone pyrolytique externe s'écaille, transformant la surface de manière irrégulière. L'enrobage de particules dans une résine pour la préparation de sections polies a été effectué pour estimer l'épaisseur de la couche oPyC. Toutes les particules observées ont cette dernière couche qui mesure environ 25 μm (figure 40D à droite), ce qui indique qu'il y a eu oxydation du carbone pyrolytique par le mélange acide pendant le traitement. Cette oxydation a été favorisée par les hautes températures et pressions dans le milieu dues à la forte puissance (1400 W) employée ici.

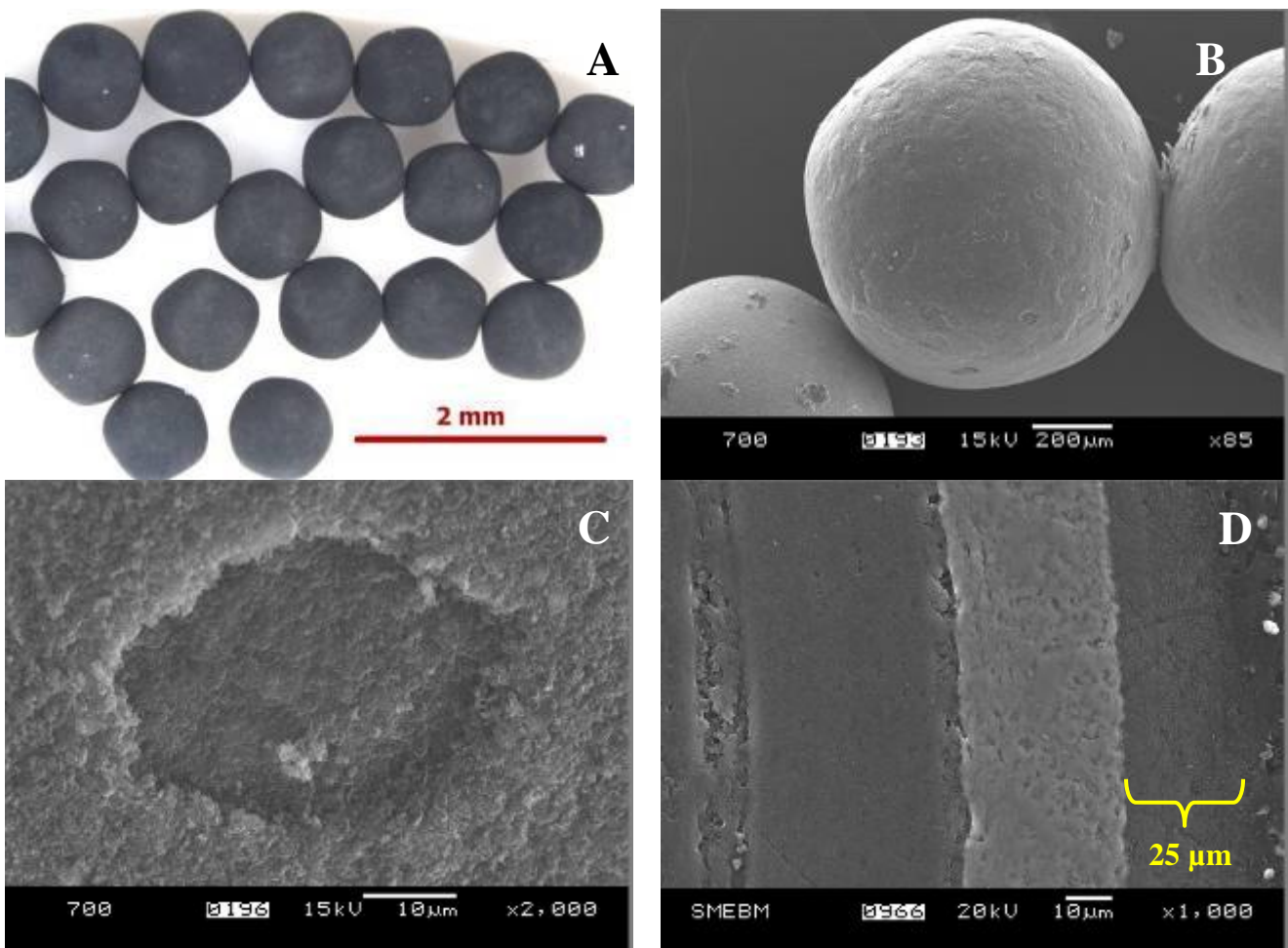


Figure 40 : A : observation de TRISO à la loupe binoculaire après traitement aux micro-ondes (échantillon S6N4) ; B-C : clichés MEB de la surface des TRISO (échantillon S7N3) révélant un endommagement (cratérisation) ; D : coupe équatoriale d'une particule enrobée dans la résine (échantillon S6N4) mettant en évidence une diminution de l'épaisseur de la couche oPyC

L'observation des TRISO après traitement aux micro-ondes est également l'occasion de visualiser plus en détail la morphologie et la structure de la couche oPyC. La figure 41 indique une taille des cristaux entre 200 et 400 nm. Le cliché MET avec les bords sombres montre un changement d'orientation du cristal, comme une assiette (l'axe c devient perpendiculaire au faisceau d'électrons).

L'observation en haute résolution de ces bords révèle bien la structure du graphite, de même que par diffraction électronique des amas et des monocristaux.

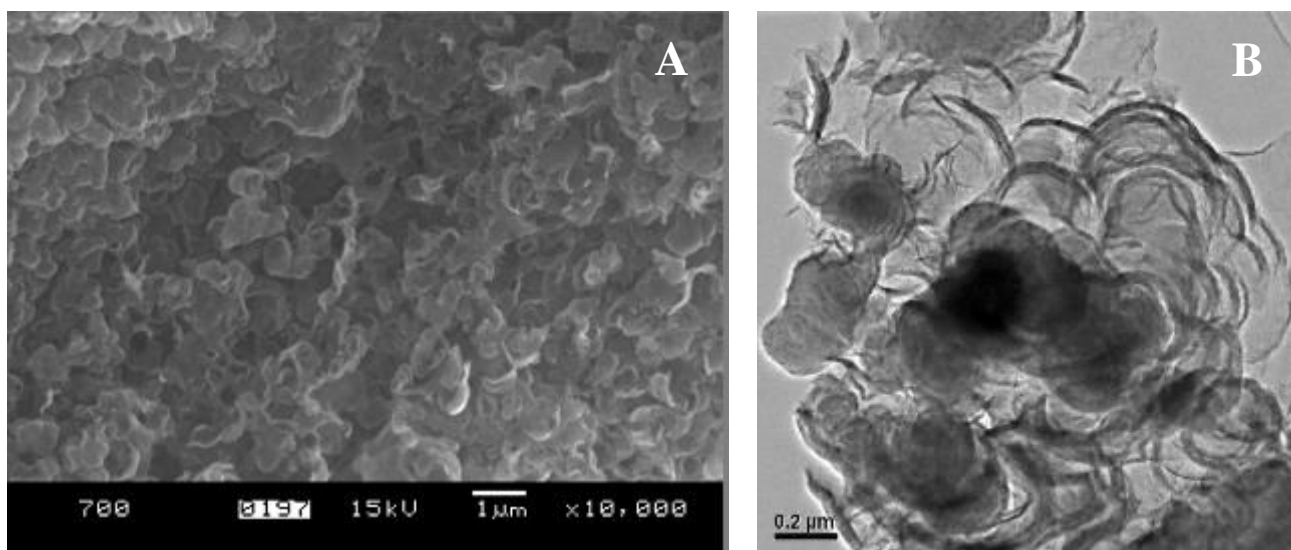


Figure 41 : Clichés MEB (A) et MET (B) de oPyC après traitement aux micro-ondes (échantillon S7N3)

3.2.2 Expériences sous conditions douces

Des compacts entiers à 20 % de TRISO ont été utilisés pour cette série d'expériences. On entend par "conditions douces" le fait que les expériences sont effectuées à température ambiante ($\sim 20^\circ\text{C}$) et sous atmosphère mais les réactifs restent très concentrés. Cette méthode a été utilisée par Kang [104] mais il a travaillé avec des rapports volumiques et des concentrations de réactifs différents. La première étape de ce traitement est l'oxydation du graphite par addition de peroxyde d'hydrogène (de 1 à 4 mL par compact). H_2O_2 utilisé (Aldrich) a une concentration de 50 %. En seconde étape, de l'acide sulfurique à 95 % est ajouté pour le procédé d'intercalation. Le tableau 13 détaille les masses et volumes des réactifs et présente quelques résultats.

Tableau 13 : Préparation et propriétés des GIC obtenus sous conditions douces

# échan.	Masse initiale (g)	Volume H_2O_2 (mL)	Volume H_2SO_4 (mL)	Variation approximative du volume d'expansion (%)	Stage n	Exfoliation 1000°C	Perte de masse (%)	BET après exfoliation (m^2/g)
S20H1	10,581	1	20	500	2	Exfoliation 1000°C	-56,3	36,1
S20H2	10,376	2		900	pas défini		-66,6	32,2
S20H3	10,583	3		1300	4		-57,5	29,0
S20H4	10,512	4		1600	3		-53,8	34,0

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



où n est le stage et m est un coefficient de stœchiométrie. Après moins d'une heure, la réaction est terminée. Les nouveaux matériaux ont l'aspect d'une boue noire épaisse (figure 42).

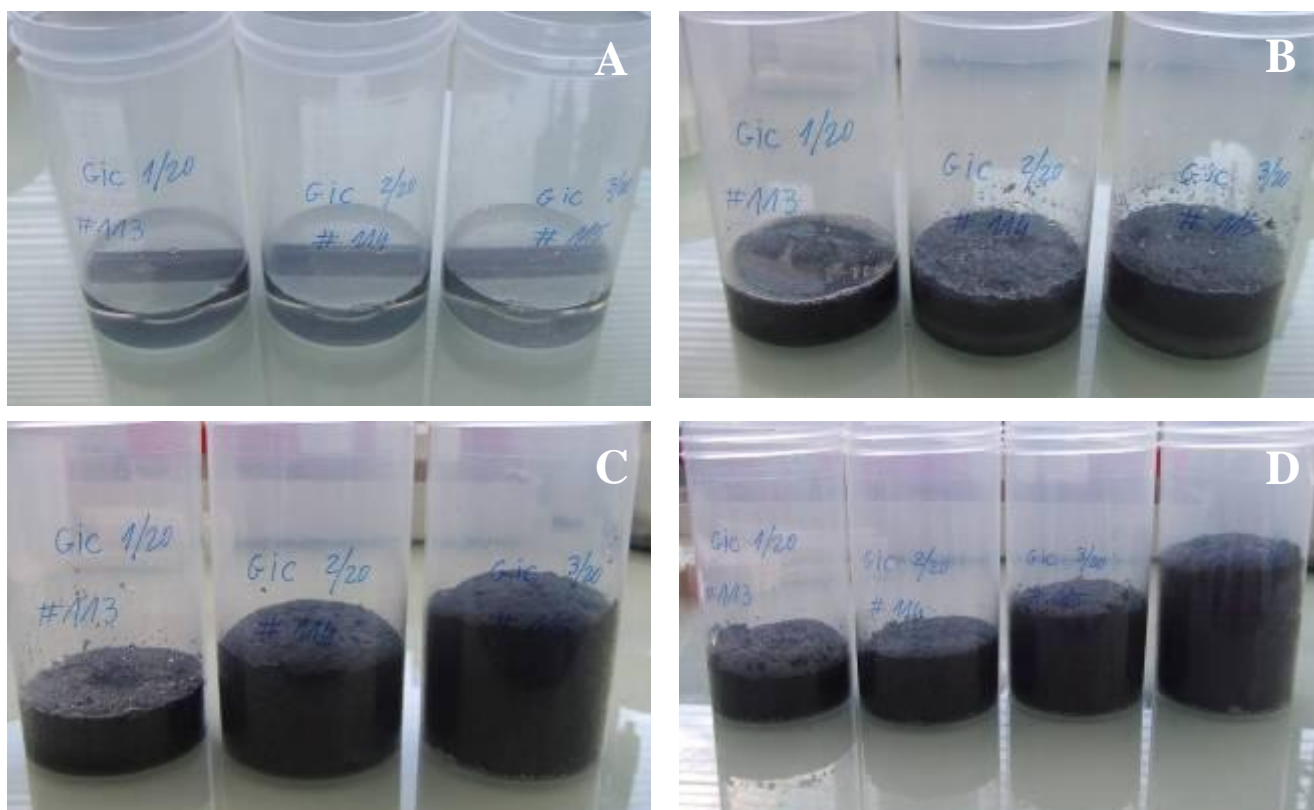


Figure 42 : Echantillons S20Hz aux temps $t = 0$ min (A), $t = 9$ min (B), $t = 17$ min (C) et $t = 193$ min (D) après le mélange de H_2SO_4 dans H_2O_2

Le volume d'expansion noté dans le tableau 13 correspond au volume de boue contenue dans les flacons en plastique photographiés en figure 42, comparés au volume initial des compacts ($\sim 5,8 \text{ cm}^3$). La formation de gaz d'après la relation (43) contribue à l'expansion de volume. À ce stade, les particules TRISO sont séparées de leur matrice mais là encore, les matériaux néo-formés sont caractérisés par différentes techniques. Les particules ont été observées par MEB et ne présentent pas de dommage comme lors des expériences sous micro-ondes. Non seulement leur surface est intacte mais l'observation de coupes équatoriales ne montre pas d'érosion de la couche oPyC (figure 43).

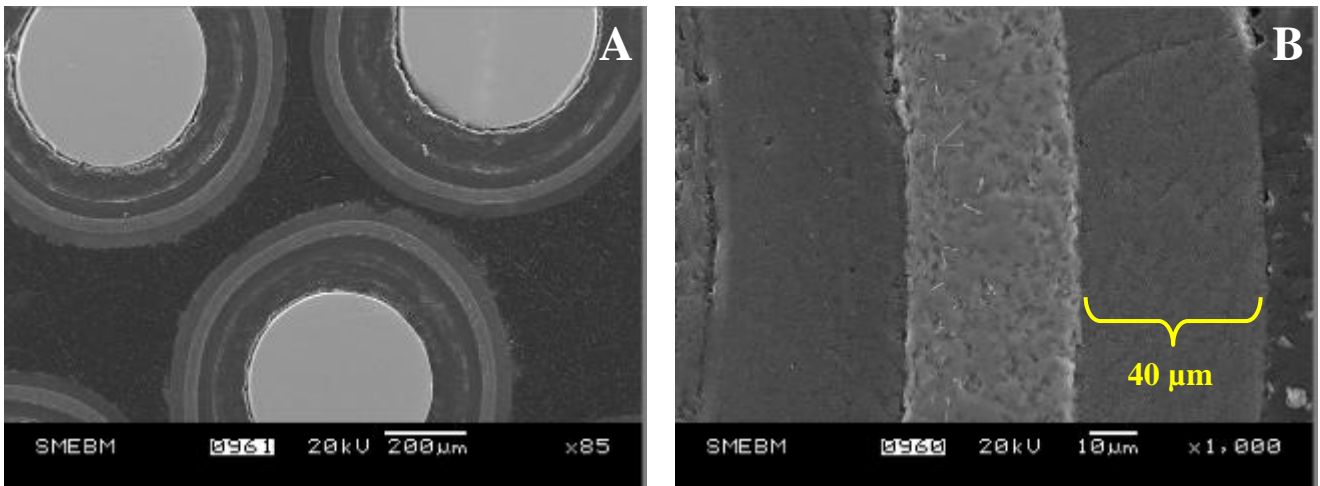


Figure 43 : Coupes équatoriales de TRISO dans la résine (échantillon S20H1). A : vue de plusieurs particules ; B : détails d'une gangue montrant que la couche oPyC n'a pas été oxydée pendant le traitement.

Les GIC ont d'abord été caractérisés par DRX pour obtenir des informations sur le nouveau système cristallographique. Pour éviter une éventuelle désintercalation, les échantillons ne sont pas lavés comme précédemment avec les traitements aux micro-ondes mais analysés tel quel dès que possible. Les diffractogrammes des quatre échantillons sont présentés en figure 44. Pendant l'analyse, un suintement de liquide est observé, probablement H_2SO_4 et H_2O . La diffraction des rayons X permet ici de déterminer l'épaisseur du sandwich d_s définie par la distance entre deux plans de graphène entre lesquels est inséré le composé intercalé. Le nouveau paramètre de maille, appelé I_c , est lié à d_s , au stage n et au paramètre initial c (6,7171 Å) par la relation :

$$I_c = d_s + \frac{1}{2} c (n-1) \quad (45)$$

Sauf pour S20H2, les diffractogrammes de la figure 44 représentent des phases pures de H_2SO_4 -GIC, sans aucune trace de graphite (le pic à $26,5^\circ$ est absent). Pour des volumes de H_2O_2 respectifs de 1, 3 et 4 mL, des GIC de stages 2, 4 et 3 sont ainsi obtenus. On peut noter qu'un haut degré d'intercalation de phases pures de H_2SO_4 -GIC obtenues par traitement chimique est rarement décrit dans la littérature (dans [104], un mélange de stages 3 et 4 est obtenu). Le traitement chimique utilisé ici permet donc de synthétiser des H_2SO_4 -GIC à fort taux d'intercalation. L'échantillon S20H2 est partiellement du stage 2 (la raie 0 0 3 est visible à 24°). Les résultats des analyses DRX sont détaillés dans le tableau 14 où les paramètres I_c et d_s sont calculés en utilisant l'équation (45). Pour chaque diffractogramme, seule la raie de plus forte intensité (la raie 0 0 $n+1$) est utilisée pour le calcul de I_c et d_s . I_c présente une forte corrélation linéaire avec le stage, dont l'extrapolation au stage 1 donne $I_c = d_s = 7,773$ Å. d_s semble augmenter pour un taux d'intercalation plus élevé, peut-être à cause d'une répulsion électronique entre deux plans de graphène oxydés. Néanmoins, cette valeur de 7,77 Å est bien plus basse que celle obtenue par Lope-Gonzales [127] (7,98-8,01 Å) mais plus élevée que celle de Kang [104] (7.62-7.70 Å).

Pour revenir au volume d'expansion approximatif noté dans le tableau 13, on pourrait s'attendre à une meilleure intercalation quand le volume d'expansion est important, or, on observe le contraire. Le stage 2 est obtenu pour l'échantillon ayant le moins expansé. En fait l'expansion est provoquée notamment par l'excès de peroxyde d'hydrogène, qui se décompose en oxygène sous l'effet de la chaleur (les réactions sont très exothermiques). Cette production d'oxygène participe alors à la séparation des particules TRISO et du GIC. La séparation ne nécessite d'ailleurs pas une forte intercalation mais dans le cas d'un traitement avec exfoliation, il est préférable que le matériau de départ soit bien intercalé pour obtenir une grande surface spécifique.

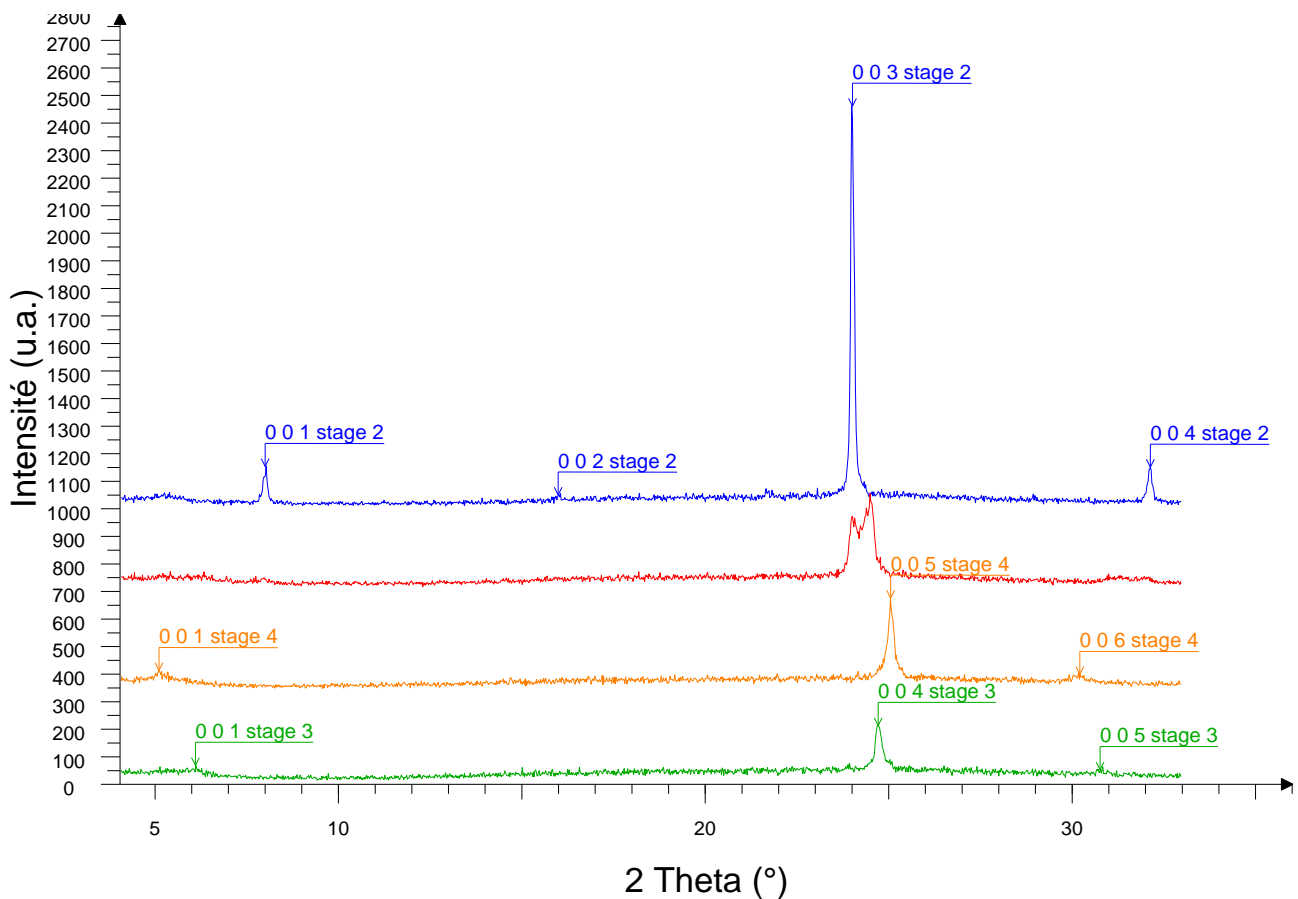


Figure 44 : Diffractogrammes des H₂SO₄-GIC préparés sous conditions douces (pas 0,02°, 2 s/pas). En bleu : S20H1 ; en rouge : S20H2 ; en orange : S20H3 ; en vert : S20H4.

Tableau 14 : Données de diffraction des GIC préparés sous conditions douces

# échantillon	Angle 2θ (°)	d observé (Å)	Indice de Miller l	Intensité	Stage n	I _c = d x l (Å)	d _s (Å)
S20H1	7,974	11,0793	1	153	2	11,0793	7,7468
	15,980	5,5417	2	49		11,0834	
	24,021	3,7018	3	1465		11,1054	
	32,156	2,7814	4	150		11,1256	
S20H3	5,074	17,4030	1	76	4	17,4030	7,6729
	25,066	3,5497	5	340		17,7487	
	30,233	2,9538	6	62		17,7226	
S20H4	6,067	14,5565	1	64	3	14,5565	7,6761
	24,722	3,5983	4	209		14,3933	
	30,784	2,9022	5	48		14,5108	

Après les analyses de DRX, le procédé d'exfoliation a donc été effectué de la même manière que précédemment. La surface spécifique des EG a été mesurée par la méthode BET et est notée dans le tableau 13. Les valeurs obtenues sont en accord avec les EG communs avec une diminution régulière de la surface spécifique quand n augmente [126]. La valeur la plus élevée (36,2 m²/g) représente seulement 1,33 % de la surface spécifique hypothétique d'un graphite exfolié entièrement (~2700 m²/g, [125,128]). Des plans de graphène partiellement séparés sont visibles sur la figure 45. Le 1,33 % d'exfoliation correspond en moyenne à une séparation tous les 75 plans de graphène, ce qui représente une épaisseur d'environ 250 Å. Cette valeur est proche mais tout de même inférieure à la taille de cristallite L_c du matériau de départ, indiquant qu'il n'y a pas exfoliation uniquement là

où il y a des défauts de structure. Sur la figure 45 sont visibles des cristallites de graphite avec une épaisseur entre 100 et 200 Å, et sur le cliché zoomé sont visibles des feuillets par groupe de 3, 3, 7, 2 et 5 de la droite vers la gauche. L'exfoliation est donc très hétérogène avec de larges zones sans dommage et des zones localement très endommagées.

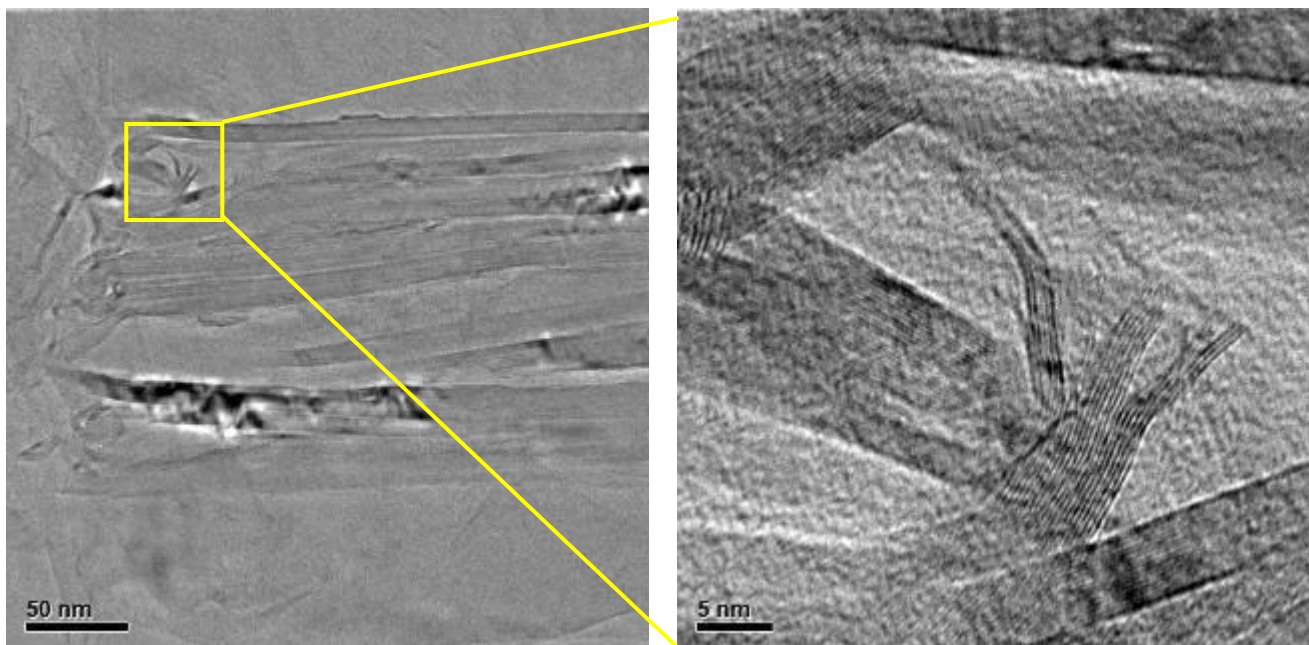


Figure 45 : Clichés MET de EG issu de S20H1 montrant la séparation des plans de graphène

Il est intéressant de noter que l'analyse par MET de GIC n'a malheureusement pas été possible à cause de sa dégradation sous le faisceau d'électrons, d'autant plus à fort grandissement, et même à basse température (-174 °C).

Pour se rendre compte de l'expansion pendant le procédé d'exfoliation, la figure 46 illustre bien l'augmentation de volume. Un essai de compactage d'EG à 320 MPa a permis d'obtenir un CEG de densité 1,86, qui représente un gain de volume par rapport au matériau de départ de 8 à 16 %.

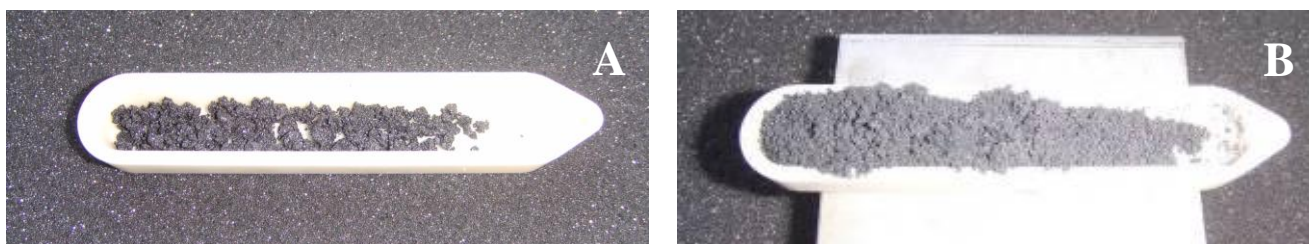


Figure 46 : Photographies de l'échantillon S20H1 avant (A) et après (B) le procédé d'exfoliation à 1000 °C pendant 1 min

3.3 Bilan de l'intercalation et de l'exfoliation du graphite

Le traitement des compacts par la méthode couplée aux micro-ondes est relativement peu envisageable car très peu pratique. En fait, la capacité volumique des réacteurs est limitée ; des vapeurs acides se dégagent pendant le procédé ; les effluents sont volumineux par rapport aux solides. Concernant la séparation, elle est totale mais le nettoyage des particules est trop radical avec les conditions expérimentales utilisées : la couche oPyC est partiellement oxydée. Finalement, cette méthode ne peut définitivement pas être validée.

Le bilan est très différent avec la méthode sous conditions douces. Les avantages sont les suivants :

- les réactifs utilisés sont moins dangereux (seul H_2SO_4 est délicat),
- la réaction a lieu sous conditions de température ($\sim 20^\circ C$) et de pression (1 atm) ambiantes,
- la méthode n'emploie aucun dispositif électrique coûteux en énergie, c'est la chimie qui apporte l'énergie,
- le nombre de compacts à traiter simultanément peut être très grand,
- les effluents sont quasiment inexistantes, le produit est une pâte noire visqueuse,
- la réaction est rapide, totale ; les produits sont des GIC à fort taux d'intercalation et les particules sont intactes.

On peut imaginer que cette méthode pourrait être appliquée industriellement.

Un problème subsiste : "Comment récupérer les particules du mélange après leur séparation du graphite ?" Le diagramme schématique de la figure 47 propose trois voies possibles.

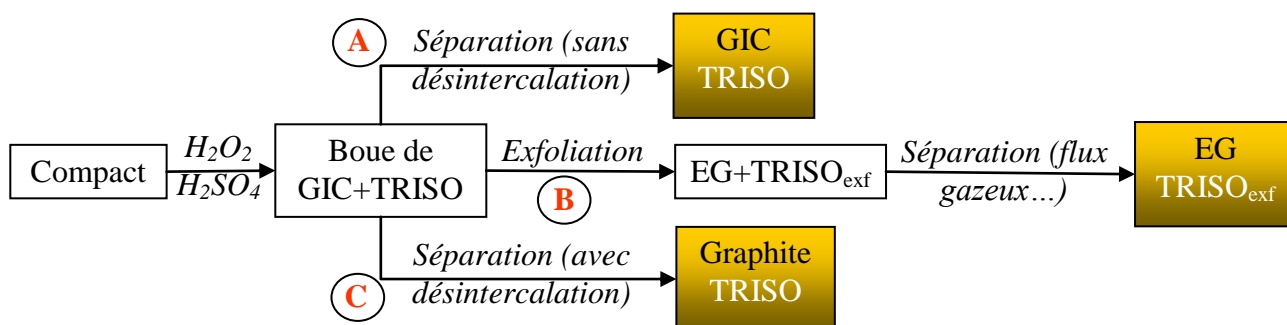


Figure 47 : Diagramme des voies de séparation après l'intercalation du graphite

La voie A n'a pas été explorée mais serait potentiellement la plus intéressante car le GIC pourrait subir l'exfoliation et les particules seraient lavées. La voie B a été accomplie jusqu'à l'étape d'exfoliation. On peut mentionner que les particules TRISO ayant subi l'exfoliation ne sont visiblement pas endommagées. Le mélange "EG+TRISO_{exf}" pourrait être traité par exemple par flux gazeux grâce à la grande différence de densité. La voie C a été utilisée, elle est détaillée au paragraphe suivant mais elle présente l'inconvénient de désintercaler l'acide du graphite.

Pour conclure quant à l'exploitation possible de cette méthode, il serait intéressant de la coupler à la méthode de Fachinger et al. [71] en amont car le graphite exfolié présente une bonne résistance à l'oxydation. La décontamination du graphite serait alors plus efficace grâce à la grande surface spécifique. Le produit final serait un graphite exfolié décontaminé pouvant être réutilisable.

3.4 Séparation finale des particules TRISO

En fait la séparation finale des particules TRISO du graphite qui est expliquée ici peut être entreprise soit sur le mélange "GIC+TRISO" qui est un mélange humide soit sur le mélange "EG+TRISO_{exf}" qui est sec. L'idée de la méthode est de jouer sur les différences de densité du graphite et des particules. Le graphite ($d = 2,26$) et les particules TRISO au zirconium ($d = 2,93$) [les TRISO à l'uranium ont une densité de 3,54] peuvent être séparés dans un liquide dense comme le bromoforme ($d = 2,89$), éventuellement coupé à l'éthanol ($d = 0,79$) pour s'assurer que toutes les particules coulent. Le mélange "EG+TRISO_{exf}" peut être directement intégré dans une ampoule à décanter car il est sec tandis que le mélange "GIC+TRISO" doit être préalablement lavé à l'éthanol par exemple : c'est pendant ce lavage que le GIC libère l'acide sulfurique et redevient du graphite. Pendant la décantation dans l'ampoule, les phases denses et légères se séparent donc, comme l'illustre la figure 48 :

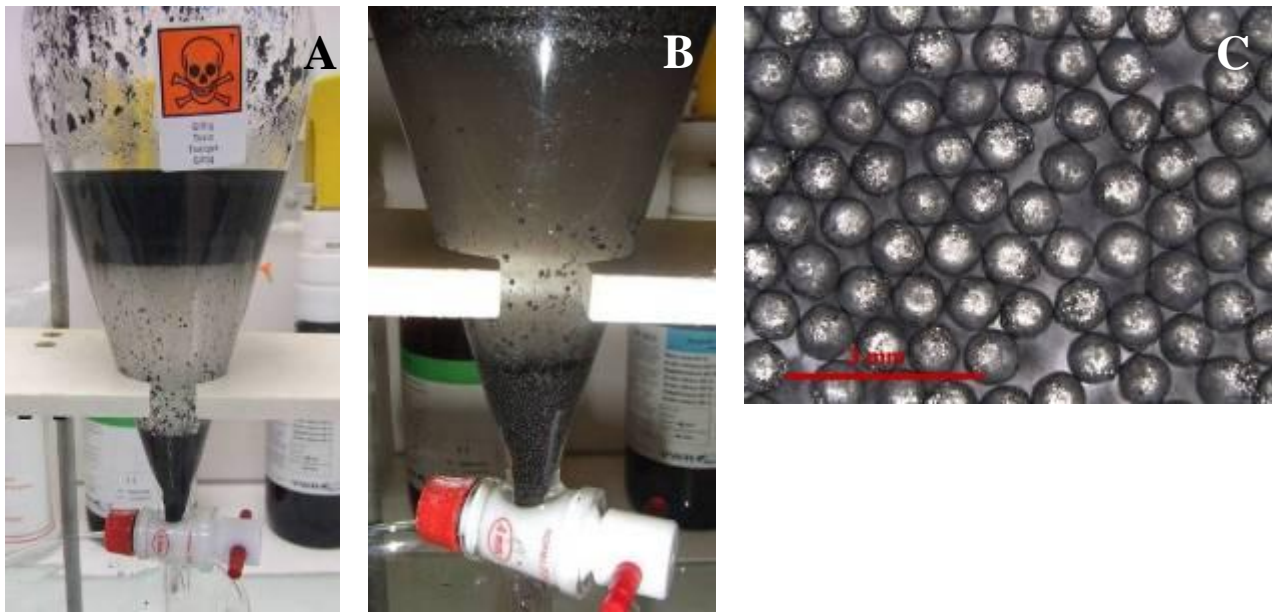


Figure 48 : A-B : Flottaison du graphite et coulée des TRISO dans un mélange de bromoforme et d'éthanol (85 % / 15 %, $d = 2,58$) ; C : TRISO résultantes (échantillon S20H1)

Les particules TRISO sont alors récupérées par milliers, lavées à l'éthanol et séchées. A ce stade, les particules présentent encore quelques traces de graphite à leur surface. Elles sont alors éventuellement nettoyées par ultrasons (qui font l'objet du paragraphe suivant). Ensuite, elles sont alors prêtes pour l'étape de séparation du kernel et de la gangue (cf. paragraphe 5), ou de leur vitrification *in extenso* (cf. chapitre 5).

4 Séparation par les ultrasons

4.1 Généralités

4.1.1 La cavitation

Lorsque qu'une onde ultrasonore traverse un liquide, les molécules constituant le liquide sont soumises à des forces intermoléculaires qui vont successivement les pousser et les écarter les unes des autres [129]. Des bulles de cavitation se créent (nucléation) alors là où la dépression est suffisante (dans l'amplitude négative de l'onde). Les bulles grossissent lors des prochaines périodes de dépression de l'onde et finissent par imploser. L'énergie cinétique est alors transformée en énergie thermique (plusieurs milliers de degrés) et potentielle (pression de quelque milliers de bars), selon les modèles théoriques comme celui des "points chauds" de Neppiras et Noltingk. L'implosion des bulles à la surface d'un solide provoque l'émission d'un jet de liquide à très haute vitesse (plusieurs centaines de km/h), ce qui décape le solide.

La cavitation est caractérisée par le nombre de Thoma, défini par :

$$Th = \frac{P_i - P_v}{\frac{\rho}{2} u_i^2} \quad (46)$$

avec P_i la pression du fluide, P_v la pression de vapeur du fluide, ρ la densité du fluide, et u la vitesse de l'onde dans le fluide. La condition nécessaire à la cavitation est Th négatif ou nul.

Le seuil de cavitation est le minimum d'intensité nécessaire à la formation de bulle. Il dépend du liquide (viscosité, présence de gaz...) et est fonction de la fréquence ultrasonore, comme le montre la figure 49 [130] :

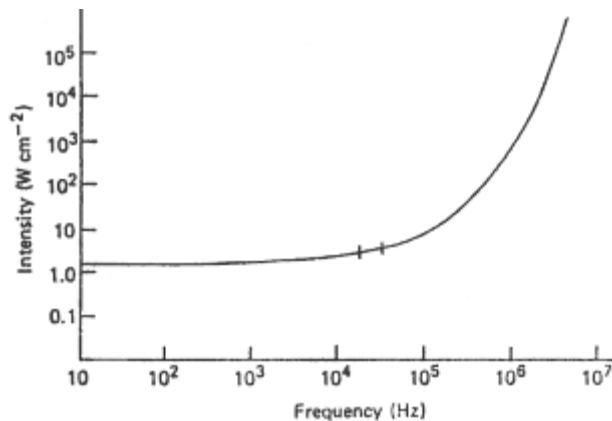


Figure 49 : Seuil de cavitation de l'eau dégazée à température ambiante en fonction de la fréquence

Pour l'eau non dégazée, le seuil se situe à une intensité dix fois moindre jusqu'à environ 100 kHz puis rejoint rapidement celui de l'eau dégazée avec l'augmentation de la fréquence. Les bulles formées par la cavitation peuvent avoir deux origines. Elles proviennent soit des gaz dissous (eau non dégazée), soit du vide créé dans le liquide quand l'amplitude acoustique est supérieure à la pression hydrostatique. L'énergie dégagée par l'implosion de ces deux types de cavitation est différente ($E_{\text{vide}} > E_{\text{gaz}}$) et l'intensité d'implosion est plus importante quand la quantité de gaz dans le liquide est plus faible [131]. Le seuil de cavitation et la quantité d'énergie dégagée peuvent être déterminés par la perte de masse due à l'érosion d'un solide plongé dans le liquide [132].

La cavitation est également accompagnée par un sifflement appelé *bruit de cavitation* et quelque fois par une faible émission de lumière, la sonoluminescence. On peut observer une déformation de la surface d'un liquide soumis à une onde ultrasonore, qu'on appelle "fontaine acoustique". Plus la fréquence est élevée, plus ce phénomène de formation de geysers est marqué, créant une émulsion. L'échauffement d'un liquide est facilement vérifiable expérimentalement, d'autant plus que sa viscosité est élevée.

Dans le cas de la diffusion des ultrasons dans les solides, l'amplitude peut faire fatiguer le solide au-delà de ses limites élastiques et lui faire subir une déformation plastique, qui peut aller jusqu'à la rupture [132].

Dans la comminution de particules, la densité d'énergie E_m est une grandeur importante. Elle exprime la quantité d'énergie E dissipée par unité de masse de la suspension m_{susp} :

$$E_m = \frac{E}{m_{susp}} = \frac{1}{2} \omega^2 \gamma^2 \quad (47)$$

avec ω la fréquence angulaire et γ l'amplitude de l'onde ultrasonore.

L'intensité de l'onde est définie comme la puissance électrique P de l'appareil sur l'aire de l'extrémité de la sonotrode :

$$I = \frac{P}{A_{son}} \quad (48)$$

La pression acoustique P_A engendrée par les ultrasons dépend de l'intensité appliquée (W/m^2), de la masse volumique du fluide (kg/m^3) et de la vitesse de l'onde dans ce fluide (1430 m/s dans l'eau). Elle vaut :

$$P_A = \sqrt{2 \rho c I} \quad (49)$$

Le rayon maximal des bulles de cavitation est calculé par la relation suivante :

$$r_{max} = \frac{2}{3\pi f} (P_A - P_H) \sqrt{\frac{2}{\rho P_A}} \sqrt[3]{\frac{1 + 2(P_A - P_H)}{3 P_H}} \quad (50)$$

Avec f la fréquence et P_H la pression hydrostatique (1013 hPa). À 20 kHz, le diamètre maximal des bulles de cavitation dans l'eau atteint environ 150 μm .

L'altération des compacts (leur érosion) va dépendre de nombreux paramètres qui sont relativement bien étudiés dans la littérature. Il s'agit de :

- la fréquence des ultrasons,
- la puissance du générateur d'ultrasons et l'intensité ultrasonore,
- la viscosité du milieu,
- la présence d'impuretés,
- la quantité de gaz dissous,
- le volume d'eau (hauteur d'eau dans le bac),
- la pression statique,
- la température de l'eau,
- la durée du traitement...

Toutes les sources de la littérature ne sont pas en accord sur les meilleures conditions à utiliser du fait de la prépondérance d'un paramètre ou d'un autre en fonction des conditions expérimentales.

Chendke [133], repris par Gondrexon [131], dresse le bilan des paramètres influençant la cavitation, résumés dans le tableau 15. Le but à atteindre est évidemment de combiner au mieux ces variables pour éroder le graphite le plus rapidement possible avec un minimum d'énergie.

Tableau 15 : Effets des paramètres physiques sur la cavitation

Variables indépendantes	Variables dépendantes	Effets
Nature du liquide	Compressibilité du liquide Tension de surface Solubilité des gaz	Dynamique des bulles Taille des nucléi Nombre d'événements de cavitation, contenu gazeux
Prétraitement du liquide	Distribution en taille des nucléi de cavitation	Seuil de cavitation
Nature des gaz	Solubilité des gaz Chaleur spécifique, diffusivité thermique	Nombre d'événements de cavitation, contenu gazeux Intensité des évènements de cavitation
Pression statique	Distribution en taille des nucléi de cavitation	Nombre d'événements de cavitation, seuil de cavitation, vitesse d'implosion des bulles, efficacité du transfert d'énergie
Température ambiante du liquide	Solubilité des gaz, pression de vapeur du liquide	Contenu gazeux des bulles, intensité de cavitation
Intensité acoustique	Taille de la zone de cavitation	Probabilité d'événements de cavitation par unité de volume
Fréquence acoustique	Longueur d'onde Temps d'implosion	Conditions de résonance Rayon de résonance des bulles, probabilité d'évènements de cavitation par unité de temps
Temps d'irradiation	Énergie totale donnée	Avancement des réactions, dissipation de la chaleur

4.1.2 Application des ultrasons

Les ultrasons servent dans des domaines très variés. On peut citer :

- l'imagerie médicale (échographie),
- le contrôle non destructif (CND) [134] pour repérer des défauts en profondeur et pour obtenir des paramètres mécaniques de matériaux,
- le nettoyage de pièces en tout genre [135],
- la soudure de plastiques ou de composants électroniques [136-140],
- la préparation des émulsions dont la taille des gouttelettes est bien définie,
- la lyse des cellules et des bactéries (ex : la lithotripsie pour détruire les calculs),
- la désagglomération et le cassage des particules (comminution) pour assister au broyage de minerais [141,142] ou de cristaux d'explosifs nitrés [143],
- l'assistance au perçage de matériaux durs [144], fragiles [145] ou pour diminuer le couple de rotation et la taille des copeaux [146]...

4.2 Expériences d'érosion de compacts en bac à ultrasons

Les expériences de validation de la méthode ont été effectuées avec un équipement peu puissant (peu intense), un bac à ultrasons. Le bac à ultrasons utilisé est l'appareil 88160 de Bioblock. La fréquence des ultrasons est de 35 kHz et la puissance électrique totale de 320 W, répartie sur quatre transducteurs piézoélectriques. La faible puissance par transducteur ($80 W_{el}$) pour un diamètre de transducteur d'environ 4 cm implique que l'intensité est très faible (équation (48)). La longueur d'onde des ultrasons dans l'eau vaut ici 42 mm.

Le compact (à 10 % en TRISO) est maintenu au-dessus d'un transducteur pour être dans la zone la plus intense acoustiquement : la sonication est directe et maximale. Une perte de masse ρ des compacts a été plus ou moins observée, phénomène qui est lié à la présence de cavitation plus ou moins marquée, comme le rappelle Blitz [132]. Différents choix expérimentaux ont été faits : la hauteur d'eau n'a pas d'influence sur cette application puisque le compact est au plus près de la source ultrasonore ; l'étude a été menée avec de l'eau du robinet qui est usuellement utilisée dans l'industrie [147]. Le dégazage de l'eau et la température ont été étudiés ; les autres paramètres cités au paragraphe précédent (puissance et fréquence) sont fixes.

4.2.1 Effet du dégazage de l'eau sur l'érosion

Les mesures d'érosion pour deux compacts ont été reportées sur le graphe de la figure 50. Les cycles de traitement ultrasonore durent un quart d'heure puis le compact est séché à 90 °C, refroidi et pesé. Le dégazage de l'eau est effectué avec une pompe jet d'eau pendant 15 à 20 min. Le cycle suivant commence avec de l'eau partiellement renouvelée pour la garder dans la gamme de température souhaitée.

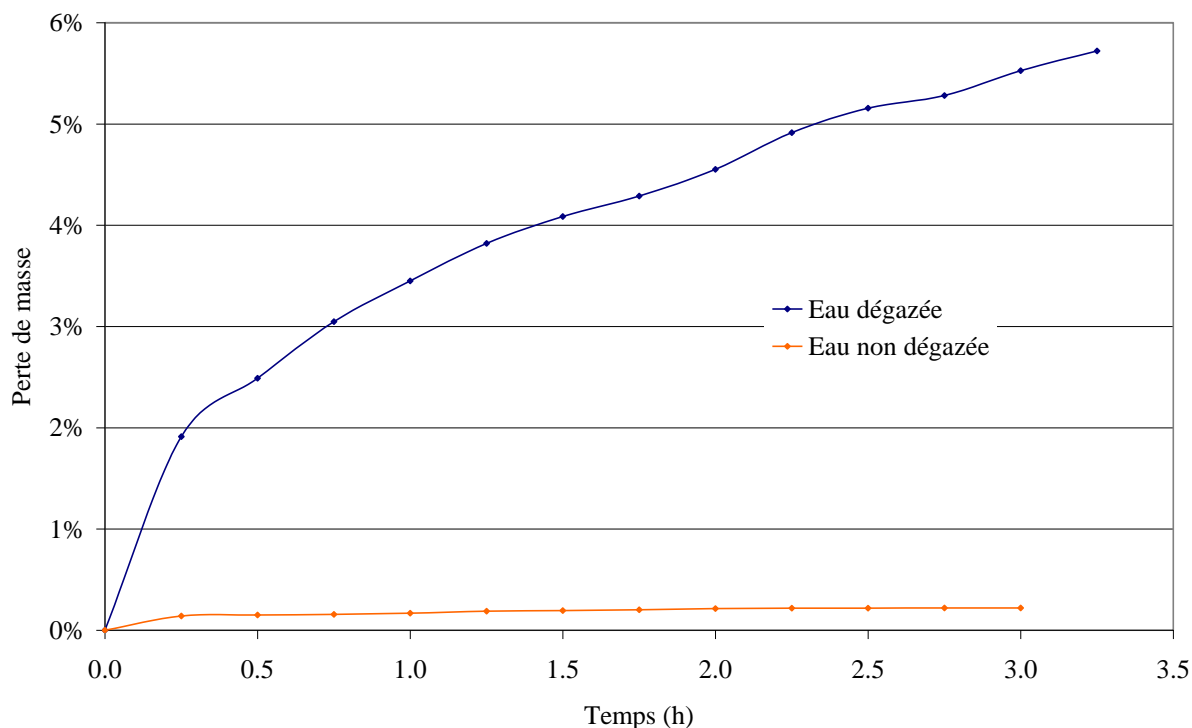


Figure 50 : Comparaison de l'érosion de compacts 10 % avec de l'eau du robinet dégazée, ou non ($T = (28 \pm 4)^\circ\text{C}$)

La première constatation est que le non-dégazage de l'eau du robinet inhibe totalement l'érosion du compact qui ne perd même pas entièrement la couche de surface lisse de graphite.

Ce phénomène peut provenir :

- soit de l'air : la présence de gaz dissouts peut avoir un effet néfaste sur l'intensité de la cavitation (tout du moins la cavitation due au vide créé),
- soit des carbonates dissouts dans l'eau du robinet, le dégazage les éliminant partiellement.

Le seuil de cavitation est largement dépassé dans les deux séries d'expérience. Dans l'eau non dégazée, la cavitation doit bien exister dans le milieu mais l'énergie dégagée par l'implosion des bulles de gaz est trop faible (vitesse lente et pression faible) pour arracher la matière du solide immergé. Dans le cas de l'eau dégazée, les bulles de vide possèdent donc l'énergie requise pour l'érosion de surface. Il faut noter que le dégazage n'est pas total et qu'un équilibre s'instaure entre l'eau et les gaz de l'air. Ainsi, de l'azote et de l'oxygène sont présents dans l'eau même pendant la sonication. Il est plus probable que la différence d'érosion observée soit liée à la présence de carbonate et notamment l'hydrogénocarbonate car ce composé, d'après Negishi repris par Chendke [133], décroît fortement la sonoluminescence qui est liée à la cavitation donc à l'érosion.

Pour la suite de l'étude, l'eau a tout de même été systématiquement dégazée. La température de travail a été modifiée pour avoir sa propre référence car les sources de la littérature sont quelque peu différentes voire contradictoires.

4.2.2 Effet de la température sur l'érosion

La figure 51 montre l'effet de la température sur l'érosion des compacts :

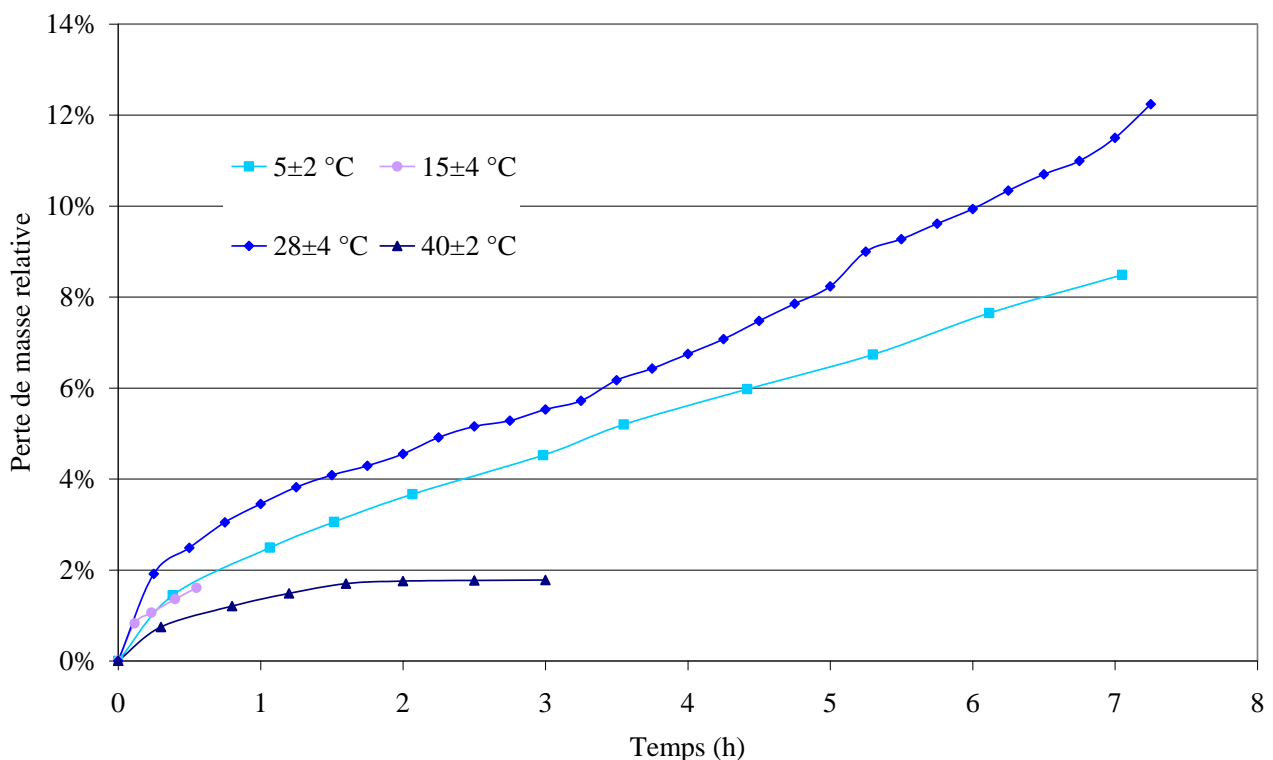


Figure 51 : Pertes de masse de compacts à 10 % pour différentes températures

La durée des cycles à 15 °C est plus courte qu'un quart d'heure en raison du réchauffement trop rapide de l'eau alors qu'à 5 et 40 °C, l'eau reste plus longtemps dans la gamme de température.

Ces quatre séries de mesures montrent que la température joue un rôle primordial dans le phénomène d'érosion. À haute température (40 °C) la perte de masse est non seulement faible mais elle est stoppée dès deux heures de traitement. Pour les plus faibles températures, il n'y a pas de palier limite d'érosion. En effet, l'érosion peut être décomposée en trois étapes :

- La première est très courte (jusqu'à 2 % de perte de masse environ) et consiste en un décapage de surface du compact, surface qui est lisse et fragile. Pendant cette étape, la vitesse d'érosion est très élevée. À la fin de cette étape, les premières particules apparaissent.
- Si les conditions sont favorables, la seconde étape a lieu. L'érosion provoque une rugosité importante du compact, créant des pores cylindriques relativement larges et profonds. Les particules se détachent successivement laissant apparaître des cavités sphériques. Le graphite arraché provient principalement des parties les plus fragiles, dans les pores cylindriques d'où sortent des jets de graphite. La vitesse globale d'érosion est faible puis a tendance à remonter progressivement jusqu'à l'étape suivante.
- La troisième étape consiste en une accélération de la perte de masse avec également la cassure du compact en son centre où l'érosion est davantage prononcée. Cette étape n'est pas encore atteinte après 17,5 h d'érosion du compact à 28 °C.

Les courbes présentées en figure 51 en sont au stade de la première étape et du début de la seconde. Le calcul des courbes dérivées de la perte de masse par rapport au temps donne les vitesses d'érosion qui sont donc très élevées pour le premier cycle puis décroissent rapidement. La vitesse devient nulle pour la gamme autour de 40 °C et la seconde étape n'a pas lieu. Pour les températures autour de 28 °C, la vitesse évolue entre 1 et 2 %/h suivant que la température est respectivement au-dessus ou en-dessous de 28 °C. Pour les basses températures (5 °C) la vitesse est stabilisée à 1 %/h. Enfin, pour la gamme de température autour de 15 °C la vitesse n'est pas encore stabilisée en raison de la trop courte durée d'expérience (fin de la première étape). La figure 52 montre cette dispersion sans prendre en compte la vitesse initiale du premier cycle, qui est très élevée.

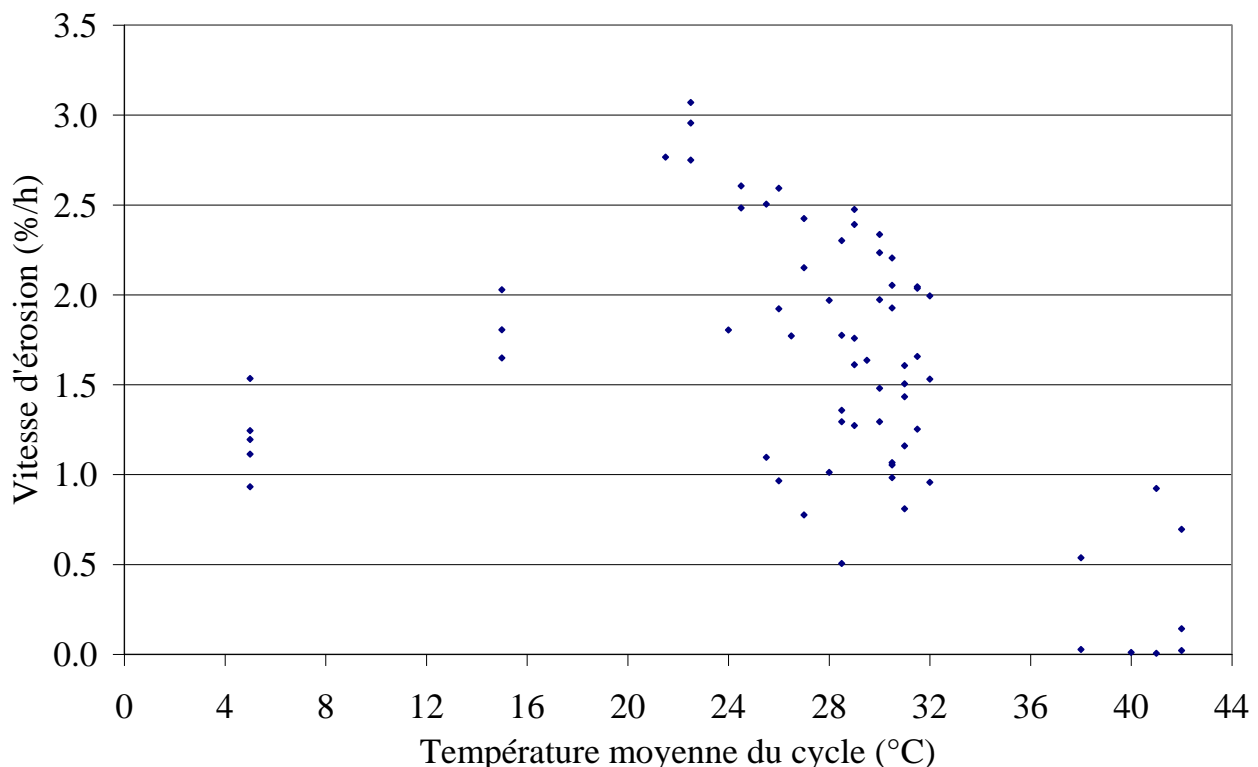


Figure 52 : Dispersion des vitesses d'érosion en fonction de la température moyenne du cycle

Les points de la figure 52 semblent présager une courbe de tendance avec un maximum vers 22 °C. Cette tendance est proche de celle observée dans le travail de Gondrexon [131], dont la température optimale pour la dégradation de pentachlorophénol (PCP) est meilleure à 20 °C plutôt qu'à 30 °C. Cette tendance avec un maximum laisse supposer que deux phénomènes opposés sont en compétition. En se référant au tableau 15 sur la ligne correspondant à la température, les deux

paramètres qui dépendent de la température sont la solubilité des gaz (forte à basse température et *vice versa*) et la pression de vapeur de l'eau (faible à basse température et *vice versa*). Donc à basse température, la faible pression de vapeur de l'eau (bénéfique) en compétition avec la forte solubilité des gaz (néfaste) perd son bienfait mais "résiste" (la vitesse d'érosion n'est pas nulle) ; à haute température, la forte pression de vapeur (néfaste) l'emporte sur la faible solubilité des gaz qui est pourtant bénéfique (la vitesse d'érosion devient nulle).

4.2.3 Effet des inclusions sur la vitesse d'érosion

Toutes les expériences précédentes ont été menées avec des compacts contenant 10 % de particules. Pour voir un effet de la fraction volumique des particules sur l'érosion, deux compacts (0 % et 20 %) ont été traités dans des conditions exactement similaires, en même temps, selon le même protocole que précédemment (cycles d'un quart d'heure à environ 24 °C). Les courbes obtenues donnent :

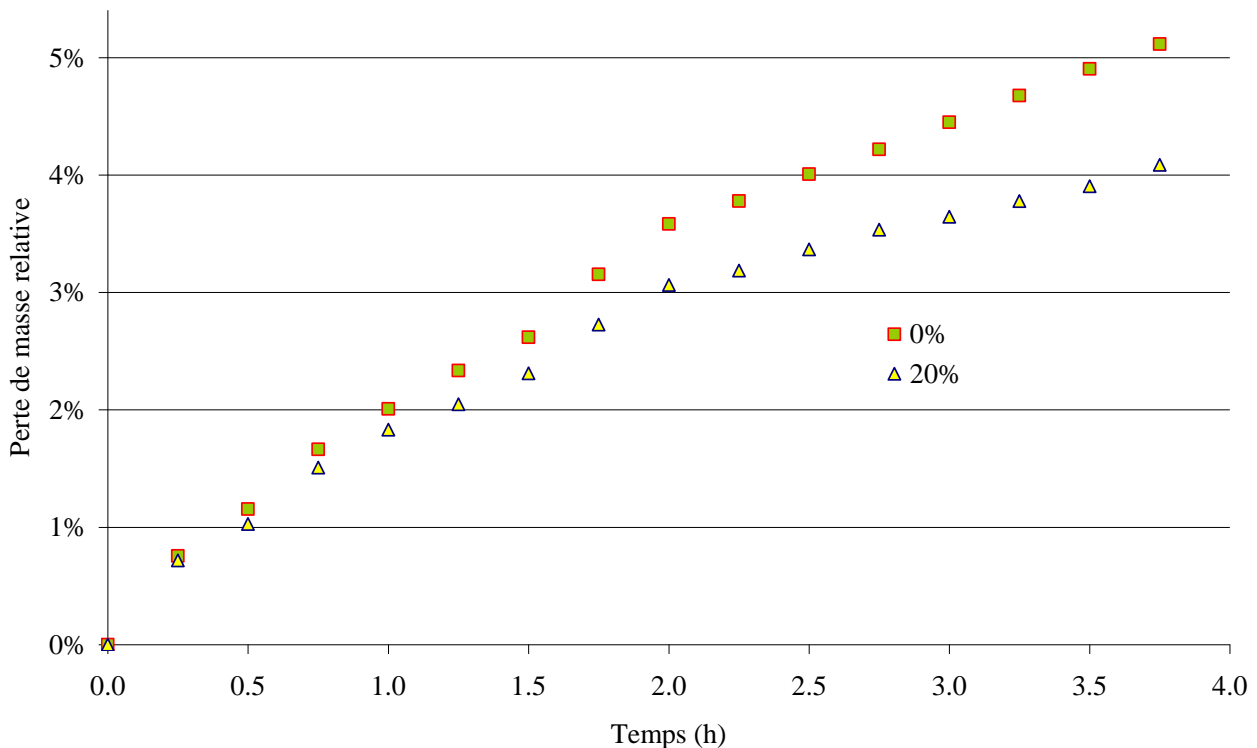


Figure 53 : Évolution des rapports des pertes de masse relatives de compacts 0 % et 20 % en fonction du temps

Le compact 20 % est un peu plus difficile à éroder que celui sans particule. Pourtant, il a été vu au chapitre 2 (au 6.5.2) que les compacts à 20 % ont un module d'Young plus faible que celui à 0 %. Ces deux résultats semblent alors en désaccord. Si la différence d'érosion n'est pas liée au module d'Young, elle est plus probablement liée à la masse volumique (le rapport entre $\rho_{20\%}$ et $\rho_{0\%}$ vaut 1,154). La différence peut aussi s'expliquer par la surface de graphite "vue" par les ondes ultrasonores : elle est plus faible dans les compacts contenant des inclusions donc leur érosion est aussi plus faible.

Les pertes de masse relatives sont très proche ($\xi_{0\%}/\xi_{20\%} = 1,05$) lors de la première étape de l'érosion (jusqu'à 15 min) mais leur rapport a une tendance nette à augmenter ($\xi_{0\%}/\xi_{20\%} = 1,26$ à $t = 3,5$ h) d'après la figure 54. La plus grande vitesse d'érosion observée sur le compact à 0 % provient également du fait que la surface d'attaque est plus grande que sur celui à 20 %. En effet,

après que la première étape soit terminée et les particules apparentes, la différence d'érosion s'accroît. Comme le rapport continue à augmenter après 3,5 h, on peut supposer que leur rapport de surface continue à augmenter également. Les particules jouent donc ici un rôle d'absorbant [148-150] des ondes ultrasonores (dû aux couches de matériaux différents et à la porosité du tampon), qui leur évitent de propager des fissures et des porosités trop profondément dans le compact.

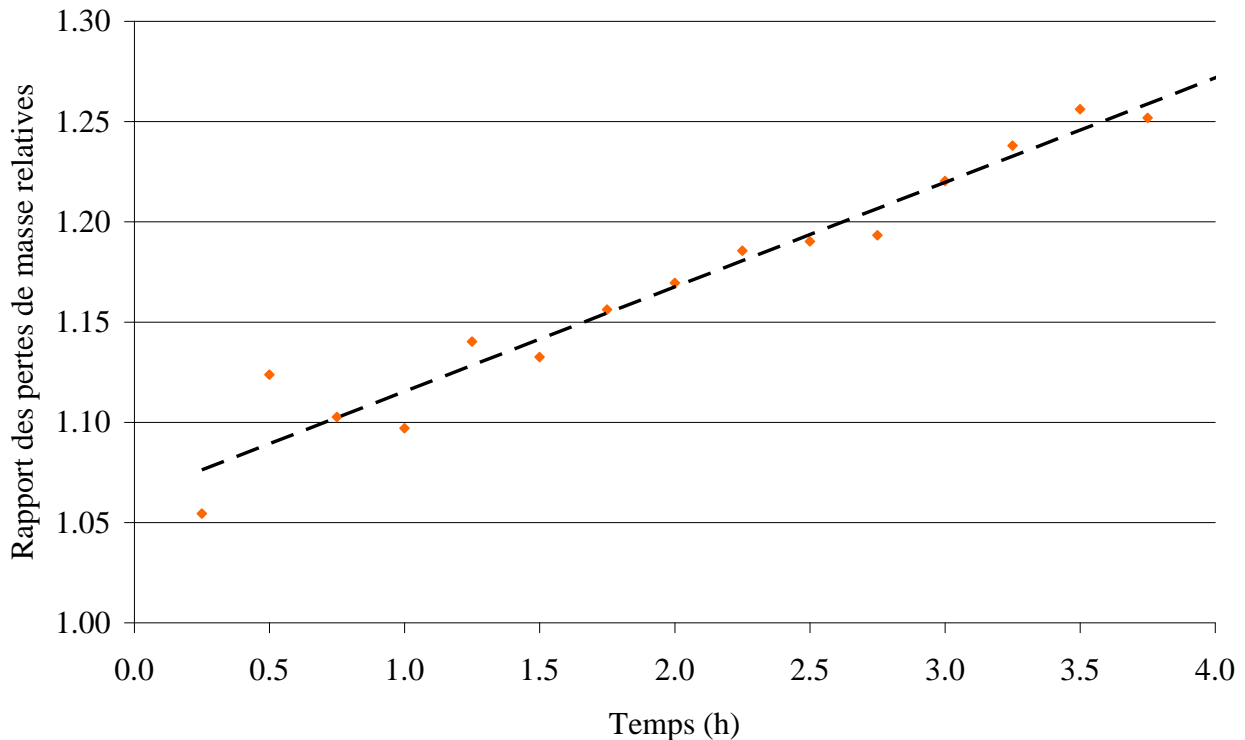


Figure 54 : Rapport des pertes de masse relatives de compacts 0 % et 20 %

4.2.4 Bilan des ultrasons à faible puissance

L'ensemble de ces résultats préliminaires montrent la faisabilité de l'érosion du graphite des compacts sans casser les particules TRISO. En effet, sur 383 billes arrachées du compact et observées à la loupe binoculaire, aucune n'est fissurée. Le point négatif est le temps très long nécessaire à cette érosion (perte de masse de 33 % en 17 h soit seulement 0,184 g/h en moyenne). L'extrapolation de l'énergie nécessaire à l'érosion *in extenso* du compact à 10 % atteint 4,5 kWh, ce qui est environ 6 fois plus important que pour la méthode jet d'eau mais on a la garantie ici de ne pas briser les particules.

Les particules TRISO arrachées du compact sont donc propres avec quelques traces de graphite. Le compact érodé a été photographié tout au long de son érosion, dont quelques clichés sont représentés en figure 55.

La diminution des dimensions du compact n'est pas uniforme : la longueur reste quasiment identique (48,6 mm initialement et 48,5 mm après 17,5 h) alors que le diamètre moyen passe de 12,48 mm à environ 11,4 mm aux extrémités et à environ 9,2 mm au centre (après 17,5 h). Le rapport L/D passe ainsi de 3,89 à 4,25 aux extrémités et à 5,27 au centre.

On se rend compte que les gros pores cylindriques évoqués précédemment ont une orientation préférentielle de part et d'autre du centre. Ils sont globalement disposés en chevrons, orientés vers l'extérieur, donnant ainsi une teinte noire à la moitié du compact proche de l'observateur et grise à la moitié opposée.

Pour expliquer l'érosion plus rapide au centre du compact, on peut proposer plusieurs hypothèses :

- **Expérimental** : le compact est centré sur le transducteur. Cette hypothèse est peu probable car le transducteur est large et le compact bouge du centre.
- **Mécanique** : il est plus fragile au centre car lors de sa fabrication, il a été compacté uniformément des deux cotés [47] et les grains de graphite au centre ont subi une pression de compactage moins élevée. Il est également plus poreux au centre. D'ailleurs, il se déforme davantage au centre (6.5.2 du chapitre 2) sous compression uniaxiale. Cette hypothèse est la plus envisageable mais il en existe une troisième.
- **Vibratoire** : La fréquence des ultrasons correspond à une fréquence de résonance du compact selon les modes de compression-élongation ('breathing mode'), de torsion ou de flexion ('bending mode'), ce qui fait travailler davantage le centre.



Figure 55 : Photographies du compact à 10 % érodé après 2 ; 4 ; 9 ; 14,75 et 17,5 h

4.3 Expériences avec générateur d'ultrasons de haute puissance

La faisabilité de la méthode ultrasons étant déjà prouvée, l'accent a été mis sur d'autres paramètres influençant la vitesse d'érosion.

4.3.1 Description de l'équipement

L'appareillage utilisé pour toutes les expériences décrites ci-après est un dispositif fabriqué par la société Sinaptec (Lixea Formulador D1000) constitué de :

- Un générateur d'ultrasons d'une puissance crête-à-crête de 1000 watts, équivalente à 500 watts efficaces. Cette puissance est ajustable. La fréquence de travail est fixe et vaut 19,7 kHz, ce qui dans l'eau diffuse une onde de longueur 7,5 cm. Le générateur transmet l'énergie électrique au transducteur.
- Un transducteur fait d'une céramique piézoélectrique qui est refroidi en continu par un flux d'air comprimé. Le transducteur convertit l'énergie électrique en énergie mécanique (vibrations) à la fréquence de 19,7 kHz. Une partie de l'énergie est convertie en chaleur, d'où le refroidissement externe par flux d'air à environ 3 bar. Les vibrations sont ensuite transmises au booster.
- Un booster qui sert à focaliser les ondes, donc à augmenter l'intensité ultrasonore. Il est constitué d'aluminium (pour sa bonne résistance à la fatigue et pour sa faible perte

acoustique) et a la forme d'un double cylindre de longueurs égales. L'augmentation de l'amplitude est fonction du rapport des diamètres. Enfin, il est couplé à une sonotrode.

- Une sonotrode de géométrie variable, constitué d'un alliage de titane (TA6V¹) qui a des propriétés acoustiques encore meilleures que l'aluminium. Les sonotrodes ont également une forme semblable au booster pour amplifier davantage les ondes. Les trois géométries utilisées sont :
 - une sonotrode de diamètre 25 mm,
 - une sonotrode de diamètre 12 mm,
 - une sonotrode rectangulaire de dimensions 10 mm x 55 mm.

L'ensemble de cet équipement à l'exception du générateur est isolé dans un caisson d'insonorisation en bois recouvert de mousse. Pour les expériences d'érosion et de sonochimie, un réacteur est utilisé. Il s'agit d'un bécher de 2 L à double paroi permettant le contrôle de la température par un bain cryothermostaté Huber Ministat suffisamment puissant (400 W) pour être réactif aux changements de température. L'ensemble des expériences ont été menées à 20 °C car d'après les résultats en bac à ultrasons, cette température est dans la gamme optimale pour l'érosion des compacts. Aussi, la plupart des expériences ont lieu sous bullage de gaz.

4.3.2 Calibration de l'appareil

La calibration de l'appareil est nécessaire pour connaître réellement l'énergie dissipée dans le milieu. La méthode utilisée est l'étalonnage calorimétrique global. La puissance transmise au milieu (puissance thermique) est donnée par la relation :

$$P_{th} = m C_p \frac{d\theta}{dt} \quad (49)$$

où m est la masse d'eau (ici 1 kg), C_p est la capacité calorifique massique de l'eau ($4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), θ est la température (K ou °C) et t le temps (s).

Pour l'étalonnage, 1 L d'eau ultrapure est préalablement dégazée. Elle est placée dans un Dewar qui permet d'éviter les échanges thermiques avec l'extérieur (les deux parois du Dewar sont en verre très fin entre lesquelles il y a le vide, de plus elles sont recouvertes d'argent pour éviter la diffusion de chaleur par radiation). Un bouchon en polystyrène referme le Dewar. Le bouchon a un trou central pour laisser passer la sonotrode et un petit trou excentré pour la sonde de température en platine. Le relevé de la température en fonction du temps pour une puissance électrique donnée et un type de sonotrode donné fournit des droites comme sur la figure 56 :

¹ L'alliage TA6V a pour composition : Ti, Al (5,5 à 6,75 %), V (3,5 à 4,5 %), Fe (<0,40 %), O (<0,20 %), C (<0,10 %) et H (<0,015 %). Cet alliage est le plus répandu de l'industrie du titane.

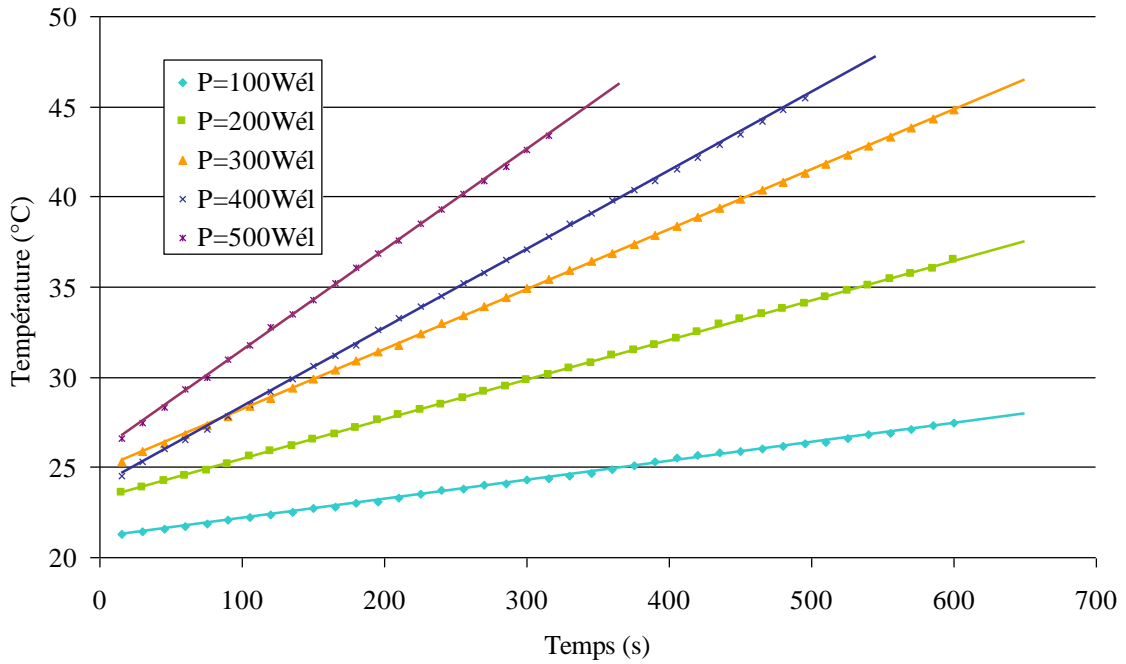


Figure 56 : Échauffement de l'eau ultrapure dégazée pour cinq puissances pour la calibration de la puissance ultrasonore de la sonotrode 10x55 mm

Les pentes des droites donnent $\frac{d\theta}{dt}$, d'où l'obtention de la puissance thermique équivalente pour chaque puissance électrique fournie. L'équivalence puissance électrique / puissance thermique est donnée par les points de la figure 57 :

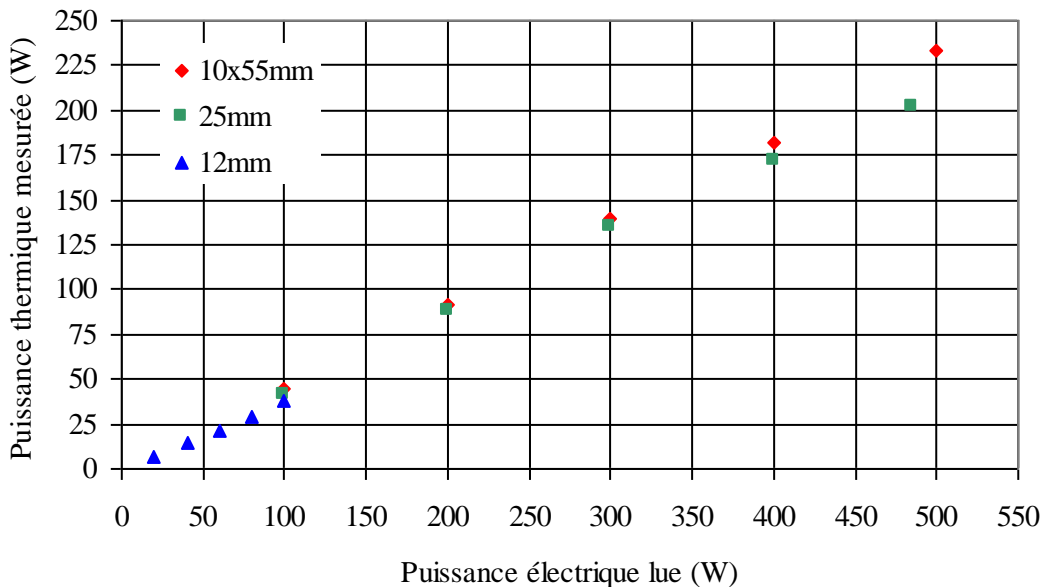


Figure 57 : Correspondance puissance électrique / puissance thermique pour les trois sonotrodes calibrées à l'eau ultrapure dégazée

On se rend compte que l'efficacité ne vaut qu'environ 45,7 % pour la sonotrode 10x55 mm, 43,1 % pour la sonotrode 25 mm et 36,2 % pour la sonotrode 12 mm. Enfin, l'intensité ultrasonore est

calculée en divisant la puissance thermique par la surface de la section de la sonotrode (équation (48)) et fournit les courbes présentées en figure 58.

La puissance de travail avec la sonotrode 12 mm est beaucoup plus faible mais du fait de sa petite taille, l'intensité n'en demeure pas moins importante.

Le rendement est légèrement amélioré en utilisant un bullage continu d'argon pendant l'étalonnage. L'efficacité de la sonotrode 25 mm passe ainsi à environ 44,5 % et celle de la sonotrode 12 mm passe à environ 37,0 %. Ce meilleur rendement avec l'argon sera également vérifié dans les expériences d'érosion en jouant sur la nature du gaz de saturation.

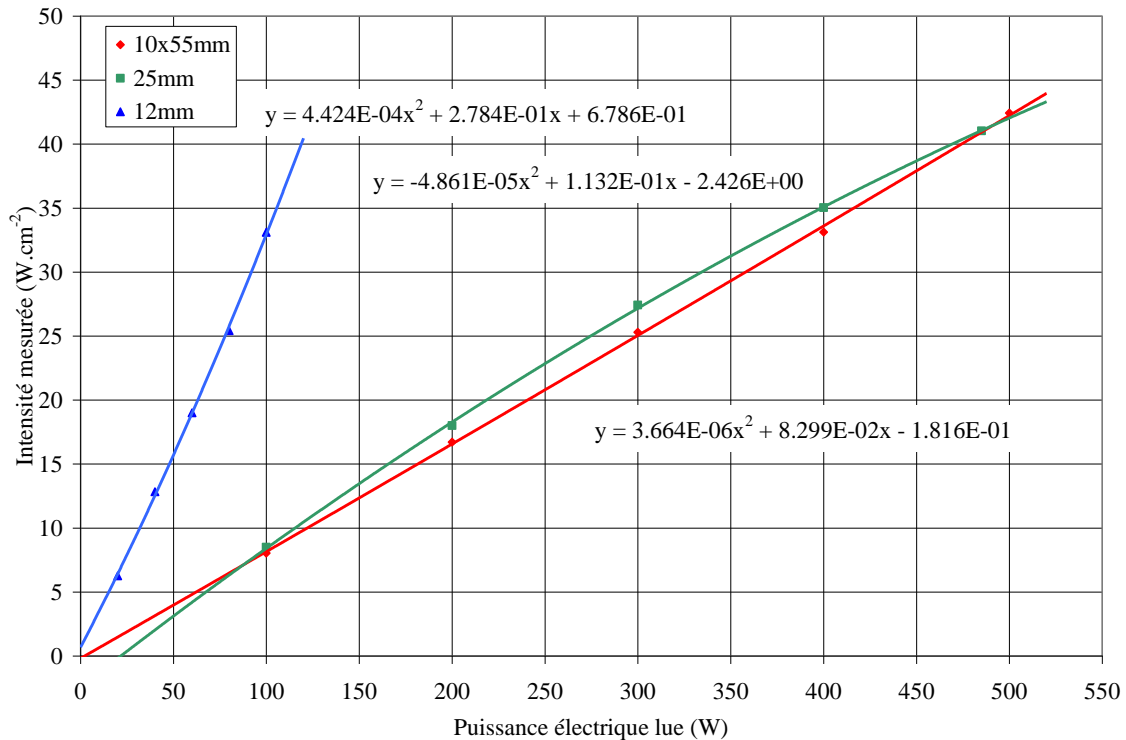


Figure 58 : Correspondance puissance électrique / intensité ultrasonore pour les trois sonotrodes calibrées à l'eau ultrapure dégazée

4.3.3 Effet des gaz dissous sur la vitesse d'érosion du graphite

Un compact ne contenant pas de particule TRISO a été découpé à la tronçonneuse de précision en disques d'environ 4 mm d'épaisseur. Pour chaque expérience, le disque est collé sur une face à un support en résine époxy par de la "pâte à fixe", lui-même bloqué dans un support métallique de diamètre légèrement inférieur au diamètre intérieur du bécher. L'eau ultrapure est toujours préalablement dégazée puis saturée par le gaz d'étude pendant un quart d'heure avant le début de la manipulation. La distance entre la sonotrode 12 mm et l'échantillon est fixée à 1 mm. Au fur et à mesure de l'érosion, l'ensemble est monté par un swiss boy. La puissance électrique est fixée à 100 W et la température à 20 °C. À la fin du traitement de 10 min, l'échantillon est détaché, séché à l'étuve à 90 °C puis pesé. La perte de masse est convertie en vitesse d'érosion qui est typiquement comprise entre 0,4 et 1 g/h. Plusieurs expériences ont été effectuées pour chaque gaz sauf le simple dégazage. Les vitesses moyennes sont comparées relativement à la plus élevée, celle de l'argon, comme le montre la figure 59.

Ce résultat est quelque peu étonnant car il ne suit pas les tendances habituelles de l'influence des gaz dissous en sonochimie, comme la production d'eau oxygénée ou la sonoluminescence. En effet, les bulles de cavitation (contenant le gaz d'étude) implosent de manière quasi adiabatique (sans transfert thermique) et produisent une température finale et une pression finale qui dépendent du

rapport des chaleurs spécifiques (capacités calorifiques massiques à pression constante et à volume constant) $\gamma = C_p / C_v$ (constante polytropique ou indice adiabatique), qui doit être maximal pour un meilleur effet. Pour les gaz monoatomiques $\gamma = 1,67$, pour les gaz diatomiques $\gamma = 1,40$ et pour le CO_2 $\gamma = 1,33$. La conductivité thermique ($\lambda_{\text{H}_2} > \lambda_{\text{He}}$) $\lambda_{\text{Ne}} > \lambda_{\text{O}_2} \approx \lambda_{\text{N}_2} > \lambda_{\text{Ar}} > \lambda_{\text{CO}_2} > \lambda_{\text{Kr}} > \lambda_{\text{Xe}}$ et la solubilité dans l'eau ($S_{\text{CO}_2} \gg S_{\text{Xe}} > S_{\text{Kr}} > S_{\text{Ar}} > S_{\text{O}_2} > S_{\text{Ne}} \approx S_{\text{N}_2} \approx S_{\text{H}_2} > S_{\text{He}}$) doivent être les plus faibles possible [151]. La conductivité thermique du gaz est peut-être le paramètre le plus primordial car c'est lui qui favorise une implosion adiabatique quand sa valeur est très faible. L'ensemble de ces paramètres conduisent donc à l'évolution du graphique présenté ci-dessus, l'oxygène, l'azote et l'hélium produisant un effet relativement similaire. D'après les tendances de ces paramètres physiques [133], on peut même avancer que l'érosion serait plus rapide en utilisant du krypton et encore plus rapide avec du xénon. Le paramètre permettant au CO_2 de se classer juste derrière l'argon doit être sa plus faible conductivité thermique par rapport à ceux de l'hélium, de l'azote et de l'oxygène.

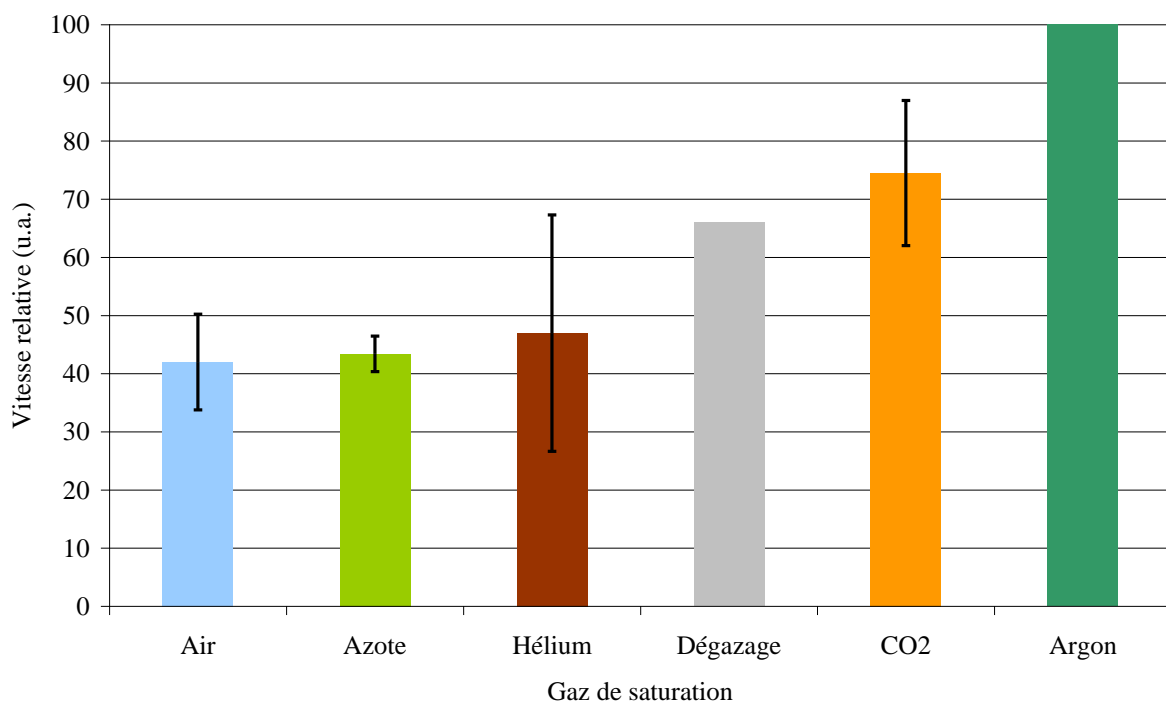


Figure 59 : Vitesses d'érosion relatives du graphite en fonction de différents gaz dissouts dans l'eau ultrapure

La surface du disque de graphite érodé présente *de visu* une morphologie différente suivant la présence de gaz dissout ou non. Par MEB, on peut se rendre compte du relief accidenté en présence de gaz, comme le montre la figure suivante :

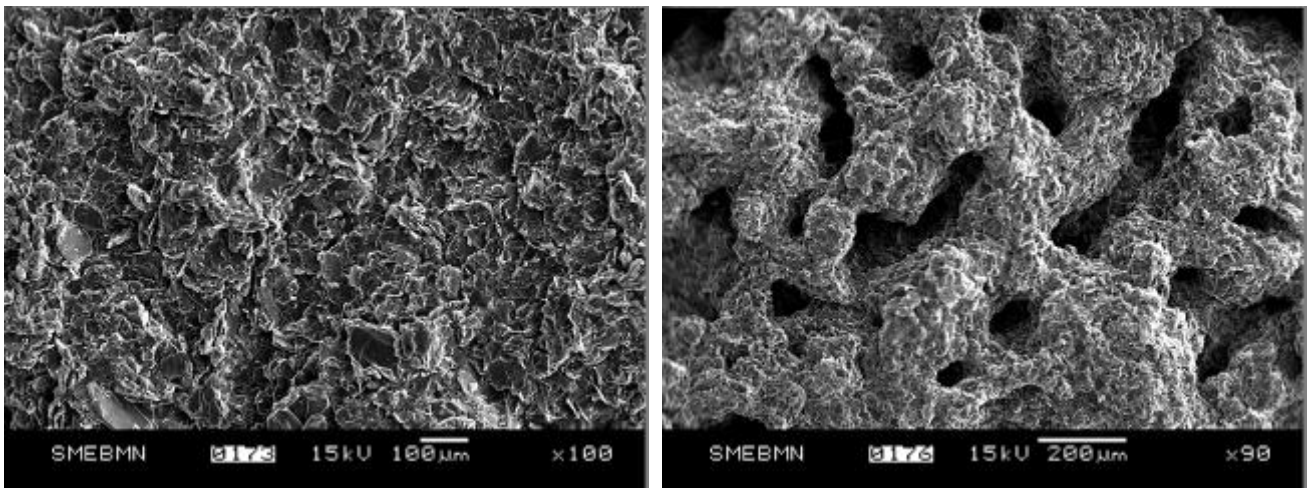


Figure 60 : A : Surface de graphite érodé sans gaz dissout ; B : avec argon (le grossissement est en fait x45 et la barre d'échelle 100 μm)

L'implosion des bulles de cavitation contenant le gaz dissout semble libérer l'énergie de façon hétérogène, causant des cavités relativement profondes (le fond n'est pas visible). L'aspect spongieux obtenu en présence de gaz pourrait laisser penser à une plus grande vitesse d'érosion et pourtant, sous air, sous azote et sous hélium, l'érosion est plus lente qu'avec un dégazage. Si le dégazage supprimait totalement et définitivement les gaz dissouts, il serait le plus efficace mais l'eau se rééquilibre vite avec l'atmosphère pendant les sonications [131]. En début de traitement à l'eau dégazée, l'érosion est très rapide puis chute dramatiquement avec l'équilibre H_2O/O_2 , la vitesse d'érosion étant alors intermédiaire. Le dégazage de l'eau a pour effet d'augmenter le seuil de cavitation mais aussi (cf. tableau 15) de créer une distribution de la taille des bulles de cavitation. On peut émettre l'hypothèse que dans le cas du dégazage, les bulles de cavitation sont moins nombreuses mais énergétiques, donc leur implosion lisse la surface quels que soient les degrés de dureté du matériau. Dans le cas de la saturation d'un gaz, les bulles de cavitation sont nombreuses mais moins énergétiques, leur implosion ne suffisant pas à éroder la surface de manière homogène si le matériau a des propriétés légèrement différentes (exemple des roches calcaires de constructions en Provence ayant été soumises au Mistral pendant des siècles). La différence d'érosion entre les gaz s'explique ensuite par le nombre d'implosions (tableau 15).

Le travail sous bullage d'argon étant plus facile à mettre en œuvre qu'une enceinte close sous vide, l'argon a été choisi pour la suite des expériences.

4.3.4 Détermination du seuil énergétique à l'érosion de compacts

En suivant la perte de masse de compacts après un traitement dont on connaît la durée et la puissance thermique, il est facile de déterminer l'énergie transmise au milieu ($E = P_{th}t$). Un compact à 10 % en TRISO a été érodé en position debout par la sonotrode 25 mm et un autre a été érodé en position couchée par la sonotrode 10x55 mm. La distance de la cible est toujours 1 mm (distance pour que les TRISO s'échappent sans se casser quand elles sont détachées). A chaque cycle, ils sont séchés, refroidis, pesés. Le calcul et le report sur graphe donnent la figure 61 :

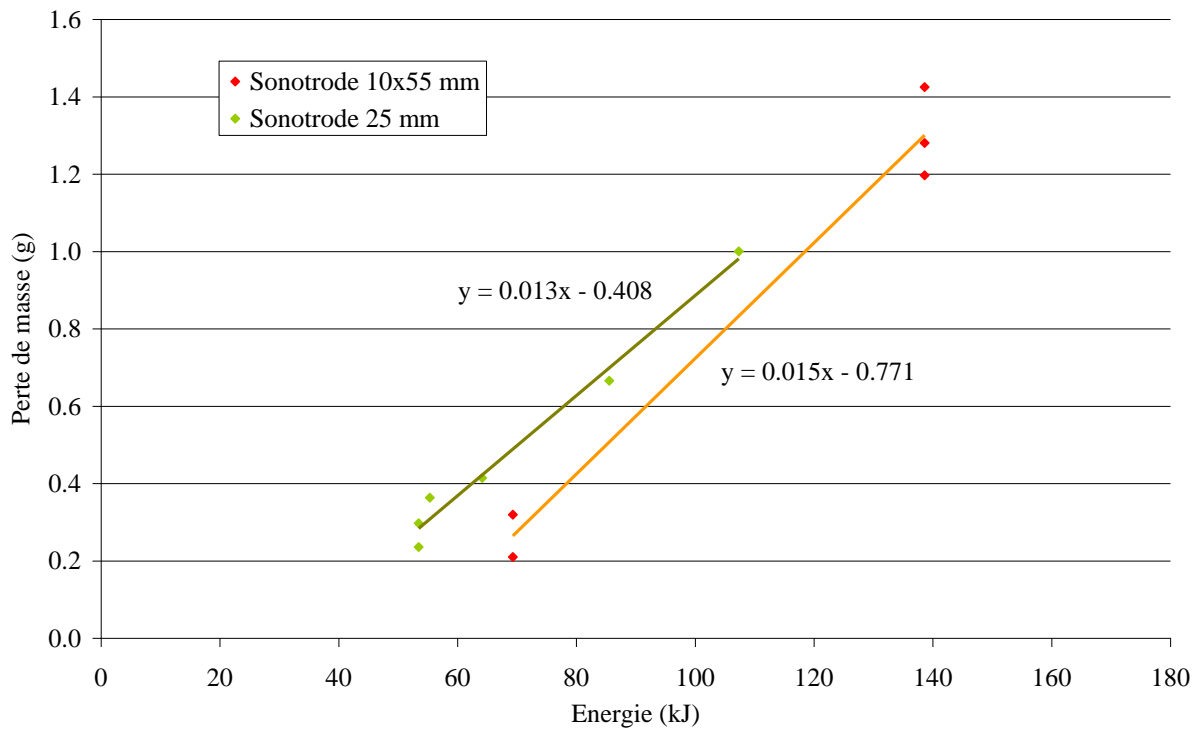


Figure 61 : Perte de masse de compacts à 10 % en fonction de l'énergie transmise au milieu pour deux sonotrodes

Les deux droites obtenues ont des tendances similaires et sont presque parallèles mais elles sont décalées l'une par rapport à l'autre. En extrapolant les droites jusqu'à l'axe des abscisses, on peut estimer un seuil énergétique hypothétique au-delà duquel il faut travailler pour éroder le compact. Ce seuil pour la sonotrode 10x55 mm semble être plus élevé (51 kJ) que celui de la sonotrode 25 mm (31 kJ). Ces seuils ne sont pas réels puisque dès un faible apport d'énergie, il y a une érosion (les courbes se fléchiraient et tendraient vers une perte de masse nulle au fur et à mesure que l'énergie décroît). Il faudrait plutôt parler de puissance seuil mais même avec les puissances les plus faibles (environ $7 W_{th}$ avec la sonotrode de 12 mm), on observe une perte de masse au contact de la sonotrode. Cette différence est expliquée par l'empilement des grains de graphite dans le compact, donc à l'orientation préférentielle. Il est alors plus difficile d'arracher de la matière par la tranche que par le dessus. La distance de la cible par rapport à la sonotrode est aussi primordiale car la décroissance de l'intensité ultrasonore dans l'eau est très rapide en quittant la surface de la sonotrode. Il est probable qu'en ramenant cette distance au contact, le seuil énergétique baisserait (courbes décalées vers la gauche) mais les pentes obtenues seraient plus fortes (plus la pente est élevée, plus l'érosion est efficace).

4.3.5 Vitesse d'érosion, énergie totale et limites

La création de porosité, donc de défauts et de microfissures dans le compact implique une augmentation de la vitesse d'érosion au cours du temps (figure 62A), donc une diminution de l'énergie massique nécessaire (figure 62B).

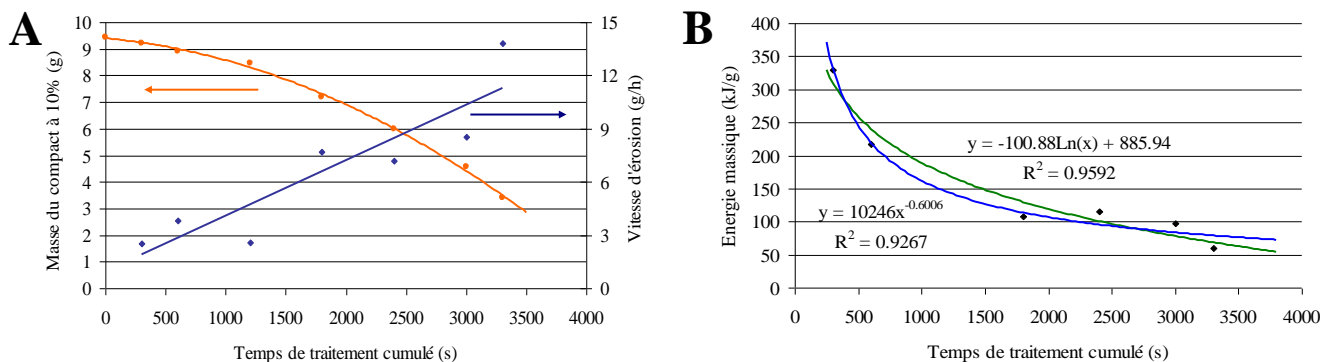


Figure 62 : A : perte de masse et vitesse d'érosion d'un compact traité par la sonotrode 10x55 mm ($V = 1$ L, $P_{\text{él}} = 500$ W) ; B : diminution de l'énergie massique au cours de ce même traitement

La vitesse d'érosion moyenne lors de l'expérience de la figure 62 est de 6,6 g/h à 500 W_{él}, ce qui est environ 36 fois plus rapide qu'en bac à ultrasons. L'énergie totale nécessaire à l'érosion d'un compact est d'environ 1 MJ soit 0,28 kWh, ce qui est 16 fois moindre qu'en bac à ultrasons. La difficulté de cette méthode est la mise en place des compacts face à l'outil de travail. Pour les expériences d'érosion, ils ont toujours été fixés à un support et leur distance à la sonotrode était contrôlée manuellement. Dans le cas d'un traitement à échelle industrielle, soit les compacts seraient disposés libres au fond d'un réacteur et les sonotrodes tremperaient dans le milieu au-dessus (avec une distance probable de quelques centimètres), soit ils seraient traités un à un dans un espace bien défini, à une faible distance de la sonotrode. Ils seraient alors lentement poussés vers la zone de haute intensité au fur et à mesure de leur érosion. La géométrie du système pourrait également être adaptée de façon à amplifier les ondes dans la zone où se trouve le compact.

4.3.6 État des particules après traitement

Les particules libérées des compacts par ultrasons de haute intensité présentent une surface plus propre que celle des particules libérées à basse intensité. En revanche, il existe un risque de rupture de la couche oPyC si pendant le traitement la particule touche la sonotrode, d'autant plus que la distance compact-sonotrode est faible pour accélérer l'érosion du graphite. La figure 63 montre quelques clichés MEB prouvant l'efficacité du nettoyage des TRISO par ultrasons et les ruptures possibles des couches.

Il est difficile d'estimer le pourcentage de rupture des particules TRISO tant la distance entre la sonotrode et le compact est primordiale. En respectant une distance comprise entre 1 et 2 mm, les particules peuvent s'échapper mais leur grande vitesse induite par l'onde ultrasonore peut les projeter et les briser contre la sonotrode.

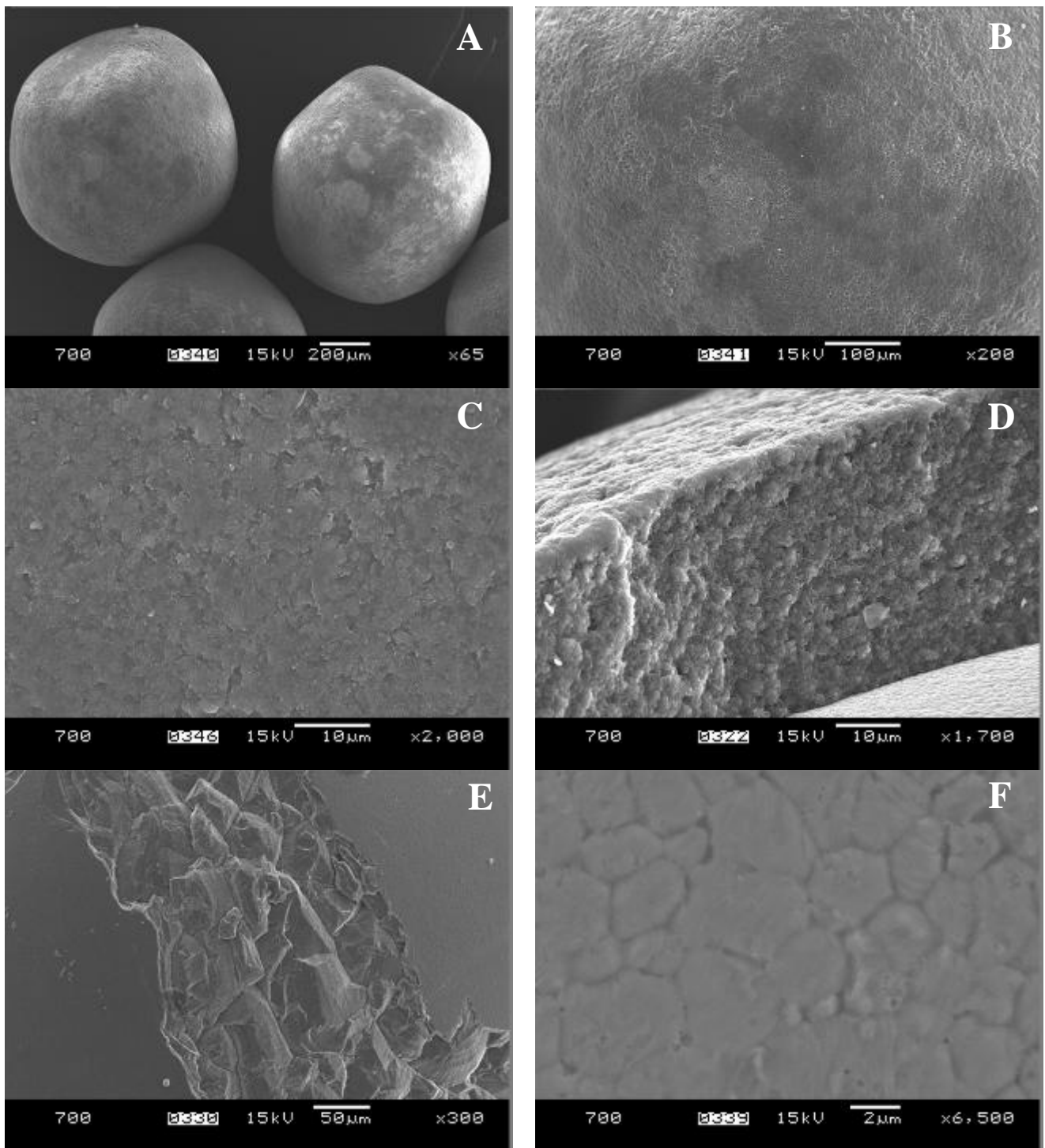


Figure 63 : Particules TRISO après un traitement aux ultrasons de haute intensité. A-C : surface de TRISO intactes ; D : couche oPyC après une rupture ; E : SiC endommagé ; F : surface d'un kernel de ZrO_2 : les joints de grains et les grains d'environ 2 μm sont visibles.

4.4 Modification d'état du graphite par les ultrasons

4.4.1 Aspects granulométriques

Une étude granulométrique sur le graphite a été entreprise dans le but de vérifier et de déterminer précisément l'effet des ultrasons sur une suspension de graphite. La poudre initiale a été préparée à partir de compacts broyés et elle a été tamisée à 630 μm . Le volume d'eau est fixé à 1 L, le gaz de

saturation est l'argon, la masse de graphite est 1 g et la sonotrode utilisée est la 10x55 mm. Trois intensités (10 ; 20 et 30 W/cm²) ont été étudiées pour lesquelles trois prélèvements ont été fait. Le volume des deux premiers prélèvements est trop faible (10 mL) pour perturber de manière significative le volume total. La mesure de la granulométrie de la suspension s'est faite avec un granulomètre à diffraction laser Beckman Coulter LS 230. Un aliquote de chaque prélèvement est dilué dans de l'eau de manière à obtenir un taux d'obscurité compris entre 7 et 10 %. Le modèle optique utilisé est celui de Fraunhofer et le temps d'analyse est de 60 s. Les résultats sont présentés en figure 64. Il faut préciser que la technique ne permet pas d'analyser les particules dont la taille est inférieure à environ 2 µm.

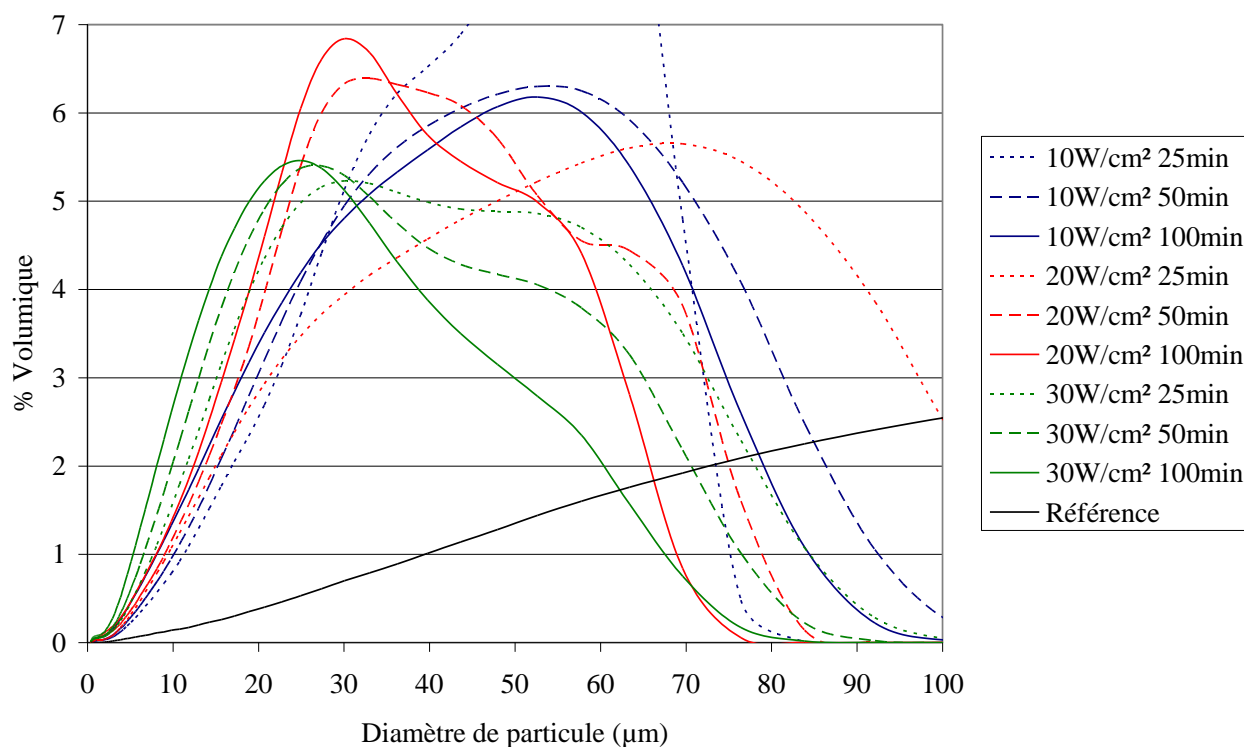


Figure 64 : Courbes granulométriques des suspensions de graphite en fonction des intensités ultrasonores et du temps de traitement

La remarque la plus frappante est que toutes les courbes d'échantillons traités se trouvent dans une gamme restreinte de granulométrie par rapport à celle de l'échantillon référence non traité, qui s'étale jusqu'aux granulométries proches de 1 mm. Les ultrasons ont donc un effet assez rapide sur la comminution. Quand on compare les courbes pour une même intensité, l'effet du temps de traitement est clairement visible mais l'effet devient moins rapide au fur et à mesure du traitement. Non seulement les fortes granulométries disparaissent peu à peu mais aussi les faibles granulométries apparaissent modérément. Cela montre la difficulté de casser un volume de petites particules par rapport au même volume d'une plus grosse particule. L'effet de l'intensité du traitement est également mis en valeur. Pour un même temps de traitement, les échantillons ayant été traités à plus forte intensité présentent des granulométries plus faibles.

Pour s'affranchir de l'effet de l'intensité, il est pertinent de tracer la taille des particules en fonction de l'énergie massique dispersée dans le milieu. La taille des particules x_i est la taille des particules dont le volume cumulé représente i % et est calculée par interpolation. La figure 65 présente alors x_{16} (faible granulométrie), x_{50} (taille moyenne) et x_{84} (forte granulométrie). Pour chaque x_i , la taille diminue avec l'apport d'énergie et en général, plus le traitement utilisé est intense, plus cette taille de particule diminue. Pour les intensités 10 et 20 W/cm², les différences sont plus ou moins

minimes mais à partir de 30 W/cm^2 , la granulométrie a réellement diminué pour une même énergie apportée au milieu. Cela montre la meilleure efficacité de désagrégation des grains à forte intensité.

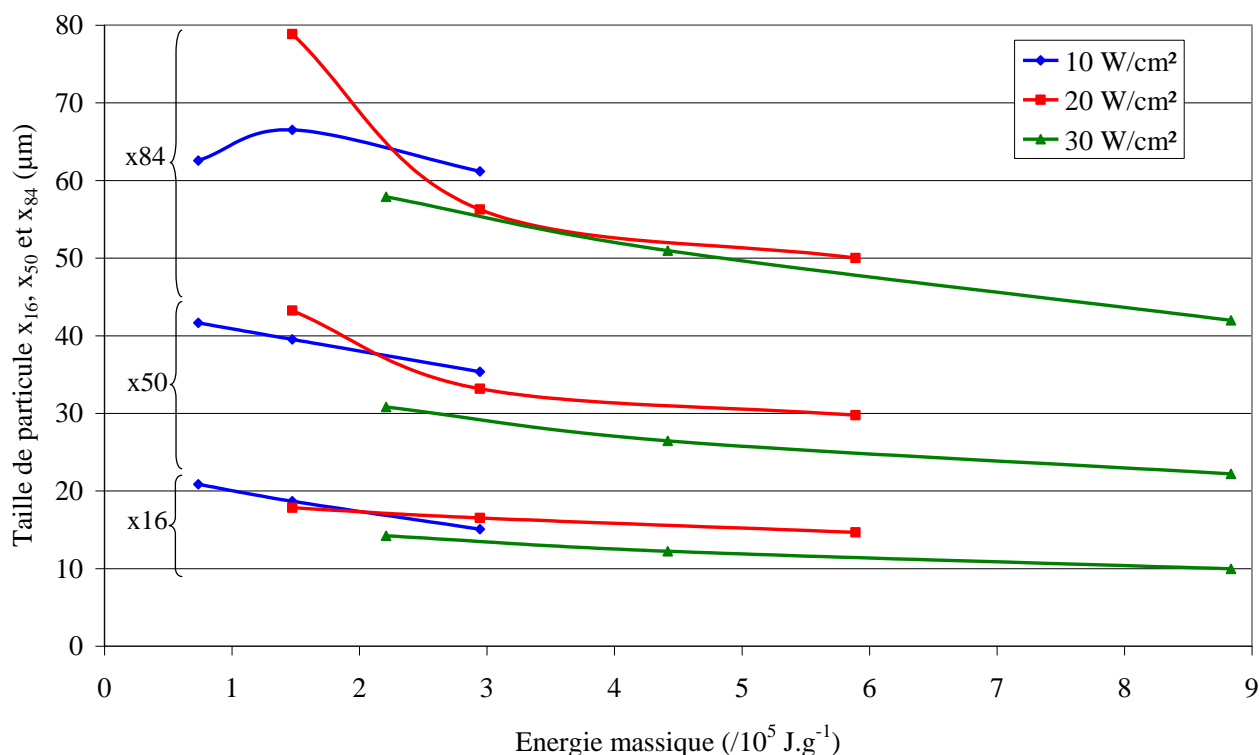


Figure 65 : Évolution de la taille de particule en fonction de l'énergie massique dispersée dans le milieu pour trois intensités d'étude

4.4.2 Aspects morphologiques

Après un traitement aux ultrasons de plusieurs heures, il est intéressant de se rendre compte de la nouvelle morphologie qu'ont prit les cristallites de graphite. Des observations MET ont été menées sur deux échantillons traités à 20 et 30 W/cm^2 pendant 5 h avec la sonotrode de 25 mm . Quatre clichés sont réunis en figure 66. Pour comparaison, on peut se référer à la figure 20 qui présente le même type de clichés mais pour du graphite non traité. Dans le cas d'un traitement aux ultrasons, les grains semblent bien endommagés, ils ont perdu leur caractère géométrique constitué de bords longs et droits avec des angles bien définis. Ici leur forme est très irrégulière. En figure 66A, les feuillets à l'extrémité du cristallite font un demi-tour ; en 66B, des feuillets par paire sont isolés ; en 66C, des feuillets se referment en boucles ; et en 66D, les feuillets sont regroupés par amas et recourbés à leur extrémité. L'ensemble de ces observations suggèrent un déchirement des cristallites provoqué par l'implosion de bulles de cavitation. Par analogie, les feuillets recourbés visibles en figures 66C et 66D sont comparables à un matériau à structure fibreuse ou lamellaire constitué par exemple de plastique ou de métal, comme un câble à la rupture.

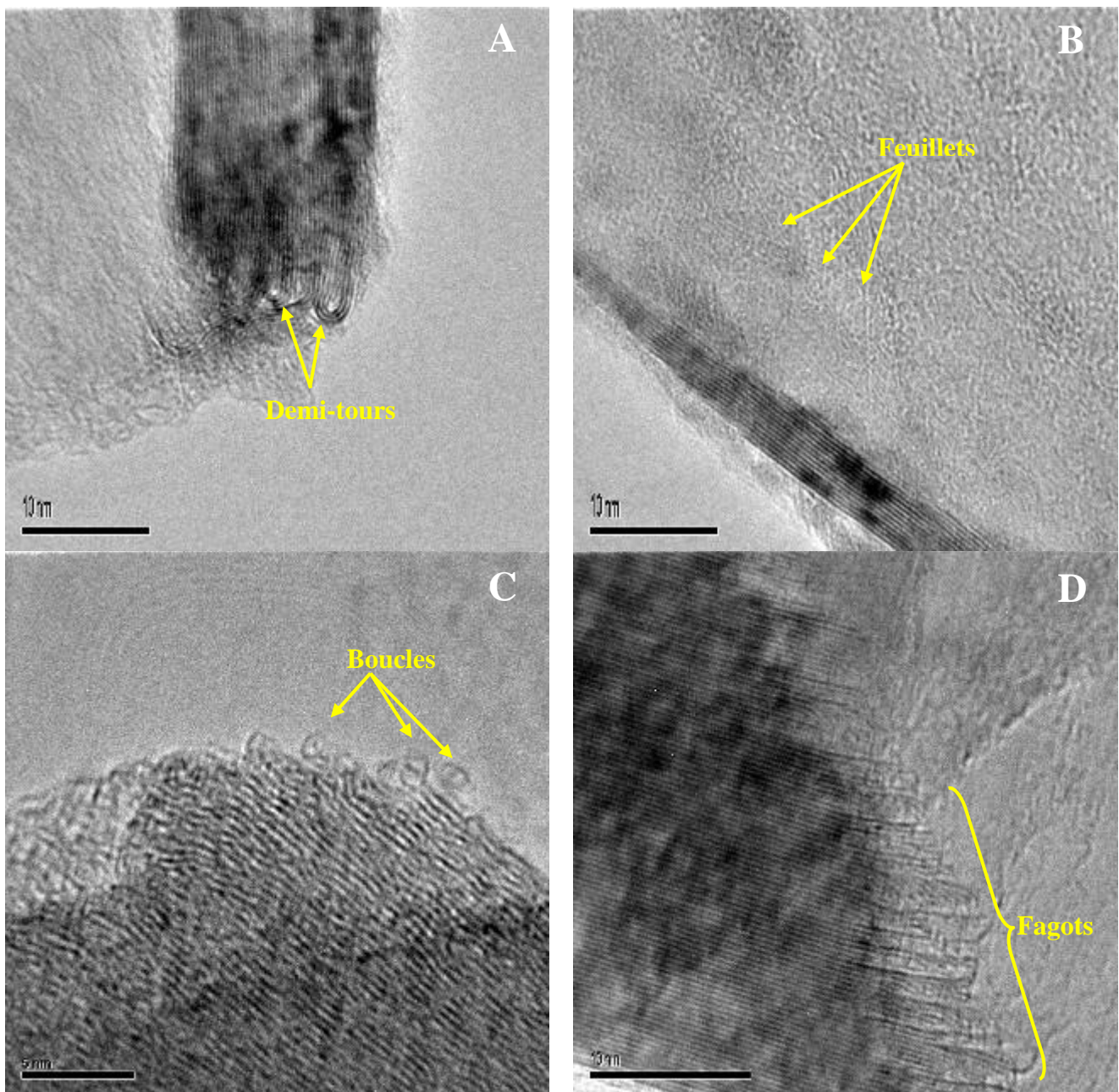


Figure 66 : Mise en évidence de structures exotiques. A et B : échantillon traité à 20 W/cm² ; C et D : échantillon traité à 30 W/cm².

À échelle plus large, pour chaque traitement aux ultrasons relativement long (supérieur à une heure), il est possible après décantation de révéler des amas de fibres de graphite de quelques millimètres collés au fond du récipient (figure 67A). Ces amas de fibres forment comme des dendrites plus ou moins ramifiées dont la fibre en elle-même est très fine (mais semble très longue) avec de petits grains de graphite qui y sont collés (figure 67B). Certaines zones dégagées permettent de se rendre compte que les fibres ont un diamètre compris le plus souvent entre 1 et 2 μm (figures 67C-D) et qu'elles n'ont pas une section ronde mais plutôt une forme de gouttière.

Ces observations montrent les possibilités des ultrasons pour la synthèse de nouveaux matériaux. En effet, des fullerènes C₆₀ [152], des nanotubes [153] et du diamant [154] ont déjà pu être synthétisés en utilisant des ultrasons sur des composés carbonés. Dans notre étude, qui n'a pas pour but la synthèse de nouveaux matériaux, la formation de ces fibres par déchirement des cristallites via la cavitation montre la complexité des réactions induites par les ultrasons.

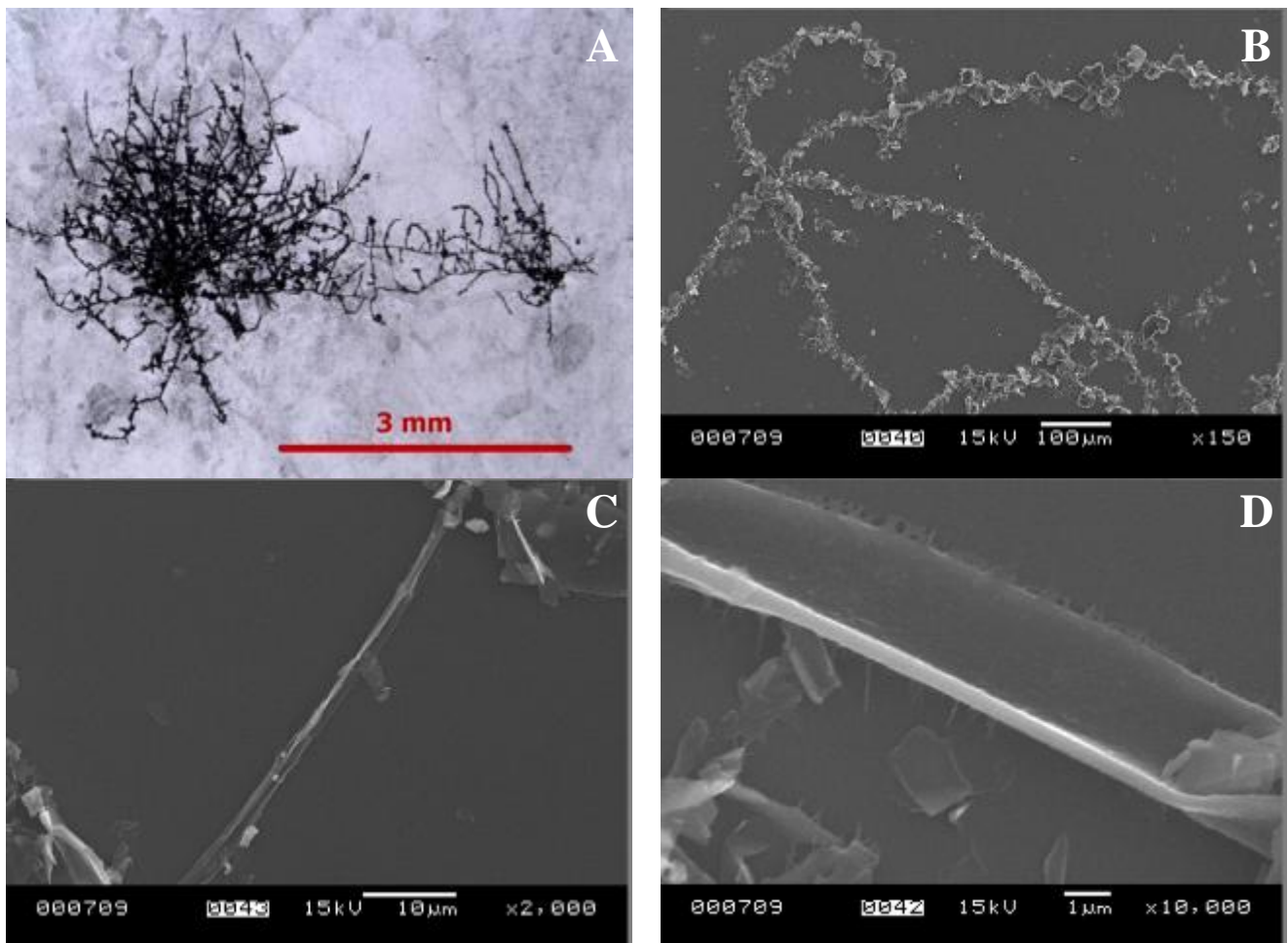


Figure 67 : A : Vue générale des amas de fibres de graphite après un traitement aux ultrasons ; B : Grains collés sur les fibres ; C : Fibre dénudée ; D : Détail d'une fibre.

4.4.3 Aspects cristallographiques

L'échantillon traité 5 h à 30 W/cm^2 a été analysé en DRX et comparé à un échantillon non traité. Les conditions des deux acquisitions sont exactement identiques (pas $0,01^\circ$, vitesse 2 s/pas, 10 scans). Le rapport des intensités est alors calculé et reporté sur le graphe de la figure 68 pour chaque raie de diffraction. Quand le rapport est inférieur à 1, l'intensité de la raie après traitement est inférieure à celle avant traitement et *vice versa*. Une valeur nulle signifie que la raie n'est plus visible et les points rouges signifient qu'aucune des raies n'est visible, ils sont arbitrairement placés sur l'unité. Enfin, la grosseur des points est reliée à l'intensité des raies.

Pour la grande majorité des raies, leur intensité diminue avec le traitement aux ultrasons, ce qui encore une fois, indique une déstructuration du graphite par les ultrasons.

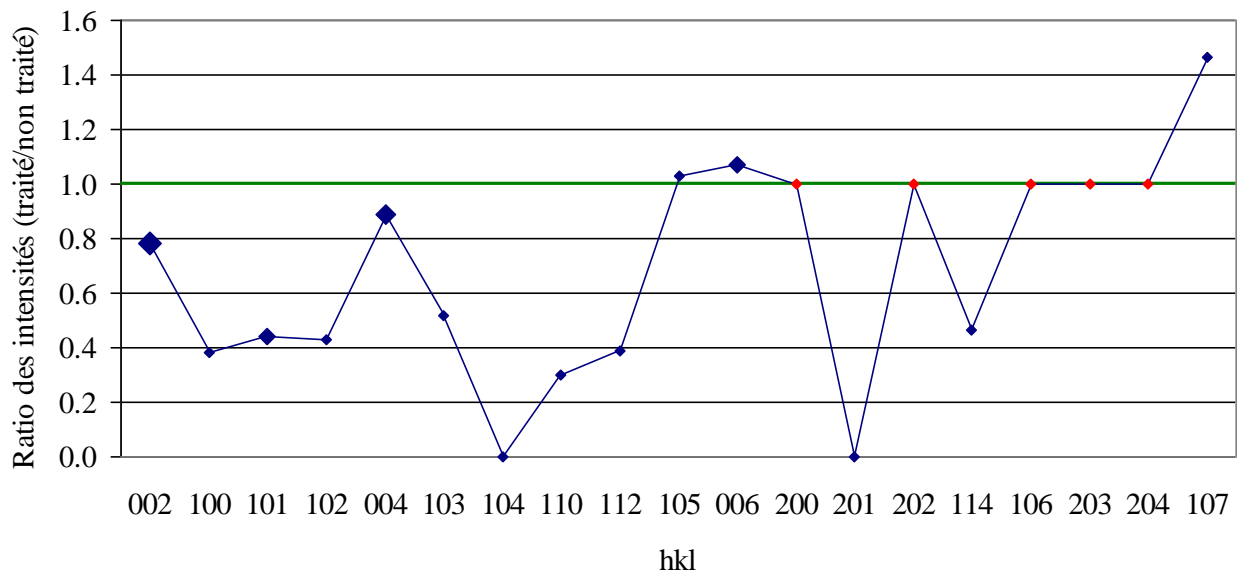


Figure 68 : Rapport des intensités des raies de diffraction X du graphite (après traitement / avant traitement)

5 Séparation du kernel de la gangue

Après avoir décrit plusieurs méthodes inédites de séparation des particules TRISO du graphite dans les paragraphes précédents, il est nécessaire de poursuivre la séparation du kernel de la gangue. En effet, dans le chapitre 5 consacré à la vitrification, à la fois les gangues seules et les TRISO entières seront intégrées à la fritte de verre. Les TRISO entières ayant déjà été extraites des compacts par voie acide et par voie ultrasonore, il faut les traiter pour immobiliser la gangue non valorisable.

5.1 Séparation par broyage fin en bol

Des particules TRISO (4924 mg soit environ 4216 particules) ont été broyées à l'aide d'un broyeur planétaire en utilisant un bol en nitrure de silicium de 80 mL à l'intérieur duquel trente billes (également en Si_3N_4) de 10 mm de diamètre permettent le broyage (10x5 min). Cette poudre observée en MEB a une granulométrie inférieure à 10 μm . Jouant sur la différence de densité des différents constituants de la poudre, un aliquote (100 mg) a été placé dans 15 mL de bromoforme et a été laissé décanté. Après plusieurs heures, la décantation n'ayant toujours pas eu lieu, le mélange a été centrifugé à 15000 rpm pendant 15 min. Là encore, aucune séparation de phase n'a été observée, probablement à cause des tensions interfaciales (la somme des tensions interfaciales est plus grande quand les particules sont petites puisque leur surface est plus grande). De plus, le broyage fin a détruit la grande majorité de la porosité fermée qui permettait notamment la flottaison des particules entières. Une autre méthode de broyage moins radicale a donc été entreprise, c'est à nouveau la méthode ultrasonore.

5.2 Séparation par broyage aux ultrasons

La sonotrode de 12 mm a été utilisée pour déterminer la puissance de rupture des particules TRISO. Pour le test, la particule est collée sur un scotch double face sur une coupelle métallique qui est fixée au fond du bécher. La particule est en contact avec la sonotrode. La puissance est augmentée progressivement jusqu'à la rupture de la particule. Sur neuf tests, la puissance de rupture vaut $P_{rup} = (88 \pm 16) W_{el}$. En prenant en compte l'aire de la particule "vue" par la sonotrode, la puissance de rupture par particule vaut alors $P_{rup} = 0,19 W_{th}$.

L'expérience de séparation des kernels des gangues a nécessité l'usage d'un moule à pastiller de 13 mm de diamètre à l'intérieur duquel la sonotrode peut s'insérer. Les particules (415 mg soit environ 355 TRISO) se trouvent bloquées entre la sonotrode et le fond du moule. Une puissance dans la gamme faible est appliquée (71 W_{el}) pendant 4 min. Des jets de matière noire sont éjectés à la sortie du moule et troublant petit à petit l'eau de traitement. À la fin de l'expérience, la solution est filtrée pour récupérer les particules les plus fines tandis que les fragments les plus gros sont extraits du fond du moule. Après séchage, l'observation microscopique indique une granulométrie très dispersée, de la poudre inférieure au micron jusqu'aux kernels entiers. La figure 69 en donne un aperçu. Le cliché en électrons rétrodiffusés (figure 69B) montre bien ici les différents constituants mélangés. Le carbone pyrolytique (le plus léger) y apparaît sombre, le carbure de silicium (moins léger) y apparaît gris alors que l'oxyde de zirconium (le plus lourd) y apparaît blanc.

La mise d'un aliquote de solide dans le bromoforme ne donne qu'une séparation partielle : les fines particules ne subissent pas de séparation de phase et troublent le milieu. Seules les plus grosses particules sont séparées : le ZrO_2 coule partiellement et les plus gros fragments de gangues flottent. Cette méthode n'est donc pas encore satisfaisante quant à la bonne séparation du kernel et de sa gangue, une méthode plus délicate devant être appliquée.

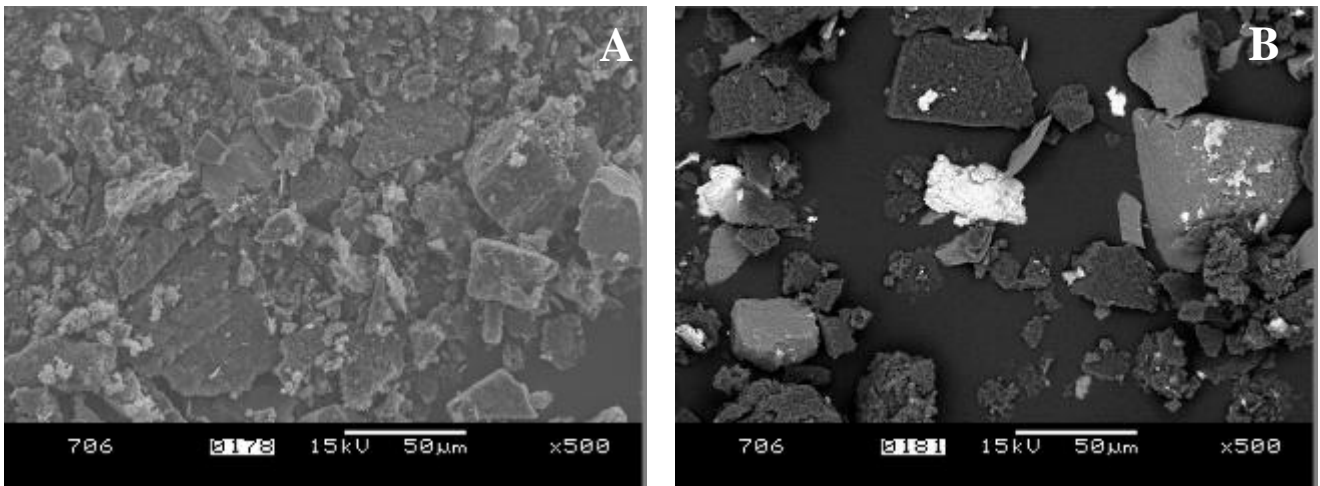


Figure 69 : Clichés MEB des fragments de TRISO détruites par ultrasons. A : en électrons secondaires ; B : en électrons rétrodiffusés.

5.3 Séparation par broyage très grossier

L'idée est de simuler un broyage à cylindres dont la distance entre les deux cylindres serait comprise entre 600 et 800 μm . N'ayant pas ce matériel à disposition, les particules sont placées au fond d'un moule à pastiller de 20 mm de diamètre par dizaines, mais sans en remplir le fond. Une pression manuelle est exercée sur le piston jusqu'à "sentir" la rupture de l'ensemble des particules. L'opération est répétée autant de fois que voulue. Les fragments de particules les plus nombreux sont donc des kernels entiers et des gros morceaux de gangues. La décantation dans le bromoforme est cette fois totale, comme le prouve la figure 70A.

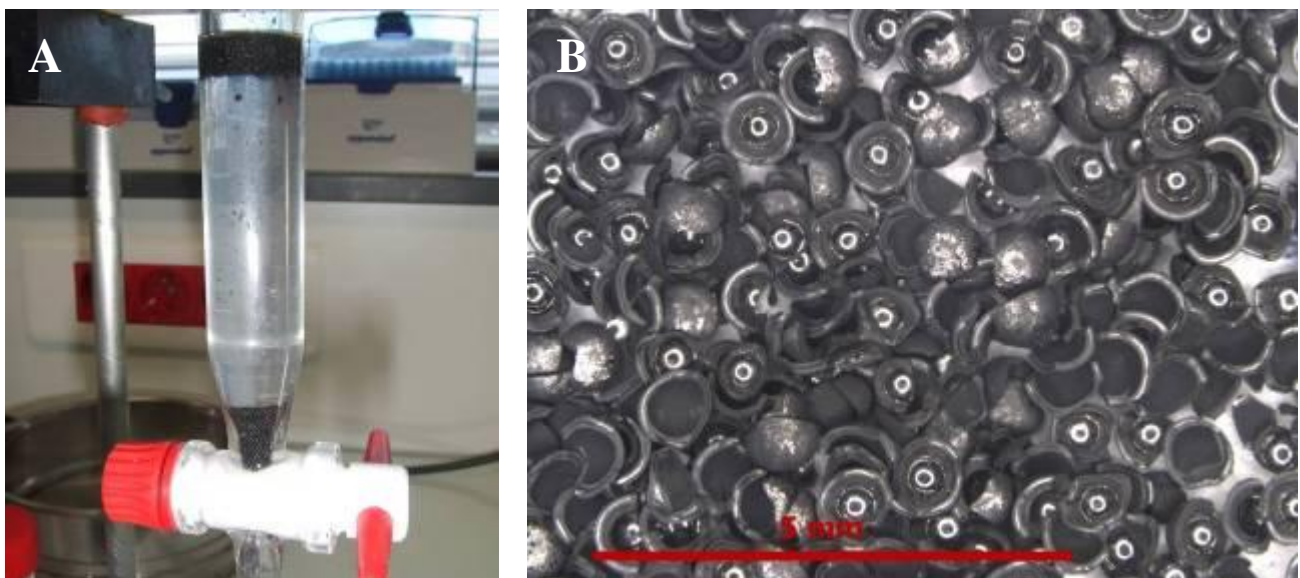


Figure 70 : Séparation kernels / gangues dans le bromoforme. A : les kernels de ZrO_2 coulent dans le bromoforme tandis que les gangues flottent ; B : état des gangues après lavage à l'éthanol et séchage.

L'observation de la phase légère après lavage à l'éthanol et séchage (figure 70B) ne révèle aucun kernel. Ces morceaux de gangues peuvent alors être utilisés pour la phase de vitrification.

6 Bilan des différentes étapes de séparation

D'après les méthodes de séparation qui ont été plus ou moins explorées, une hiérarchisation de la moins pertinente à la plus avantageuse peut être faite :

- Les chocs thermiques ne permettent qu'une division aléatoire et partielle des compacts, elle est exclue.
- Le jet d'eau ou d'azote liquide présente un gros risque de rupture des particules quand celles-ci se détachent et percutent une surface dure à grande vitesse. Pour être adoptée, cette méthode devrait être modifiée afin de négliger la rupture des TRISO. L'énergie nécessaire pour éroder un compact atteint environ 0,74 kWh.
- Le traitement thermique a l'avantage de ne casser aucune particule mais le gros inconvénient d'oxyder tout le carbone sous forme gazeuse, notamment en CO₂, ce qui est contraire à une énergie sans CO₂. Les gaz devraient être traités (cf. méthode de Fachinger). Même si le fonctionnement de fours à hautes température est relativement énergétique, de très grandes quantités de compacts pourraient être traitées simultanément en atmosphère d'oxygène pendant des temps réduits.
- La méthode par ultrasons est contrastée. En bac (intensité faible), la séparation est lente mais sûre vis-à-vis de l'intégrité des TRISO. Elle est aussi coûteuse en énergie (environ 4,5 kWh par compact). L'usage de sonotrodes permettant de fortes intensités accélère considérablement le processus et réduit l'énergie nécessaire à l'érosion d'un compact (environ 0,28 kWh). Le bémol est le risque de rupture de la gangue des TRISO en cas de contact avec la sonotrode. Pour diminuer ce risque, la distance doit être augmentée mais cela affecte la vitesse d'érosion donc augmente l'énergie nécessaire.
- La méthode chimique par voie acide sous conditions douces est la plus séduisante à de nombreux points de vue. De grandes quantités de compacts peuvent être traitées simultanément en n'utilisant aucune énergie extérieure en plus de celle apportée par la réaction chimique. La réaction est rapide, la séparation est totale et les réactifs (acides sulfuriques et peroxyde d'hydrogène) sont communs et peu chers (seul le soufre pose un problème d'un point de vue des déchets). L'exfoliation respecte l'intégrité des particules. Un traitement des gaz doit cependant être accompli pendant l'exfoliation (1 min à 1000 °C) pour capter les oxydes de soufre et de carbone relâchés. Cette méthode peut être couplée à celle de Fachinger pour la décontamination du graphite irradié sachant que le graphite exfolié a une meilleure résistance à l'oxydation. La séparation peut ensuite se poursuivre en utilisant un flux gazeux ou bien en décantant dans un liquide dense comme le bromoforme. La valorisation du graphite traité pourrait constituer un avantage majeur de cette méthode d'autant plus que les applications sont nombreuses (joints, isolants thermiques, électrodes, adsorbants...).

Enfin, la séparation du kernel et de la gangue peut être réussie simplement en utilisant un broyeur à cylindres, peu coûteux en énergie pour l'échelle de particules aussi petites et fragiles. Les morceaux grossiers de particules sont séparables très clairement par la méthode utilisant le bromoforme. Les kernels pourraient être recyclés via le procédé PUREX dans l'éventualité où des matières valorisables sont encore présentes. En effet, les particules TRISO radioactives en sortie de réacteur ne présentent pas forcément une tenue mécanique de qualité, qui dépend du taux de combustion (le burn-up). La pression élevée des gaz dans la gangue peut provoquer leur rupture et le kernel, décomposé mécaniquement, peut ne pas être manipulable. Il faut donc garder à l'esprit que les méthodes que nous avons employées l'ont été sur des matériaux idéalisés et non toujours représentatifs de la réalité.

Néanmoins, les gangues non valorisables peuvent être vitrifiées, c'est l'objet du chapitre 5.

*Chapitre 4 : Sonochimie du
graphite*

Des expériences de sonochimie ont été accomplies pour déterminer des mécanismes de dissociation du graphite après avoir été mécaniquement endommagé par les ondes ultrasonores.

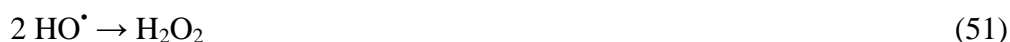
La sonochimie concerne l'aspect chimique des ultrasons dans un liquide comme l'eau. Lors de l'implosion des bulles de cavitation, de hautes températures et pressions sont localement engendrées. C'est ce phénomène de cavitation qui est donc à l'origine des réactions sonochimiques.

La suite des expériences présentées n'a plus fait l'objet d'érosion de compact mais de la détermination des espèces chimiques produites pendant les sonications. C'est pourquoi, les compacts ont été remplacés par de la poudre de ces mêmes compacts, en vrac dans le réacteur (sans support).

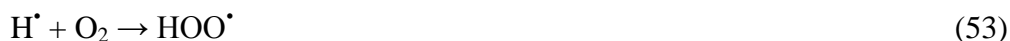
1 Phénomènes présents pendant la sonolyse de l'eau

1.1 Formation d'eau oxygénée

Des manipulations à blanc (sans graphite) ont été conduites pour mesurer précisément la quantité d'eau oxygénée formée pendant la sonolyse de l'eau qui forme également du dihydrogène. En présence de gaz noble, les réactions sont uniquement :



En présence d'oxygène, le système est perturbé et l'eau oxygénée peut être formée d'une autre manière, via les réactions :



L'eau oxygénée est dosée par la méthode de Ghormley [155] qui est une mesure indirecte en faisant réagir H_2O_2 avec l'ion iodure qui s'oxyde en triiodure et qui absorbe à 350 nm (la réaction est totale et rapide). Cette méthode a notamment été utilisée au laboratoire par Tomo Suzuki [156]. Les équations sont les suivantes :



C'est le pic du triiodure que l'on quantifie, le coefficient d'extinction molaire valant $\varepsilon = 21260 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Un exemple de courbes obtenues lors d'une sonication d'eau seule est donné par la figure 71. La formation d'eau oxygénée est linéaire au cours du temps, elle suit une cinétique d'ordre zéro.

Les vitesses de formation de peroxyde d'hydrogène $W_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ($\mu\text{mol}/\text{min}$) et les rendements $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mol/J) dans l'eau ultrapure saturée d'argon ont été mesurés pour les trois intensités d'étude (10, 20 et 30 W/cm^2). Pour $W_{\text{H}_2\text{O}_2}$, elles valent respectivement 0,73, 1,58 et 1,10 $\mu\text{mol}/\text{min}$ et pour $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$, elles valent respectivement $1,086\cdot 10^{-10}$, $1,214\cdot 10^{-10}$ et $0,549\cdot 10^{-10}$ mol/J . La vitesse de formation du peroxyde d'hydrogène est alors linéaire avec l'origine jusqu'à 20 W/cm^2 mais la plus faible valeur obtenue pour 30 W/cm^2 ne suit pas le comportement normal observé dans la littérature, qui prédit

une linéarité jusqu'à des intensités plus importantes. Cela peut être dû à une dégradation quasi-simultanée de H_2O_2 après sa formation, en raison des températures locales très élevées, les "points chauds" étant plus denses à forte intensité. L'eau oxygénée se décomposant spontanément vers $50\text{ }^\circ\text{C}$, les ultrasons de hautes puissances ne permettent ainsi plus de conserver un caractère linéaire. Ces vitesses de formations restent faibles par rapport à d'autres sources de la littérature [157,158]. Le rendement de formation à 30 W/cm^2 chute ainsi dramatiquement.

Les formations d'eau oxygénée sans graphite restent linéaires au cours du temps mais il n'en est pas de même en présence de poudre de graphite (1 g pour chaque expérience). La quantité de H_2O_2 analysée par UV est inférieure, d'où une consommation de H_2O_2 à moyen terme (seconde à heure) et de HO^\bullet à court terme (fraction de seconde) par le graphite. Les évolutions sont représentées sur les figures 72, 73 et 74 pour des intensités respectives de 10, 20 et 30 W/cm^2 avec la sonotrode 25 mm.

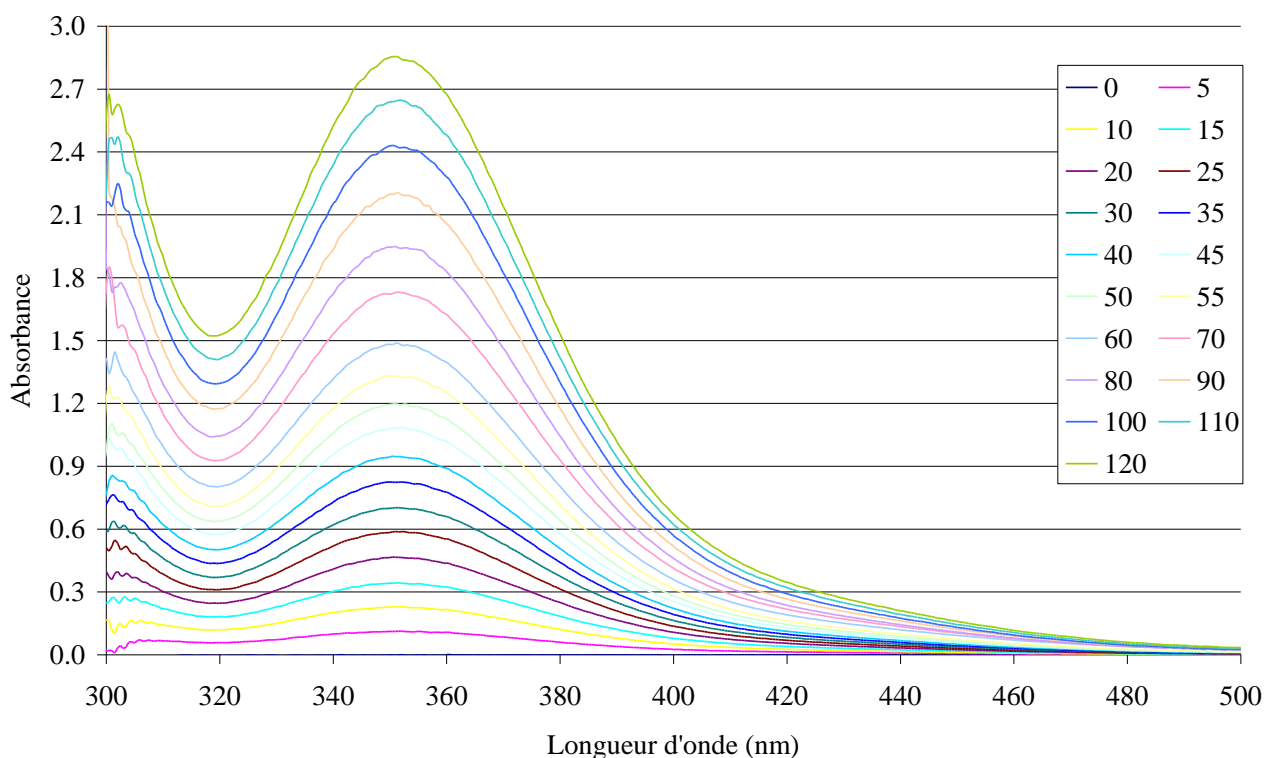


Figure 71 : Absorbance lors de l'analyse indirecte de l'eau oxygénée par UV-visible à 350 nm en fonction de la durée de traitement de l'eau ultrapure par les ultrasons ($I = 30\text{ W/cm}^2$). Les nombres en légende sont exprimés en minutes.

Concernant la consommation de l'eau oxygénée, elle est plus importante après plusieurs heures de traitement, grâce notamment à la division mécanique des particules de graphite, donc à l'augmentation de la surface spécifique, donc à l'augmentation de la surface réactive.

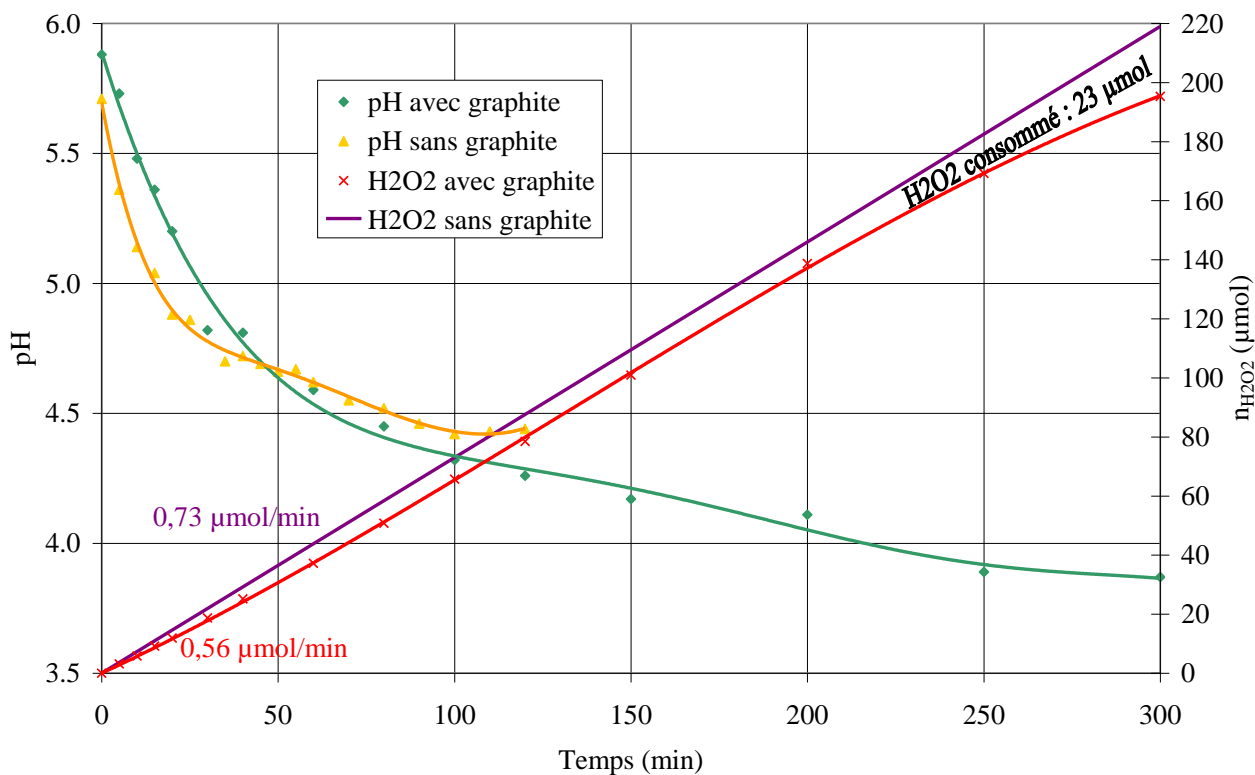


Figure 72 : Évolutions du pH et de H₂O₂ lors de sonications avec 1 g de graphite en poudre (sonotrode 25 mm ; eau ultrapure saturée Ar ; V = 1 L ; I = 10 W/cm²)

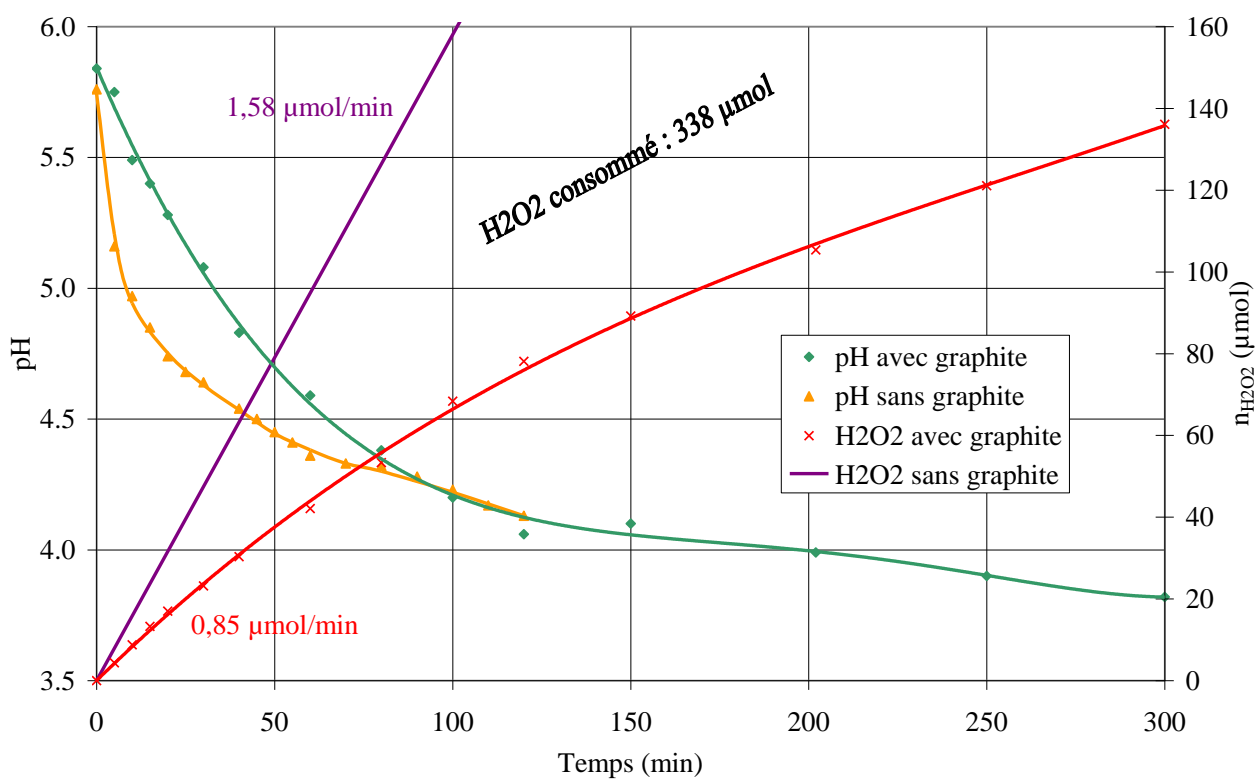


Figure 73 : Évolutions du pH et de H₂O₂ lors de sonications avec 1 g de graphite en poudre (sonotrode 25 mm ; eau ultrapure saturée Ar ; V = 1 L ; I = 20 W/cm²)

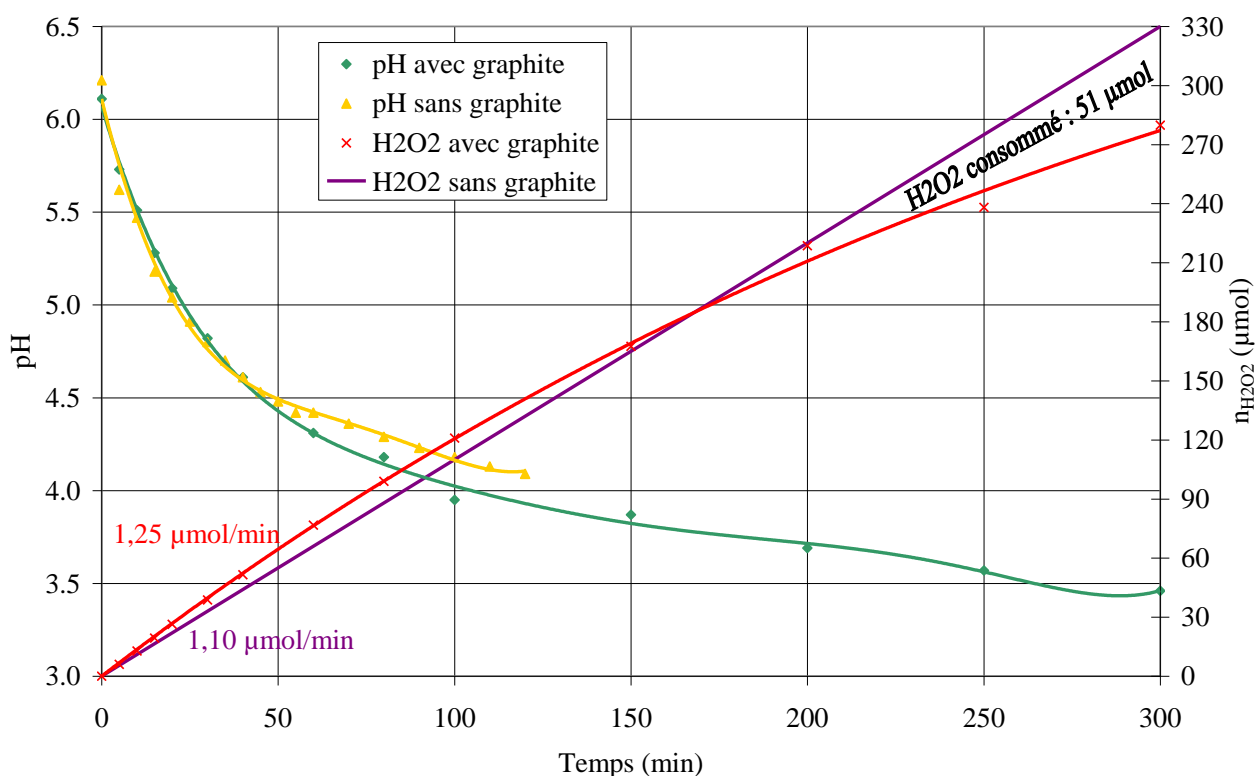


Figure 74 : Évolutions du pH et de H₂O₂ lors de sonications avec 1 g de graphite en poudre (sonotrode 25 mm ; eau ultrapure saturée Ar ; V = 1 L ; I = 30 W/cm²)

1.2 Evolution du pH

L'évolution du pH avec ou sans graphite est également reportée sur les figures 72, 73 et 74. Elle est sensiblement la même et présente une forte chute pendant le traitement, jusqu'à des valeurs de pH inférieures à 4.

Ce phénomène est bien connu de la littérature [159,160] et est dû en fait à la réaction entre les gaz de l'atmosphère en acides nitreux et nitrique. Le gaz de saturation est l'argon pour chacune des expériences mais les gaz de l'azote et l'oxygène restent présents et suffisent à provoquer des réactions avec les radicaux HO[•] comme décrit ci-dessous [161] :



La formation de nitrates a d'ailleurs été suivie pendant un traitement aux ultrasons à 20 W/cm² : la cinétique est d'ordre zéro et leur vitesse de formation s'établit à 66 ppb/min (R² = 0,993) au moins pendant les 90 premières minutes. La quantité de nitrates ainsi formée (~6 ppm) équivaut alors à un pH d'environ 4, comme il est observé sur les figures 72 à 74.

1.3 Analyse des gaz

Un suivi des gaz par spectrométrie de masse a été effectué par un spectromètre MKS à impact électronique pendant une sonication de graphite à 20 W/cm^2 . Le réacteur est fermé par un bouchon en polystyrène bloqué par du Parafilm[®]. Le bouchon est percé pour permettre le passage de la sonotrode, de la sonde de température, du tuyau de bullage d'argon et de la sonde du spectromètre. Les scans de 4 min sont acquis en continu pour chaque masse de 1 à 100. La limite de détection est d'environ $2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar. De nombreuses masses apparaissent, comme l'illustre la figure 75.

Outre l'argon qui est détecté en $M/Z = 40, 36$ et 20 , de l'azote ($M/Z = 28, 14$ et 29), de l'oxygène ($M/Z = 32$ et 16) et de l'eau ($M/Z = 18$ et 17) sont largement détectés. Le CO_2 atmosphérique ($M/Z = 44$) est détecté mais sa teneur diminue pendant le bullage et davantage pendant l'application des ultrasons. La détection d'un signal à $M/Z = 80$ semble être liée au bullage d'argon. Les différents rapports entre les masses attribuées à l'azote et à l'oxygène ne semblent pas significativement évoluer, ce qui ne permet pas de prédire la formation d'autres gaz comme le monoxyde de carbone ($M/Z = 28$) ni de méthane ($M/Z = 16$). Finalement, seul le dihydrogène est néoformé pendant le traitement (équation (52)). Sa pression partielle atteint $3 \cdot 10^{-2}$ mbar à l'équilibre. Étant donné que c'est le gaz néoformé majoritaire, d'éventuelles molécules formées minoritairement n'ont pas ici la possibilité d'être analysées à cause de la résolution trop limitée de l'appareil.

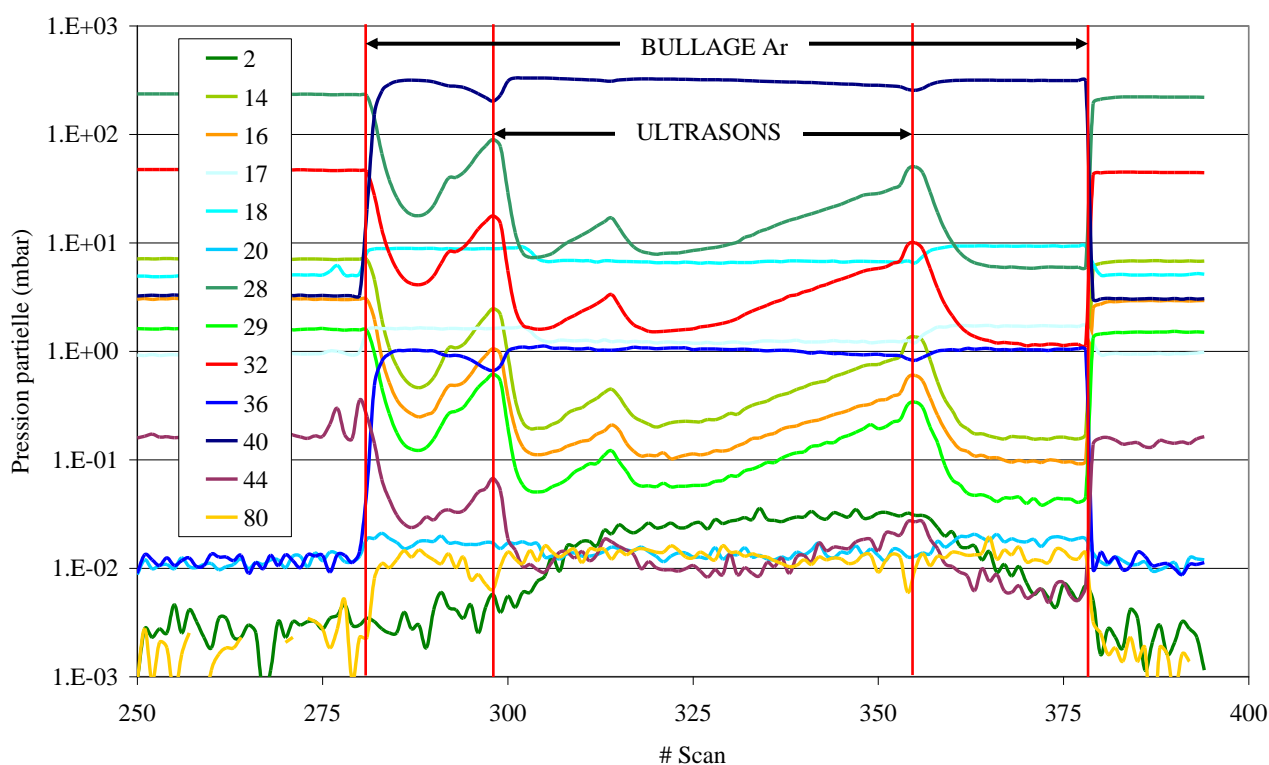


Figure 75 : Analyse des gaz par spectrométrie de masse pendant la sonication de graphite ($m = 1 \text{ g}$; $V = 1 \text{ L}$; $I = 20 \text{ W/cm}^2$). Les nombres en légende correspondent aux M/Z .

Le développement d'un réacteur étanche aux gaz serait très intéressant pour l'étude plus poussée de l'effet des gaz dissous, à la fois concernant l'aspect de la sonochimie mais également celui de l'érosion des compacts (cf. 4.3.3 du chapitre précédent).

2 Spéciation des produits formés par sonication du graphite et mécanismes associés

2.1 Intérêts et expériences préliminaires

Comme les ultrasons sont connus pour la synthèse de nouveaux matériaux à partir de matière carbonée ([152-154]) et pour la rupture de liaisons chimiques des composés organiques ([113,162-165]), il est légitime de faire l'hypothèse de la synthèse de nouveaux composés à partir du graphite par l'irradiation aux ultrasons.

Une expérience préliminaire de sonication d'oxalate a d'abord permis de vérifier la rupture des liaisons C-C. La destruction des oxalates ($[Ox]_{init} = 100 \text{ ppm}$, $V = 1 \text{ L}$, $I = 20/\text{cm}^2$) atteint $9,2 \text{ ppm/h}$ ($R^2 = 0,996$) sur 40 min. Malgré la différence d'énergie entre la liaison C-C de l'oxalate et les liaisons C-C des graphènes où les électrons sont délocalisés dans le plan, la rupture de ces dernières est attendue pendant la sonication.

Dans l'hypothèse où la rupture des liaisons du graphite est réelle, des radicaux vont donc se former par hydrogénations et hydroxylations successives. La connaissance et la prédiction des molécules néoformées permettaient d'anticiper d'une part sur les éventuels risques liés à ces molécules (s'il s'agit de composés organiques volatiles, VOC), et de les exploiter d'autre part. Pour tenter de les analyser et de les identifier, la spectrométrie de masse est une méthode de choix qui a été utilisée selon différentes variantes :

- ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) à haute résolution
- couplage à la micro-extraction en phase solide et à une chromatographie gazeuse (SPME/GC/MS).

2.2 Expériences avec répétitions

Des expériences répétitives (3 fois) ont été menées dans le but de trouver des différences de spectres entre l'eau ultrapure, les blancs (poudre de graphite $<630 \mu\text{m}$ dans l'eau ultrapure) et les échantillons traités aux ultrasons. Pour chacun des trois jours de préparation des échantillons et d'analyses, les paramètres expérimentaux mis en jeu sont le gaz de saturation (sans gaz, 100 % d'argon, mélange argon/hydrogène 95/5) et l'intensité (10, 20 et 30 W/cm^2). Les échantillons ($[\text{graphite}] = 1 \text{ g/L}$) ont été traités pendant 10 min. Après traitement aux ultrasons, un aliquote est rapidement inséré dans un flacon en verre de SPME (à $\frac{1}{3}$ de remplissage) sans filtration puis le bouchon à septum est vissé en attendant l'analyse de la phase gazeuse. Les analyses ont ensuite été effectuées à l'ENITIAA de Nantes sur un Twister de Gerstel.

Les échantillons sont analysés à $40 \text{ }^\circ\text{C}$. La fibre SPME (semblable à une aiguille) traverse le septum et adsorbe les composés de la phase gazeuse sur sa surface en polydiméthylsiloxane (PDMS) / CarboxenTM (résine adsorbante à base de carbone). La fibre pénètre ensuite dans le chromatographe et est chauffée pour permettre le relâchement des composés. En sortie de colonne, les composés sont détectés par le spectromètre de masse à ionisation par flamme (FID). Les temps de rétention sont eux comparés à la littérature.

Les chromatogrammes de l'ensemble des échantillons obtenus sont sensiblement identiques (d'intensités faibles), même concernant les blancs. L'eau ultrapure contient déjà à la base des composés comme de l'acétone, de l'undécanone, du cyclohexane, du toluène et d'autres composés non identifiés. Il est remarqué que les chromatogrammes des blancs (sans ultrason) ont des surfaces de pics en général inférieures (due à la sorption des composés sur le graphite) sauf pour le toluène et quelques composés inconnus qui augmentent. Le styrène apparaît également. Avec l'application des ultrasons, là encore, les composés initialement présents ont tendance à disparaître dû à leur dégradation ; l'évolution du toluène n'est pas franche ; seul le styrène et un composé inconnu sont bien plus détectés (3 à 4 fois plus pour le styrène).

Comme les ultrasons jouent le rôle principal dans la comminution du graphite, ils peuvent favoriser la libération de composés piégés dans ce dernier donc il est possible que l'augmentation de styrène soit due à la diminution de la granulométrie initiale ($< 630 \mu\text{m}$).

Ces trois séries de mesure n'ont en fait pas pu montrer de différence, peut-être à cause du temps de traitement trop court ou de la trop faible concentration initiale en graphite. L'analyse du carbone total par COT-métrie de la première série montre des valeurs comprises entre 2,9 et 4,2 ppm de matière organique tandis que l'eau ultrapure atteint seulement 0,25 ppm. La difficulté est donc de différencier la matière organique initialement présente dans le graphite de celle qui se forme (hypothétiquement) pendant l'irradiation aux ultrasons.

2.3 Expériences sans répétition

2.3.1 *En SPME/GC/MS*

Une autre expérience a été conduite en SPME/GC/MS avec cette fois une concentration de graphite de 10 g/L à 20 W/cm^2 sous argon. Quatre prélèvements ont été effectués à $t = 10, 20, 50$ et 100 min . Peu de composés se distinguent par rapport au blanc de la fibre (sans échantillon) mais leur intensité est cette fois très élevée. Des triméthylbenzènes, du toluène, du styrène et un composé non identifié (déjà présent dans les expériences avec répétitions) sont fortement détectés mais leur surface de pic n'évolue pas réellement, sauf pour le toluène (+22 %). L'apparition des triméthylbenzènes par rapport aux expériences avec répétitions ne peut être expliquée que par l'augmentation de la concentration initiale en graphite.

2.3.2 *En APCI*

Le spectromètre utilisé est un LTQ XL Orbitrap de thermo Fischer. L'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) permet un certain degré de fragmentation des molécules. La solution d'un échantillon de graphite (à 1 g/L) traitée 5 h à 20 W/cm^2 a été introduite par infusion directe dans la source avec une pompe à seringue à un flux de $3 \mu\text{L/min}$. L'eau ultrapure est utilisée comme solvant à un flux de $0,6 \mu\text{L/min}$. La température de vaporisation est fixée à $300 \text{ }^\circ\text{C}$. La décharge de Corona se produit à une tension de 2,5 kV et à intensité de courant de $2 \mu\text{A}$. L'échantillon a été analysé à la fois en mode positif et en mode négatif, en haute résolution grâce à un analyseur à transformée de Fourier (FTMS), permettant d'accéder à une grande précision sur la masse. Cette précision permet de déterminer exactement les formules brutes des fragments connaissant les masses des atomes ^1H , ^{12}C , ^{14}N et ^{16}O qui valent respectivement 1,007825, 12,000000, 14,003074 et 15,994915 unités atomiques. Le mode positif permet la détection d'hydrocarbures, et de composés azotés qui se protonent tandis que le mode négatif révèle plutôt les acides, déprotonables. L'ensemble des fragments analysés sont reportés dans le tableau 16 et le détail d'un spectre dans la gamme [68-102] est donné en figure 76.

Tableau 16 : Liste des pics détectés en APCI lors de l'analyse d'une solution de graphite à 1 g/L traitée 5 h à 20 W/cm²

APCI FTMS +				APCI FTMS -			
M/Z	Abond. rel.	Formule du fragment	Attribution	M/Z	Abond. rel.	Formule du fragment	Attribution
51,02308	0,2%	C ₄ H ₃ ⁺		53,01849	16,0%		
53,03872	2,3%	C ₄ H ₅ ⁺		53,26928	1,6%		
53,52256	5,0%	C ₂ H ₇ N ₂ O ₃ ²⁺		59,01363	27,0%	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	Acide Acétique
53,77340	0,6%			60,99289	40,0%	HCO ₃ ⁻	Carbonate
54,02150	0,2%	C ₂ H ₂ N ₂ ⁺		61,98812	18,0%	NO ₃ ⁻	Nitrate
55,05438	1,7%	C ₄ H ₇ ⁺	Butadiène	63,96221	1,2%	SO ₂ ⁻	Dioxyde de soufre
55,76609	1,1%			71,01358	0,8%	C ₃ H ₃ O ₂ ⁻	Acide Lactique (-H ₂ O)
56,26091	1,7%			73,02924	0,2%	C ₃ H ₃ O ₂ ⁻	Acide propionique, Glycerol (-H ₂ O)
56,51080	0,3%			74,99051	2,0%	C ₂ H ₃ OS ⁻	Acide Thioacétique
57,07005	1,5%	C ₄ H ₉ ⁺	Butène	75,00849	0,4%	C ₂ H ₃ O ₃ ⁻	Acide Glycolique
59,04933	10,0%	C ₃ H ₇ O ⁺	Propénol, Acétone	76,98776	0,8%	CHO ₄ ⁻	
60,05268	0,4%	CH ₆ N ₃ ⁺		78,91861	9,5%	Br ⁻	Bromure
61,03983	0,3%	CH ₅ ON ₂ ⁺	Urée	80,91656	10,0%	Br ⁻	Bromure
65,03880	0,3%	C ₅ H ₅ ⁺		80,96487	2,5%	HSO ₃ ⁻	Sulfite
67,05446	0,4%	C ₅ H ₇ ⁺		87,04484	3,0%	C ₄ H ₇ O ₂ ⁻	Acide Butyrique
69,07011	0,8%	C ₅ H ₉ ⁺	Pentadiène	89,02411	3,0%	C ₃ H ₃ O ₃ ⁻	Acide Lactique
70,26302	0,6%			89,04250	2,1%	C ₄ H ₉ S ⁻	
71,08577	0,6%	C ₅ H ₁₁ ⁺	Pentène	91,02171	100,0%	C ₃ H ₇ OS ⁻	Mercaptopropanol
72,08102	2,3%	C ₄ H ₁₀ N ⁺	Pyrrolidine	91,03959	6,0%	C ₃ H ₇ O ₃ ⁻	Glycérol
73,02866	0,7%	C ₃ H ₅ O ₂ ⁺		92,02126	5,0%		
73,04705	3,0%	C ₃ H ₉ Si ⁺	Triméthylsilyl	93,00095	8,6%	C ₂ H ₅ O ₂ S ⁻	Dimethylsulfone
73,06503	2,2%	C ₄ H ₉ O ⁺	Buténol, Butanone	93,01733	16,5%	C ₂ H ₅ O ₄ ⁻	Ethanetrol
75,02631	9,0%	C ₃ H ₇ S ⁺		93,03411	1,6%	C ₆ H ₅ O ⁻	Phénol
76,02590	0,4%	CH ₄ O ₂ N ₂ ⁺		94,91336	1,9%		
77,03879	40,0%	C ₆ H ₅ ⁺	Phényl	94,98017	6,5%	H ₃ SiO ₄ ⁻	Acide Silicique
78,04214	2,7%			94,99657	2,2%		
79,05447	1,5%	C ₆ H ₇ ⁺	Benzène	95,95184	0,6%	SO ₄ ⁻	Sulfate
81,07011	5,0%	C ₆ H ₉ ⁺	Cyclohexadiène	96,91132	2,0%		
83,08575	0,7%	C ₆ H ₁₁ ⁺	Cyclohexène	96,95970	0,6%	HSO ₄ ⁻	Hydrogenosulfate
85,10143	0,4%	C ₆ H ₁₃ ⁺	Cyclohexane	101,06035	2,0%	C ₅ H ₃ O ₂ ⁻	Acide Valérique
87,04430	1,1%	C ₄ H ₇ O ₂ ⁺	Butanedione	103,07598	0,5%	C ₅ H ₁₁ O ₂ ⁻	
89,05997	1,5%	C ₄ H ₉ O ₂ ⁺	Isopropylformate / Hydroxybutanone...	108,02116	0,5%	C ₆ H ₄ O ₂ ⁻	
91,05448	1,8%	C ₇ H ₇ ⁺	Toluénium	109,96718	0,5%		
91,05761	0,8%	C ₄ H ₁₁ S ⁺		114,92177	0,4%		
93,03688	2,7%			115,03953	0,5%	C ₅ H ₇ O ₃ ⁻	
93,07015	0,5%	C ₇ H ₉ ⁺	Toluène	115,05073	0,3%	C ₄ H ₇ N ₂ O ₂ ⁻	
95,04935	59,0%	C ₆ H ₇ O ⁺	Phénol	115,07590	0,5%	C ₆ H ₁₁ O ₂ ⁻	Acide Caproïque
96,05269	3,5%			120,04492	1,0%	C ₇ H ₆ NO ⁻	
97,02863	0,3%	C ₅ H ₅ O ₂ ⁺		121,02894	1,8%	C ₇ H ₅ O ₂ ⁻	Acide Benzoïque
97,06501	0,3%	C ₆ H ₉ O ⁺	Cyclohexadiénol	124,01917	7,1%		
97,10139	0,5%	C ₇ H ₁₃ ⁺	Méthylcyclohexadiène	124,03712	1,4%		
99,08067	1,2%	C ₆ H ₁₁ O ⁺	Cyclohexénol	125,99840	1,5%		
105,04498	4,5%	C ₆ H ₅ N ₂ ⁺	Benzènediazonium	127,97763	4,9%	H ₄ O ₆ Si ⁻	
107,08578	1,0%	C ₈ H ₁₁ ⁺	Xylènes, Ethylbenzène	141,00093	2,9%	C ₆ H ₅ SO ₂ ⁻	Sulfobenzene
109,10144	0,8%	C ₈ H ₁₃ ⁺	Diméthylcyclohexadiène	143,10706	0,9%	C ₈ H ₁₅ O ₂ ⁻	Acide Caprylique
111,11710	0,7%	C ₈ H ₁₅ ⁺	Diméthylcyclohexène	148,03970	1,5%	C ₈ H ₆ NO ₂ ⁻	Nitrostyrene
119,08584	0,6%	C ₉ H ₁₁ ⁺	Triméthylbenzène	156,01172	25,0%	C ₆ H ₄ (NH ₂)(SO ₂) ⁻	Sulfoaniline
121,02869	0,3%	C ₇ H ₅ O ₂ ⁺		156,99573	0,6%		
121,10149	0,3%	C ₉ H ₁₃ ⁺	Triméthylbenzène	157,01508	1,4%		
123,11713	0,4%	C ₉ H ₁₅ ⁺	Triméthylcyclohexadiène	157,12260	0,7%	C ₉ H ₁₇ O ₂ ⁻	Acide Pélargonique
133,08627	0,6%	C ₆ H ₁₃ O ₃ ⁺		157,83643	3,6%	Br ₂ ⁻	Dibrome
133,10156	0,3%	C ₁₀ H ₁₃ ⁺		159,83440	8,0%	Br ₂ ⁻	Dibrome
135,11719	0,3%	C ₁₀ H ₁₅ ⁺	Tétraméthylbenzène	161,83232	3,6%	Br ₂ ⁻	Dibrome

Tableau 16 (suite)

137,13286	0,7%	$C_{10}H_{17}^+$	Tétraméthylcyclohexadiène	165,04005	4,8%		
141,00079	100,0%	$C_6H_5SO_2^+$	Sulfobenzene (-H ₂ O)	167,03563	1,5%		
142,00409	6,0%			171,13817	0,9%	$C_{10}H_{19}O_2^-$	Acide Caprique
142,99655	4,2%			182,02722	0,8%	$C_8H_8O_2NS^-$	
149,02365	6,0%	$C_8H_5O_3^+$		193,00838	0,5%		
149,04518	2,2%	$C_6H_{13}S_2^+$		194,00365	0,7%	$C_9H_6O_3S^-$	
153,02019	4,2%	$Al(NO_2)_2(NH_3)_2^+$		196,16972	1,2%	$C_{12}H_{22}NO^-$	
158,02740	74,0%	$C_6H_8O_2NS^+$		198,81718	1,1%		
159,03065	5,5%			205,15891	2,3%	$C_{14}H_{21}O^-$	
160,02310	3,7%			208,04306	0,5%		
169,05145	2,1%	$C_9H_5N_4^+$					
171,03072	0,8%						
196,17006	2,0%	$C_{12}H_{22}NO^+$					
198,18578	3,9%	$C_{12}H_{24}NO^+$					
207,03288	1,2%						
209,01222	5,5%	$C_6H_9O_6S^+$					
210,01193	0,8%						

eau sonifée HR #10 RT: 0.09 AV: 1 NL: 3.41E6
T: FTMS + p APCI corona Full ms [50.00-214.00]

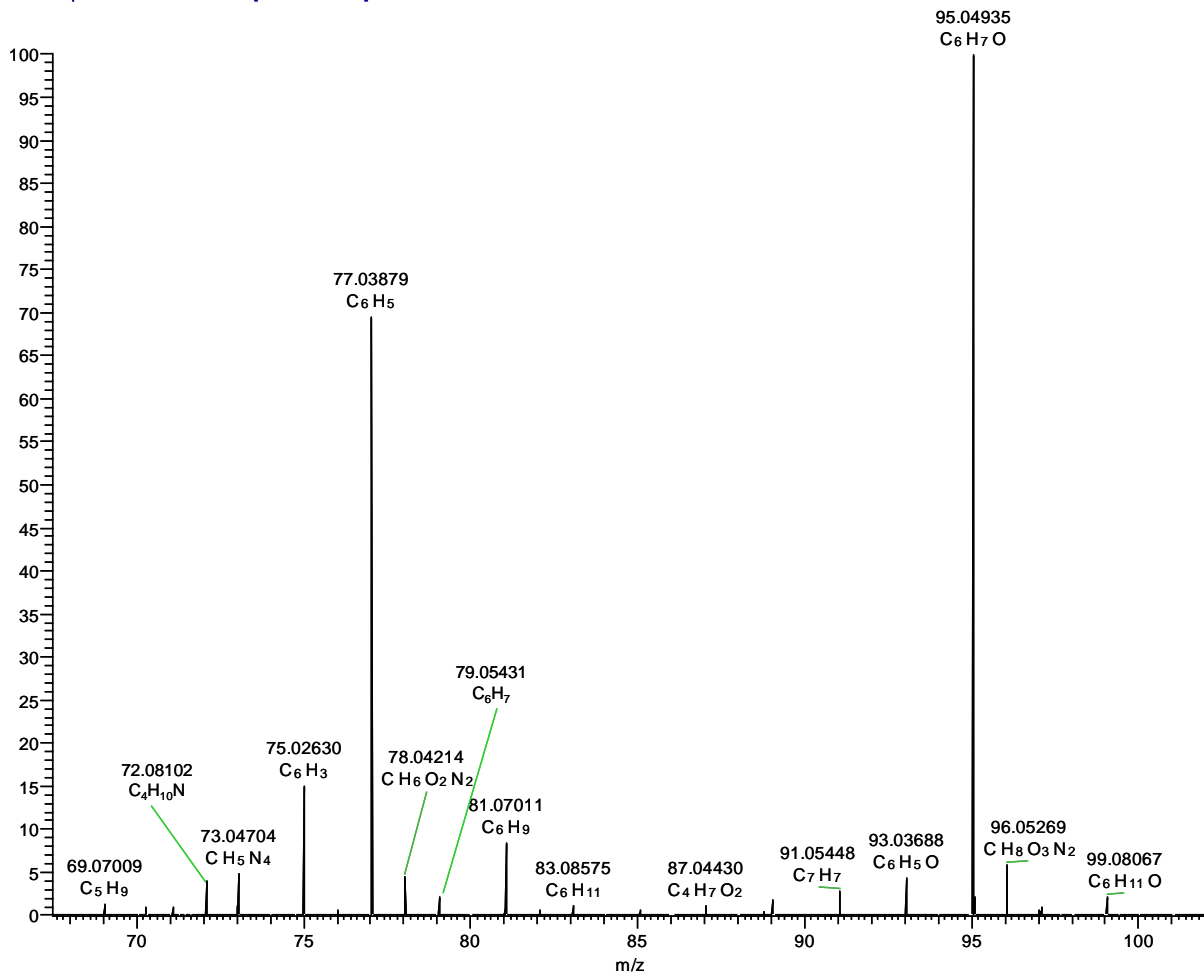


Figure 76 : Spectre de masse en APCI+ dans la gamme M/Z [68-102]

Outre des petits fragments aliphatiques comme $C_4H_3^+$, $C_4H_5^+$, $C_4H_7^+$, $C_4H_9^+$, $C_5H_5^+$, $C_5H_7^+$, $C_5H_9^+$ et $C_5H_{11}^+$, la majorité des fragments correspondent aux groupements phénolique et phényle et qui sont issus de tous les composés à cycles aromatiques plus ou moins substitués. Il est intéressant de détecter des BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes) di-hydrogénés une ou deux fois, ce qui peut montrer la réaction de H₂ sur les hydrocarbures, qui se fait soit à haute température ("points

chauds" de la cavitation), soit en présence d'un catalyseur (la sonde de température est en platine). La succession d'hydrogénations et d'hydroxylations finit par saturer les chaînes de carbone et par les ouvrir, comme dans les mécanismes de dégradation de polluants organiques. C'est pourquoi des acides carboxyliques sont aussi détectés de C2 à C10 (acides acétique, propionique, glycolique, butyrique, lactique, valérique, caproïque, benzoïque, caprylique, pélargonique et caprique, ou leurs équivalents ramifiés) et des alcools comme le glycérol. L'acide formique est trop léger pour être détecté avec $[M-H]^- = 45$ mais les carbonates qui sont l'ultime chaînon de l'oxydation du carbone sont bien présents. Il est intéressant de noter que ces composés et des diacides sont communément trouvés dans la dégradation oxydante par HO^\bullet dans le cycle de Fenton [166-171], de même que dans le couplage ultrasons/Fenton [163,165]. Les diacides n'ont pas ici été détectés peut-être en raison de la perte de CO_2 , très commune.

L'azote de l'air réagit également avec la matière carbonée pour former des composés nitrés de même qu'une impureté de soufre a également réagi avec les cycles aromatiques. Les nitrates produits par les réactions (55) et (57) sont donc bien détectés.

La haute résolution et la haute sensibilité de l'APCI à transformée de Fourier mettent bien en évidence des composés dont les cycles peuvent provenir de la structure du graphite mais l'absence d'échantillon "blanc" ne permet pas de déterminer avec certitude l'origine des molécules analysées. Une méthode meilleure que la préparation d'un blanc serait le lavage du graphite avant traitement aux ultrasons afin de le libérer intégralement des molécules organiques issues des résines utilisées pendant la fabrication des compacts.

2.4 Proposition de mécanisme et perspectives

Il a été montré dans le chapitre précédent que les ultrasons provoquent dans un premier temps une division mécanique des amas de grains de graphite (quelques centaines de microns). La granulométrie diminue rapidement au début puis plus lentement ensuite. Les grains (de 10 à 100 μm) se divisent ensuite préférentiellement là où des défauts sont présents. Très localement et en très faible quantité, des plans de graphène se détachent les uns des autres. Parallèlement, les réactions radicalaires existent déjà à ce stade. Vu leur taille, on peut supposer que les plans de graphène sont sujets à l'oxydation et à la réduction par les radicaux libres produits par la sonolyse de l'eau en présence d'air malgré de dégazage préalable et le bullage d'argon (H^\bullet , HO^\bullet , O^\bullet , NO^\bullet , NO_2^\bullet , HOO^\bullet). Des molécules aromatiques apparaissent par rupture des liaisons C-C des graphènes, créant ainsi des cycles aromatiques par hydrogénation. Ce phénomène n'a pour l'instant jamais été décrit dans la littérature mais si cette étape est réelle, c'est un résultat inédit.

Après la formation de ces précurseurs aromatiques et autres molécules plus petites, leur dégradation suit les mécanismes décrits dans la littérature par oxydation via les radicaux HO^\bullet comme dans le cycle Fenton ou "sono-Fenton" dans lequel la dégradation des polluants est accélérée par rapport au Fenton ou aux ultrasons utilisés seuls. Sans entrer dans les détails des précurseurs et de leur mode de dégradation, il est alors possible de schématiser la dégradation des compacts et du graphite par les ultrasons (figure 77) :

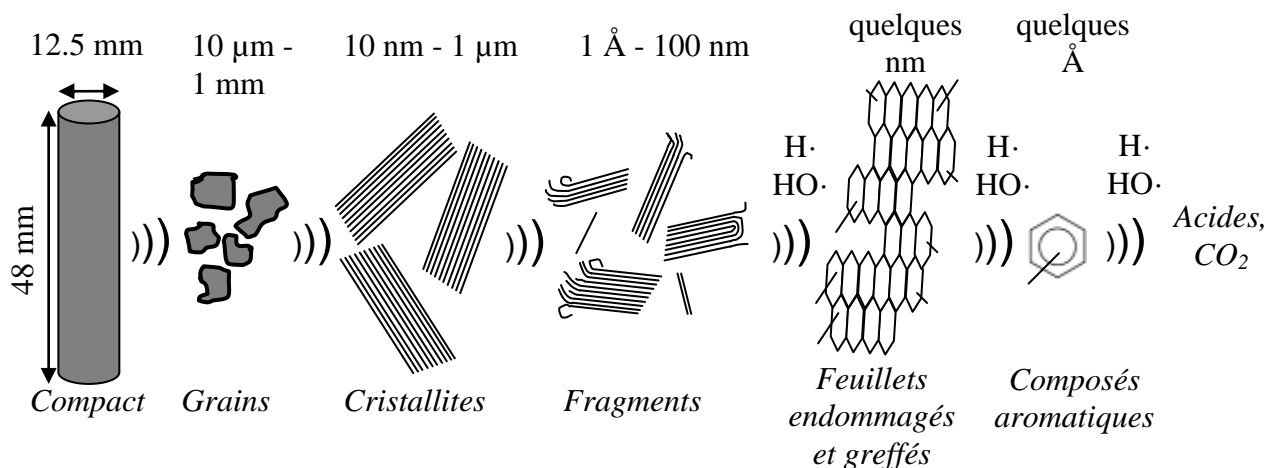


Figure 77 : Schéma de dégradation des compacts par les ultrasons par voie aqueuse

Comme on l'a vu au-dessus, il serait intéressant, pour vérifier ce mécanisme, de travailler sur du graphite purifié. De manière à favoriser la dégradation à l'échelle des feuilletts, il serait aussi plus judicieux d'utiliser une plus haute fréquence (quelques centaines de kHz) : la longueur et l'amplitude de l'onde diminueraient mais le diamètre maximal des bulles de cavitation également. Il passerait ainsi d'environ 150 µm à quelques micromètres, permettant un effet plus localisé sur la matière carbonée. Il faudrait toutefois éviter les fréquences supérieures au MHz car les bulles de cavitation deviendraient instables et leur effet de dégradation s'estomperait.

Ce chapitre a montré les subtilités et les phénomènes complexes mis en jeu pendant le traitement d'eau et du graphite par les ultrasons. Même s'il se place en aparté du procédé de traitement des compacts en vue de la récupération des particules TRISO, il permet de garder à l'esprit l'aspect théorique de leur dégradation à l'échelle nanoscopique et de révéler les potentiels risques chimiques ou opportunités économiques.



*Chapitre 5 : Vitriification des
TRISO par frittage*

Le procédé de vitrification des TRISO par fusion a déjà montré ses limites [172] vis-à-vis de l'intégrité des particules TRISO : l'oxydation de la couche oPyC crée des bulles de CO_x dans le verre autour des particules. Cette étude préliminaire a en revanche montré les avantages du frittage en comparaison avec la vitrification par fusion. Nous avons alors poursuivi le développement de la vitrification des TRISO par frittage qui permet d'obtenir des composites de meilleure qualité et dans des conditions plus douces.

Les généralités concernant la technique de frittage sont données en annexe 1 afin d'alléger ce chapitre. Le lecteur qui le souhaite peut donc commencer par la lecture de cette annexe pour bien se familiariser avec le vocabulaire et les phénomènes mis en jeu.

1 Frittage par flux visqueux

1.1 Introduction

Lorsque la viscosité de la phase liquide est faible, le réarrangement granulaire est rapide et on observe ensuite le mécanisme de dissolution-précipitation. En revanche, lorsque la viscosité est élevée, la cinétique est contrôlée par un lent mouvement de ce fluide : c'est le frittage par flux visqueux. Ce phénomène est principalement observé pour les verres riches en silice, qui possèdent une viscosité élevée dans une large gamme de température au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g). La figure 78 montre la variation de la viscosité en fonction de la température pour un verre [174]. On comprend que la connaissance des températures clés pour l'étude d'un verre permet donc de mieux contrôler l'écoulement du fluide pendant le frittage.

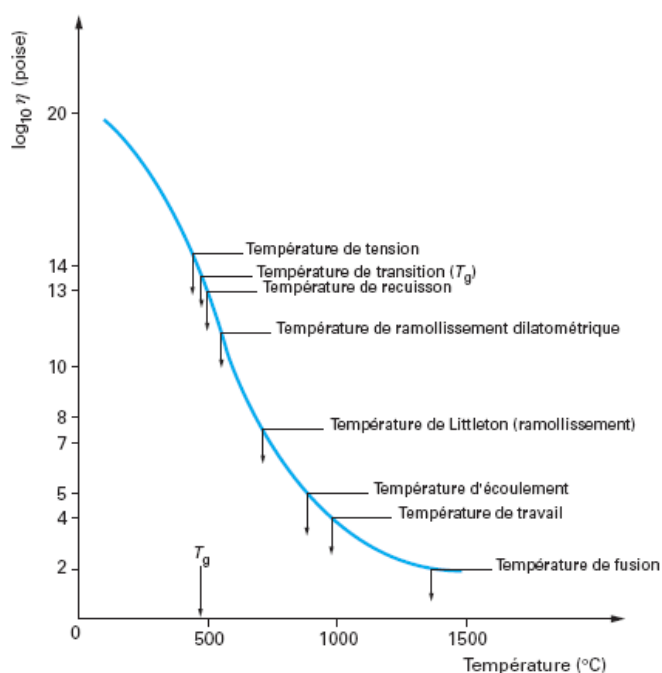


Figure 78 : Viscosité² d'un verre silicocalcique en fonction de la température

Un processus concurrent au frittage peut avoir lieu : la cristallisation du verre en surface. La cristallisation peut ralentir la cinétique de frittage et l'interaction entre les cinétiques de cristallisation et de frittage peuvent alors résulter d'une variété de microstructures. Quand toutes les

² L'unité légale de la viscosité dynamique est le Pascal-seconde (Pa.s) et vaut 10 Po. L'échelle des ordonnées est donc à diminuer d'une unité pour obtenir des Pascal-seconde.

particules de la surface sont cristallisées, le frittage par flux visqueux s'arrête et la pièce partiellement ou totalement cristallisée est alors poreuse. La cristallisation est souhaitable quand le but est de produire une céramique de verre fritté, auquel cas, elle doit être contrôlée.

Des modèles décrivant le frittage par flux visqueux ont été proposés par Frenkel (F) [175], par Mackenzie et Shuttleworth (MS) [176], par Vogel, Fulcher et Tamman (VFT), par Scherer et plus récemment par Prado et al. [177-180] pour le modèle de clusters et sur l'aspect de la cristallisation. Le frittage de particules de verre peut donc être modélisé et divisé en trois étapes. La première est l'étape de "Frenkel", la seconde, un mélange entre "Frenkel" et "Mackenzie-Shuttleworth" et enfin une étape pure MS. Connaissant les paramètres physiques comme la distribution granulométrique, la viscosité, l'énergie de surface, etc..., le modèle décrit la cinétique de frittage d'un verre aluminoborosilicaté pour telles ou telles formes de grains et températures. Les modèles décrits ci-après permettent donc de minimiser le nombre d'expériences en laboratoire [177-178].

1.2 Description des modèles

Bien que les modèles n'aient pas la prétention de représenter exactement la réalité (il s'agit de cas idéaux), il est utile de s'en servir pour se rendre compte du comportement d'un matériau (si possible, le plus proche du cas idéal) en fonction de l'évolution de certains paramètres.

Le modèle de Frenkel [175] décrit bien le frittage isotropique de particules sphériques monodisperses. En partant d'une pièce en cru de densité relative d'environ 0,6, le modèle fonctionne jusqu'à 0,8, ou de manière équivalente, à un retrait linéaire de 10 %. Le retrait linéaire vaut alors :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8\eta(T)r} t \quad (61)$$

où L_0 représente la longueur initiale de l'échantillon, ΔL la compression linéaire après un temps t , $\eta(T)$ la viscosité dynamique dépendante de la température (cf figure 78), γ l'énergie de surface verre-vapeur et r le rayon des particules.

La densité relative de la pièce en fonction du temps sur la densité relative de la pièce en cru est donnée par :

$$\frac{\rho(t)}{\rho_0} = \left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta(T)r}\right)^{-3} \quad (62)$$

Pour l'étape suivante (densité relative supérieure), quand les pores sont isolés, le modèle MS donne le taux de densification [176] :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0\eta(T)}(1-\rho) \quad (63)$$

où a_0 est le rayon initial des pores, qui est sensé diminuer pendant la dernière étape du frittage, leur nombre restant toutefois fixe. Le frittage en laboratoire, pour des raisons de temps, est effectué uniquement au-dessus de la température de transition T_g , et la viscosité est bien décrite par l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman [181] :

$$\eta = \eta_\infty e^{E_v/R(T-T_0)} \quad (64)$$

où R est la constante des gaz parfaits, T_0 une constante empirique (différente pour chaque formulation de verre), E_v l'énergie d'activation associée au transport moléculaire par flux visqueux et η_∞ la viscosité à une température 'infinie'. Ces trois derniers paramètres sont obtenus par mesures de viscosité en cisaillement.

En général, on considère que la viscosité à T_g vaut environ $10^{12,5}$ Pa.s. L'équation de VFT ne simule pas correctement la viscosité à basse température (sous T_g) ni à haute température (après la fusion). Entre ces températures, la modélisation simule bien la courbe de la figure 78.

Prado et al ont proposé plus récemment le modèle des clusters qui est basé sur cette hypothèse : "*les petites particules 'clusterisent' préférentiellement dans les espaces ouverts laissés par les plus grosses particules et frittent ainsi plus vite*". Pour une poudre polydisperse, les petites particules seront donc à une étape plus avancée que les grosses. L'expression de cinétique de densification est donnée par la relation suivante pour une température donnée [177] :

$$\rho(t) = \sum_r \left[\rho_F(r,t) \theta_F(t_{0,8} - t) + \rho_{MS}(r,t) \theta_{MS}(t - t_{0,8}) \right] v_r \xi_r \quad (65)$$

avec v_r la fraction volumique de particules de rayon r . Pendant la première étape du frittage (Frenkel), on a bien $\rho(r,t) < 0,8$ donc on peut calculer $\rho_F(r,t)$ en utilisant l'équation de Frenkel (62). Ensuite, quand $\rho(r,t) > 0,8$, $\rho_{MS}(r,t)$ est calculé par l'équation de MS (63). $\theta_F(t_{0,8}-t)$ et $\theta_{MS}(t-t_{0,8})$ sont des fonctions dont les valeurs sont comprises entre 0 et 1 suivant le régime dans lequel se trouve l'avancement du frittage. Donc $\theta_F(t_{0,8}-t) = 1$ et $\theta_{MS}(t-t_{0,8}) = 0$ quand $t < t_{0,8}$ et $\theta_F(t_{0,8}-t) = 0$ et $\theta_{MS}(t-t_{0,8}) = 1$ quand $t > t_{0,8}$. La fonction théorique ξ_r considère la formation de ponts entre particules de rayons différents.

Pour chaque rayon r , ξ_r est une moyenne normalisée du nombre de ponts que ces particules de rayon r peuvent former avec les autres particules de la distribution granulométrique considérée. ξ_r est calculée par :

$$\xi_r = \frac{1/r^c}{\sum_r v_r / r^c} \quad (66)$$

Le facteur de puissance c est quant à lui calculé par cette relation :

$$\ln \left(\sum_i n(r, r_i) v_{ri} \right) = cste - c \ln(r) \quad (67)$$

où $n(r, r_i)$ est le nombre de particules de rayon r qui peuvent être en contact autour d'une particule de rayon r_i (avec la condition $r < 2,5 r_i$).

A terme, le modèle permet d'estimer la densité de la pièce en fonction de la durée de frittage.

L'équation (65) peut être réécrite de façon plus explicite de la manière suivante [177] :

$$\rho(t) = \sum_r \left[\frac{\rho_0}{\rho_g \left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta(T)r} \right)^3} \theta(t_{0,8} - t) + \left(1 - \exp \left(\frac{-3\gamma t}{2a_0 \eta(T)r} + \ln \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_g} \right) \right) \right) \theta(t - t_{0,8}) \right] v_r \xi_r \quad (68)$$

2 Vitrification de déchets radioactifs dans du verre fritté

2.1 Introduction

La vitrification de déchets radioactifs a débuté à la fin des années 1970 en raison de divers problèmes rencontrés avec la vitrification par fusion. On peut citer :

- le changement de composition du verre dû à la volatilité de certains radioéléments comme le césium,
- l'apparition à haute température d'interactions entre le verre, le creuset et les matériaux de chauffage qui demandent un gros entretien des équipements,
- les hautes températures permettent des ségrégations macroscopiques dans le produit,
- le refroidissement lent du verre dans le conteneur en acier inox engendre des gradients de pression en compression au centre du verre, et en tension à la surface. De plus, la différence d'expansion thermique entre le verre et l'inox crée une compression à la surface du verre (partiellement compensée par la pression de tension) alors que la surface du conteneur subit une forte tension, qui favorise la corrosion au contact de l'eau. Il faut noter aussi que le frittage est plus pratique pour des compositions de déchets riches en éléments réfractaires (Zr, Al...). Ces éléments ont une solubilité très faible dans les liquides.

C'est pourquoi en 1982, le Kernforschungszentrum de Karlsruhe en Allemagne (KfK) a lancé un programme d'immobilisation des déchets HALV par frittage. Les travaux ont porté sur les deux types de frittage : frittage naturel et frittage sous charge. A l'échelle du laboratoire, les diamètres des échantillons réalisés par frittage naturel dépassent rarement les 20 mm mais les densités sont acceptables. À une plus grosse échelle, le frittage sous charge atteint 300 mm de diamètre. Les propriétés des matériaux ainsi fabriqués atteignent des qualités semblables voire meilleures à ceux obtenus par fusion (pour une même composition). Pour de grands diamètres, les études doivent tout de même être plus poussées en raison des forces de compression et de tension déjà mentionnées. Les schémas de pré-chauffage, de pressage et de refroidissement peuvent être trouvés dans la référence de Gahlert et Ondracek [182]. La température optimale de frittage trouvée pour le verre VG98/12 est de 920 K. La pression utilisée pendant le frittage atteignait 1 MPa et la densité relative maximale obtenue dépassait les 95 % (par rapport à celle du verre réalisé par fusion).

L'un des avantages clés du frittage est la forte proportion des déchets que l'on peut incorporer au verre par rapport à la fusion. Dans le programme au KfK cité précédemment, le taux atteint 35 % en masse, mais ceci avec des poudres simulant les déchets (VG98/12 pour simuler les déchets de réacteurs à eau légère et SG7 pour les Sequencing Batch Reactor. Leur composition est détaillée dans le tableau 17. Le fort taux de charge réduit d'autant le volume total de déchets, ainsi que les coûts.

Des études de corrosion du verre ont été menées au KfK pendant le programme de 1982. Les résultats indiquent que la corrosion des verres VG98/12 et SG7 est plus faible dans l'eau salée que dans l'eau déionisée, SG7 a un meilleur comportement du fait de sa teneur en SiO₂ plus élevée nécessitant une température optimale de frittage de 100 K plus élevée que celle de VG98/12.

Tableau 17 : Composition de verres nucléaires inertes (% massique)

Oxyde \ Verre	FNOC57*	VG98/12	SG7
SiO ₂	58,84	56,7	72,0
Na ₂ O	7,00	17,5	7,4
Al ₂ O ₃	4,28	2,6	8,6
CaO	5,23	4,1	2,7
ZnO	3,24	-	-
ZrO ₂	0,70	-	-
B ₂ O ₃	18,15	12,4	8,3
Li ₂ O	2,56	-	-
MgO	-	2,1	1,0
TiO ₂	-	4,6	-

* Données fournies par le CEA, légèrement différentes des mesures expérimentales

Les poudres inertes VG98/12 et SG7 sont uniquement composées d'oxydes formateurs et modificateurs de réseau comme SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, CaO, etc... À ces oxydes sont ajoutés d'autres oxydes qui simulent les déchets proprement dits, comme le SON68 qui simule le R7T7 (FNOC57 étant le précurseur de R7T7). Les oxydes ajoutés forment avec le précurseur une solution hétérogène à l'échelle microscopique, même si le césium tend à diffuser de façon homogène.

La recherche dans l'immobilisation de déchets nucléaires dans du verre fritté est relativement active depuis les deux dernières décennies notamment en Argentine [183-184], aux États-Unis [185-186] et en Europe [187-188]. Les déchets ménagés font également l'objet d'études par frittage [189], de même que la façon de chauffer les échantillons, par micro-ondes [190].

Dans le cas des billes TRISO, le matériau formé sera un composite avec les deux formes solides bien distinctes : d'une part le verre FNOC57, d'autre part les billes possédant leur couche oPyC. Un travail de recherche sur composites est donc nécessaire, et plus particulièrement sur l'incorporation d'inclusions rigides (en l'occurrence les particules TRISO) dans une matrice vitreuse (le FNOC57 fritté). Diverses études ont été menées dans ce domaine, c'est l'objet du paragraphe suivant.

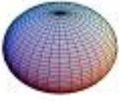

2.2 Matrices vitreuses contenant des inclusions rigides

La contenance d'inclusions rigides dans une matrice vitreuse va avoir plusieurs conséquences sur le comportement physique du verre [191]. Ses propriétés comme son module d'Young ou sa viscosité vont évoluer notamment en fonction de la fraction volumique et de la forme des inclusions. Pendant le frittage, de nouvelles forces de tension et de compression vont également apparaître [192-195].

2.2.1 Effet des inclusions sur la viscosité

Le tableau suivant donne le facteur de forme en fonction du rapport des normes des axes x (horizontal) et z (vertical) de l'inclusion, d'après Ondracek [196] :

Tableau 18 : Facteurs de forme pour différents types d'inclusions

Rapport axial z/x	Facteur de forme K	Description
0	0	Plan
0,002	0,00157	"Platelet"
0,02	0,01532	
0,1	0,06959	
0,2	0,12476	Sphéroïde oblate : 
1	1/3	Sphère
2	0,41322	Sphéroïde prolata : 
10	0,48986	"Whisker"
20	0,49663	
200	0,49994	
2000	0,49999	
→ ∞	1/2	Fibre

La viscosité effective du verre contenant des inclusions peut être calculée à partir de la formule donnée par Boccaccini et al. [87] pour une suspension isotropique dans laquelle les inclusions n'interagissent pas entre-elles :

$$\eta = \eta_0 (1 - f)^m \quad (69)$$

où η_0 est la viscosité du fluide, f la fraction volumique des inclusions et m est une fonction du facteur de forme décrit dans le tableau ci-dessus et qui est donné par la formule suivante :

$$m = \frac{3K - 2}{3K(1 - 2K)} \quad (70)$$

Les particules TRISO étant des sphères, le facteur de forme vaut $1/3$ et m est égal à -3 (sommet de la courbe). Alternativement, des demi-gangues ou des huitièmes de gangues ont leurs facteurs de forme égaux à $-3,75$ et $-4,92$ respectivement. D'où les valeurs de viscosité en fonction du taux de charge :

Tableau 19 : Quelques exemples de rapports de viscosité en fonction de la fraction volumique

Fraction volumique (%)	5	10	15	20	25
η_{TRISO}/η_0	1,17	1,37	1,63	1,95	2,37
$\eta_{1/2 \text{ gangue}}/\eta_0$	1,21	1,48	1,84	2,31	2,94
$\eta_{1/8 \text{ gangue}}/\eta_0$	1,29	1,68	2,22	3,00	4,12

Ce modèle a été comparé avec des résultats expérimentaux d'autres auteurs qui ont utilisé des inclusions d'alumine (Demana et Drummond), de nickel (Dutton et Rahaman) ou de carbure de silicium (Tewari et al. [197]). Ce modèle n'est valable que lorsque les interactions entre les inclusions sont inexistantes ou négligeables, c'est-à-dire que la limite de percolation n'est pas atteinte car au-delà, le modèle sous-estime la réalité. Il est bon de remarquer que pour les forts taux

de charge, le modèle est mieux adapté aux grosses inclusions (quelques centaines de microns). Il n'a toutefois jamais été essayé avec des billes de 920 μm .

2.2.2 Effet des inclusions sur le module d'Young

Dans le cas de renforcement, la majorité des expériences ont été menées sur des "whiskers" mais ceux-ci sont généralement toxiques, non biocompatibles, difficiles à fabriquer, et chers. L'étude menée par Boccaccini, Eifler et Ondracek [87] sur des plaquettes ("platelets", dont $z/x < 1$) ouvre une nouvelle voie dans le renforcement de matériaux comme les céramiques, les verres et les alliages. Les "platelets" ont les avantages d'être plus sûrs pour l'environnement et la santé, plus faciles à manipuler, plus économiques et plus stables thermiquement et vis-à-vis de l'oxydation. Les divers travaux sur le calcul de modules d'Young de composites (avec des inclusions isotropiques) ont permis de mettre au point l'expression (26), utilisée au paragraphe 6.5.2 du chapitre 2 pour le calcul du module d'Young des compacts.

L'application pour les particules TRISO fournit les paramètres suivants : $E_M \approx 73 \text{ GPa}$; $E_{D(\text{SiC})} \approx 450 \text{ GPa}$; $z/x = 1$ et $\alpha_D = 0^\circ \Rightarrow \cos^2 \alpha_D = 1$, donc les racines carrées au dénominateur de A et dans l'expression de B valent 1. D'où le tableau suivant :

Tableau 20 : Prévisions du module d'Young des composites "verre + TRISO"

Fraction volumique (%)	5	10	15	20	25
A	19,15	12,06	9,20	7,60	6,55
B	4,38	3,47	3,03	2,76	2,56
E_C (GPa)	77,4	82,8	89,1	96,4	105

3 Optimisation du frittage sans TRISO

3.1 Viscosité du verre FNOC57

3.1.1 Sans TRISO

Dans l'optique de définir plus clairement les températures de travail du verre FNOC57 (T_g , T° de recuit, T° de ramollissement...) pour le frittage, il a été nécessaire de mesurer sa viscosité η en fonction de la température. Cette mesure a été effectuée au Larmaur de l'Université Rennes 1 dans l'équipe des Professeurs Tanguy Rouxel et Jean-Christophe Sangleboeuf. La machine d'indentation instrumentée (figure 79) possède un indenteur sphérique en saphir de 500 μm de rayon, qui exerce une force sur la surface du verre pour une température donnée, dans un mini four en contrebas. On mesure alors la complaisance de fluage en cisaillement du verre en fonction du temps $J(t)$, pour une charge donnée. Elle est définie par :

$$J(t) - J_e = \frac{4\sqrt{2r}}{3\gamma_c^{3/2}(1-\nu)F} u^{3/2} \quad (71)$$

Avec :

r le rayon de la sphère en mètre,

γ_c le facteur de correction (rapport entre le déplacement de l'indenteur et la profondeur de pénétration, fixé à $\gamma_c = 2$),

ν le coefficient de Poisson, fixé à 0,5 (valeur "viscoélastique"),

F la charge en newton (typiquement entre 0,5 et 20 N),

u l'enfoncement en mètre,

J_e la composante élastique de la complaisance, qui n'est pas mesurable en indentation.



Figure 79 : Dispositif d'indentation instrumentée pour la mesure de la viscosité du verre

Pour chaque temps et déplacement relevés, $J(t)$ est calculée. La viscosité η est quant à elle définie par l'inverse de la dérivé de la complaisance en régime stationnaire. On l'exprime communément en logarithme décimal :

$$\text{Log}_{10} \eta = \text{Log}_{10} \frac{1}{J(t_2) - J(t_1) / t_2 - t_1} \quad (72)$$

Grâce à ces mesures de viscosité en fonction de la température, on peut déterminer l'énergie d'activation associée au transport par flux visqueux E_v et la viscosité à température 'infinie' η_∞ grâce à l'équation de Vogel (équation (64)). Le tracé du logarithme népérien de la viscosité (Pa.s) en fonction de $1/T$ (K^{-1}) fournit une pente $E_v/R = 80273 \text{ K}$ (d'où $E_v = 667429 \text{ J}$) et une ordonnée à l'origine $\exp(\eta_\infty)$ de $-72,7$ (d'où $\eta_\infty = 2,66 \cdot 10^{-32} \text{ Pa.s}$). À partir de ces valeurs, on peut modéliser et extrapoler la viscosité sur une gamme de température plus large, notamment vers les hautes températures où s'applique le frittage.

Les tracés du modèle et des points expérimentaux sont ainsi donnés par la figure suivante :

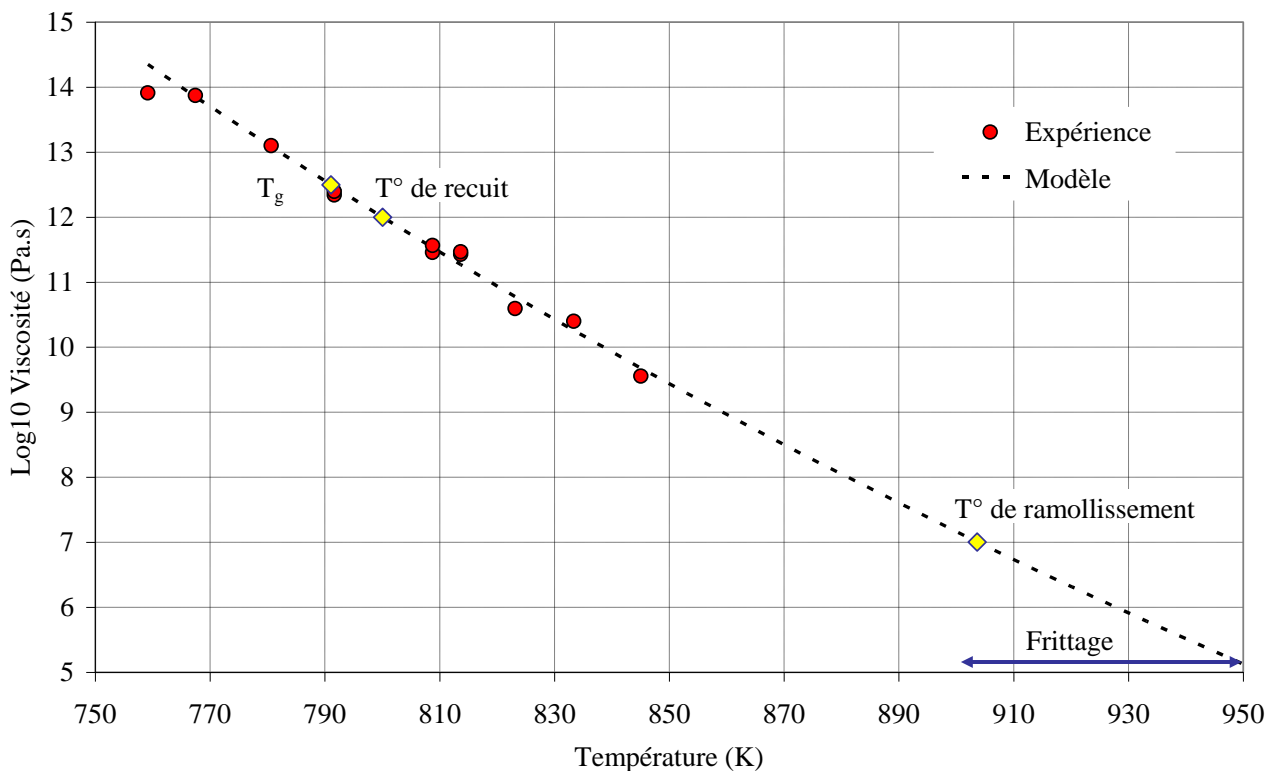


Figure 80 : Viscosité du verre FNOC57 utilisé pour le frittage

Le frittage par flux visqueux doit alors être effectué au-dessus de la température de ramollissement (pour $\text{Log}_{10} \eta < 7$). La température de ramollissement correspond à la température à laquelle le verre s'écoule sous son propre poids. Il faut néanmoins éviter de travailler jusqu'à la température de mise en forme (pour $\text{Log}_{10} \eta \sim 4$) car la trop faible viscosité lisserait la surface des pastilles sans les fritter et empêcherait l'évacuation de la porosité interne, comme cela a déjà été observé dans des expériences antérieures. Une viscosité de frittage autour de 10^6 semble optimale (correspondant à $T = 930 \text{ K}$).

3.1.2 Avec TRISO ou gangues

Pendant le refroidissement des pastilles contenant les particules TRISO, il faudra prendre garde à ne pas refroidir trop vite pour éviter la fissuration due à la présence d'inclusions dont le coefficient de dilatation thermique est quelque peu différent ($\alpha_{SiC} \approx 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{carbone} \approx 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de celui du verre ($\alpha_{verre} \approx 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Après frittage, il faudra donc abaisser la température jusqu'à la température de recuit (800 K) pendant quelques heures pour relâcher les contraintes internes. Ensuite, le refroidissement pourra être plus rapide.

L'application du modèle de viscosité décrit au paragraphe 2.2.1 prédit une augmentation de la viscosité du composite au fur et à mesure de l'augmentation du taux de charge. Dans la gamme de température qui est intéressante pour le frittage (900-950 K), la figure 81 illustre cette augmentation qui, pour travailler à viscosité égale, nécessite d'employer des températures plus élevée d'environ 8 K pour 20 % de TRISO et d'environ 13 K pour 20 % de morceaux de gangues (équations (69) et (70)).

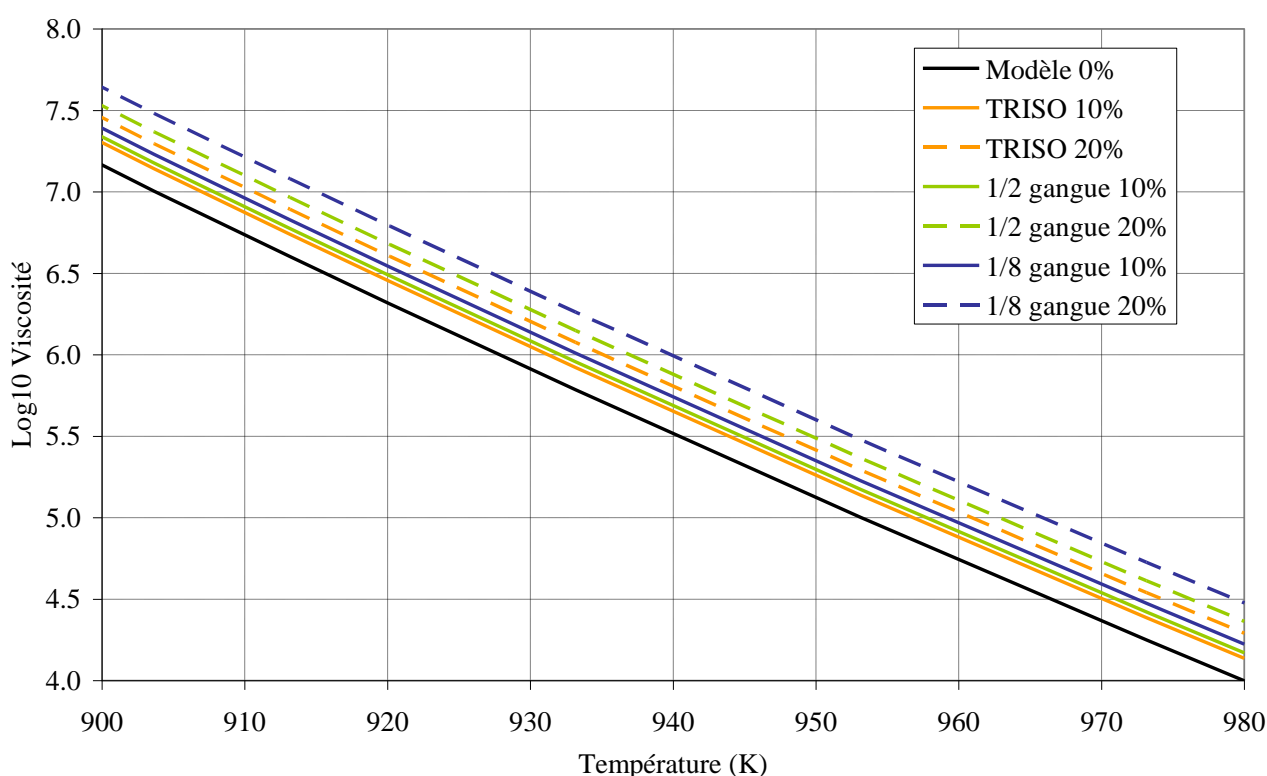


Figure 81 : Augmentation de la viscosité du FNOC57 en présence d'inclusions de différentes formes et à différents taux de charge

Après avoir déterminé de manière plus précise la température optimale dans le paragraphe suivant, une correction de la température de frittage devra être accomplie en vue de l'incorporation des TRISO (paragraphe 4).

3.2 Recherche de la densité maximale

Les expériences de frittage sur la poudre de FNOC57 sont la suite et l'optimisation des expériences menées en 2005 au laboratoire Subatech [172,198]. Le but de cette étude est de développer l'immobilisation de combustible usé de type TRISO dans du verre fritté et non plus par fusion, qui détériore les particules.

Les principales remarques quant aux résultats préliminaires étaient :

- la porosité de l'échantillon est grande, la densité relative est donc faible par rapport aux verres réalisés par fusion,
- deux types de porosité sont présentes : d'une part des microbulles allant jusqu'à environ 20 μm de diamètre, qualifiées de "résidus" de joints de grains, et d'autre part les joints de grains nombreux qui indiquent que les grains n'ont pas fini de s'agglomérer,
- au vu de la grande durée de palier (3 h à 953 K), on peut penser qu'un phénomène a bloqué l'avancement du frittage.

Dans le cas d'un enrobage de particules TRISO dans un verre fritté, il faut alors s'assurer que le verre présente un minimum de porosité pour réduire le risque de diffusion de radioéléments à travers la matrice puis dans l'environnement. C'est pourquoi une optimisation a été recherchée en modifiant les paramètres expérimentaux.

3.2.1 Granulométries des poudres utilisées

Le verre FNOC57 a subi différents broyages qui ont permis de faire des expériences avec différentes granulométries. Voici le diagramme de granulométrie :

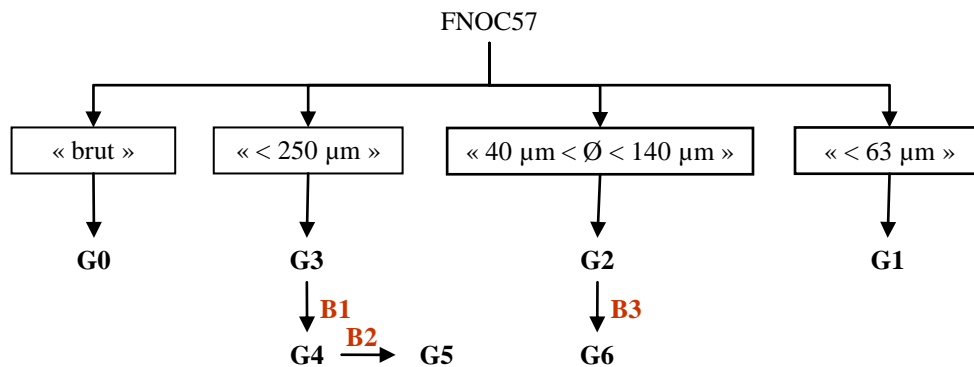


Figure 82 : Organigramme des granulométries de FNOC57

La granulométrie G0 correspond à des morceaux de verres d'environ 1,2 mm d'épaisseur et d'environ 6-12 mm de diamètre. Ce verre contient de nombreuses bulles réparties de façon hétérogène, et donnant des valeurs de densité variables. G0 à G3 ont été obtenues par le fournisseur du verre, le CEA. G4, G5 et G6 ont été obtenus par action des broyages B1, B2 et B3 respectivement (B1 : broyage 70 min à 600 rpm avec bol FRITSCH en Si₃N₄ de 80 mL contenant 30 billes de 10 mm de diamètre et 50 g de poudre ; B2 : broyage 6x10 min (mode "reverse") à 600 rpm avec les mêmes bol et billes, et 40 g de poudre ; B3 : broyage 5x10 min (mode "reverse") à 500 rpm, et 50 g de poudre). Les poudres ont été analysées par granulométrie laser avec le Beckman Coulter LS 230. Les mesures ont été effectuées par voie sèche. Voici les courbes de distribution granulométrique des poudres ayant été les plus utilisées, G1 et G4 :

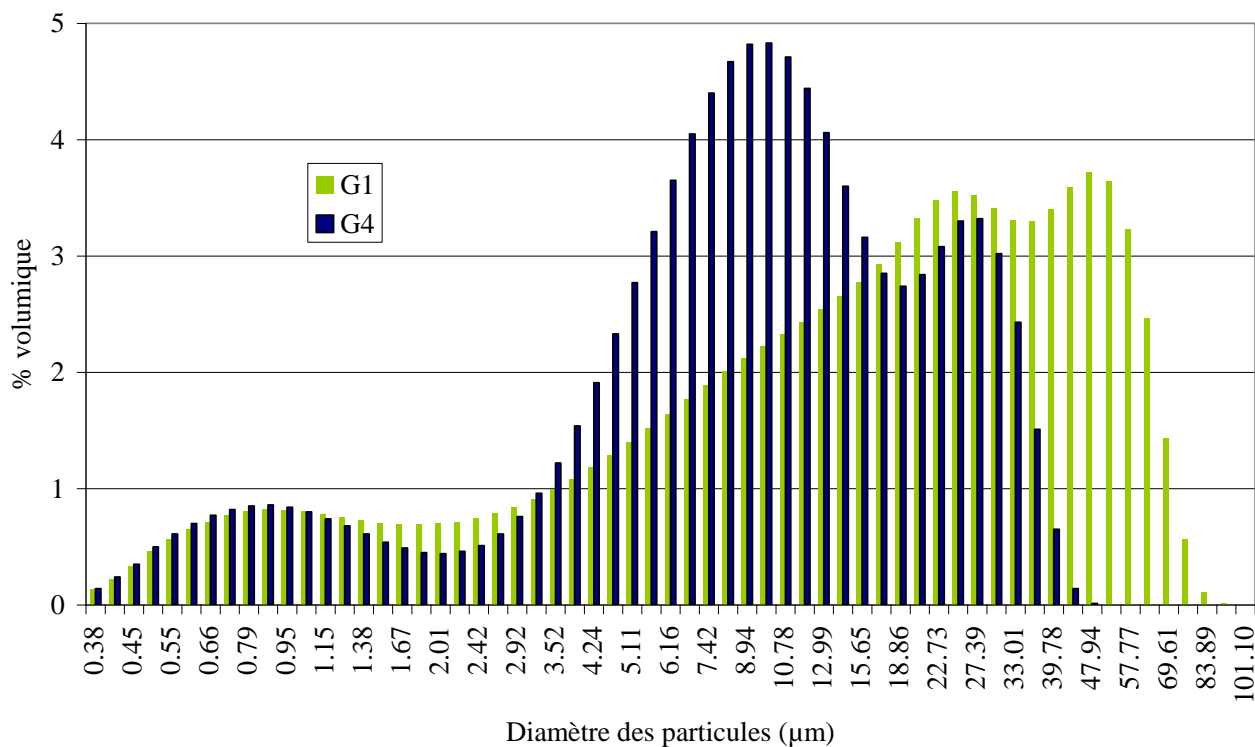


Figure 83 : Distributions granulométriques des poudres G1 et G4 mesurées par diffusion laser

3.2.2 Analyse chimique du verre FNOC57

La composition du verre utilisé a été vérifiée par EDX. Le lithium et le bore ne peuvent être analysés par le microscope (JEOL 5800 LV), leur raie K_{α} d'émission X étant aux trop basses énergies. La raie du carbone est visible et provient du scotch sur lequel est collée la poudre. Trois analyses ont été effectuées sur trois grains plats qui doivent être orientés vers le haut. Voici la composition en pourcentage d'oxydes :

Tableau 21 : Analyse élémentaire de FNOC57

Oxyde	% massiques expérimentaux	% massiques fournis par le CEA
SiO ₂	59,97 ± 1,73	58,84
Na ₂ O	7,89 ± 0,73	7,00
Al ₂ O ₃	4,44 ± 0,15	4,28
K ₂ O	0,22 ± 0,03	-
CaO	5,12 ± 0,22	5,23
ZnO	3,88 ± 0,49	3,24
ZrO ₂	0,53 ± 0,24	0,70
B ₂ O ₃	-	18,15
Li ₂ O	-	2,56
Total	82,05	100

Du potassium est analysé en quantité faible mais de manière indubitable.

3.2.3 Fabrication des pastilles et densité du cru

La presse hydraulique Specac utilisée peut délivrer jusqu'à 15 tonnes. La durée de compactage est fixée à 5 min. Le moule mesure 13 mm de diamètre et la masse d'une pastille est d'environ 1 g pour une épaisseur d'environ 4,4 mm. La granulométrie initiale est celle de G1 (cf. figure 83).

Différentes pressions de compactage ont été explorées pour connaître la densité relative du cru. Le volume des pastilles est ici calculé par mesure de l'épaisseur au pied à coulisse. Comme la pression exercée sur le moule est exprimée en tonne et la surface de la section vaut 1,328 cm², le facteur de conversion pour obtenir des MegaPascal est de 73,91 ; par exemple 7 t = 517 MPa = 5170 bar. Seize pastilles ont ainsi été fabriquées sous une charge allant de 5 à 10 t (pressions respectives de 370 MPa à 740 MPa). Les densités relatives (%) sont corrélées selon une droite d'équation :

$$\rho = 0,432 \varphi + 61,9 \text{ avec } R^2 = 0,818 \quad (73)$$

Par abus de langage, la pression est souvent exprimée en tonne au lieu de MegaPascal.

3.2.4 Effet des pression, température et palier sur la densité à vitesse de chauffage lente

La forte pression de compactage favorisant une densité élevée du cru, cette série d'expérience a été effectuée dans la gamme haute de pression (jusqu'à la limite supportée par le moule). Les pastilles sont alors chauffées au four à l'air avec une montée en température de 5 K/min et une durée de palier de 3 h. Après refroidissement libre, les densités sont mesurées par pycnométrie à hélium à une température autour de 300 K. La référence de densité est la poudre G4, elle vaut 2,62. La figure 84 illustre les résultats obtenus pour les quatre pressions et les trois températures étudiées.

À basse pression de pastillage, la température de frittage semble perdre de son importance alors qu'à haute pression, elle joue un rôle primordial et accentue les différences de densité. La baisse de densité avec l'augmentation de la pression (comportement inverse à la densité du cru) peut être expliquée par des forces qui s'exercent sur la pièce en cru lors du démoulage.

La température trop élevée fait baisser la densité des pastilles. D'après Gahlert et Ondracek [182], ce comportement n'est pas courant dans le frittage du verre, et il peut être expliqué par une pression de gaz interne due à l'eau résiduelle. Une ATG a été effectuée sur la poudre de FNOC57 pour observer ou non une perte d'eau selon la réaction :



qui se produirait à la surface des grains pendant le chauffage (entre 400 et 1000 K). L'ATG n'a en fait montré aucune perte de masse dans cette gamme de température, le gaz résiduel des pastilles ne peut donc pas être attribué à ce dégagement d'eau.

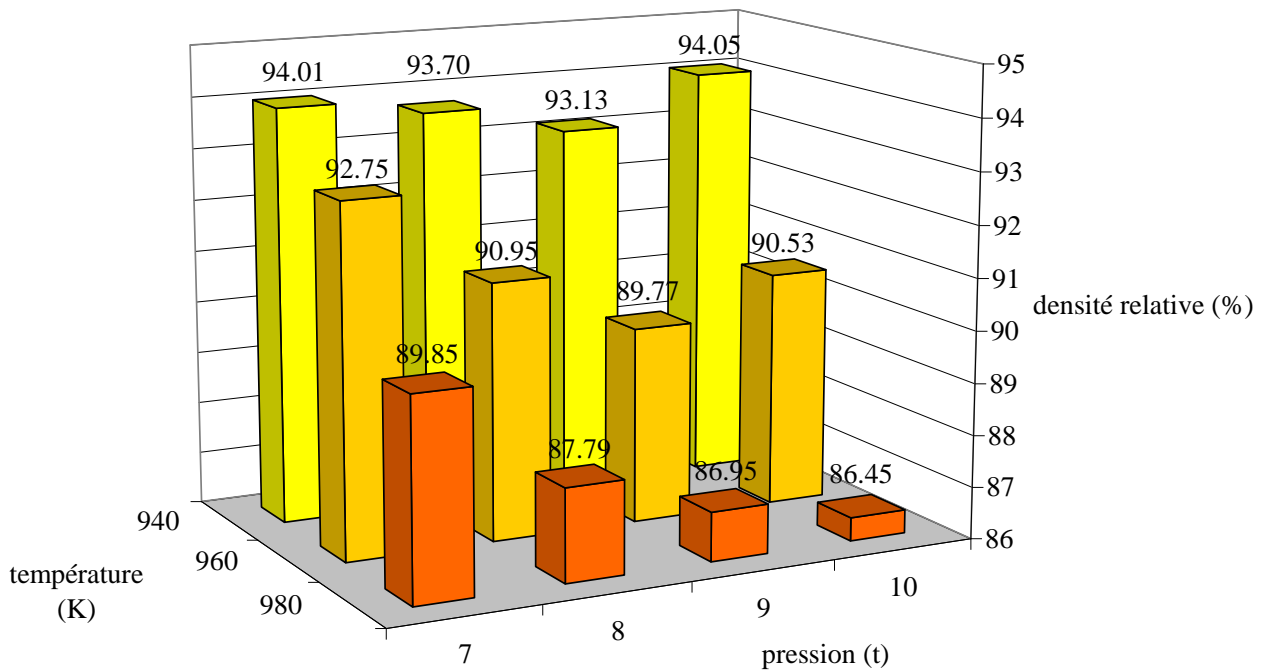


Figure 84 : Effet de la pression de compactage et de la température de palier sur la densité des pastilles frittées

Il est en revanche plus probable que cette porosité soit due au mécanisme de diffusion superficielle (mécanisme 2 du tableau 24 en annexe). Le verre des pastilles frittées à haute température a vu sa viscosité trop baisser, qui s'est écoulé à la surface et qui a bouché la sortie des pores ouverts. Les gaz de ces pores fermés n'ont toutefois pas pu diffuser jusqu'à la surface. On peut supposer qu'à haute température, les gaz piégés se sont davantage dilatés dans le verre, formant des bulles plus grandes et provoquant un gonflement relatif des pastilles (d'où la densité plus faible).

Ces résultats de pycnométrie et ces hypothèses sont d'ailleurs confirmées par l'observation MEB des quatre pastilles extrêmes (940 et 980 K ; 7 et 10 t), dont l'illustration est donnée en figure 85.

À grossissement équivalent aux travaux de Noirault [198], moins de porosité est observée pour une température de frittage moins élevée. On retrouve toutefois les deux mêmes types de porosité. Une densité relative de 94 % n'étant pas encore satisfaisante, une série d'expérience a été faite pour jouer sur la durée de palier. La température est fixée à 940 K. Globalement, l'observation de toutes les pastilles frittées pendant 120 min montre des zones non frittées et irrégulières (les grains de verre n'ont pas terminé de fusionner), qui mesurent environ 50 μm . En fait, des bulles sont en cours de formation dans ces zones.

Les pastilles frittées 360 min ne présentent presque plus ce genre de zone et les bulles sont mieux formées et distinctes de la matrice vitreuse mais leur diffusion gazeuse n'a pas eu lieu. Ce mécanisme de frittage semble être bloqué. Malgré un palier très long, la porosité de ces pastilles reste élevée, indiquant que les conditions de frittage sont mauvaises. Suite à ces résultats, on laisse imaginer que la pente de montée en température (5 K/min) est trop faible et favorise ainsi la diffusion superficielle. La pièce ne densifie alors que trop peu.

C'est pourquoi pour toutes les expériences suivantes, le four est préchauffé à la température de frittage et les pastilles sont enfournées directement au centre du tube.

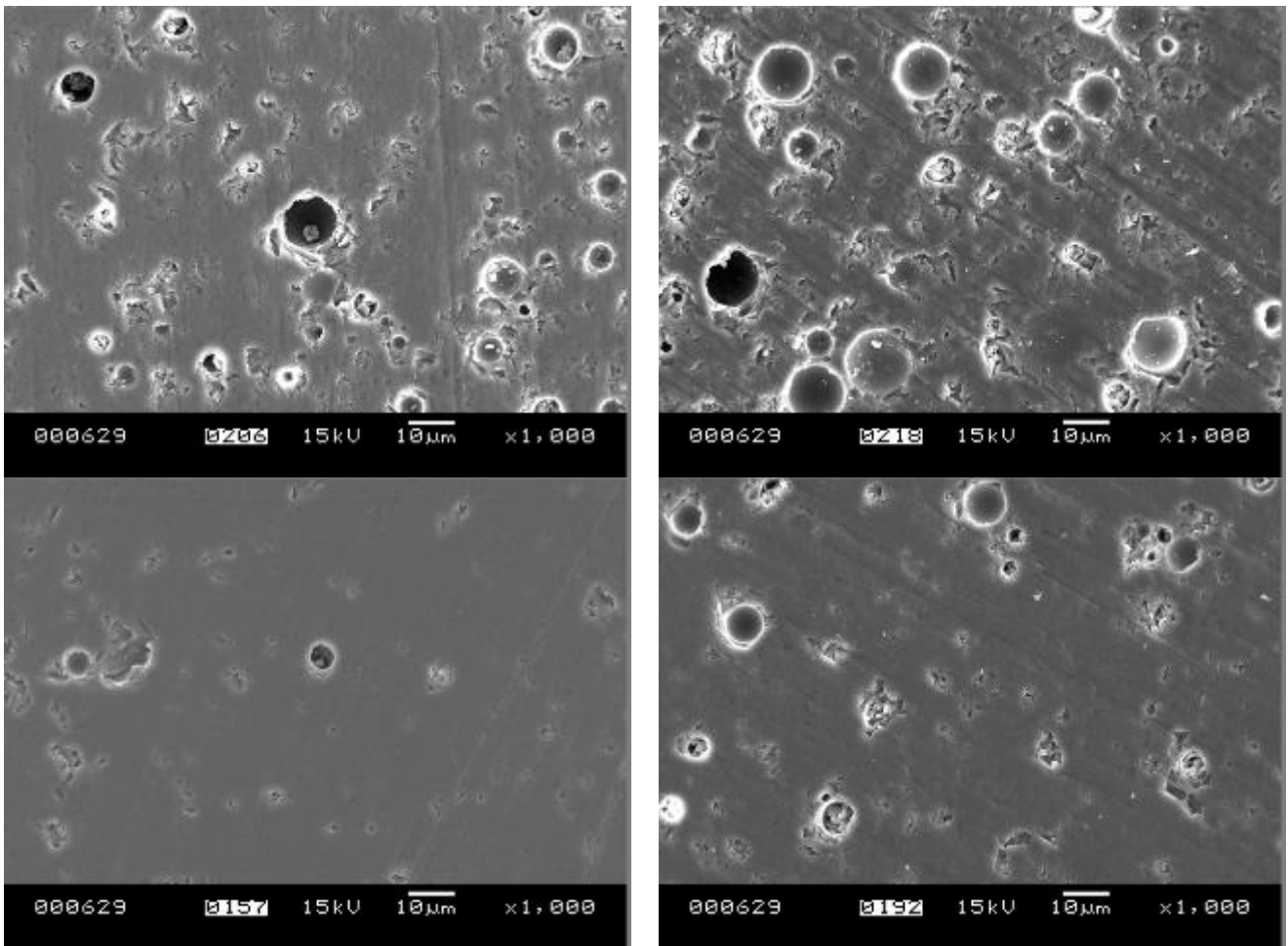


Figure 85 : Clichés MEB de pastilles frittées à 980 K (en haut) et à 940 K (en bas), et pressées à 7 t (à gauche) et à 10 t (à droite)

3.2.5 *Effet de la durée de frittage sur la densité à vitesse de chauffage rapide*

Cette série d'expériences a été menée sur les deux granulométries G1 et G4. Les pastilles ont les mêmes caractéristiques géométriques que précédemment. La température du four est fixée à 920 K. Après analyse de pycnométrie seule (pour G1) et de pycnométrie et porosimétrie (pour G4), les résultats fournissent les courbes présentées sur la figure suivante :

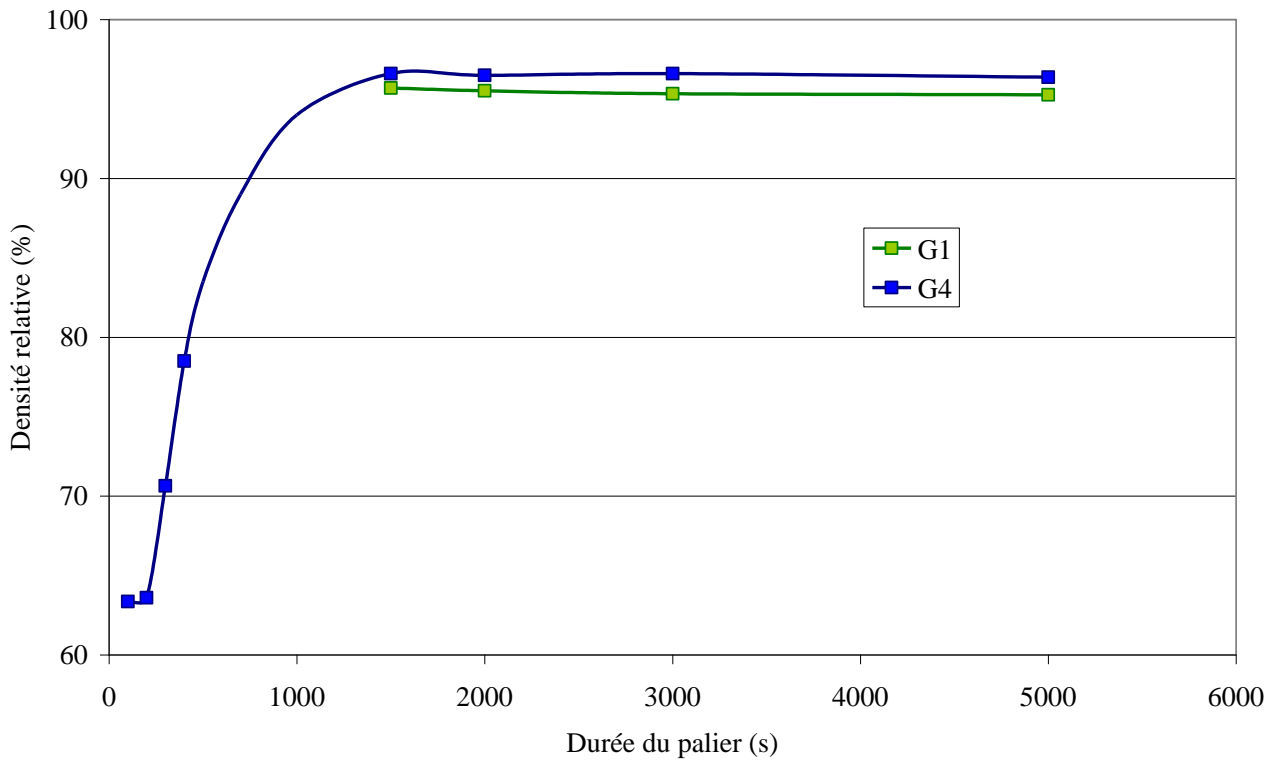


Figure 86 : Densité relative en fonction du temps de frittage mesurée par pycnométrie He (t = 1500 s à t = 5000 s) et par porosimétrie Hg (t = 100 s à t = 400 s)

Pour les durées de frittage courtes, la pycnométrie n'est pas adaptée car les valeurs obtenues tendent vers 100 %, qui est la densité relative de la poudre. La porosimétrie à faible pression de mercure évite au fluide de pénétrer les pores de la pastille et donne une valeur de densité du bulk. Comme prévu, les densités aux très courts temps tendent vers celle du cru (~63 %). L'augmentation de la densité avec la durée de frittage est très rapide (jusqu'à 4,5 %/min) et atteint respectivement environ 96,5 % et 95,5 % pour G4 et G1. Cette tendance de densité avec la durée de frittage est très similaire à celle observée par Prado et al. en modélisation [177,178]. La densité finale des pastilles issues de la poudre G4 est plus élevée en raison de la plus fine granulométrie de G4 (cf. figure 83). L'évolution de la densité en fonction du temps est également bien mise en évidence sur les clichés MEB pour les temps 300 à 1500 s :

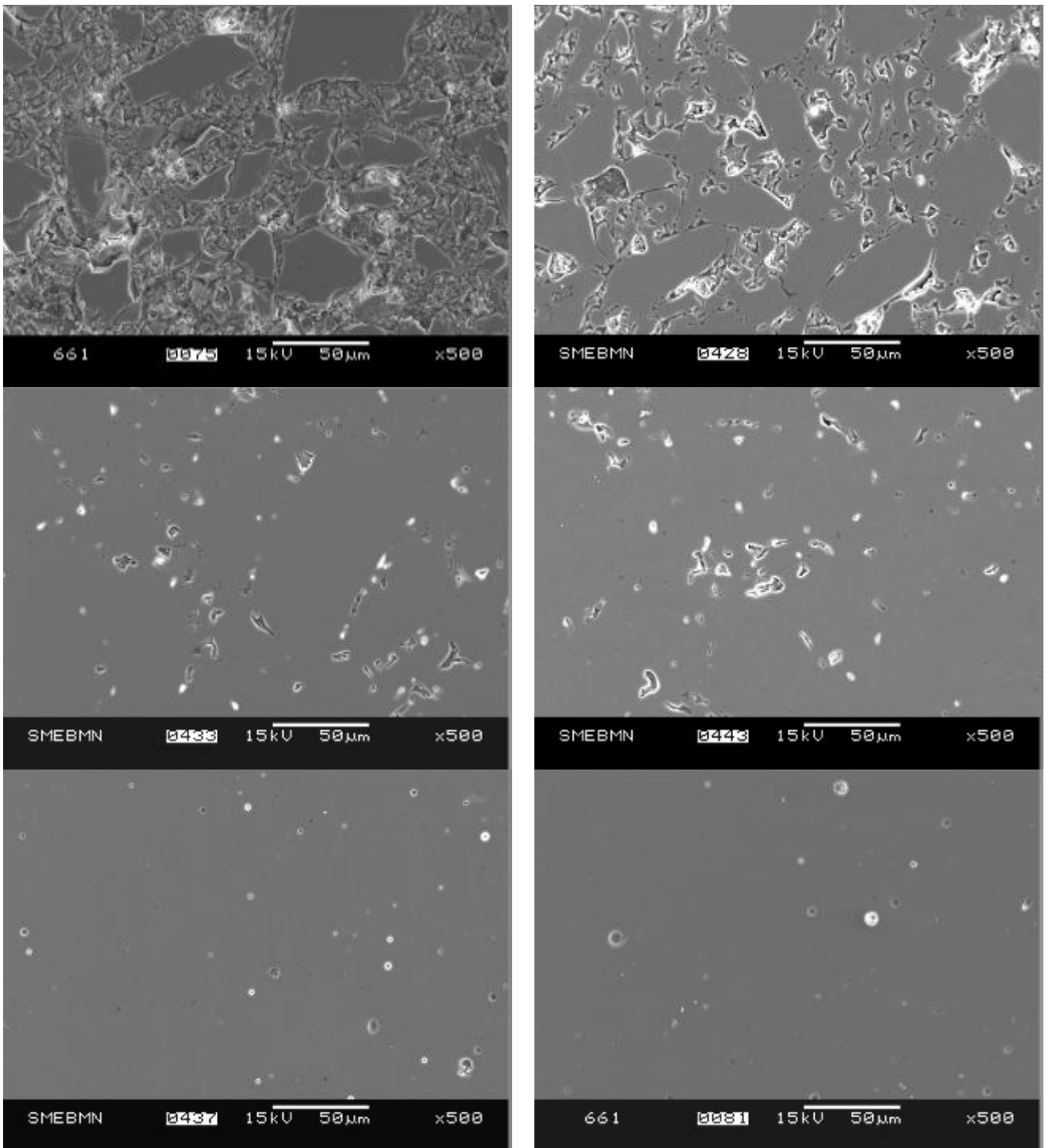


Figure 87 : Clichés MEB de sections polies de pastilles frittées (de gauche à droite et de haut en bas) 300 s, 400 s, 500 s, 700 s, 1000 s et 1500 s à 920 K

Sur le cliché au temps 300 s, les grains ont à peine commencé à fusionner, leur forme originale est bien distincte. La pastille a tout de même déjà commencé sa consolidation et sa densification : elle est facilement manipulable à la main sans être effritée. Sur le cliché à $t = 400$ s, on voit clairement les joints de grains, qui ont considérablement diminué 100 et 300 s plus tard, et qui ont disparu au bout de 1000 s seulement pour laisser des microbulles de l'ordre 1 à 5 μm , bien plus petites et moins nombreuses que dans les échantillons des expériences avec montée en température de 5 K/min.

À la vue de ces résultats, non seulement la vitesse de chauffage doit être très grande (plusieurs centaines de degrés par minute) mais aussi la durée de palier ne doit pas être nécessairement grande : dès une vingtaine de minutes, la densité maximale est atteinte.

3.2.6 Effet de l'atmosphère et de la température de frittage

Toutes les expériences précédentes ont été effectuées à l'air. De nouvelles expériences ont donc été menées sous hélium et sous argon/hydrogène en vue de l'incorporation des particules TRISO qui s'oxydent dès environ 770 K. De plus, le frittage a été effectué à différentes températures pour mieux connaître l'ensemble des paramètres de frittage pour un résultat optimum. Les résultats sont résumés sur la figure 88.

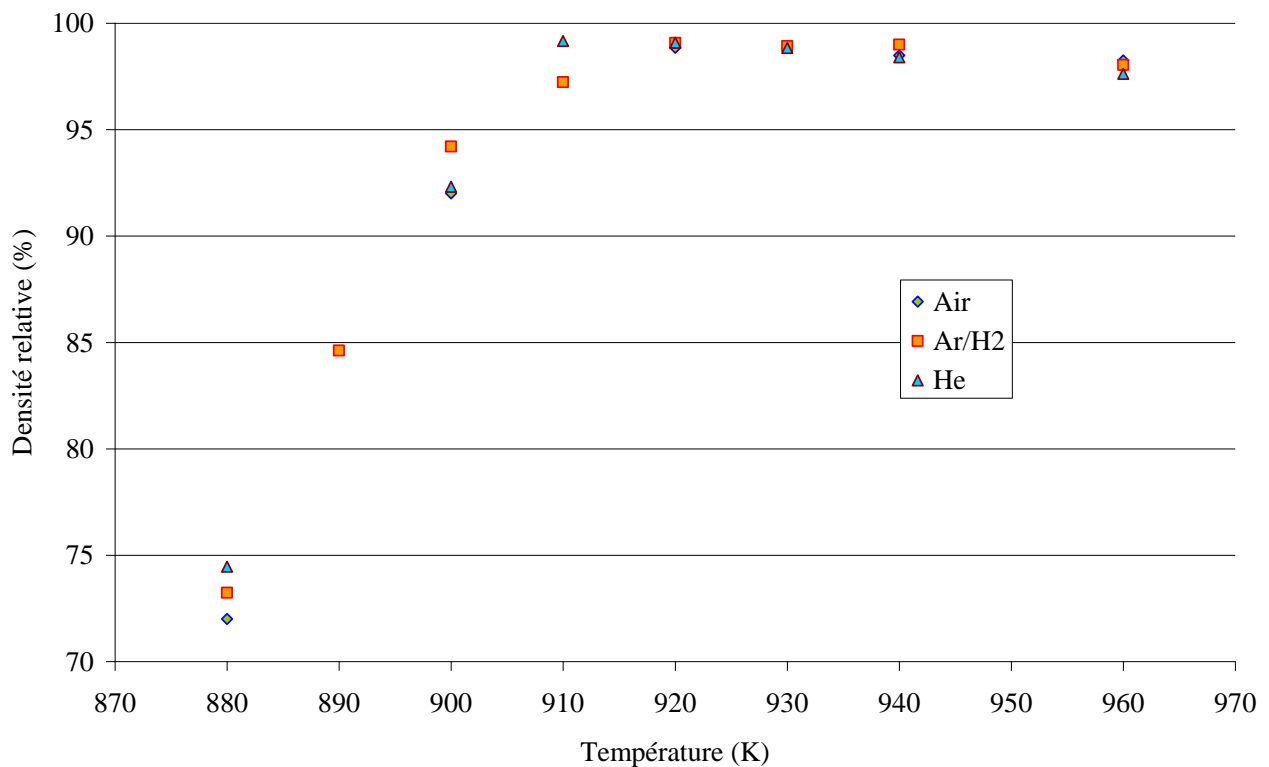


Figure 88 : Densité relative de pastilles frittées sous différentes atmosphères à différentes températures (granulométrie G5, temps de frittage 2000 s)

La constatation première est que l'atmosphère de frittage n'a pas d'influence significative sur la densité des pastilles et que la température citée au paragraphe 3.1 (930 K) entre bien dans une gamme où la densité est maximale (entre 920 K et 940 K). À partir de 960 K, l'évacuation de la porosité est bloquée par le lissage en surface des pastilles dû au ramollissement trop important (viscosité inférieure à 10^5 Pa.s). Les températures trop faibles ($T < 910$ K) provoquent une cinétique de frittage trop faible (le coefficient de diffusion dépend fortement de la température) malgré la faible granulométrie de la poudre : après 2000 s la densité maximale est loin d'être atteinte. La densité relative maximale est d'ailleurs ici plus élevée dans cette série d'expériences grâce à la granulométrie plus fine utilisée.

La principale différence visuelle entre les pastilles frittées à différentes atmosphères est leur couleur. Les pastilles frittées sous air et sous argon/hydrogène sont plutôt grises tandis que celles frittées sous hélium sont plus noires. Le fait qu'elles ne soient pas incolores comme un verre élaboré par fusion est notamment expliqué par la présence de micropores sphériques.

Des analyses EDX ont été faites pour tenter d'expliquer la différence de couleur des pastilles par une différence de composition des oxydes formant le verre ; elles sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 22 : Analyses EDX des oxydes constituant le verre FNOC57 fritté sous différentes atmosphères

Oxyde	% mas Air	% mas Air normalisé	% mas He	% mas He normalisé	% mas Ar/H ₂	% mas Ar/H ₂ normalisé
SiO ₂	59,33 ± 0,73	73,98	57,74 ± 0,32	74,28	52,11 ± 0,71	75,91
Na ₂ O	7,08 ± 0,20	8,83	7,40 ± 0,31	9,52	6,73 ± 0,30	9,80
Al ₂ O ₃	4,40 ± 0,06	5,48	4,38 ± 0,04	5,63	3,83 ± 0,06	5,57
CaO	5,35 ± 0,16	6,67	4,77 ± 0,03	6,13	4,04 ± 0,14	5,88
ZnO	3,43 ± 0,20	4,28	2,78 ± 0,12	3,57	1,48 ± 0,06	2,15
ZrO ₂	0,61 ± 0,11	0,76	0,68 ± 0,09	0,87	0,48 ± 0,03	0,69
Total	80,20	100	77,74	100	68,65	100

Les pourcentages massiques des oxydes dans les échantillons frittés sous air sont sensiblement intermédiaires à ceux obtenus sur la poudre avant frittage et ceux fournis par le CEA (cf. tableau 21). En tenant compte de la méthode d'analyse, les compositions sous les trois atmosphères sont relativement similaires sauf pour le zinc. Sous hydrogène, le zinc risque d'être réduit et de former des nouvelles phases enrichies en zinc. Leur dispersion dans la matrice vitreuse pourrait empêcher de les analyser, d'où une diminution apparente de la teneur locale en zinc.

Le changement de couleur des pastilles peut également provenir des gaz sorbés sur les grains en début de frittage et prisonniers des pores fermés. La diffraction des rayons X sur les pastilles n'a pas révélé de cristallisation pouvant expliquer la coloration, seul le fond amorphe aux petits angles est visible.

3.2.7 Influence de la taille des pastilles crues

Le frittage de pastilles de 13 mm de diamètre a donc été optimisé mais il est utile de connaître les modifications de propriétés en changeant d'échelle pour s'approcher des futures applications potentielles. L'augmentation de la taille des pastilles peut freiner la cinétique de densification et abaisser la densité relative maximale. Des pastilles crues de 20 mm de diamètre et d'épaisseurs variables (3,7 ; 7,4 et 11,1 mm avant frittage pour des masses de 2 ; 4 et 6 g) ont été frittées avec la granulométrie G4.

La MEB indique qu'à cette échelle de pastille, la porosité fermée reste encore très faible :

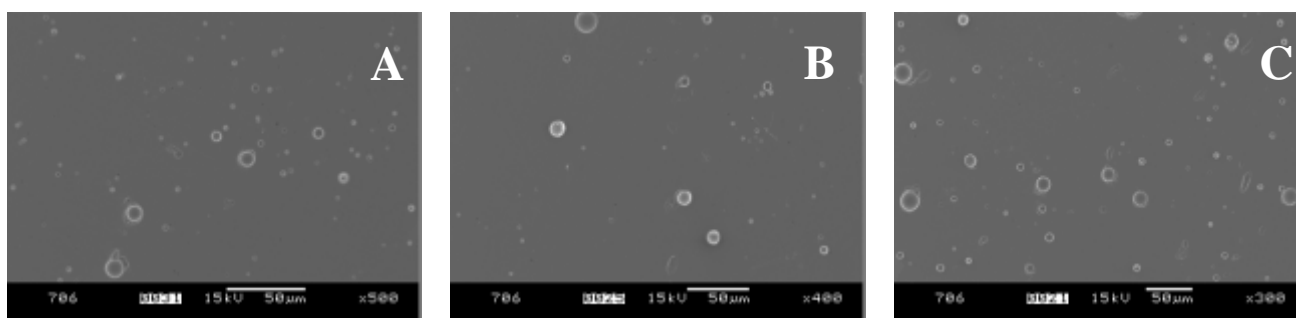


Figure 89 : Clichés MEB de sections polies de pastilles de 20 mm de diamètre frittées à 940 K pendant 1 h sous air. A : m = 2 g ; B : m = 6 g ; C = 6 g.

3.2.8 Application des modèles de cinétique de frittage

Les modèles de cinétique de frittage (équations (62) à (68)) cités au paragraphe 1.2 ont été appliqués pour les granulométries G1 et G4 dont les courbes granulométriques sont représentées en figure 83.

Les calculs de c pour G1 et G4 (équation (67)) fournissent des valeurs de 1,708 et 1,669 respectivement. De même, les ξ_r ont été calculés (équation (66)) pour les différents rayons puis multipliés par la fraction volumique v_r de chaque rayon. On peut remarquer que :

$$\sum_r v_r \xi_r = 1 \quad (75)$$

Les paramètres physiques à utiliser dans l'équation (67) valent approximativement : $\rho_0 = 1,6$; $\rho_g = 2,6$; $\gamma = 3,27 \cdot 10^{-4} \text{ kJ/m}^2$ [177] et $\eta(920) = 10^{6,31} = 2041738 \text{ Pa.s}$ à 920 K (cf. figure 80). Jusqu'à une densité relative de 80 %, seul le premier membre de l'équation (68) est valable (étape de Frenkel). Au-delà, il ne doit pas être pris en compte et c'est l'étape de Mackenzie-Shuttleworth qui prend le relais. Les deux courbes doivent être continues à $t_{0,8}$, c'est pourquoi le paramètre a_0 doit alors être ajusté dans les deux cas (une légère brisure de la courbe est tout de même provoquée). Finalement, les courbes donnent :

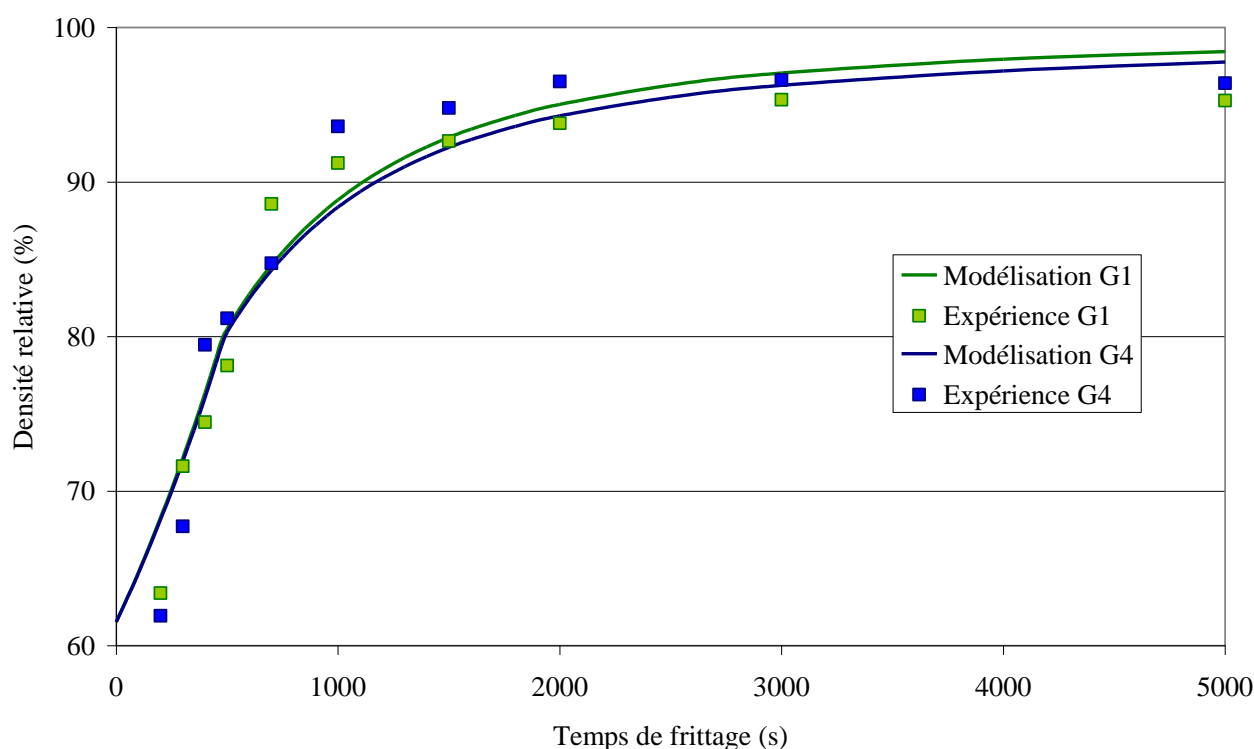


Figure 90 : Application du modèle des clusters pour la cinétique de frittage du verre à 920 K

Le modèle des clusters est ici bien adapté au frittage du verre avec une granulométrie polydisperse. De manière contradictoire, le modèle indique une meilleure densité pour la granulométrie G1 alors que cette dernière est supérieure à G4. Le problème vient peut-être du fait que la largeur des classes granulométriques n'est pas constante (cf. figure 83), favorisant les petites granulométries et diminuant les différences aux fortes granulométries.

La modélisation de la cinétique de frittage pour différentes températures met en valeur la grande sensibilité de ce paramètre, tant il fait varier la viscosité (cf. figure 80). D'après le modèle, une

différence de seulement 10 K peut ainsi faire varier fortement l'avancement de la densification, comme le montre la figure suivante :

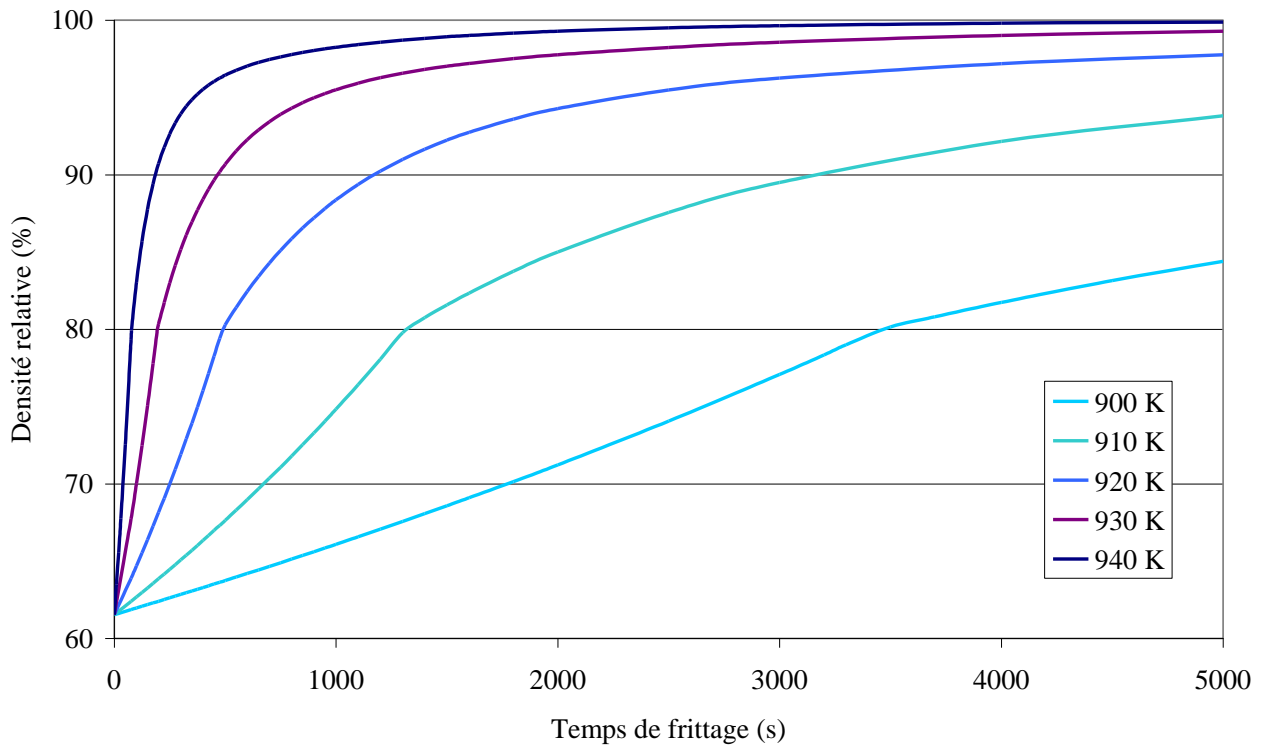


Figure 91 : Cinétique de frittage de la poudre G4 à différentes températures d'après le modèle des clusters

Expérimentalement, la différence est moins marquée (cf. figure 88) entre ces températures après 2000 s, quoique la granulométrie utilisée était plus fine (G5). L'effet positif d'une température élevée est dans la pratique annulé au-delà d'environ 950 K dû à la trop faible viscosité qui bouche les pores et empêche l'évacuation des gaz.

Les figures 88 et 91 indiquent donc l'importance primordiale dans le choix de la température de palier pendant le frittage. La gamme de température optimale peut être resserrée à 920-950 K. En présence de particules TRISO, les expériences se feront alors à partir de 940 K.

4 Incorporation des TRISO et des gangues dans le verre

Le bilan des expériences de frittage des TRISO entières, des gangues et des poudres de TRISO dans le FNOC57 (granulométrie G4) est résumé dans le tableau 23. L'ensemble des paramètres expérimentaux sont mentionnés. Dans la suite du texte, les expériences sont nommées par les références des pastilles notées dans ce tableau.

Tableau 23 : Conditions expérimentales de fabrication des pastilles avec inclusions

Diamètre du moule (mm)	Référence pastille	Type d'inclusion	Masse d'inclusion (mg)	Nombre équivalent	%mass inclusion	%vol inclusion	Masse verre (mg)	Pression (MPa)	Température (K)	Temps de palier (s)	Atmosphère	Fissures ? *
10	19GHE10	gangues	60,0	88	16,7	18,8	300,0	124,9	943	2700	Hélium	0
10	13GHE10	gangues	67,0	98	11,6	13,2	510,0	124,9	943	2700	Hélium	0
13	FT01-Z	TRISO	11,7	10	1,2	1,0	1040,6	370,0	920	2000	Ar/H ₂	+
13	FT02-Z	TRISO	23,3	20	2,3	2,0	1028,9	370,0	920	2000	Ar/H ₂	+
13	FT03-Z	TRISO	35,0	30	3,5	3,0	1017,2	370,0	920	2000	Ar/H ₂	+
13	FT04-Z	TRISO	46,6	40	4,7	4,0	1005,5	296,0	920	2000	Ar/H ₂	+
13	FT05-Z	TRISO	58,3	50	5,8	5,0	993,9	296,0	920	2000	Ar/H ₂	+
13	FT1ZAH	TRISO	11,7	10	1,2	1,0	1040,6	296,0	923	2000	Ar/H ₂	+
13	FT2ZAH	TRISO	23,3	20	2,3	2,0	1028,9	296,0	923	2000	Ar/H ₂	+
13	FT3ZAH	TRISO	35,0	30	3,5	3,0	1017,2	296,0	923	2000	Ar/H ₂	+
13	FT4ZAH	TRISO	46,6	40	4,7	4,0	1005,5	296,0	923	2000	Ar/H ₂	+
13	FT5ZAH	TRISO	58,3	50	5,8	5,0	993,9	296,0	923	2000	Ar/H ₂	+
13	FT05He	TRISO	58,3	50	5,8	5,0	944,3	148,0	920	2000	Hélium	++
13	FT10He	TRISO	116,5	100	11,5	10,0	894,6	148,0	920	2000	Hélium	++
13	FT15He	TRISO	174,8	150	17,1	15,0	844,9	148,0	920	2000	Hélium	++
13	FT20He	TRISO	233,0	200	22,7	20,0	795,2	148,0	920	2000	Hélium	++
13	HE50A1	TRISO	58,3	50	5,4	4,7	1015,0	296,0	953-923	300-2700	Hélium	++
13	HE50B1	TRISO	58,3	50	5,5	4,7	1002,0	222,0	953-933	300-2700	Hélium	++
13	HE50C1	TRISO	58,3	50	5,4	4,7	1011,0	148,0	953-923	600-2400	Hélium	++
13	HE50D1	TRISO	58,3	50	5,4	4,7	1014,0	74,0	953-933	600-2400	Hélium	++
13	HE50A2	TRISO	58,3	50	5,4	4,7	1012,0	37,0	953-933	600-3000	Hélium	++
13	HE50B2	TRISO	57,1	49	5,4	4,6	1005,0	37,0	973-953	600-3000	Hélium	++
20	118HE20	TRISO	137,8	118	6,4	5,5	2006,0	6,2	953-933	600-3000	Hélium	++
20	153HE20	TRISO	178,7	153	8,2	7,0	2012,0	6,2	953-933	600-3000	Hélium	++
20	429HE20	TRISO	500,0	429	7,7	6,6	6010,0	3,1	profil 1	profil 1	Hélium	++
20	515HE20	TRISO	600,0	515	9,1	7,9	6000,0	3,1	profil 1	profil 1	Hélium	++
20	481HE20	TRISO	560,0	481	8,5	7,4	6000,0	3,1	profil 2	profil 2	Hélium	+
20	532HE20	TRISO	620,0	532	9,4	8,1	6000,0	3,1	profil 2	profil 2	Hélium	+
20	AH079	TRISO	500,0	429	9,1	7,9	5000,0	3,1	profil 3	profil 3	Ar/H ₂	0
20	AH113	TRISO	750,0	644	13,0	11,3	5000,0	3,1	profil 3	profil 3	Ar/H ₂	0
20	AH146	TRISO	1000,0	858	16,7	14,6	5000,0	3,1	profil 3	profil 3	Ar/H ₂	0
20	AH204	TRISO	1500,0	1288	23,1	20,4	5000,0	1,6	profil 3'	profil 3'	Ar/H ₂	0
20	AH254	TRISO	2000,0	1717	28,6	25,4	5000,0	1,6	profil 3'	profil 3'	Ar/H ₂	0
10	TRBRA	poudre	300,0	258	23,1	20,4	1000,0	249,8	943	3600	Hélium	0
20	TRBRB	poudre	434,8	373	23,1	20,4	1449,2	156,1	943	3600	Hélium	0

* la quantité subjective de fissures est symbolisée par : 0 : pas de fissure ; + : quelques unes ; ++ : nombreuses fissures.

4.1 Option non recyclage des kernels : frittage des TRISO entières

4.1.1 Le refroidissement et le problème des fissures

Dans le cas général, les particules sont bien enrobées dans le verre mais des fissures sont souvent présentes quand le mode de refroidissement utilisé n'est pas correct. Dans les expériences référencées FT01-Z à 153HE20, le refroidissement n'est pas contrôlé et la décroissance de la température est libre. Le résultat est alors la présence de fissures plus ou moins nombreuses. Dans le cas de fissures peu nombreuses et surtout étroites, les particules restent immobilisées et l'interface verre / oPyC est acceptable (figure 92). Les particules sont comme comprimées pendant le frittage, le flux visqueux agissant comme une force de compression.

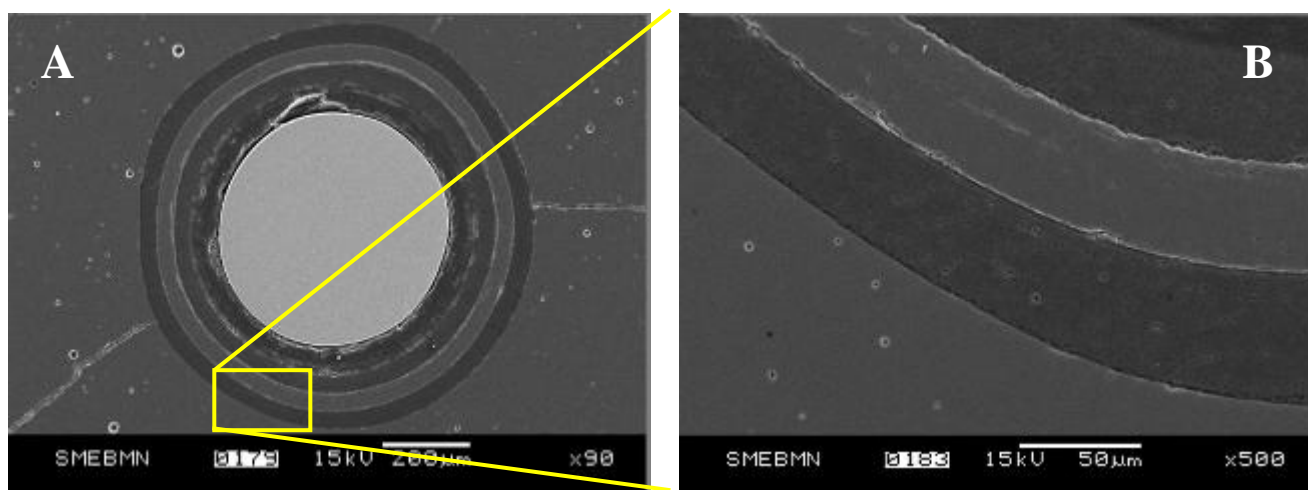


Figure 92 : A : TRISO bien enrobée dans le verre malgré de légères fissures (FT4ZAH) ; B : interface verre / oPyC

Dans le cas où les fissures sont plus nombreuses et larges, elles peuvent disloquer la pastille et les TRISO se trouvent 'détachées' de la matrice, il n'y a plus d'interface (figure 93). Cette situation est inacceptable car non seulement les fissures permettent le transport de fluide dans le verre (l'eau par exemple) mais en plus elles participent à la décohésion mécanique des pastilles. En fait, les fissures ne sont pas provoquées par la dilatation ni le rétrécissement des TRISO car leur coefficient de dilatation thermique est positif et supérieur à celui du verre ($\alpha_{SiC} \approx 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{carbone} \approx 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{verre} \approx 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), les TRISO se contractent donc davantage que le verre pendant le refroidissement. Les fissures sont plutôt dues à l'hétérogénéité du verre qui ne peut pas se contracter de façon uniforme. En effet, la présence des particules engendre des zones de verre plus fines donc plus fragile.

Pour limiter la formation de fissures, il faut donc contrôler le refroidissement. Différents profils ont été explorés, ils sont représentés en figure 94.

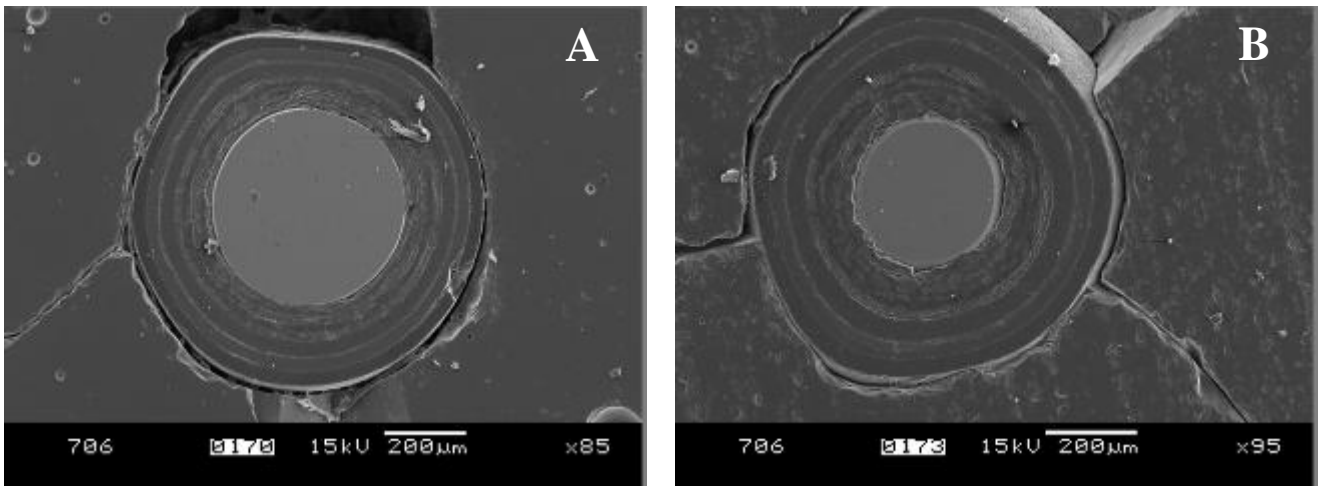


Figure 93 : Grosses fissures provoquant la rupture de l'interface verre / oPyC (A : échantillon 429HE20 ; B : échantillon 515HE20)

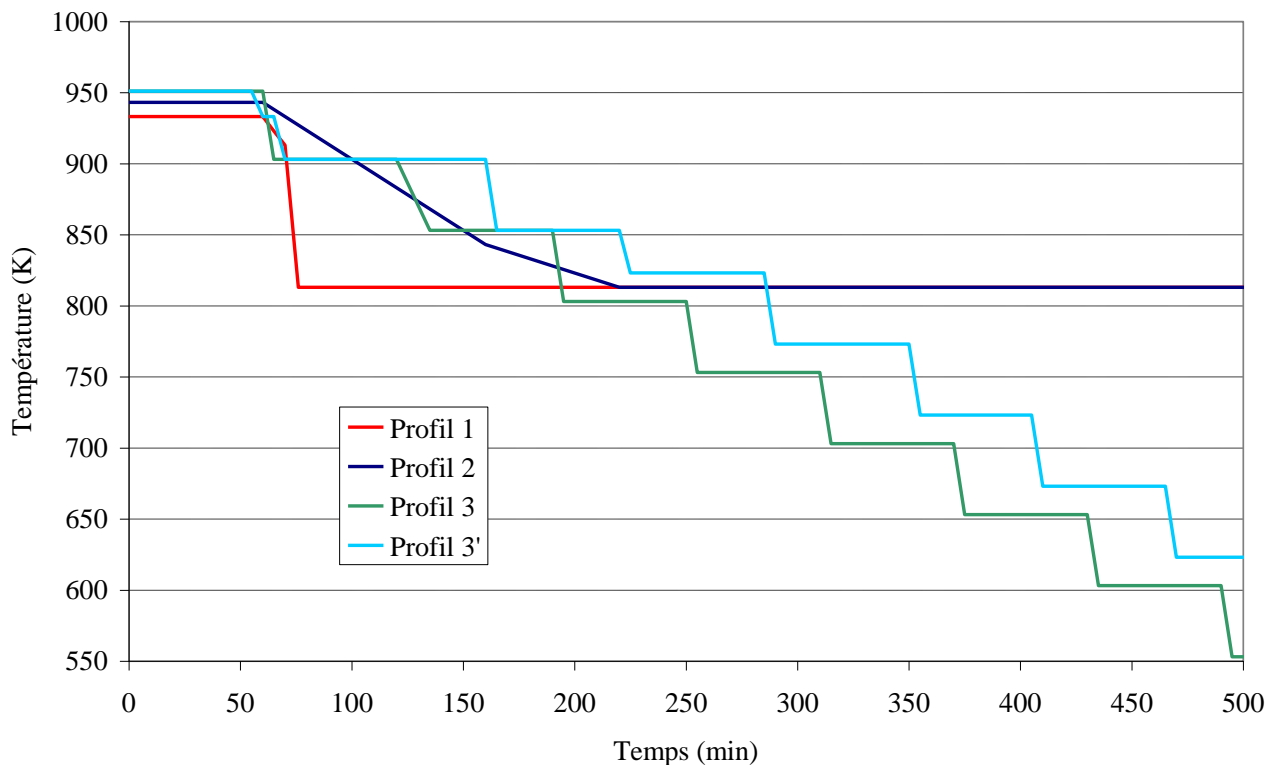


Figure 94 : Profils de refroidissement pour la préparation des échantillons référencés 429HE20 à AH254

Le profil 1 ne convient pas (cf. figure 93) malgré le plateau à 933 K puis celui à la température de recuit à 813 K pendant plusieurs heures (décalage de 13 K en raison des inclusions : cf. figure 81). La présence de fissures sur les échantillons traités avec ce profil indique que la zone de haute température est quittée trop vite.

Le profil 2 (température initiale de 943 K) fait subir un refroidissement plus doux à la fin du frittage (à 1 K/min puis 0,5 K/min) jusqu'au même plateau de recuit à 813 K. Des fissures sont encore présentes pour des taux de charge équivalents. La présence de fissures suite au profil 2 montre qu'il existe encore des tensions dans le verre après plusieurs heures de palier à 813 K.

Pour relaxer les contraintes lors du refroidissement du verre et des TRISO, des paliers à température intermédiaire sont mis en place pour les profils 3 et 3'. De plus, la température de frittage est encore

augmentée, à 951 K. Après frittage, les échantillons subissent donc un palier à 903 K puis un autre à 853 K et ainsi de suite. Pendant ces deux paliers à hautes températures, la viscosité du verre est encore suffisamment faible pour permettre un réarrangement des constituants du verre (atomes) et plus généralement du composite (TRISO). Les pastilles fabriquées sont alors exemptes de fissures (AH079 à AH254), et ceci quelque soit le taux de charge.

En plus des fissures à éviter, se pose aussi le problème de la rupture des particules pendant le compactage de la poudre. Cette problématique est d'autant plus préoccupante à taux de charge élevé. Pour les expériences contenant peu de particules (< 5 %), des pressions relativement élevées ont encore été utilisées (jusqu'à 370 MPa). L'acquisition progressive du savoir-faire pour l'incorporation de nombreuses particules (> 10%) a permis de se rendre compte des limites de compactage (le craquement des particules est audible : il est aigu et sec). Pour les taux de charge d'environ 10 %, la zone 200 à 300 MPa est critique ; le compactage doit être lent. Pour les taux supérieurs, la pression doit être minimale et le compactage encore plus lent. Il est bon de remarquer que la zone de pression critique où des craquements se font entendre correspond approximativement à la pression de rupture estimée dans le paragraphe 6.5.1 du chapitre 2 ($p_{rupture} \approx 320$ MPa).

4.1.2 *Effet de non frittage des inclusions sur la densification*

De manière générale, plus le taux de charge est élevé et plus l'effet de non frittage des inclusions sur la densification est significatif. En effet, quand les inclusions sont nombreuses au sein de la matrice, il se forme pendant le frittage du verre des zones de vide (de gaz en fait), dû au retrait et à la densification du verre. Comme les inclusions ne fusionnent pas par frittage, elles génèrent des pores fermés à la surface des particules qu'il n'est pas possible d'éliminer de manière naturelle. Ce phénomène a été bien observé à la loupe binoculaire et par MEB sur les coupes des pastilles AH079, AH113 et AH146. Les quelques clichés MEB de la figure 95 illustrent ce phénomène, le verre contenant toutefois peu de microporosité.

L'effet de non-frittage des inclusions abaisse alors la densité relative du composite, qui n'a pas été mesurée en raison de la petitesse de la cellule par rapport aux pastilles et pour des raisons de représentativité et de réutilisation du composite.

Les pastilles AH204 et AH254 présentent une morphologie identique à leurs homologues à taux de charge plus faible. Les TRISO sont tellement nombreuses dans ces deux pastilles que le verre n'est parfois plus en contact sur de grandes zones, 'ouvrant la pastille' sur la tranche (AH204) quand elles ne sont pas réparties de façon homogène (figure 96).

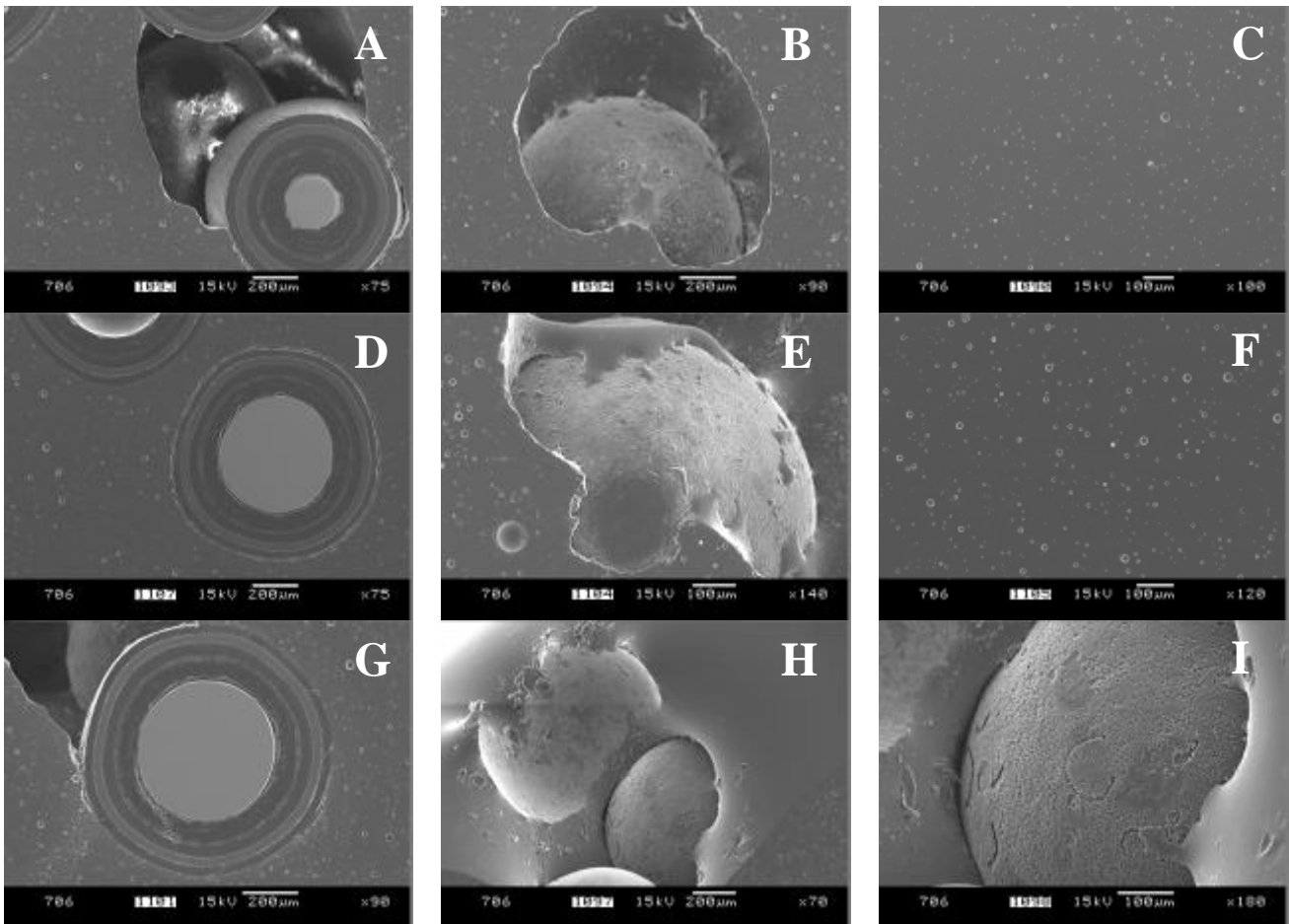


Figure 95 : Sections polies de pastilles. A-C : échantillon AH079 ; D-F : échantillon AH113 ; G-I : échantillon AH146

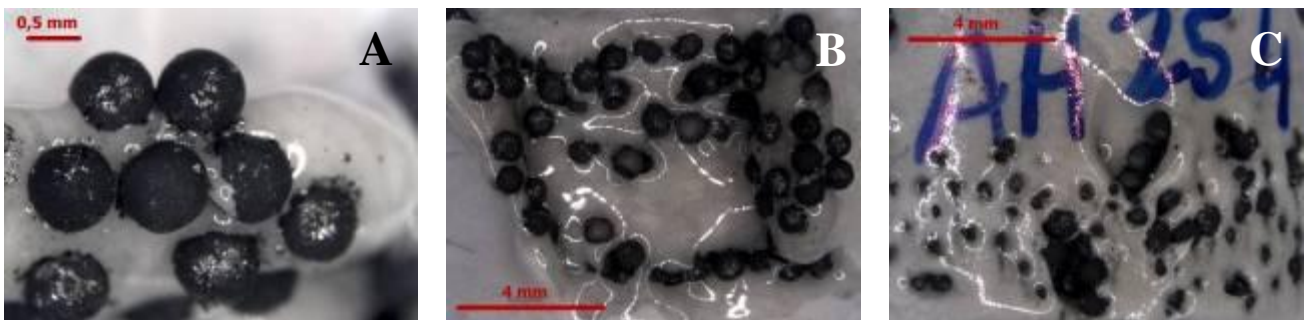


Figure 96 : Tranche de pastilles. A-B : échantillon AH204 ; C : échantillon et AH254

Pour éviter ce problème et pour tenter d'éliminer la macroporosité due à la présence des particules, un frittage sous charge qui s'effectue dans un moule serait peut-être plus adapté. La présence de cette macroporosité n'est en soit pas réellement un problème, les particules restent bien enrobées et le verre est sans fissure.

4.1.3 Mouillabilité et flottabilité

Par ailleurs, le mouillage des TRISO par le verre n'est pas identique d'une bille à l'autre et même sur une même particule, l'angle de contact entre le verre et oPyC est parfois aigu ou obtus (figure 95). On peut supposer que l'angle est aigu dans le cas où le flux visqueux de verre se retirait au moment du refroidissement, et qu'il est obtus au moment où il avançait. Le plus souvent, il est observé une

flottaison des TRISO à la surface du verre, avec un angle de contact obtus, signifiant que le verre ne mouille pas le carbone, donc que les tensions interfaciales repoussent les deux matériaux. La flottaison est aussi plus marquée à haute température (viscosité faible) et quand le palier est long.

4.1.4 Effet de l'atmosphère de frittage

Il a été vu au paragraphe 3.2.6 que le gaz utilisé pendant le frittage n'avait pas de réelle importance sur la densité relative des pastilles sans TRISO. En présence de TRISO, deux atmosphères ont été utilisées : une d'hélium et une autre d'argon 95 % / hydrogène 5 %. Dans le cas de leur utilisation pour le frittage, les paramètres qui vont jouer un rôle sont leur conductivité thermique et leur solubilité dans le verre. La conductivité thermique évolue comme suit : $\lambda_{H_2} > \lambda_{He} \gg \lambda_{Ar}$, (à 500 K : $\lambda_{H_2} = 265 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\lambda_{He} = 222 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\lambda_{Ar} = 27 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [56]), le mélange Ar/H₂ conduisant moins bien la chaleur. On peut alors supposer que ce mélange évacue moins bien la chaleur pendant le refroidissement des pastilles et provoque un retardement du refroidissement. Les données concernant leur solubilité dans le verre n'étant pas connues, on peut faire l'hypothèse que plus elle sera élevée, plus la présence de gaz dissouts va relaxer la structure du verre et limiter les contraintes pendant le refroidissement, et diminuant ainsi les fissures en nombre et en taille. Sans preuve irréfutable et d'après le savoir-faire acquis pendant les manipulations, il semblerait que le mélange Ar/H₂ soit meilleur de ce point de vue que l'hélium.

4.1.5 Alternative : frittage des TRISO broyées

Compte tenu des difficultés rencontrées lors du frittage des TRISO entières pour éviter les fissures dans le verre, une solution alternative a été testée qui consiste à les fritter une fois broyées finement. Ce sont les expériences TRBRA et TRBRB (tableau 23). À taux de charge élevé (20,4 % vol), les pastilles noires ne comportent pas de fissure (à refroidissement rapide) mais possèdent une très grande porosité, comme le montre la figure 97 :

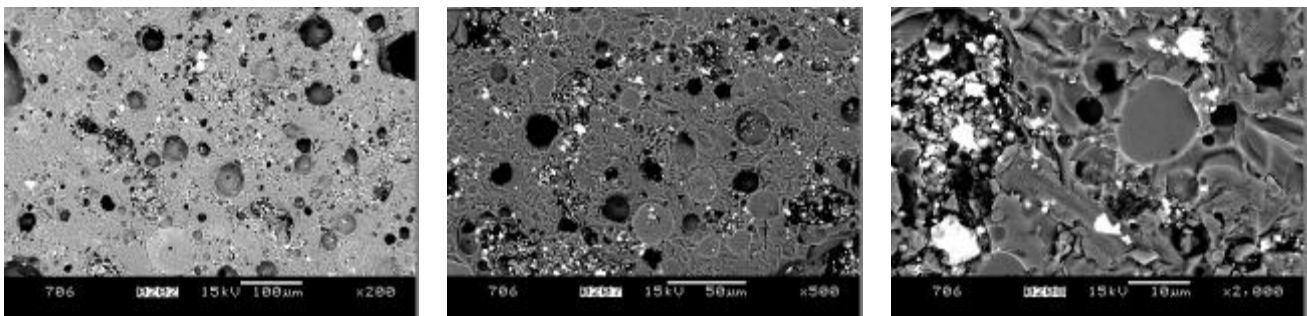


Figure 97 : Clichés MEB en BSE (électrons rétrodiffusés) de la poudre de TRISO dans le verre fritté (échantillon TRBRB)

Les grains blancs sur la figure 97 représentent ZrO₂ tandis que les teintes de gris correspondent à la matrice et à SiC. Il est probable que la porosité provienne de l'oxydation du carbone pyrolytique (de grande surface ici) par les traces d'oxygène dans l'hélium.

4.2 Option recyclage des kernels : frittage des gangues

Les gangues utilisées pour les expériences 13GHE10 et 19GHE10 sont celles dont la séparation est décrite au paragraphe 5.3 du chapitre 3. Du fait de la plus petite taille des inclusions par rapport aux TRISO entières, moins de contraintes sont présentes dans le verre pendant son refroidissement

(rapide) et aucune fissure n'est visible sur les deux échantillons. L'effet de non frittage des inclusions gêne l'évacuation de la porosité, les macropores étant toujours dans la partie convexe des morceaux de gangues (figure 98). Le taux de charge élevé obtenu avec l'échantillon 19GHE10 (19 % volumique) laisse présager une marge de progression en appliquant un meilleur mode de refroidissement.

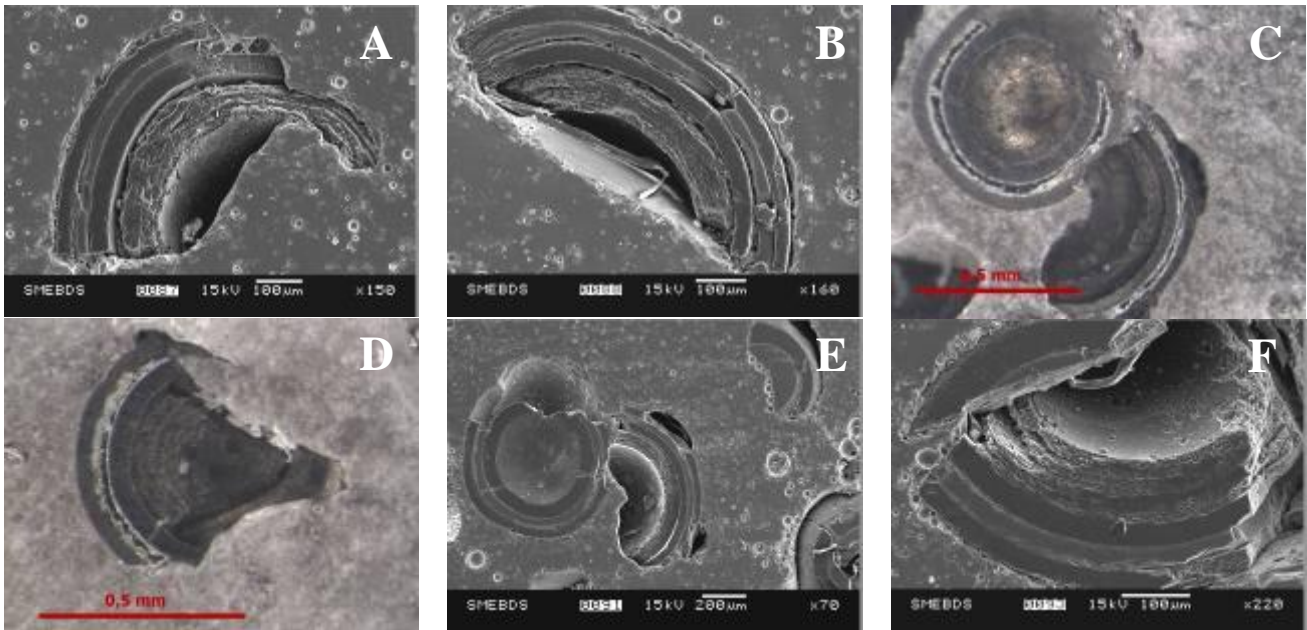


Figure 98 : Gangues enrobées dans le verre (A-B : 13GHE10 ; C-F : 19GHE10)

4.3 Bilan de l'incorporation des TRISO dans le verre

Le frittage du verre en présence de particules TRISO est délicat. La principale raison est que les inclusions sont très grosses par rapport à celles communément rencontrées dans les composites. Cela crée de fortes hétérogénéités dans le verre et empêche la bonne relaxation des contraintes pendant le refroidissement et génère des fissures inacceptables. Ces fissures peuvent toutefois être évitées en procédant à un refroidissement par palier où la viscosité du verre est encore suffisamment faible. L'atmosphère d'argon / hydrogène semble être mieux adaptée que celle d'hélium. Afin de diminuer voire de supprimer l'effet de non frittage des inclusions sur la densification, et pour éviter un écoulement des pastilles pendant le frittage, il serait plus adaptée de fritter sous charge modérée (quelques MPa), d'autant plus à fort diamètre. Le taux de charge peut tout de même atteindre les 25 %, ce qui est davantage que les compacts, d'où une réduction de volume.

Le frittage des gangues seules présente moins de contraintes de paramètres expérimentaux grâce à leur plus petite taille. En appliquant de meilleures conditions de frittage avec les gangues (du type des expériences AH079 à AH254), le résultat ne pourra qu'être bon, d'autant plus que la charge de compaction n'est cette fois pas limitée.

Bien qu'il n'ait pas été entrepris, le frittage des TRISO sans oPyC (obtenues par combustion au paragraphe 2.4 du chapitre 3) serait aussi plus facile que celui des TRISO entières grâce à leur diamètre plus petit d'environ 80 μm . Cela engendrerait en effet moins de contraintes dans le verre, les fissures seraient donc moins présentes. De plus, le frittage pourrait s'effectuer sous air car il n'y aurait plus de risque d'oxydation du carbone.

Comme il a déjà été dit en conclusion sur les méthodes de séparation (chapitre 3), l'effet de l'irradiation sur les particules TRISO n'a pas été pris en compte dans nos expériences et leur frittage en conditions réelles serait assurément plus délicat.



*Chapitre 6 : Lixiviation statique
des composites "verre+TRISO"
et caractérisation des phases
d'altération*

Après avoir immobilisé les particules TRISO dans le verre FNOC57 par frittage, une dernière étude consiste à qualifier les composites ainsi formés de façon mécanique et chimique. C'est pourquoi quelques essais d'indentation et d'échographie ultrasonore ont été entrepris sur les échantillons de FNOC57 seul et AH254. Aussi, la lixiviation statique de pastilles contenant des particules TRISO à l'uranium a été étudiée pour estimer leur durabilité chimique dans l'eau à 90 °C et pour prévoir les précipités formés à la surface du verre. Un autre type de lixiviation a été mené (lixiviation dynamique), non pas à titre de comparaison avec la lixiviation statique des composites "verre+TRISO", mais pour étudier le relâchement de radioélément d'un kernel irradié en réacteur. Cette expérience est décrite en annexe 3.

Avant de commencer la lixiviation des composites, quelques caractérisations physiques ont été menées en plus des observations MEB vues au chapitre précédent.

1 Echographie ultrasonore et indentation du verre

Comme il a été présenté au chapitre précédent (4.1.2), les pastilles AH079 à AH254 présentent une bonne texture et n'ont aucune fissure. La pastille à plus fort taux de charge (AH254 à 25,4 %) a été comparée au verre FNOC57 seul.

Un parallélépipède rectangle de FNOC 57 a d'abord été analysé par échographie ultrasonore. L'onde envoyée dans le solide est réceptionnée par le même transducteur et l'écho de l'onde est visualisé sur un oscilloscope. La vitesse de l'onde (longitudinale d'une part et transversale d'autre part) est alors mesurée et les paramètres élastiques sont ainsi calculés (équations (29) à (32)). Les trois mesures sur l'éprouvette de FNOC57 fournissent alors : $E = (86,0 \pm 3,7)$ GPa, $G = (34,9 \pm 1,4)$ GPa et $\nu = 0,232 \pm 0,013$. Le module d'Young mesuré est quelque peu supérieur à celui du verre à vitre commun ($E \approx 70$ GPa). Le composite n'a pu être analysé par cette méthode en raison de sa porosité et sa grande hétérogénéité (présence de grosses inclusions).

Le FNOC57 et l'échantillon AH254 ont ensuite été analysés par indentation instrumentalisée (même équipement que celui décrit au paragraphe 6.5.2 du chapitre 2). Après correction du module d'Young réduit vers le module d'Young via l'équation (34), leur valeur moyenne sur deux mesures sont estimées à $E_{FNOC57} = 73,3$ GPa et à $E_{AH254} = 65,2$ GPa. Leur dureté Vickers est mesurée respectivement à $H_{VFNOC57} = 788$ et $H_{VAH254} = 760$. Les courbes d'indentations sont présentées en figure 99 et les empreintes de deux essais en figure 100.

La figure 99 montre une allure de courbe en forme de corne, typique de l'essai Vickers. Leur pente est beaucoup plus forte que celles observées pour le graphite (figure 28), qui indique ici une plus grande dureté et un module d'Young plus élevé. La taille des empreintes est aussi beaucoup plus petite ($d = 10 \mu\text{m}$) malgré la charge plus élevée utilisée.

Les essais menés sur l'échantillon AH254 n'ont évidemment pu être effectués que sur la matrice vitreuse. Les résultats obtenus donnent alors une information sur la matrice uniquement et non pas sur l'ensemble du composite, et indiquent que le verre fritté est ici légèrement moins bon que le FNOC57 obtenu par fusion. AH254 a tout de même un module d'Young proche de celui du verre à vitre et on peut le considérer de ce point de vue comme correct.

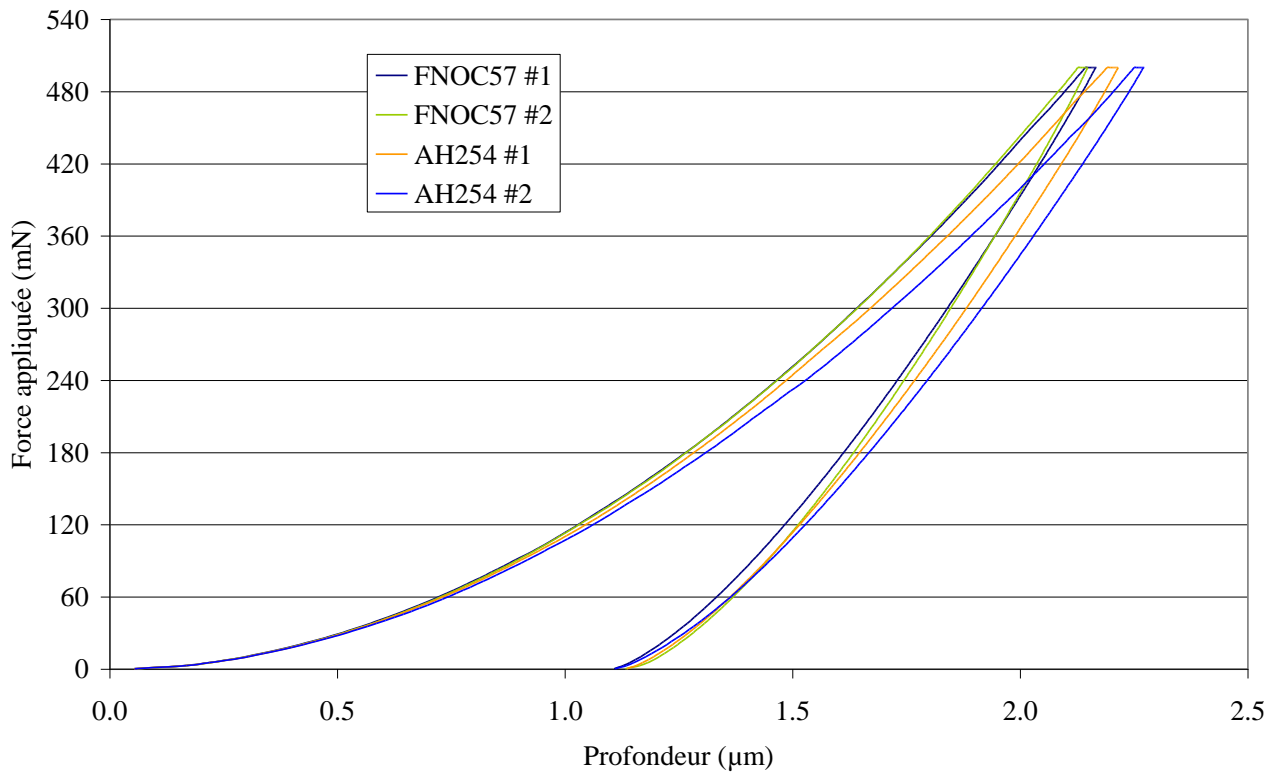


Figure 99 : Courbes d'indentation Vickers des échantillons FNOCS7 et AH254 à 500 mN

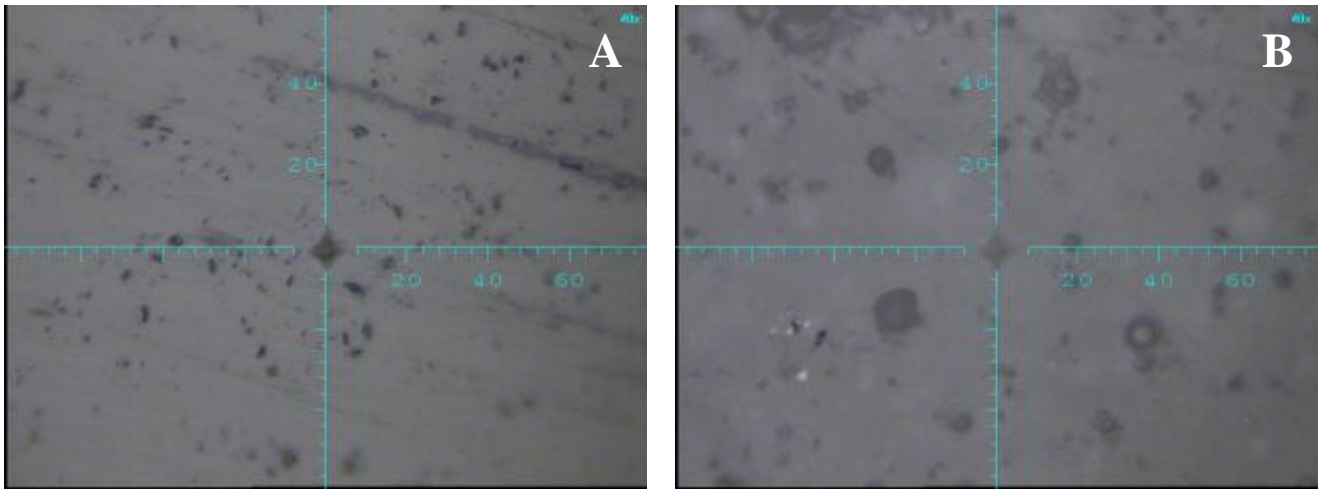


Figure 100 : Empreintes d'indentation Vickers à 500 mN. A : échantillon de FNOCS7 ; B : échantillon AH254

2 Lixiviation de pastilles contenant 20 % de TRISO à l'uranium

2.1 Intérêt de la lixiviation du verre nucléaire

La politique française concernant la gestion des déchets nucléaires de haute activité a choisi de procéder à leur vitrification et à leur stockage géologique profond. Les colis des déchets vitrifiés (conteneur en acier et matrice vitreuse de confinement) sont susceptibles d'être en contact avec les eaux souterraines à partir de quelques centaines d'années. La corrosion des conteneurs sur une période de plusieurs milliers d'années permettrait à l'eau de s'infiltrer et laisserait potentiellement échapper les radioéléments : l'étude de la corrosion du verre par l'eau nécessite alors une recherche approfondie.

En France, le CEA de Marcoule principalement, a longuement exploré les mécanismes d'altération du verre [199-212]. Le laboratoire SUBATECH a également travaillé sur ce type de recherche ([213-215]).

Brièvement, le mécanisme de dissolution d'un verre nucléaire peut être décrit par un enchaînement de processus physico-chimiques, comprenant (1) la diffusion d'eau dans la matrice vitreuse associée à un échange ionique alcali/proton et à la formation d'une couche de surface hydratée et dé-alcalisée, (2) la corrosion de la matrice du verre jusqu'à saturation de la solution aqueuse avec les constituants du verre, notamment du silicium et (3) altération lente à long terme gouvernée par la reprise du procédé (1) avec une très faible vitesse ou par la formation de phases secondaires. Les procédés (1) et (2) donnent des vitesses initiales de dissolution rapides suivies d'un fort ralentissement et une faible vitesse à long terme.

La connaissance du comportement du verre vis-à-vis de l'eau souterraine permet alors de mettre au point des modèles (LIXIVER et LIXIVER 2 du CEA ou GM2003 de SUBATECH, et plus récemment le GRAAL du CEA [216,217]) pour estimer sa durabilité chimique sur des milliers voire des millions d'années.

Notre travail de lixiviation permettra de comparer la durabilité chimique des composites "verre+TRISO" aux résultats de la littérature.

2.2 Préparation des pastilles

Une douzaine de pastilles dont la masse de verre vaut 1 gramme et le nombre de particules vaut environ 262 (soit 26 % massique et 20 % volumique) ont été compactées à pression minimale avec la même presse hydraulique Specac que précédemment en utilisant un moule de 13 mm de diamètre et la poudre G6. Elles ont ensuite été enfournées sous atmosphère d'argon 95 % / hydrogène 5 % à 951 K pendant 50 min. La décroissance se fait à 1 K/min jusqu'au palier à 903 K pendant 2 h. Une seconde décroissance à 1 K/min a ensuite lieu jusqu'à 873 K (pendant 1 h), puis les suivantes par pas de 50 K tous les quarts d'heure.

Deux pastilles sans particule ont également été produites de manière similaire pour obtenir des témoins. Dans cette étude nous avons utilisé des TRISO avec un kernel d' UO_2 pour mieux suivre leur dissolution. L'activité contenue dans chaque pastille contenant des particules TRISO est d'environ 2230 Bq d'uranium.

En aparté, la lixiviation de kernels d' UO_2 sous irradiation α a été menée pour étudier la dissolution d'une telle matrice : cette étude est détaillée en annexe 2.

Il faut noter que quelques fissures sont présentes dans les pastilles aux TRISO. Les huit présentant le moins de fissures ont alors été sélectionnées pour les tests de lixiviation.

2.3 Lixiviation statique

La technique expérimentale utilisée s'est inspirée du test de qualification du matériel MCC1 (Material Characterization Center 1) [218]. Le test MCC1 permet de déterminer la durabilité de verre monolithique, dont la surface peut être mesurée. Les conditions de ce test sont loin des conditions attendues dans un site de stockage mais il permet de comparer des verres sous conditions où les processus (1) et (2) sont dominants. Dans nos expériences, le lixiviant est l'eau ultrapure et la température de l'étuve est fixée à 90 °C.

Les pastilles sont placées dans une petite grille en téflon au milieu d'un réacteur en téflon dont le pas de vis est recouvert de téflon en ruban pour assurer l'étanchéité. Les pastilles ayant un rayon moyen de 5,9 mm et une hauteur moyenne de 5,2 mm, leur surface géométrique vaut environ 412 mm². À cause de la présence de fissures, on peut la majorer à 1000 mm². Le volume d'eau ultrapure dans chaque réacteur est fixé à 40 mL, le rapport S/V est alors égal à 25 m⁻¹.

Chaque pastille sert pour un seul prélèvement intégral, à 1 ; 3 ; 7 ; 14 ; 21 ; 28 ; 56 et 70 jours. Seules les deux pastilles sans particule servent pour plusieurs prélèvements de 2 mL, à 1 ; 28 ; 56 et 70 jours.

Le pH est relevé à chaque prélèvement et les éléments constitutifs du verre sont analysés par ICP-MS (pour Li, B, Al, Si et Zn) et par chromatographie ionique (pour Na et Ca). L'un des réacteurs contient uniquement 40 TRISO dans 40 mL (40 est le nombre approximatif de TRISO en surface des pastilles). Pour l'ensemble des échantillons susceptibles de contenir de l'uranium, cet élément est également analysé par ICP-MS.

La perte de masse normalisée NL_i (en gramme de verre par m² de verre) de chaque élément constitutif du verre est alors calculée par la relation :

$$NL_i = \frac{C_i}{F_i S/V} \quad (75)$$

avec C_i la concentration de l'élément i en solution (g/m³), F_i la fraction massique de l'élément i dans le verre (g _{i} /g_{verre}) et S/V le rapport entre l'aire de la surface du verre et le volume de la solution, fixé à 25 m⁻¹. La vitesse de relâchement normalisée d'un élément en solution NLR_i (g_{verre}.m⁻².d⁻¹) est donnée par la relation :

$$NLR_i = \frac{NL_i(t_n) - NL_i(t_{n-1})}{t_n - t_{n-1}} \quad (76)$$

2.4 pH et relâchement des éléments en solution

Le pH monte très vite après le début de l'altération du verre, à la fois pour les pastilles aux TRISO que pour les deux pastilles témoins (figure 101). Dès après trois jours d'expérience, le pH est stable autour de 9,4. La rapide augmentation est bien connue et est expliquée par l'échange des protons avec les alcalins du verre pendant l'hydratation et l'interdiffusion. Le relâchement des alcalins dans le milieu (la diffusion initiale du sodium est connue pour être très rapide [199]) provoque l'élévation du pH qui est ensuite tamponné par le relâchement simultané du bore.

Les concentrations des huit éléments analysés pour chacune des huit pastilles (plus les deux témoins et les 40 TRISO s'il y a lieu) sont relevées sur les graphiques de la figure 102. On peut remarquer que les concentrations en éléments provenant des pastilles sans particule sont quelque peu inférieures à celles des pastilles avec particules. L'explication est certainement due à la plus faible surface en contact avec la solution car les pastilles sans particule ne présentent pas de fissure.

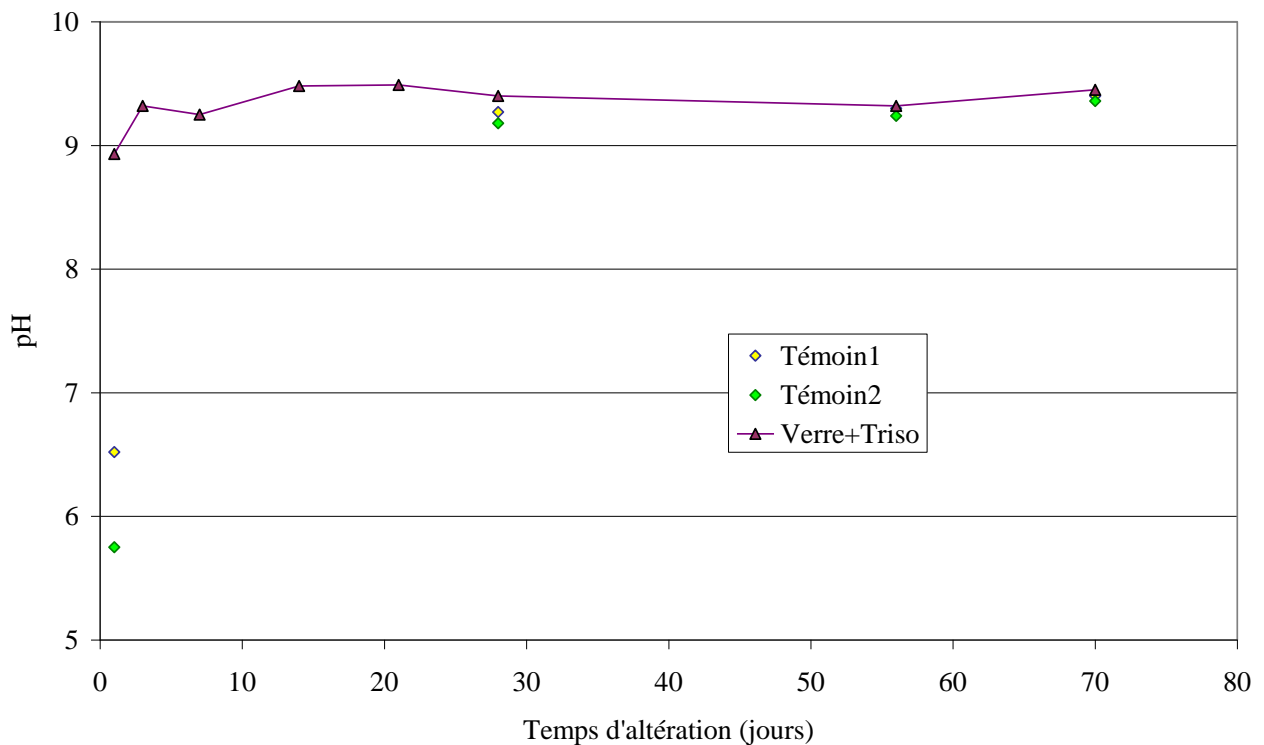


Figure 101 : Évolution du pH dans les solutions contenant les pastilles

Les pertes de masse normalisées pour le verre des composites sont reportées en figure 103 en utilisant l'équation (75).

Les courbes de la figure 103 indiquent que la vitesse de relâchement est élevée en début d'altération et qu'elle ralentit au cours du temps. Les irrégularités des courbes proviennent du fait que les pastilles sont différentes, notamment du point de vue de la superficie et de la durabilité chimique malgré les conditions de synthèse identiques. Dans l'hypothèse où les pastilles sont effectivement identiques, une diminution de la vitesse relative du relâchement signifie un ralentissement de la dissolution de la matrice vitreuse et/ou la formation de phases secondaires comme les précipités.

Le ralentissement de la dissolution du verre est probablement lié aux effets de saturation en solution combinés potentiellement avec un effet protecteur du gel. Néanmoins, la quantité des données collectées est trop faible pour en discuter des mécanismes de dissolution.

Le verre et ses constituants sont hydratés simultanément mais les éléments sont relâchés en solution de manière non-congruente (à des taux et des vitesses différentes) en raison de leur solubilité différente. Il se forme une couche de gel de surface qui est alors appauvrie en certains éléments (à forte solubilité) donc un enrichissement relatif d'autres éléments (à faible solubilité) est constaté. Ainsi, il est observé dans la littérature que 75 % du silicium hydraté se trouve piégé dans le gel à saturation à 90 °C [199].

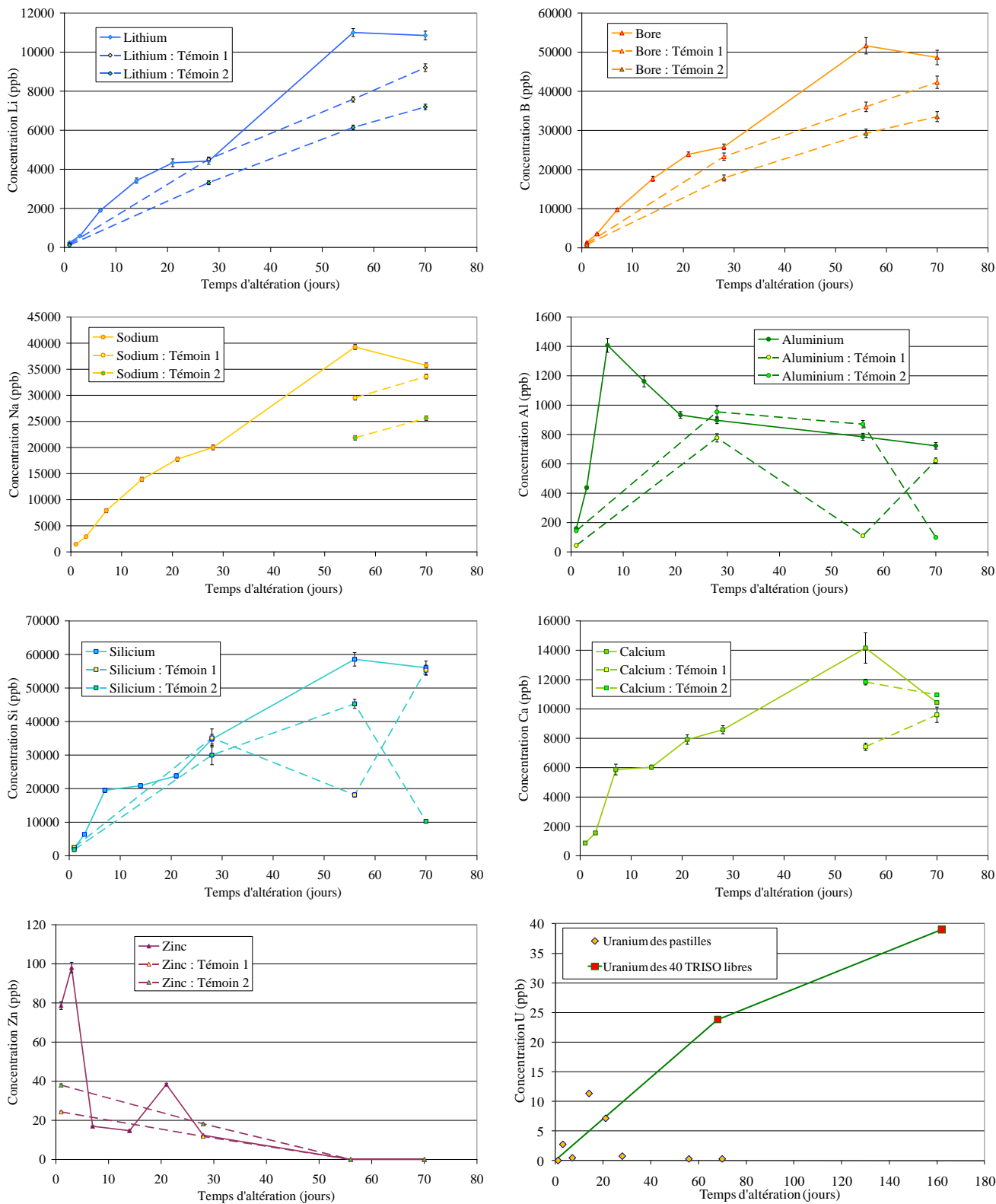


Figure 102 : Concentrations des éléments en solution

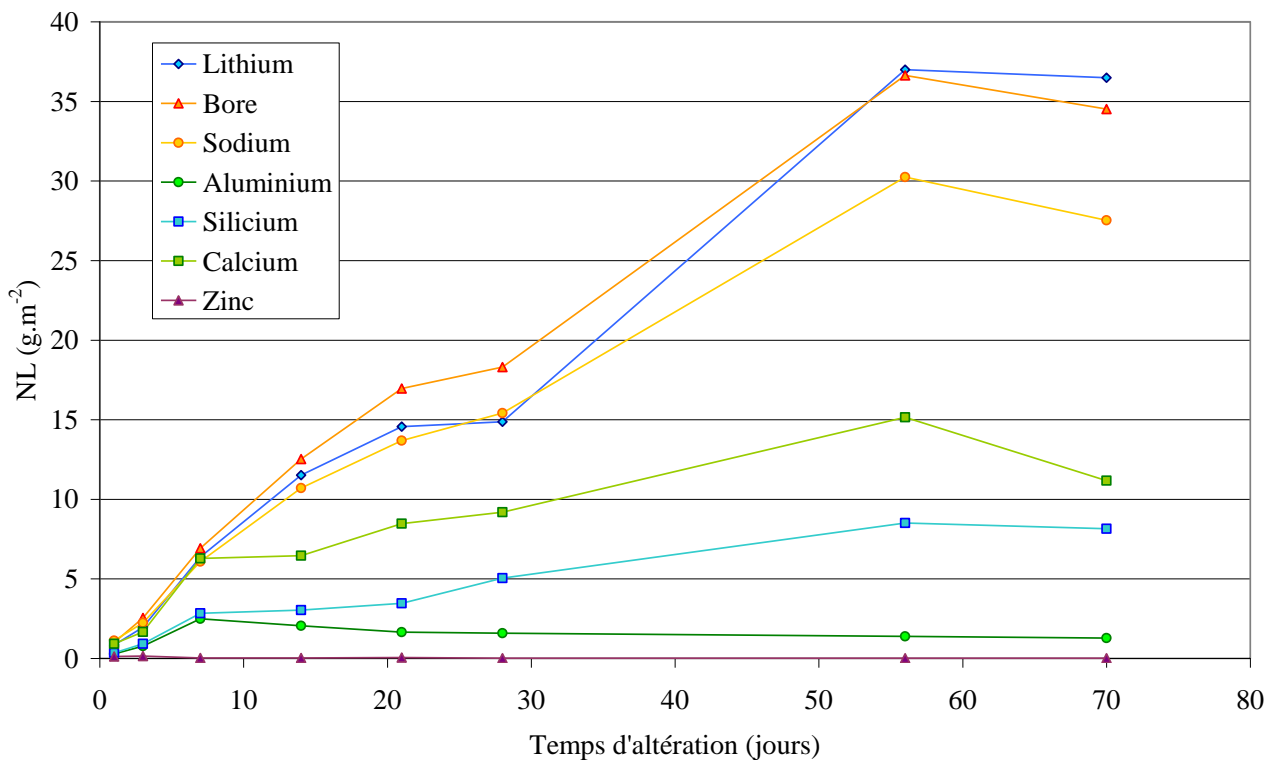


Figure 103 : Pertes de masse normalisées de sept éléments constitutifs du verre

Après un jour d'altération seulement, la composition du gel de surface est la suivante (%massique d'oxyde) : Na_2O : 6,65 % ; Al_2O_3 : 6,99 % ; SiO_2 : 73,68 % ; CaO : 6,63 % et ZnO : 6,04 %. Le lithium et le bore ne peuvent pas être analysés à cause de leur trop faible masse (l'énergie de leur raie K est trop faible). La comparaison de ces chiffres avec ceux du verre initial (tableau 22) montre déjà de grosses différences de compositions. Le gel est appauvri en sodium mais fortement enrichi en aluminium, silicium et zinc malgré la forte concentration relative de zinc en solution (elle reste cependant bien inférieure à celle des six autres éléments majeurs). SiO_2 représente les trois quarts du gel qui permet, grâce à ce fort taux, de ralentir l'attaque du verre sain.

D'après la figure 103, le bore et les alcalins sont les plus relâchés. Comme on l'a déjà signalé plus haut, les protons ne s'échangent qu'avec les alcalins qui sont des modificateurs de réseau dans la structure du verre et dont les liaisons sont assez faibles. Le départ des alcalins modifie la coordinence du bore qui passe de 4 à 3, le rendant plus labile. C'est pourquoi il est fortement détecté dès le début de l'altération.

Le sodium est moins détecté que le lithium grâce à sa participation dans la formation des phases secondaires. L'absence de Li et B dans la formation des phases secondaires permet l'utilisation de ces éléments comme indicateur de la vitesse initiale de dissolution du verre. Pour les deux premières semaines, la vitesse moyenne obtenue est d'environ $0,9 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, très similaire à la vitesse de dissolution initiale du verre R7T7.

La concentration de l'aluminium (figure 102) présente un maximum très tôt après le début de l'altération (après sept jours). Cette tendance a notamment été observée par Ribet et Gin [208]. Après l'observation de ce pic de la concentration en aluminium (à seulement 1,4 ppm), cette dernière décroît très fortement, indiquant que l'aluminium participe à la précipitation de phases secondaires.

Enfin, concernant l'uranium (figure 102), les concentrations mesurées sont inférieures au ppb pour cinq échantillons sur huit, ce qui montre la bonne immobilisation des particules TRISO. Dans les trois autres cas, la détection d'uranium est très probablement liée à la rupture de gangue pendant la compaction des pastilles. Les quarante TRISO libres ont également relâché de l'uranium, qui n'est

pas explicable autrement que par une défaillance d'une gangue car la température est trop faible pour permettre une diffusion rapide de l'uranium à travers la couche de SiC.

2.5 Caractérisation des phases secondaires

La composition initiale du verre étant relativement simple, peu de phases secondaires sont attendues en nombre. La lixiviation dans l'eau ultrapure à 90 °C à un pH à l'équilibre d'environ 9,3 favorise la formation de phyllosilicates [208] à réseau 2D, lamellaire, au détriment de zéolithes à réseau 3D. Comme il est noté plus haut, le bore ne participe pas à la formation de phases secondaires. Les silicates ayant la plus grande probabilité de se former contiendront alors principalement le sodium, l'aluminium, le calcium et le zinc.

Les pastilles altérées ont été observées par MEB pour examiner leur surface et se rendre compte de l'état des particules et des phases secondaires. La remarque générale est la couverture quasi intégrale de la surface par les phyllosilicates à structure en nid d'abeilles, même après de très courts temps d'altération.

Après un seul jour d'altération, des petits cristaux ont déjà précipité à la surface :

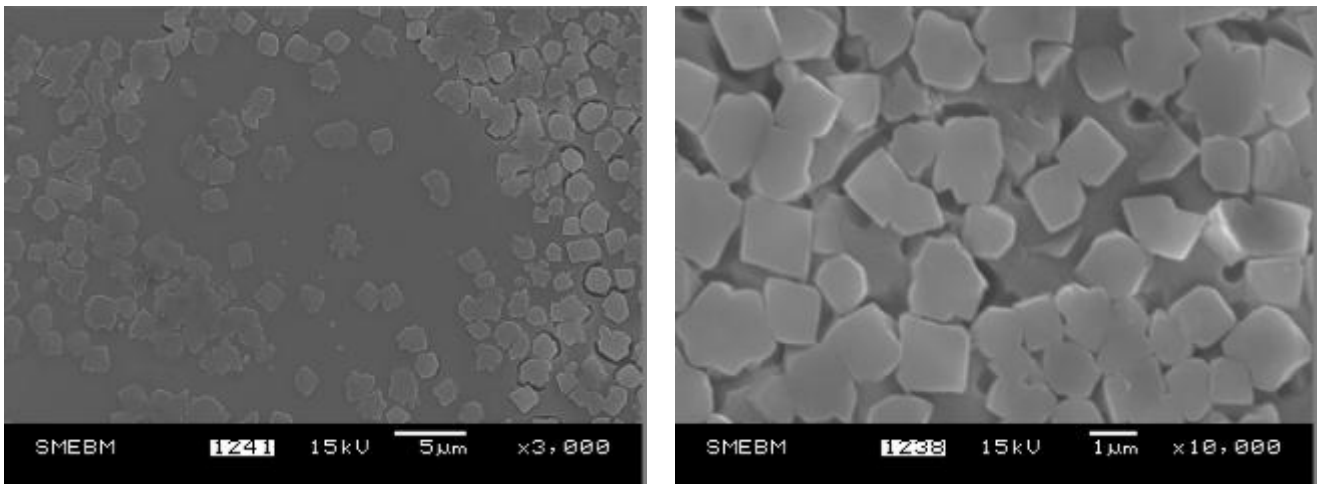


Figure 104 : Surface du verre après 1 jour d'altération

Après une semaine, les phyllosilicates sont largement présents. L'interface entre le verre et les particules TRISO se dégrade au point d'entourer ces dernières de "canyons". Les phyllosilicates ont d'ailleurs une préférence pour précipiter à la surface des TRISO et notamment près du verre, créant une couronne (figure 105).

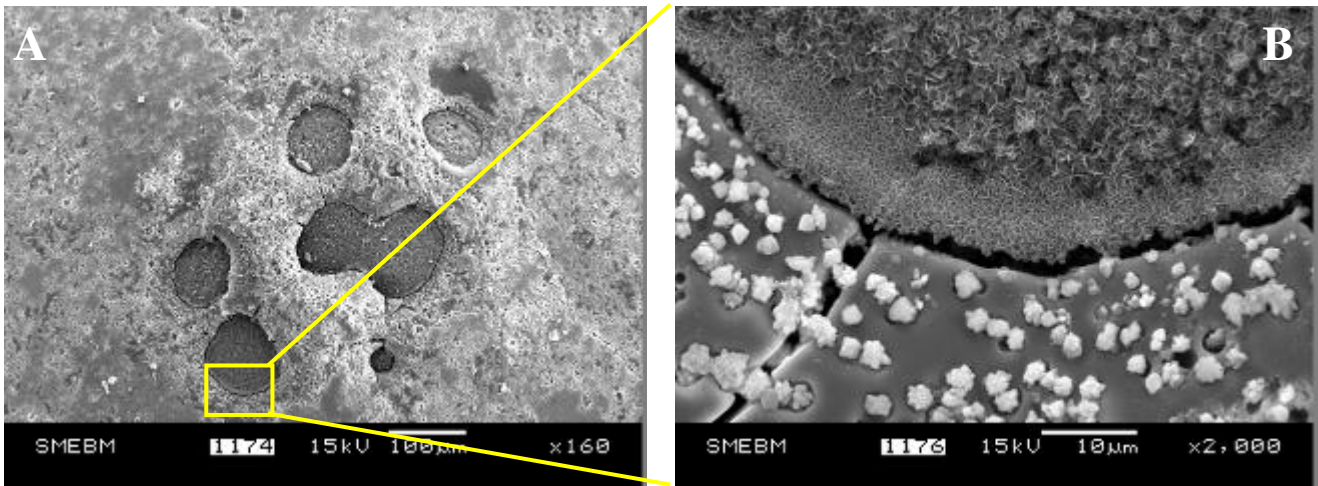


Figure 105 : A : TRISO apparaissant à la surface du verre (t = 7 jours) ; B : phyllosilicates sur la particule TRISO et dégradation de l'interface verre / TRISO

À deux semaines d'altération, le verre est dramatiquement dégradé, certaines irrégularités ayant disparu (disparition d'un "pont" de verre en figure 106A-B). Aussi, les phyllosilicates forment une couche si épaisse qu'ils se détachent de la surface par plaques (figure 106C).

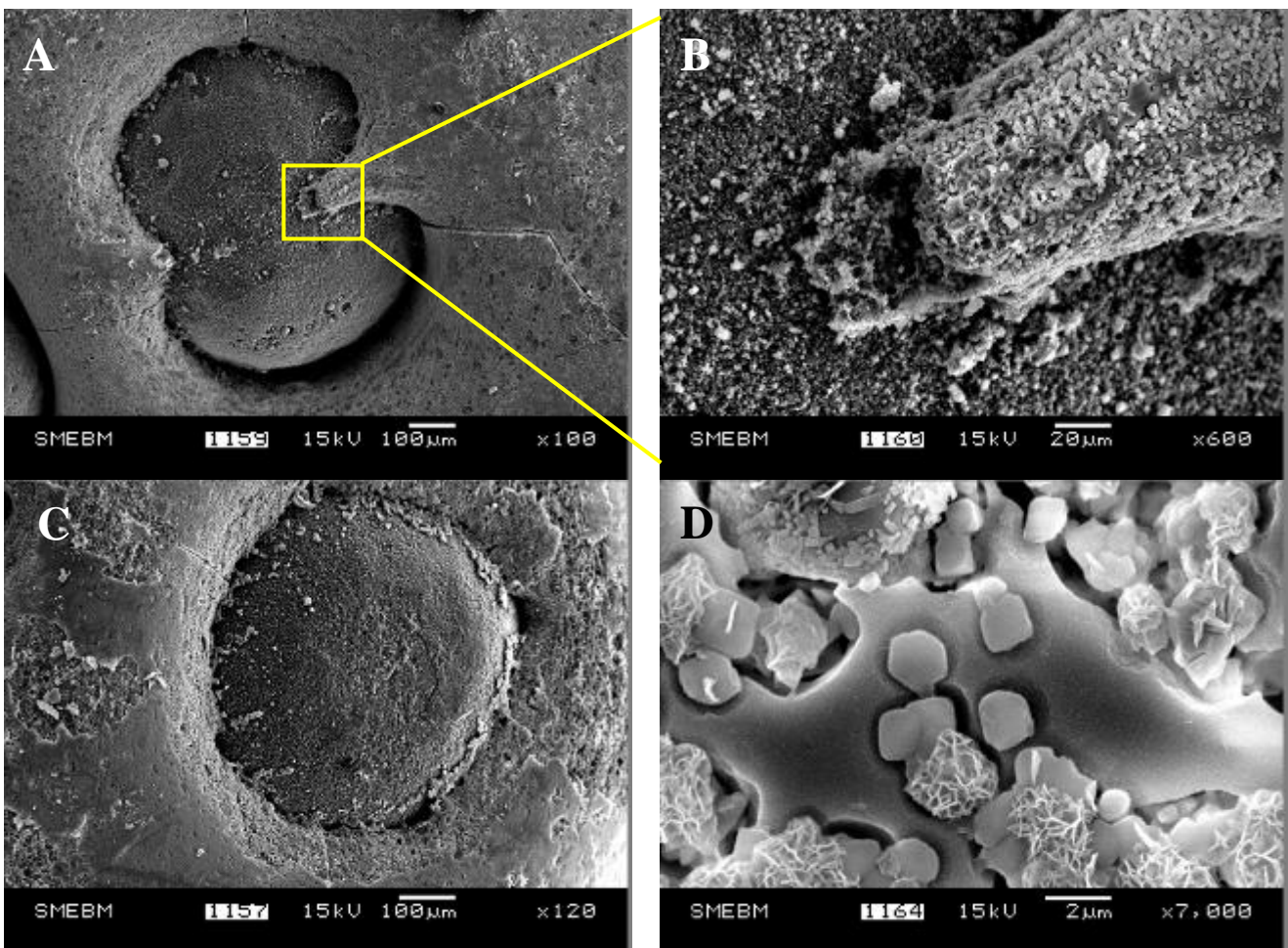


Figure 106 : État du verre après deux semaines d'altération. A-B : Disparition d'un élément fin de verre ; C : Départ de phyllosilicates par plaques ; D : Petits cristaux mêlés à quelques phyllosilicates.

L'analyse élémentaire par EDX de petites structures est délicate en raison de la proximité d'autres objets autour. L'analyse des petits cristaux visibles en figure 106D (en % atomique) donne 34,7 % de silicium et seulement 2,3 % d'aluminium et 1,3 % de calcium. Mis à part ces cristaux et les phyllosilicates omniprésents, il n'y a pas d'autres minéraux clairement précipités. À trois semaines d'altération, la surface de la pastille est similaire à la précédente, avec toujours des plaques de phyllosilicates qui s'arrachent de la surface.

Après huit semaines d'altération, les surfaces du verre et des particules semblent ne plus tellement évoluer. Les phyllosilicates les recouvrent de manière homogène (figure 107A) mais de nouveaux cristaux riches en aluminium ont précipité (figure 107C et 107D). Les fissures initiales du verre se bouchent par les phases secondaires comme l'illustre la figure 107B.

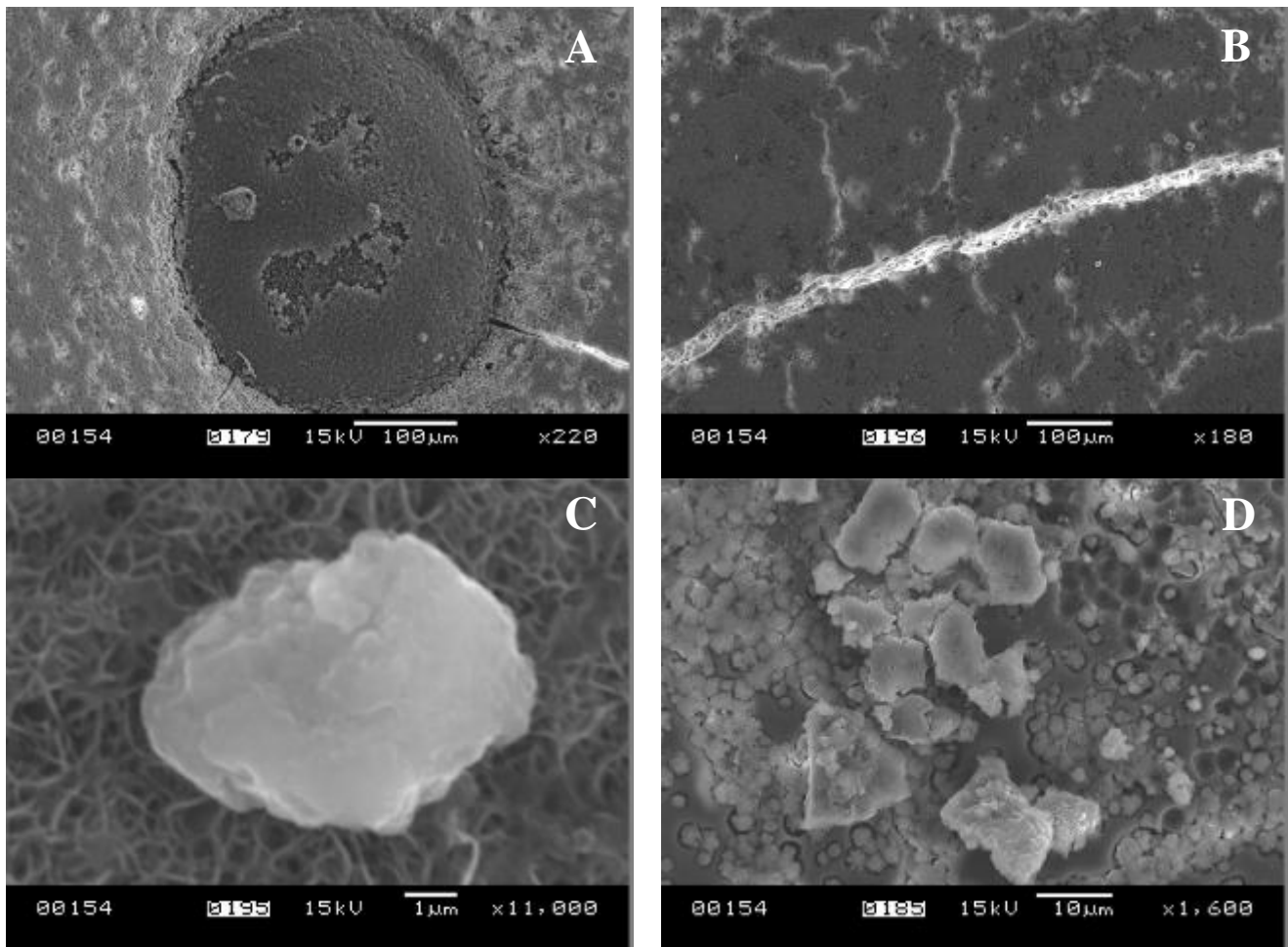


Figure 107 : A : les TRISO restent bien enrobées ; B : les fissures du verre se bouchent par les phases secondaires ; C : minéral très riche en aluminium ; D : autre précipité.

Enfin, l'examen de la dernière pastille après soixante-dix jours d'altération a été entrepris en utilisant un microscope de nouvelle génération, le JEOL 7600F. La résolution étant bien meilleure que celle du microscope précédent, l'observation des phyllosilicates est excellente (figure 108). L'épaisseur de leur paroi est proche de 30 nm. Leur orientation varie constamment mais la structure semble croître vers l'extérieur. Les "draperies" ainsi formées paraissent souples et semblent pencher puis se reconnecter, formant *in fine* un large réseau tridimensionnel de grande porosité. L'ensemble des ramifications empêche cependant d'y voir la base. Sans coupe du verre, il n'est pas possible d'estimer l'épaisseur des différentes couches d'altération.

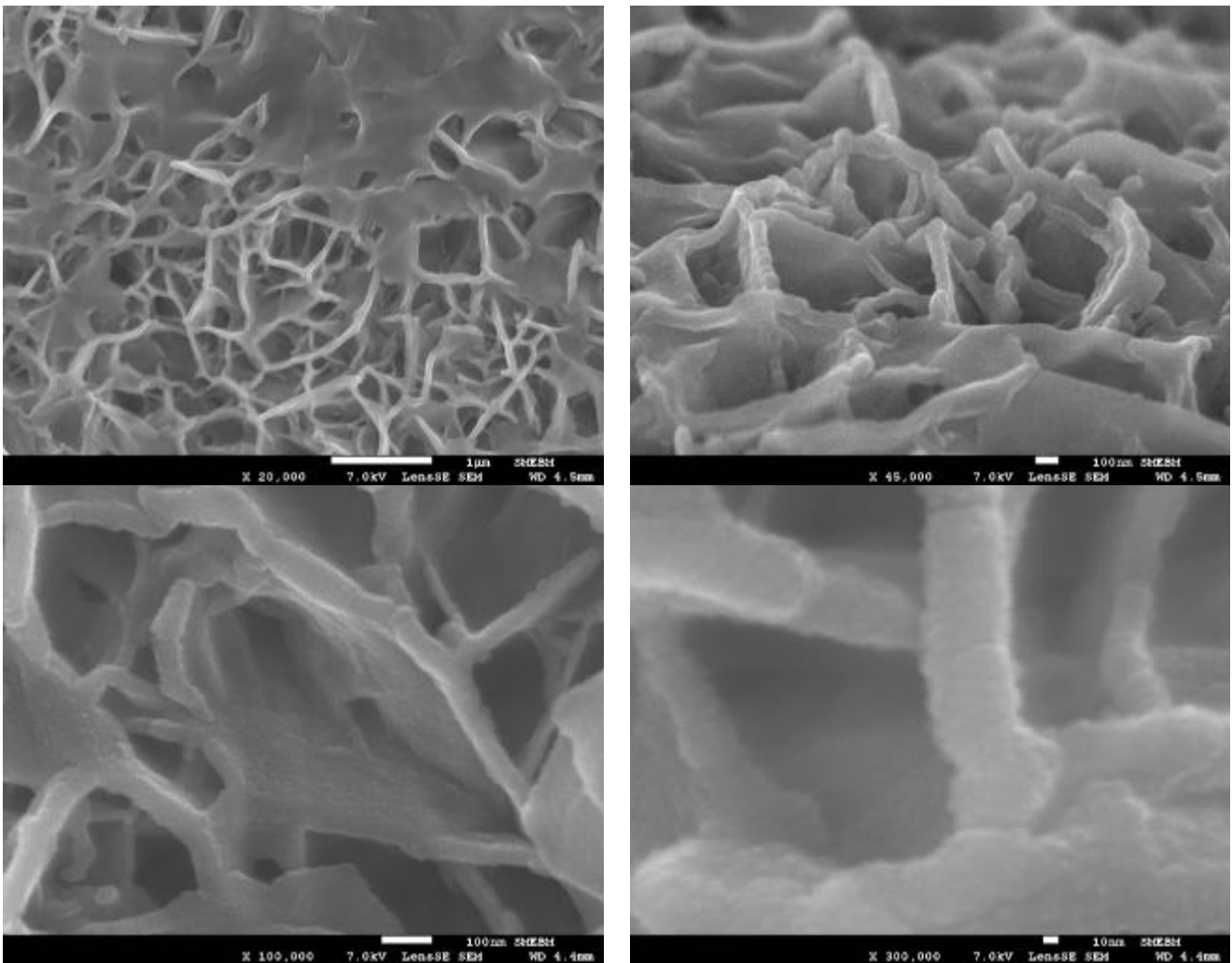


Figure 108 : Vues haute résolution des phyllosilicates omniprésents à la surface des pastilles

En plus de ces phyllosilicates, d'autres précipités sont apparus après soixante-dix jours (figure 109). L'analyse des cristaux en figures 109A et 109B ne révèle que du calcium avec l'oxygène et beaucoup de carbone (du carbone devrait être faiblement détecté en tant que métallisant). Ce sont probablement des cristaux de calcite (l'analyse brute donne Ca : 9 % ; C : 40 % et O : 51 %). Le carbone peut alors provenir des carbonates initialement présents dans l'eau pure qui était en contact avec l'atmosphère. Les carbonates précipiteraient préférentiellement avec le calcium plutôt qu'avec les autres cations.

Les précipités en forme d'étoile sur les figures 109E et 109F sont plus denses que les phyllosilicates (ils sont plus clairs en mode BSE). Globalement, ils sont appauvris en silicium mais fortement enrichis en calcium, zinc et zirconium. Leur composition (% massique) donne : 47,7 % SiO_2 , 7,7 % Na_2O , 9,5 % Al_2O_3 , 15,7 % CaO , 16,5 % ZnO et 3,0 % ZrO_2 .

Comme la concentration en uranium en présence de verre est quasiment nulle après un certain temps d'altération, il est plus probable que l'uranium ait rapidement précipité ou sorbé sur les argiles.

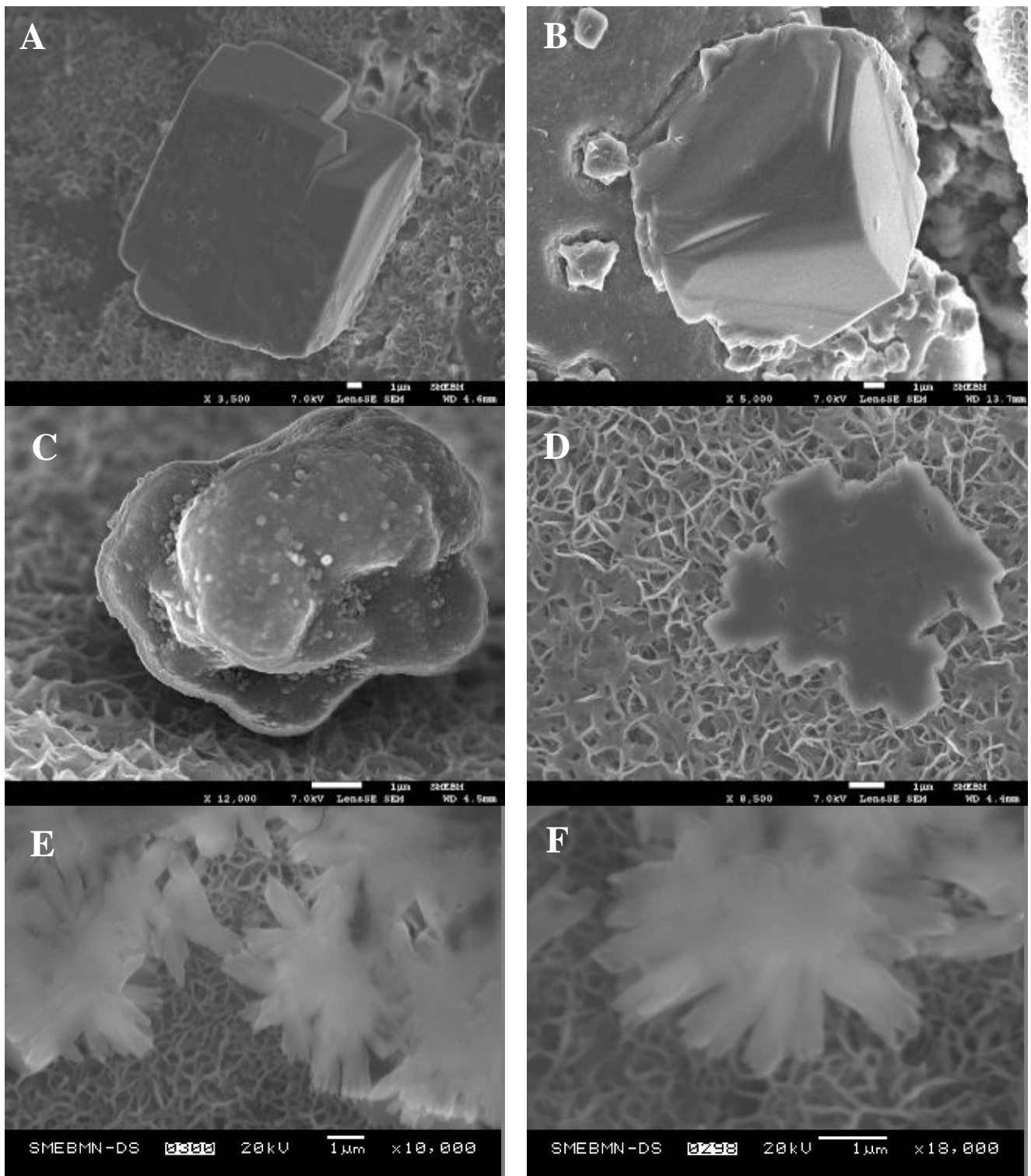


Figure 109 : Précipités à la surface du verre après soixante-dix jours d'altération

Enfin, les précipités de la figure 109D et les phyllosilicates ont été analysés par cartographie élémentaire (figure 110). Par rapport aux phyllosilicates environnants, ces précipités sont fortement appauvris en aluminium, silicium et zinc, et très légèrement aussi en oxygène. La quantité de calcium est constante.

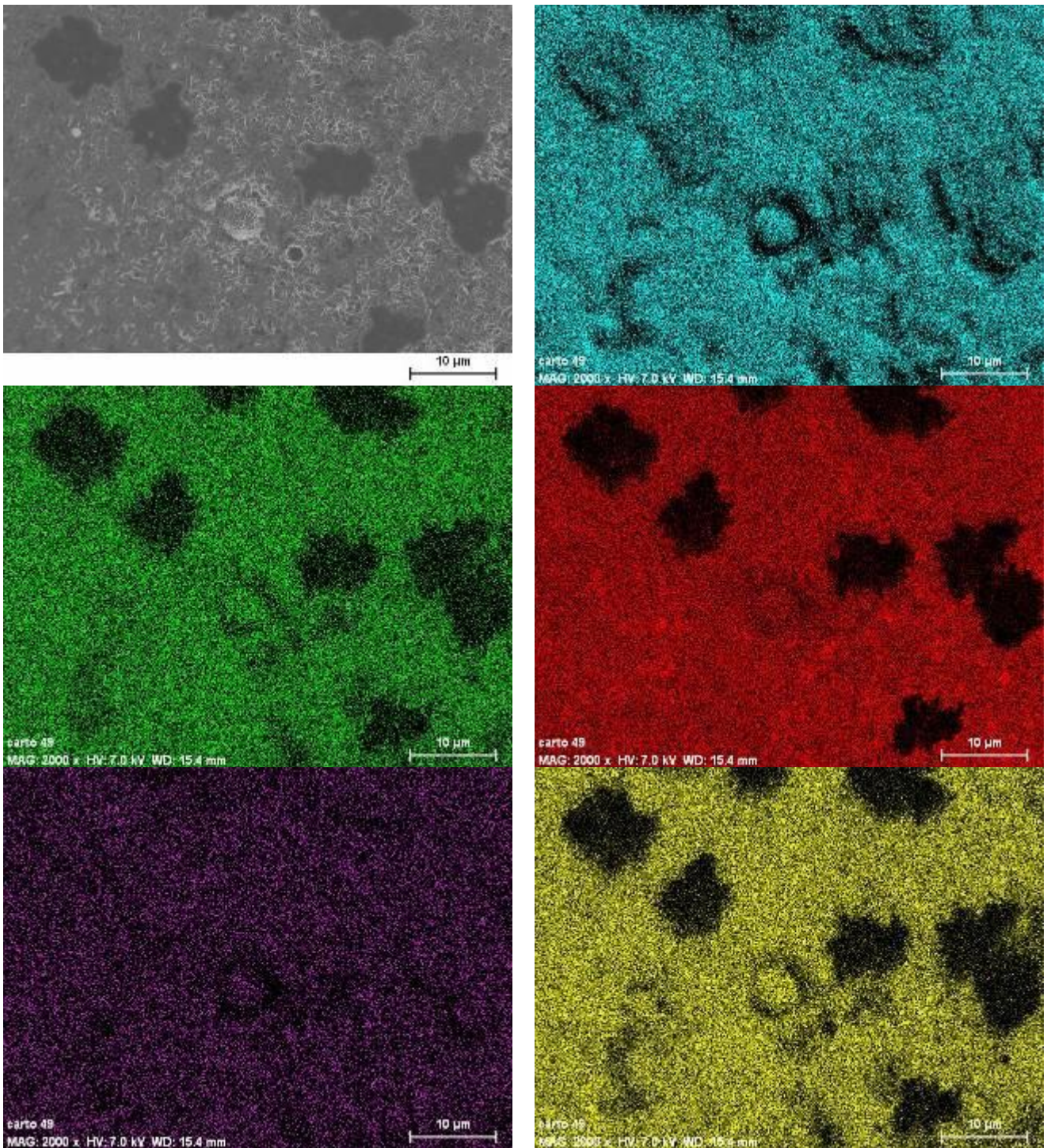


Figure 110 : Cartographies des éléments présents sur une zone du verre altéré (bleu : oxygène ; vert : aluminium ; rouge : silicium ; violet : calcium ; jaune : zinc)

2.6 Conclusion de l'altération des composites FNOC57 + TRISO

La vitesse d'altération du verre après les deux premières semaines atteint environ $0,9 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, ce qui est proche de la vitesse d'altération du verre R7T7.

En tenant compte de la surface des pastilles (10^{-3} m^2) et de la densité du verre (2,6), la perte de masse après 56 jours correspond à une épaisseur d'environ 14 μm . Cela peut paraître relativement élevé après une période aussi courte comparée aux centaines d'années que l'ensemble colis + verre

est censé durer mais il faut garder à l'esprit que l'altération est fortement ralentie grâce à la saturation de l'eau et au gel protecteur.

Afin de limiter le contact entre le verre et l'eau (rapport S/V élevé) et ainsi diminuer la vitesse d'altération, un travail sur des monolithes de plus grande taille serait à envisager. Le frittage de pastilles de 200 à 300 mm comme effectué au KfK [182] serait plus représentatif d'une future industrialisation. Même si pendant la synthèse des composites "FNOC57 + TRISO actives" des fissures sont apparues (dues au changement de poudre et à l'utilisation de TRISO à l'uranium, légèrement plus grandes), il est fort probable comme il a été montré précédemment à fort taux qu'elles peuvent être entièrement éliminées.

La bonne tenue à l'irradiation du verre nucléaire (industrialisation du R7T7) montre que l'adaptabilité du frittage avec des TRISO irradiées n'engendrerait pas de problème dû à l'irradiation mais le compactage serait plus délicat à mettre en œuvre en raison de la plus grande fragilité des particules irradiées.

En plus de l'aspect de 'up-scaling', des études plus longues et avec une circulation continue d'eau (proches des tests d'altération du verre (TAV) du CEA) seraient utiles pour mieux se rendre compte de l'altération (relâchement des éléments en solution, précipitation de phases secondaires) en conditions plus réalistes avec de l'acier et de l'argile. L'effet des particules TRISO actives sur l'altération du verre nécessite encore des études.

Conclusion générale et perspectives

Cette étude a permis de déterminer des méthodes originales pour gérer le combustible HTR en fin de vie.

La revue bibliographique sur l'histoire et la politique des HTR a montré que malgré des hauts et des bas, les projets actuels et futurs vont bon train dans les pays ayant choisi ce concept (États-Unis, Japon, Chine, Afrique du Sud, Corée du Sud) et que le développement de tels réacteurs passe obligatoirement par une étude approfondie de la gestion de leurs déchets.

Notre étude, initiée début 2006, était alors précurseur dans le domaine et peut prétendre maintenant avoir participé à la gestion du retraitement du combustible HTR. Le but ultime du retraitement étant de récupérer les matières valorisables (uranium et plutonium qui sont fissiles), de stocker les déchets non valorisables et globalement de réduire le volume total de déchets, ceci passe par la séparation des particules TRISO (hautement radioactives) de la matrice de graphite (faiblement radioactif). Pour des raisons de radioprotection évidentes, nous avons travaillé sur des matériaux non radioactifs (kernels en ZrO_2) et non irradiés. Comme les matériaux irradiés en réacteur ont des propriétés mécaniques de moins bonne qualité, l'utilisation de matériaux non irradiés ne simule pas au mieux la réalité et il faudrait s'attendre à des comportements très différents.

Les caractérisations mécaniques, structurales et morphologiques des matériaux fournis par AREVA NP (compacts et particules TRISO) ont donc permis de se rendre compte de leurs propriétés bonnes ou mauvaises.

Ainsi, le graphite présente une forte anisotropie, qui est en général à proscrire dans les applications de cœur de réacteur. Il est également très poreux (~30 %) comparé aux autres graphites nucléaires (~23 %). Concernant le traitement des compacts, cette grande porosité a toutefois permis une séparation plus facile des particules. Enfin, le module d'Young des compacts est très bas (~1,8 GPa) comparé aux autres graphites nucléaires (~10 GPa).

Les particules TRISO, bien qu'elles ne soient pas totalement sphériques, n'ont pas révélé de défaillance par rapport à leur gangue (i.e. grosses irrégularités d'épaisseur au sein d'une même couche, rupture ou même absence d'une couche...).

Des techniques physiques et chimiques de dégradation des compacts pour récupérer les TRISO intacts (pour éviter un relâchement de radioactivité) ont été testées ou explorées plus en détail. Dans un éventuel choix industriel dans le futur, des études de coût seront nécessaires. À l'heure actuelle, il n'est possible que d'estimer l'énergie délivrée par les dispositifs ou le coût de réactifs mais tous les aspects conception, fabrication et maintenance des équipements ne sont pas abordés. Les techniques de séparation sont les suivantes :

- L'érosion du graphite par jet d'eau à haute pression (500 à 1500 bar). Quelques tests ont prouvé sa faisabilité mais d'énormes optimisations seraient nécessaires. Il serait possible de recycler l'eau en travaillant en circuit fermé. L'énergie pour éroder un compact en entier atteint 740 Wh. Avec l'amélioration du rendement d'érosion en jouant sur la pression, la distance d'attaque, la géométrie du système, etc., il y a sûrement une bonne marge de progression, en trouvant toutefois un compromis afin d'éviter la rupture des particules qui s'entrechoquent pendant le traitement.
- Les traitements thermiques. Les chocs thermiques par immersion des compacts dans l'azote liquide (pénétration de l'azote dans les pores qui sont nombreux) puis par transfert rapide dans l'eau chaude (évaporation de l'azote) ne permettent que des ruptures aléatoires des

compacts sans libérer les TRISO de manière satisfaisante. En effet, le matériau graphite a une trop bonne résistance aux chocs thermiques (prédit par la théorie d'Hasselman) pour espérer diminuer efficacement la taille des compacts.

En revanche la combustion intégrale du graphite et de la couche oPyC des TRISO libère toutes les particules. Le nombre de compacts pouvant être traités peut être très grand et le temps de combustion peut être considérablement raccourci. L'utilisation d'une atmosphère beaucoup plus riche en d'oxygène et une température supérieure à 1000 °C augmenterait efficacement le rendement de la combustion. Le CO₂ ainsi produit pourrait ensuite être précipité en solution alcaline ou être recyclé. Quoi qu'il en soit, cette quantité de CO₂ resterait négligeable par rapport à l'ensemble de l'énergie fournie par le combustible au cours de sa vie en réacteur.

Les particules ainsi libérées présentent alors leur couche de carbure de silicium. Leur tenue mécanique est donc encore préservée.

- Les traitements ultrasonores. Comme le jet d'eau haute pression, les ultrasons ont montré leur pouvoir d'érosion en milieu aqueux. Les ondes ultrasonores, en se déplaçant dans le milieu, écartent et rapprochent les molécules d'eau qui, lorsque l'amplitude est suffisante, provoquent la création de bulles de cavitation. C'est l'implosion (aux cycles suivants de l'onde) violente de ces microbulles à la surface d'un solide (à grandes vitesses, pressions, et températures) qui arrache la matière.

En bac à ultrasons, le rendement d'érosion par rapport à l'énergie fournie est mauvais (~4,5 kWh pour un compact) car une grande partie de cette énergie réchauffe l'eau. De plus, le transducteur se trouve au fond du bac donc une grande partie des ondes est absorbée.

En réacteur plus confiné et à plus forte intensité (grâce à des sonotrodes qui trempent directement dans le milieu), le rendement s'améliore nettement (~300 Wh pour un compact). Le temps de traitement nécessaire à l'érosion complète d'un compact n'est plus que d'environ une heure, ce qui est encore élevé. Les plus fortes intensités employées présentent le risque de briser les particules. Il a été observé que même à faible puissance les particules TRISO pouvaient se casser (0,19 W_{th} par particule).

Des études de modélisation des ultrasons de hautes intensités dans l'eau en présence de compacts seraient très utiles pour optimiser l'érosion du graphite tout en ménageant les TRISO. De nombreuses optimisations de théorie et de pratique (géométrie du système) seraient donc encore nécessaires. Concernant les coûts de conception, de fonctionnement et de maintenance, ils sont difficiles à estimer pour l'heure mais il faut avoir à l'esprit que l'usure naturel des outils (sonotrode) à forte intensité est rapide. Le gros point faible est la grosse dissipation d'énergie en chaleur qui demanderait encore un système de refroidissement puissant.

- Le traitement acide. C'est la seule méthode chimique utilisée dans notre étude. Le principe a consisté à intercaler de l'acide sulfurique entre les plans de graphène, faisant gonfler le graphite et libérant aisément les particules. Deux variantes ont été explorées mais la première étape consiste à oxyder le graphite. La première variante a utilisé l'acide nitrique couplée à un traitement aux micro-ondes et la seconde de l'eau oxygénée sous conditions douces (~20 °C, 1 atm). L'utilisation d'un minéralisateur aux micro-ondes (des hautes pressions et températures sont atteintes) permet la séparation complète des particules TRISO du graphite mais la couche externe oPyC est sujette à l'oxydation et son épaisseur peut fortement diminuer (~15 µm ont été perdus en 15 min de traitement). L'emploi d'eau oxygénée concentrée permet également une séparation totale mais le travail sous conditions normales respecte l'intégrité de la gangue.

Ce principe peut en fait être appliqué avec d'autres réactifs que l'acide sulfurique, notamment les alcalins et les halogènes mais sous conditions particulières (chauffage, sous vide...) alors qu'avec l'acide, la réaction est rapide et totale même sous conditions normales.

Cette méthode est alors très attractive d'un point de vue économique. La suite du traitement demande la récupération des particules de la boue acide ainsi formée. Elle peut se faire par décantation dans un liquide dense comme le bromoforme, après lavages préliminaires.

Bien que le bilan énergétique des méthodes ne soit pas le seul critère de sélectivité pour une éventuelle application, celui des méthodes explorées est bon comparé à celui des courants pulsés du CEA et on peut faire la classification qui suit : Intercalation sous conditions douces < Ultrasons de haute intensité < Jet d'eau haute pression < Courants pulsés < Ultrasons de faible intensité. L'énergie nécessaire via l'intercalation par micro-ondes et via la combustion totale est difficile à estimer mais elle ne paraît pas très importante. Comme l'ensemble des expériences menées dans cette étude l'ont été sur des matériaux non irradiés, les méthodes présélectionnées devraient faire l'objet d'adaptabilité en milieu chaud. En effet, l'état désordonné du graphite irradié va perturber l'intercalation et faciliter son érosion mais la pression interne des TRISO irradiés va les rendre beaucoup plus sensibles aux chocs thermiques et acoustiques.

Une fois les billes récupérées, lavées et séchées, elles peuvent être grossièrement broyées afin de récupérer le kernel (par différence de densité dans le bromoforme) et vitrifier les gangues ou bien elles peuvent être vitrifiées entières.

L'optimisation du frittage du verre FNOC57 sans particule (en fonction du chauffage, de la température et du temps de palier, de l'atmosphère) a permis d'atteindre des densités relatives d'environ 99 %.

Les TRISO ont ainsi pu être incorporées dans le verre. Des taux de plus de 25 % volumique en particules ont été atteints sans la présence de fissures. Ce taux réduit donc le volume potentiel de déchets (les compacts en contiennent 20 %). Il serait très intéressant maintenant de vitrifier sous charge de grandes quantités de gangues ou de TRISO entières de manière à extrapoler la taille des pastilles vers une éventuelle industrialisation, proche de celle réalisée en Allemagne dans les années 80.

La lixiviation de pastilles frittées contenant des TRISO avec un kernel d' UO_2 a montré que les particules étaient bien confinées (sauf en cas de rupture de gangue lors du compactage), de même que le verre s'altérait en accord avec les données de la littérature concernant le R7T7.

Finalement, cette étude très large du retraitement du combustible HTR a ouvert de nombreuses possibilités de méthodes à appliquer mais d'autres techniques différentes vont probablement apparaître de la part des pays qui développent ce concept, de même qu'à Petten. Après analyses techniques et économiques, une ou des méthodes seront choisies par les acteurs du nucléaire.

Annexe 1 : La technique de frittage

Définitions

Le frittage est le procédé qui décrit le passage d'un matériau sous forme de poudre plus ou moins compactée à celui d'un matériau cohérent par effet de la chaleur. Le frittage a pour conséquences de modifier les propriétés du système, comme la réduction de la porosité, mais doit faire en sorte qu'au moins un constituant reste en phase solide tout au long du processus afin de garantir une certaine stabilité et la forme originale du système. L'apport d'énergie (thermique) permet ainsi de consolider le système et d'abaisser la tension superficielle.

Avant le frittage, la poudre doit être mise en forme pour donner l'aspect souhaité à la pièce. La mise en forme peut être un pressage uniaxial (dans notre cas), un coulage ou une injection. Cette première pièce est dite "pièce en cru" (ou "vert" ; par exemple en anglais *green density* est la densité de la pièce en cru, avant frittage). Le frittage a pour effet de diminuer le volume global de la pièce en cru, c'est le phénomène de retrait.

Deux types de frittage existent d'un point de vue technologique :

- celui effectué sans contrainte mécanique (chauffage sous air ou sous atmosphère contrôlée), c'est le *frittage naturel*,
- celui effectué sous charge qui consiste à appliquer une pression extérieure uniaxiale ou isostatique pendant le chauffage.

Ce dernier est particulièrement utilisé pour les matériaux difficiles à fritter ou pour obtenir des densités proches de la densité maximale théorique.

La figure 111 détaille les différents types de frittages [173]. D'un point de vue physico-chimique, trois types de frittage peuvent avoir lieu : le frittage en phase solide ; le frittage en phase liquide qui est polyphasé, la phase liquide étant juste suffisante pour permettre le réarrangement des grains et pour former des ponts ; et la vitrification qui correspond à l'apparition d'une phase vitreuse importante lors du chauffage qui permet de combler la porosité (frittage polyphasé). C'est ce type de frittage qui intervient dans le cas de notre verre.

Il y a enfin les frittages de type non-réactif (si le matériau a la même composition chimique que la poudre initiale) et celui de type réactif. Dans ce cas, le frittage provoque à la fois la réaction entre les composés mélangés initialement pour en former un nouveau, et densifie également ce nouveau composé (exemple du frittage de la perovskite : $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{CaTiO}_3 + \text{CO}_2$).

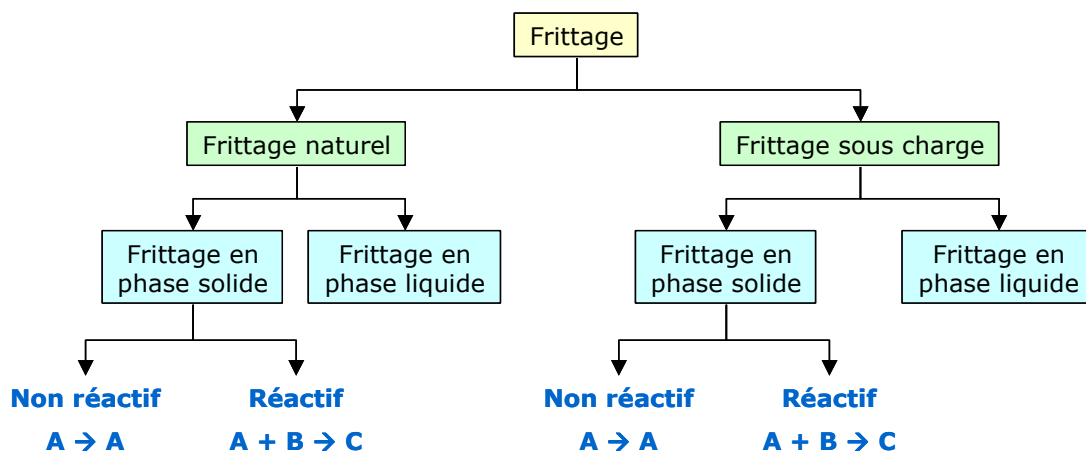


Figure 111 : Organigramme des différents types de frittage

Observations expérimentales du frittage

Différentes techniques d'analyse permettent de se rendre compte du frittage et d'observer des modifications de paramètres. On peut citer :

- La *surface spécifique*. La méthode BET révèle une diminution de l'adsorption du gaz à la surface du solide. Deux explications peuvent être données : soit les grains se soudent entre eux, avec un nombre de grains constant, soit les grains grossissent à distance et le nombre de grains diminue. Ce deuxième cas est appelé mûrissement d'Ostwald et ne correspond pas au frittage. Dans le cas de la soudure entre les grains, il y a densification (consolidation et densification) ou pas (consolidation par coalescence).
- Le *retrait dimensionnel*. La dilatométrie permet de mesurer la différence de dimensions avant (L_0) et après (L) frittage. La variation relative de la longueur étant donnée par $\Delta L/L_0$. Dans un premier temps, la longueur augmente sous l'effet de la chaleur, puis diminue fortement à partir d'une certaine température, signe d'une densification, puis augmente de nouveau. La densification indique la soudure des grains et l'élimination de la porosité.
- La *porosité*. La porosimétrie au mercure donne une information sur les pores ouverts du solide, comme la distribution du diamètre des pores. Les pores fermés, inaccessibles, ne peuvent être mis en évidence qu'à partir de coupes. La porosité est comprise entre 0 et 1 et est le complément de la densité relative ρ : ($p = 1 - \rho$).
- La *densité*. La pycnométrie à hélium permet de mesurer le volume du solide (squelette + porosité fermée) avec précision. Connaissant la masse de l'échantillon, on remonte ainsi à la densité et à la porosité fermée. La densité relative de la pièce évolue typiquement de 0,5 (pièce en cru) à plus de 0,9 (fin de frittage) suivant la mise en forme de l'échantillon et les conditions de frittage. En général, on considère que les joints de grains (les ponts) sont formés pour une densité relative de 0,65. La porosité est alors constituée de pores tubulaires communiquant avec l'extérieur (porosité ouverte) qui s'élimineront peu à peu. À partir de $\rho = 0,92$, la porosité est constituée de sphères renfermant les gaz piégés (porosité fermée). Les gaz doivent alors être éliminés par diffusion à travers le solide.

Modélisation du frittage en phase solide

D'un point de vue thermodynamique, tout système tend à minimiser son énergie globale. Le paramètre primordial est la tension superficielle γ_{sg} . À une diminution de surface dA_{sg} correspond une diminution de l'énergie de la forme $\gamma_{sg} dA_{sg}$. Plus la tension superficielle solide-gaz est élevée, plus la minimisation de l'énergie est importante. Un système massif (faible surface spécifique) est donc plus stable qu'un milieu dispersé (surface spécifique plus élevée). Le frittage, par l'apport de chaleur, permet de tendre vers un système massif.

D'un point de vue cinétique, de nombreux cas sont à envisager en fonction du type de frittage (en phase solide, ou en présence d'une phase liquide). La modélisation du frittage va de même, et la description des mécanismes de transport de matière sont multiples et variés, et dépendent à la fois du type de frittage (donc de l'échantillon) et des conditions expérimentales.

Dans le cas de notre verre FNOC57, le frittage considéré est le frittage par flux visqueux (phase liquide).

Concernant la cinétique du frittage en phase solide, on peut énoncer :

- Plus un grain est petit, plus les forces de compression auxquelles il est soumis dans le solide sont fortes, et plus sa tension de vapeur est importante.
- Plus un pore est petit, plus les forces de tension auxquelles il est soumis sont importantes.

Construction des ponts

La première étape du frittage consiste à créer des ponts (les joints de grains) par la soudure des grains ; la seconde étape est l'élimination de la porosité ouverte dans un premier temps, puis de la porosité fermée.

Les différents types de transport de matière dans la construction des ponts sont réunis dans le tableau 24 [173] :

Tableau 24 : Mécanismes de transport de matière lors de la construction des ponts

# Mécanisme	Nature du déplacement	Source de matière	<i>m</i>	<i>p</i>	Schémas des mécanismes
1	Transport gazeux	Surface des grains	*	*	
2	Diffusion superficielle	Surface des grains	4	6	
3	Diffusion en volume	Surface des grains	3	4	
4	Diffusion en volume	Joints de grains	3	3	
5	Diffusion aux joints de grains	Joints de grains	4	5	
6	Déformation plastique	Volume	-	-	

* *m* et *p* valent respectivement 3 et 4 dans le cas de la diffusion gazeuse mais 2 et 2 dans le cas de l'évaporation-condensation.

Le transport par la phase gazeuse et le transport superficiel conduisent à une simple consolidation de la pièce alors que la diffusion en volume et la diffusion aux joints de grains à partir du centre du joint de grains conduisent également à une densification de la pièce. On va donc chercher à privilégier les mécanismes 3, 4 et 5, le mécanisme 6 intervenant principalement avec les métaux ou lors de frittage sous charge.

L'avancement du frittage est défini par le rapport $\lambda = x/r$ (schéma du tableau 24), sans dimension. La température est mise en évidence pour la diffusion dans le coefficient de diffusion pour un mécanisme *i* :

$$D_i = D_{0i} e^{(-E_i/RT)} \quad (77)$$

avec D_{0i} et E_i respectivement le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation du mécanisme *i*.

La variation de λ au cours du temps est donnée par :

$$\left(\frac{d\lambda}{dt} \right)_i = k_i \frac{D_i}{r^m} \frac{1}{\lambda^p} \quad (78)$$

k_i est fonction du volume molaire du solide et de γ_{sg} . *m* et *p* sont des exposants des mécanismes de cinétique donnés dans le tableau 24.

On constate d'après la formule, que la vitesse augmente fortement lorsque le rayon des grains diminue. On comprend pourquoi les faibles granulométries sont souvent recherchées.

De même, en intégrant l'équation précédente et en remplaçant λ par x/r , on obtient la loi de similitude de Herring pour un processus de croissance de pont :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = k_i \frac{D_i}{r^m} t \quad (79)$$

L'exposant n dépend du processus de croissance des ponts, il vaut $n = p + 1$.
 Suivant les conditions expérimentales (granulométrie, vitesse de chauffage, température de palier,...), un ou des mécanismes vont prédominer par rapport à certains.

Effet de la granulométrie

Les vitesses des mécanismes énoncés plus haut n'augmentent pas toutes de la même façon quand la granulométrie diminue (plus m est élevé, plus la vitesse de frittage est élevée). On constate donc que les faibles granulométries vont favoriser la diffusion superficielle et la diffusion aux joints de grains.

Effet de la température

Les vitesses des différents mécanismes dépendent de la température, via l'énergie d'activation. En général, l'énergie d'activation pour la diffusion superficielle est inférieure à celle de la diffusion volumique. Là encore, la diffusion superficielle est favorisée par les faibles températures. Pour éviter de privilégier la diffusion superficielle (qui rappelons-le, ne densifie pas le solide) au dépens d'autres mécanismes, il faut alors appliquer une montée en température la plus rapide possible pour rester le moins longtemps dans la zone de basse température.

Globalement, on peut dire qu'il n'y a pas un seul, mais plusieurs mécanismes de frittage qui interviennent simultanément, et dans certaines conditions de granulométrie et de température, un mécanisme peut devenir prépondérant sur les autres. Au niveau dimensionnel, comme on l'a évoqué plus haut, le solide va subir pendant le frittage ce que l'on appelle un retrait (linéaire et volumique). Le retrait linéaire relatif mesuré par $\Delta L/L_0$ vaut également h/r (schéma du tableau 24). h étant relié à x par $h = x^2/4$, le retrait linéaire relatif vaut donc $(\lambda/2)^2$.

Elimination de la porosité

Une fois que les ponts entre les grains sont édifiés, la porosité dans la pièce représente encore 30 % environ. L'élimination de la porosité se fait en deux étapes : l'élimination de la porosité ouverte d'abord, puis de la porosité fermée. Chaque grain est en moyenne entouré de 14 autres grains (vérifié dans la modélisation), un grain étant représenté schématiquement par un cuboctaèdre tronqué (octaèdre dont les sommets sont coupés au tiers de la longueur des arêtes), comme illustré sur la figure 112 [173] :

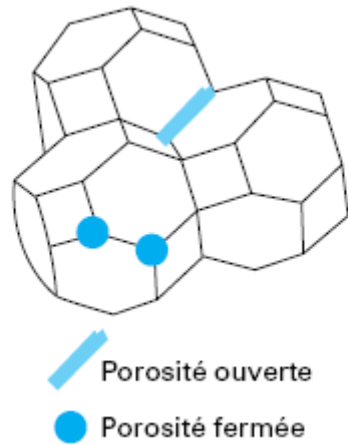


Figure 112 : Grains schématisés par des cuboctaédres tronqués mettant en évidence les deux types de porosité

Les pores ouverts (généralement symbolisés par des cylindres), sont éliminés par la diffusion de matière qui provient des faces et qui aboutit sur les arêtes. Le chemin de diffusion peut alors être le joint de grains (diffusion aux joints de grains) ou le volume d'un des grains (diffusion en volume). Les pores fermés (généralement symbolisés par des sphères), s'éliminent, eux, par diffusion du gaz dans le solide. Si la solubilité du gaz dans le milieu est nulle, alors il se crée une contre-pression qui peut conduire à l'arrêt du frittage et/ou provoquer un grossissement des grains, qui, comme on l'a vu plus haut, inhibe le frittage.

Évolution de la microstructure

La microstructure finale de la pièce frittée va dépendre du ou des mécanisme(s) de construction des ponts, suivant les déplacements de matière mis en jeu. Dans la pratique, la poudre compactée présente une répartition granulométrique qui va conduire pendant le frittage à une courbure dans le joint de grains entre deux grains de tailles différentes. D'après la relation de Laplace sur la cinétique de frittage en fonction de la taille des grains :

$$P_i = P_\infty + \frac{2\gamma_{sg}}{r}, \quad (80)$$

cette courbure conduit à une mise en compression de la matière du côté du centre de courbure (côté petit grain) et une mise en tension côté gros grain. Ce gradient de contrainte induit un flux de matière du petit vers le gros grain, déplaçant le joint de grains vers son centre de courbure. On observe donc la disparition progressive du petit grain au profit du plus gros. Un deuxième type de grossissement est possible (à distance) par l'intermédiaire de la phase gazeuse : comme la pression de sublimation est plus forte au-dessus du petit grain qu'au-dessus du gros grain, le gradient de pression induit un transport gazeux du petit vers le gros grain. C'est le mûrissement d'Ostwald (qui ne correspond pas au frittage).

Les déplacements des pores et des joints de grains pendant le frittage vont jouer un rôle essentiel dans le grossissement des grains. Plus un pore est petit et plus sa vitesse de déplacement sera élevée. Deux cas peuvent être envisagés : soit les vitesses de déplacement des pores et des joints de grains sont égales, auquel cas, le grossissement des grains est dit normal (croissance simultanée des grains et des pores), soit les vitesses sont différentes et auquel cas, le grossissement est dit anormal (séparation des pores et des joints de grains ; à éviter en général).

Si les pores sont peu mobiles ou nombreux, ils imposent la loi de croissance au couple pore-joint de grains, et la croissance est dite contrôlée par les pores. En revanche si les pores sont très mobiles, on peut négliger leur effet de freinage au grossissement des grains, ils se déplacent à la même vitesse

que les joints de grains et ce sont alors ces derniers qui imposent la loi de croissance des grains : la croissance est dite contrôlée par les joints de grains.

Frittage en phase liquide : les trois étapes

Le frittage par flux visqueux qui nous intéresse pour le verre utilisé est un cas particulier du frittage en phase liquide ; il sera vu en détail au paragraphe suivant.

On peut distinguer trois étapes lors d'un frittage en phase liquide [174] : le réarrangement, la dissolution-précipitation et enfin le grossissement des grains.

Réarrangement

La première étape du frittage en phase liquide est caractérisée par une augmentation rapide de la densité apparente due à la "lubrification" du solide par le liquide formé. Les grains se collent entre eux : ils sont mouillés par la phase liquide et il se forme des ménisques entre les grains. Il y a équilibre entre les tensions superficielles quand l'équation d'Young est respectée :

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (81)$$

θ est l'angle de raccordement (l'angle entre les vecteurs $\vec{\gamma}_{sl}$ et $\vec{\gamma}_{lg}$). Si θ est inférieur à $\pi/2$ on dit que le liquide est mouillant. Dans le cas contraire, le liquide est non mouillant (comme le mercure). Chaque grain étant lié à plusieurs voisins, les forces de capillarité doivent s'annuler autour des grains par mouvement de ces derniers. À la fin du réarrangement, la résultante des forces soumises sur chaque grain est donc nulle.

Dissolution-précipitation

Quand une phase liquide est présente entre deux grains (pont liquide), une partie de chaque grain va se dissoudre (à l'interface solide-liquide). L'espèce dissoute diffuse alors dans le liquide. Si le liquide est un bon mouillant du solide, alors le soluté peut précipiter à la surface convexe liquide-gaz des ménisques. Au fur et à mesure du phénomène, la courbure va diminuer à l'interface solide-liquide et par là-même rapprocher les centres de grains.

La cinétique du retrait ($\Delta L/L_0$) est alors limitée soit par la dissolution, soit par la diffusion.

Grossissement des grains

Le grossissement des grains suit une loi du type :

$$G^3 - G_0^3 = k t \quad (82)$$

avec G_0 et G les diamètres des grains aux temps $t = 0$ et t , et k est une constante.

Annexe 2 : Irradiation alpha externe de kernels d'UO₂ en milieu aqueux

Ces expériences d'irradiation ont été menées conjointement avec Johan Vandendorre au cyclotron du CEMHTI (anciennement CERI) d'Orléans.

L'oxyde d'uranium a été étudié durant de nombreuses années en tant que solide de référence car présent en majeure partie dans le combustible usé. Malgré la multitude de données sur UO₂, les mécanismes d'oxydoréduction et de dissolution ne sont pas clairement définis. De plus, peu de données existent sur les effets de la radiolyse α de l'eau (initiée par le rayonnement α de l'uranium et des actinides) et de la présence d'hydrogène en tant que gaz issu de la dégradation du colis de déchets radioactifs. Cette étude permet d'analyser indépendamment chacun de ces paramètres pour définir leur influence sur les mécanismes de dissolution d'UO₂ à l'interface solide/solution.

Le matériau d'étude est ici les kernel d'UO₂ (sans gangue) issus de particules TRISO à l'uranium. Comme les kernels n'ont pas été irradiés en réacteur, l'irradiation α est simulée par un faisceau externe qui est dirigé vers le collimateur (avec fenêtre en quartz de 150 μ m d'épaisseur) d'une cellule d'irradiation en polyéthylène. Trente kernels sont plaqués contre la fenêtre de quartz pour être sous l'effet maximum du faisceau α (dénommés dans la suite par "TRISO- α ") (les α n'ont un pouvoir de pénétration dans l'eau que de quelques microns) ou bien sont disposés quelques millimètres plus loin dans la solution (dénommés dans la suite par "TRISO"). La solution d'étude est un mélange de 5 mL de NaCl à 10⁻³ M et de 25 mL de NaHCO₃ à 4.10⁻² M. Les conditions réductrices sont assurées par un dispositif électrochimique. Les gaz d'études sont l'argon seul (dénommé dans la suite "Ar") et le mélange argon 95 % / hydrogène 5 % (dénommé dans la suite "Ar/H₂") pour éliminer au maximum l'oxygène et pour étudier le rôle de l'hydrogène sur la dissolution de l'UO₂. Enfin, la dose d'irradiation atteint 100 Gy/min pendant deux heures en utilisant un faisceau de 28 MeV (7 MeV en solution). Toutes ces conditions expérimentales avaient déjà prouvé leur efficacité au laboratoire sur la dissolution de colloïdes d'UO₂ sous radiolyse α [156,219]. La figure 113 illustre le montage expérimental.

Les concentrations en uranium sont analysées par ICP-MS et celles de l'eau oxygénée sont mesurées par la méthode de Ghormley [155] déjà décrite au chapitre 4.

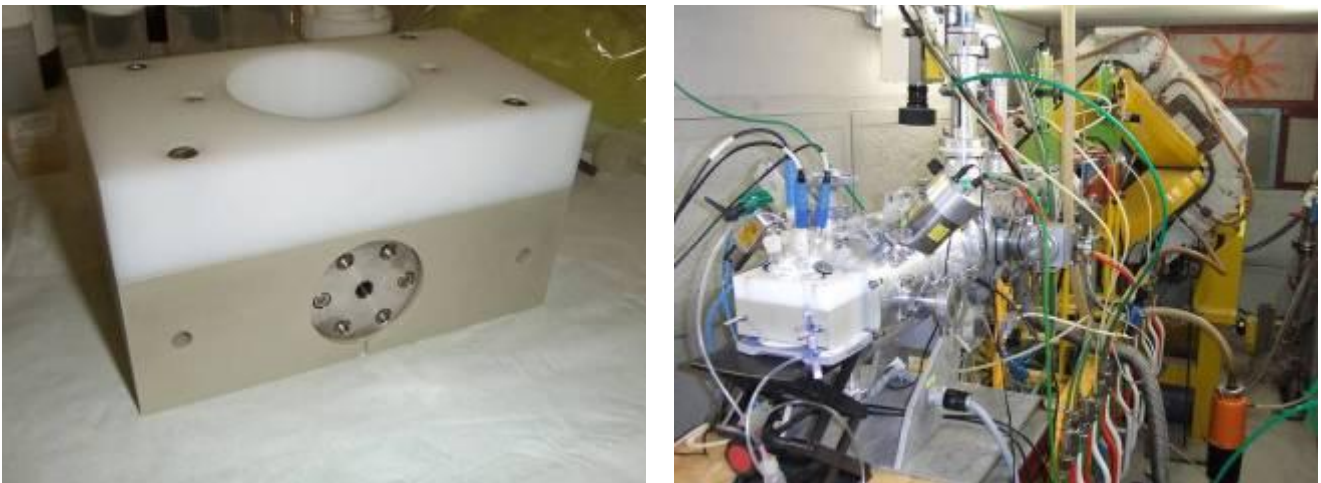


Figure 113 : Cellule d'irradiation α et son installation en sortie de ligne

Le tableau 25 résume les résultats obtenus :

Tableau 25 : [U] et [H₂O₂] après dissolution de kernels d'UO₂ sous irradiation α

Echantillon	[U] ($\mu\text{mol/L}$)	[H ₂ O ₂] ($\mu\text{mol/L}$)
Réf-Ar	0	10,1
Réf-Ar/H ₂	0	20,9
TRISO-Ar	0,0186	8,6
TRISO-Ar/H ₂	0,0336	12,7
TRISO- α -Ar/H ₂	3,37	13,4

Sous argon, la concentration d'uranium augmente (de 0 à $1,86 \cdot 10^{-8}$ mol/L) en même temps que la concentration en H₂O₂ diminue (de 10,1 à 8,6 $\mu\text{mol/L}$). Le lien entre la consommation de l'eau oxygénée et la dissolution de l'UO₂ est donc établi. Quand de l'hydrogène est ajouté au système, des données importantes sont obtenues. La production de H₂O₂ est augmenté d'un facteur d'environ 2 (de 10,1 à 20,9 $\mu\text{mol/L}$), d'où le lien entre H₂O₂ et l'hydrogène. De plus, la dissolution de l'UO₂ est augmentée d'un facteur proche de 2 (de $1,86 \cdot 10^{-8}$ à $3,36 \cdot 10^{-8}$ mol/L). La présence de gaz H₂ influe donc de manière non négligeable sur la dissolution de l'UO₂ en augmentant sa dissolution. Finalement, parmi les échantillons en présence de kernels d'UO₂, le fait que les billes soient placées directement dans le faisceau d' α ("TRISO- α ") accélère considérablement la vitesse de dissolution (d'un facteur 100) alors que la consommation de H₂O₂ est semblable (environ 7 $\mu\text{mol/L}$). En effet, sous le faisceau d' α , de nombreux produits issus de la radiolyse de l'eau (e⁻, HO[•]...) peuvent affecter la dissolution de l'UO₂. La concentration locale en H₂O₂ est aussi probablement plus grande que celle mesurée, malgré l'agitation de la solution. Quelques clichés MEB des kernels lixiviés ou irradiés sont présentés en figure 114. Il est observé que la dissolution est locale et a préférentiellement lieu aux joints de grains.

Ces expériences ont apporté quelques données intéressantes concernant la dissolution de l'UO₂ en milieu aqueux sous H₂ mais qui sont plutôt en contradiction avec les sources habituelles de la littérature qui prévoient un effet protecteur de l'hydrogène. Toutefois, ces expériences représentent les prémices d'un programme d'irradiation α prévu au nouveau cyclotron ARRONAX de Nantes, où des mesures *in situ* par spectroscopies UV-Vis et μ -Raman seront possibles, sous des irradiations pulsées d'énergie 68 MeV.

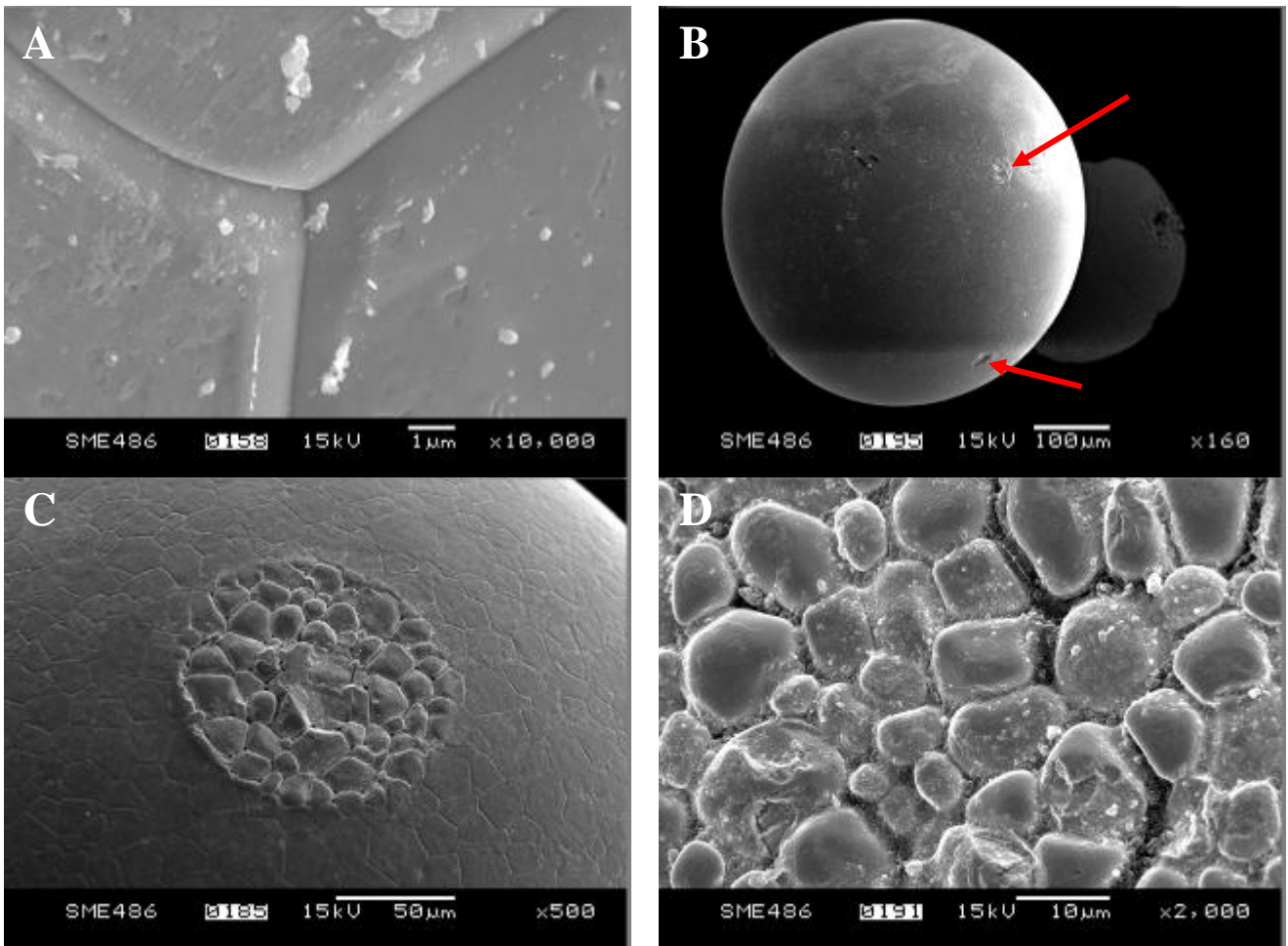


Figure 114 : A : joints de grains d' UO_2 sur un kernel non irradié. B : kernel lixivié ("TRISO-Ar/H₂"). Les deux flèches indiquent des zones dissoutes. C-D : zones dissoutes sur des kernels irradiés ("TRISO- α -AR/H₂").

Annexe 3 : Lixiviation dynamique d'un kernel de (Th,U)O₂ irradié en réacteur nucléaire

Cette étude, qui entre dans le cadre du projet européen RAPHAEL, traite de la lixiviation dynamique d'un kernel irradié de combustible HTR sous conditions géologiques, c'est-à-dire avec de l'eau synthétique à potentiel réducteur.

Dans le cas d'un éventuel stockage des particules TRISO en condition géologique, il a été montré que les radioéléments restent piégés aussi longtemps que la gangue reste intacte. Mais si les différentes couches (en particulier SiC) rompent dû à des interactions mécaniques et/ou chimiques, leur comportement à long terme dépend principalement de la stabilité chimique du kernel. Sa stabilité est supposée dépendante des conditions redox du milieu de stockage. Dans les concepts européens de stockage, les conditions oxydantes ne sont présentes que sur le court terme, dues à la présence résiduelle d'oxygène enfermé dans le colis ou dues à la décomposition radiolytique de l'eau par l'irradiation α . Par contraste, un environnement réducteur est attendu dans le milieu de stockage (l'argile) à long terme.

Cette étude donne alors des informations sur les produits de fission et les actinides relâchés issus du kernel irradié et permet d'apprécier leur congruence ou non entre eux et par rapport à la matrice de thorium/uranium.

La particule irradiée a été obtenue du FZJ en 2004. La composition initiale d'oxydes dans le kernel avant irradiation est la suivante : 84,4 % de ThO₂ et 15,6 % d'UO₂ et les proportions initiales en isotopes de l'uranium étaient 90,84 % de ²³⁵U et 9,16 % de ²³⁸U (rapport d'environ 9,92). La durée d'irradiation a été de 182 jours en 1978. La masse du kernel était de 3,35.10⁻⁴ g et sa surface de 5,204.10⁻⁷ m². Après irradiation, l'inventaire des radioéléments indique que les trois radioéléments qui ont l'activité spécifique la plus élevée sont le césium 137 (7,49.10⁹ Bq/g), le strontium 90 (5,18.10⁹ Bq/g) et le plutonium 238 (3,32.10⁷ Bq/g). Ce sont alors ces radioéléments qui ont été analysés.

L'expérience de lixiviation a débuté en octobre 2004 suivant le protocole décrit en référence [220]. Brièvement, le pH de l'eau synthétique est d'environ 7,5 ; les conditions réductrices sont assurées par du sulfure de sodium ; le gaz est purifié de l'oxygène en bullant dans une solution de métavanadate d'ammonium en présence d'un amalgame de zinc et de mercure (les réactions sont détaillées en [220]) ; le kernel est placé dans un réacteur en inox à travers duquel circule la solution grâce à une pompe péristaltique à un débit d'environ 2 mL/h. La solution est alors collectée dans un flacon, qui est périodiquement vidé pour l'analyse de ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr et ²³⁸Pu.

La solution est dans un premier temps analysée en spectrométrie gamma : le pic du césium 137 apparaît à 661,65 keV. Le césium est ensuite éliminé par le phosphomolybdate d'ammonium (AMP) puis le strontium est séparé du reste des radioéléments par un passage sur une résine qui retient spécifiquement le Sr. Le strontium 90 est alors analysé en scintillation liquide (il est émetteur β^-). Enfin, le plutonium est séparé des autres radioéléments par passage sur des résines échangeuses d'ions à différentes concentrations d'acides et à différents degrés d'oxydation. Le ²³⁸Pu est également analysé en scintillation liquide (il est émetteur α).

La figure 115 résume les analyses des trois principaux radioéléments.

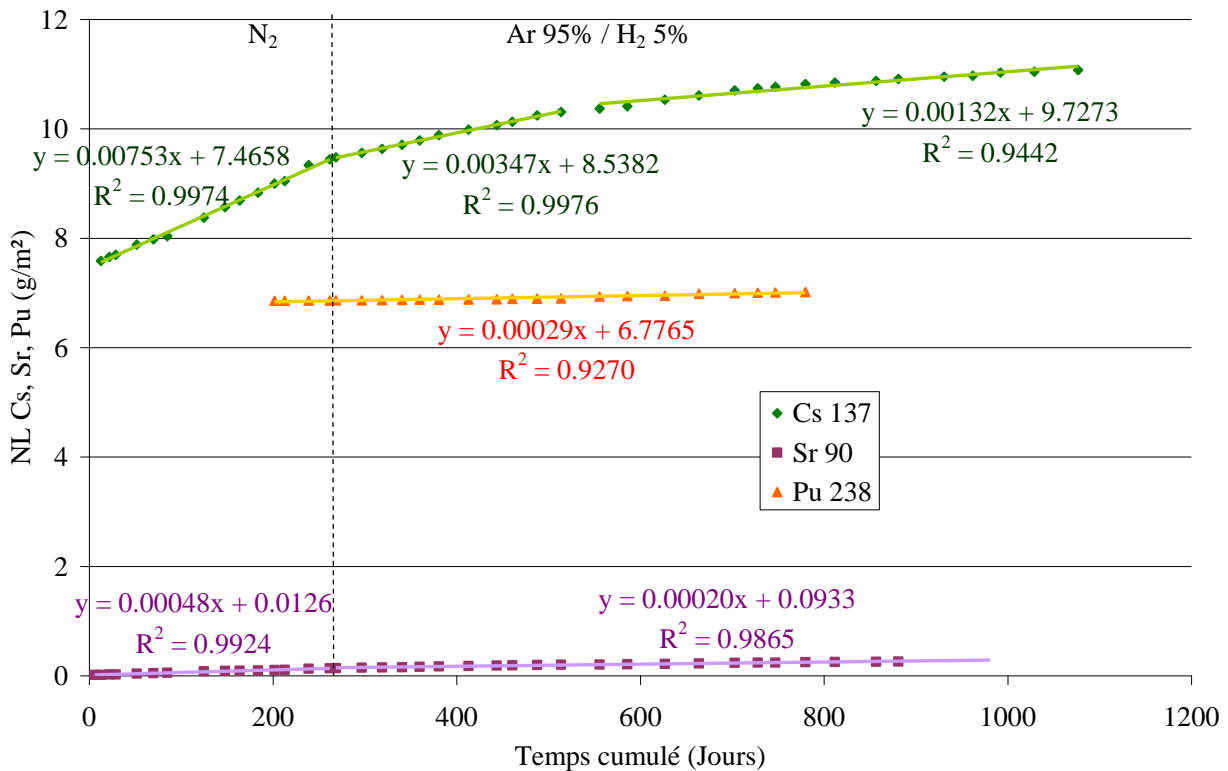


Figure 115 : Pertes de masses normalisées de ^{137}Cs , ^{90}Sr et ^{238}Pu

Pour ^{137}Cs et ^{238}Pu , il y a un fort relâchement instantané en début de lixiviation qui correspond à la fraction labile de la surface du kernel et accessible aux joints de grains. La nature du gaz semble jouer un rôle : sous Ar/H₂ la vitesse de corrosion est environ deux fois plus faible que sous N₂ (au lieu de l'argon), contrairement à ce qui a été observé pendant les irradiations α . Les résultats montrent aussi un relâchement relativement faible et congruent entre le plutonium et le strontium, indiquant une dissolution de la matrice à un taux compris entre 0,2 et 0,3 mg.m⁻².j⁻¹ tandis que le relâchement de césium est encore quatre fois plus élevé après 1000 jours.

On peut conclure de ces résultats et de ceux obtenus par irradiation α (les résultats sont également résumés dans la référence [221]) que la radiolyse α est un facteur clé limitant la stabilité du combustible HTR utilisé. Néanmoins, des résultats contradictoires de l'effet de H₂ sur la dissolution de l'UO₂ sont obtenus. De futures expériences au cyclotron ARRONAX devraient permettre d'éclaircir ces phénomènes.

Sigles et acronymes

Réacteurs, projets, composants

AGR : Advanced Gas-cooled Reactor
ANTARES : Areva New Technology for Advanced Reactor Energy Supply
AVR : Arbeitsgemeinschaft Versuchs Reaktor (consortium de réacteur d'essai)
EPR : European Pressurized Reactor
ESBWR : Economic Simplified Boiling Water Reactor
FP : Framework Programme
FSV : Fort Saint Vrain
GFR : Gas-cooled Fast Reactor
GT-MHR : Gas Turbine - Modular Helium Reactor,
HTGR : High Temperature Gas-cooled graphite-moderated Reactor
HTLTR : High-Temperature Lattice Test Reactor
HTTR : High Temperature engineering Test Reactor
HTR : High Temperature Reactor
IHX : Intermediate Heat eXchanger
LFR : Lead-cooled Fast Reactor
LWR : Light Water-cooled Reactor
MAGNOX : MAGNesium OXide
MSR : Molten Salt Reactor
NGNP : Next Generation Nuclear Plant

NHDD : Nuclear Hydrogen Development and Demonstration
PBMR : Pebble Bed Modular Reactor
PBR : Pebble Bed Reactor
PCHE : Printed Circuit Heat Exchanger
PFHE : Plate Fin Heat Exchanger
PSHE : Plate Stamped Heat Exchanger
PUMA : PIUtonium and Minor Actinides Management in Thermal High Temperature Reactors
RAPHAEL : ReActor for Process Heat And ELectricity
RBMK : Reaktor Bolshoy Moshchnosti Kanalnyi (réacteur de grande puissance à tubes de force)
REB : Réacteur à Eau Bouillante
REP : Réacteur à Eau Pressurisée
SAR : Siemens-Argonaut Reactor
SCWR : SuperCritical-Water-cooled Reactor
SFR : Sodium-cooled Fast Reactor
SHE : Semi-Homogeneous Experiments
THTR : Thorium-Hochtemperaturreaktor (réacteur à haute température au thorium)
UNGG : Uranium Naturel Graphite Gaz
VHTR : Very High Temperature Reactor

Instituts, sociétés, organisations

AEN : Agence pour l'Énergie Nucléaire
AIEA : Agence Internationale pour l'Énergie Atomique
ANL : Argonne National Laboratory
ARRONAX : Accélérateur pour la Recherche en Radiochimie et Oncologie à Nantes Atlantique
ASN : Autorité de Sûreté Nucléaire
BNFL : British Nuclear Fuels Limited
BNL : Berkeley National Laboratory
BNWL : Battelle-Pacific NorthWest Laboratory
CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique
CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation
CERCA : Compagnie pour l'Étude et la Réalisation de Combustibles Atomiques

CERI : Centre d'Études et de Recherches par Irradiation
CGNPC : China Guangdong Nuclear Power Corporation
CNEA : Comisión Nacional de Energía Atómica
CNEN : Comissão Nacional de Energia Nuclear
CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique
DME : Department of Minerals and Energy
DOE : Department Of Energy
EDF : Électricité De France
FE : Fuji Electric
FZJ : ForschungsZentrum Jülich
GA : General Atomics
GGA : Gulf General Atomic

GIF : Generation IV International Forum
GLC : Great Lakes Carbon
HKG : Hochtemperatur-Kernkraftwerk GmbH
INET : Institute of Nuclear and new Energy Technology
INL : Idaho National Laboratory
IRSN : Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
IAEA : Japan Atomic Energy Agency (regroupe depuis le 01/10/2005 le JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute) et le JNC (Japan Nuclear Cycle Development Institute))
KAERI : Korea Atomic Energy Research Institute
KFA : KernForschungsAnlage
KfK : Kernforschungszentrum Karlsruhe
KHNP : Korea Hydro & Nuclear Power
KWU : KraftWerk Union

LANL : Los Alamos National Laboratory
LLNL : Lawrence Livermore National Laboratory
MIT : Massachusetts Institute of Technology
NERAC : Nuclear Energy Research Advisory Committee
OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Économiques
ORNL : Oak Ridge National Laboratory
PECO : Philadelphia Electric Company
PSI : Paul Scherrer Institute
REA : RosEnergAtom consortium
SGL : SIGRI / Great Lakes carbon
TEPCO : Tokyo Electric Power Company incorporated
TUG : Technische Universität Graz
TVO : Teollisuuden Voima Oy

Analyses, procédés, composés

ADU : Ammonium Di-Uranate
AMP : PhosphoMolybdate d'Ammonium
APCI : Atmospheric Pressure Chemical Ionization
ATG : Analyse ThermoGravimétrique
BAF : Bacon Anisotropy Factor
BSE : BackScattered Electrons
CAPRI : CEA & AREVA PRoduction Integrated
CEG : Compacted Exfoliated Graphite
CNTP : Condition Normales de Température et de Pression
COX : Callovo-Oxfordien
CVD : Chemical Vapour Deposition
DRX : Diffraction par les Rayons X
EDX : Energy Dispersive X-Ray spectroscopy
EG : Exfoliated Graphite
ESI : Electro-Spray Ionization
FC : Fuel Compact
FEM : Finite Elements Method
FID : Flame Ionization Detector

FWHM : Full Width at Half Maximum
GC/MS : Gas Chromatography / Mass Spectrometry
GIC : Graphite Intercalated Compound
GRAAL : Glass Reactivity for Allowance of the Alteration Layer
GSP : Gel Supported Precipitation
MCC1 : Material Characterization Center 1
MEB : Microscope/Microscopie Électronique à Balayage
MET : Microscope/Microscopie Électronique à Transmission
MOX : Mixed OXides
PDMS : PolyDiMéthylSiloxane
PUREX : Plutonium and Uranium Recovery by EXtraction
SMR : Steam Methane Reforming
SPME : Solid-Phase Micro-Extraction
TAV : Test d'Altération du Verre
VOC : Volatile Organic Compound

Notations et valeurs des constantes

Symbole	Signification	Valeur	Unité
α	Particule alpha	-	-
α	Coefficient d'expansion thermique	-	K ⁻¹
β	Particule bêta	-	-
β	Nombre de Biot	-	-
c	Vitesse de la lumière	299 792 458	m.s ⁻¹
d	Densité	-	-
d_{hkl}	Distance inter-réticulaire entre les plans (h k l)	-	-
D	Diamètre	-	m
e	Charge élémentaire	1,602 176 487(40).10 ⁻¹⁹	C
E	Module d'Young	-	GPa
E^*	Module d'Young réduit	-	GPa
E_0	Energie de l'électron au repos	0,510 998 910(13)	MeV
η	Viscosité	-	-
f	Fréquence	-	Hz
F	Charge	-	N
g	Accélération de la pesanteur	9,806 65	m.s ⁻²
G ou λ	Module de cisaillement ou 2 nd coefficient de Lamé	-	GPa
γ	Rayon gamma	-	-
γ	Tension de surface	-	dyn.cm ⁻¹
h	Constante de Planck	6,626 068 93(33).10 ⁻³⁴	J.s
H_V	Dureté Vickers	-	-
I	Intensité des ultrasons	-	W.m ⁻¹ ou W.cm ⁻¹
J	Complaisance	-	Pa ⁻¹
k	Constante de Boltzmann	1,380 650 4(24).10 ⁻²³	J.K ⁻¹
K	Facteur de forme	-	-
λ	Longueur d'onde	-	m
m_e	Masse de l'électron	9,109 382 15(45).10 ⁻³¹	kg
m_u	Constante de masse atomique	1,660 538 782(83).10 ⁻²⁷	kg
μ	1 ^{er} coefficient de Lamé	-	GPa
N_A	Nombre d'Avogadro	6,022 141 79(30).10 ²³	mol ⁻¹
ν	Coefficient de Poisson	-	-
ν_r	Fraction volumique de particules de rayon r	-	-
ξ_r	Fonction de formation de ponts entre particules de rayon r	-	-
P	Pression	-	Pa
P_A	Pression acoustique	-	Pa
P_H	Pression hydraulique	101300	Pa
π	Pi	3,141 592 653 589 793	-
Q	Débit	-	L.min ⁻¹
r	Rayon	-	m
R	Constante des gaz parfaits	8,314 472(15)	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
R	Résistance des matériaux	-	K
ρ	Masse volumique	-	Kg.m ⁻³
σ	Rupture mécanique	-	GPa
t	Temps	-	s
T	Température	-	K
u	Déplacement	-	m
U	Tension d'accélération	-	V
θ	Angle	-	Rad ou °

Source des valeurs : [222,223]

Correspondance entre unités

Nom	Unité		Correspondance	Unité S.I.
Degré Celsius	°C	Equivaut à	(°C + 273,15)	K
Calorie	cal		4,185 5	J
Watheure	Wh		3 600	J
Cheval-Vapeur	CV		735,499 000 087 3	W
Bar	bar		100 000	Pa
Pound force per inch ²	psia		6 894,756 999 871	Pa
Degré	°		(° x π / 180)	rad

Références bibliographiques

- [1] CEA. Informations sur l'énergie 2005. 2005.
- [2] CEA. Mémento sur l'énergie. 2006.
- [3] CEA. ELECNUC Les centrales nucléaires dans le monde. 2008:1-68.
- [4] Raphaël, a European project for the development of HTR/VHTR technology for industrial process heat supply and cogeneration. October 1-4, 2006; HTR2006; 2006.
- [5] Raphaël project - HTR specific waste characterization programme. October 1-4, 2006; HTR2006; 2006.
- [6] Talamo A, Gudowski W. Adapting the deep burn in-core fuel management strategy for the gas turbine – modular helium reactor to a uranium–thorium fuel. Annals of Nuclear Energy 2005 11;32(16):1750-81.
- [7] AEN. NEA-1726 IRPHE-DRAGON-DPR. <http://www.nea.fr/abs/html/nea-1726.html>.
- [8] Wikipedia. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Accueil>.
- [9] PBMR. History. <http://www.pbmr.com/index.asp?Content=184>.
- [10] Hittner D. What is a HTR? 2008.
- [11] Nuclear Engineering Division Argonne National Laboratory. Preliminary Assessment of Existing Experimental Data for Validation of Reactor Physics Codes and Data for NGNP Design and Analysis. 2005;ANL-05/05.
- [12] Schultz RR. Next Generation Nuclear Plant Methods Research and Development Technical Program Plan. 2008;INL/EXT-06-11804.
- [13] Maurel V. EPR, spearhead of the European nuclear renaissance. Nuclear Engineering and Design 2006 8;236(14-16):1447-54.
- [14] Baumann E, Terry IR. The EPR: A clear step forward in dose reduction and radiation protection. Nuclear Engineering and Design 2006 8;236(14-16):1720-7.
- [15] AREVA. EPR en Finlande: "Olkiluoto 3" Le premier réacteur de 3ème génération en construction dans le monde. 2007-05;Dossier de presse.
- [16] EDF. L'EPR - Flamanville 3. 2007-07.
- [17] Estève B. Speech of B. Estève “EPR deployment shifting into high gear”. Nuclear Engineering and Design 2007 7;237(12-13):1223-30.
- [18] DOE NERAC, GIF. A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems. 2002-12.

- [19] Brinkmann G. Modular HTR confinement/containment and the protection against aircraft crash. Nuclear Engineering and Design 2006 8;236(14-16):1612-6.
- [20] Brinkmann G. HTR Confinement/Containment and the Protection against Aircraft Crash. 2008.
- [21] Carles P. Nuclear Hydrogen Production. 2008 Eurocourse 3.
- [22] Chang J. Status of Nuclear Hydrogen Production Technology Development Project in Korea. International Conference on Non-electrical Applications of Nuclear Power 16/04/2007.
- [23] Pra F, Tochon P. Intermediate Heat Exchangers (IHX). 2008.
- [24] Sterbentz JW, Phillips B, Sant RL, Chang GS, Bayless PD. Reactor physics parametric and depletion studies in support of TRISO particles fuel specification for the Next Generation Nuclear Plant. 2004-09;INEEL/EXT-04-02331.
- [25] Gauthier JC, Brinkmann G, Copsey B, Lecomte M. ANTARES: The HTR/VHTR project at Framatome ANP. Nuclear Engineering and Design 2006 3;236(5-6):526-33.
- [26] AREVA NP and CEA fuel development and qualification program on HTR fuel technology. ; October 1-4, 2006; HTR2006; 2006.
- [27] Gas cooled reactors R&D strategy in France. ; October 1-4, 2006; HTR2006; 2006.
- [28] Kuijper JC, Raepsaet X, deHaas JBM, von Lensa W, Ohlig U, Ruetten H-, et al. HTGR reactor physics and fuel cycle studies. Nuclear Engineering and Design 2006 3;236(5-6):615-34.
- [29] Minatsuki I, Tanihira M, Mizokami Y, Miyoshi Y, Hayakawa H, Okamoto F, et al. The role of Japan's industry in the HTTR design and its construction. Nuclear Engineering and Design 2004 10;233(1-3):377-90.
- [30] Sawa K, Ueta S. Research and development on HTGR fuel in the HTTR project. Nuclear Engineering and Design 2004;233:163.
- [31] IAEA. Evaluation of high temperature gas cooled reactor performance: Benchmark analysis related to initial testing of the HTTR and HTR-10. 2003-11;IAEA-TECDOC-1382.
- [32] Irradiation testing of matrix material for spherical HTR-10 fuel elements. ; October 1-4, 2006; ; HTR2006; 2006.
- [33] Yang Y, Luo Z, Jing X, Wu Z. Fuel management of the HTR-10 including the equilibrium state and the running-in phase. Nuclear Engineering and Design 2002;218:33.
- [34] Hittner D. HTR applications: future prospects. 2008.
- [35] Outlines of the French R&D programme for the development of high and very high temperature reactors. ; October 1-4, 2006; HTR2006; 2006.
- [36] High-temperature reactor fuel technology in the European projects HTR-F1 and Raphaël. ; October 1-4, 2006; HTR2006; 2006.
- [37] Raphaël project: Materials development for the VHTR - Results from HTR-M & HTR-M1 projects plus future Raphaël programme. ; October 1-4, 2006; HTR2006; 2006.

- [38] Phenomenology of graphite burning in massive air ingress accidents. ; October 1-4, 2006; : HTR2006; 2006.
- [39] Moormann R, Hinssen H-, Kühn K. Oxidation behaviour of an HTR fuel element matrix graphite in oxygen compared to a standard nuclear graphite. Nuclear Engineering and Design 2004;227:281.
- [40] Oxidation experiments and theoretical examinations on graphite materials relevant for the PBMR. ; October 1-4, 2006; HTR2006; 2006.
- [41] Latest achievements of CEA & AREVA NP on HTR fuel fabrication. ; October 1-4, 2006; HTR2006; 2006.
- [42] Establishment of the technology to manufacture uranium dioxide kernels for PBMR fuel. ; October 1-4, 2006; HTR2006; 2006.
- [43] Petti DA, Buongiorno J, Maki JT, Hobbins RR, Miller GK. Key differences in the fabrication, irradiation and high temperature accident testing of US and German TRISO-coated particle fuel, and their implications on fuel performance. Nuclear Engineering and Design 2003;222:281.
- [44] Xu SJ, Zhou JG, Yang B, Zhang BZ. Effect of deposition temperature on the properties of pyrolytic SiC. Journal of Nuclear Materials 1995;224:12.
- [45] Manufacture of high corrosion resistant fuel spheres (FS) for high temperature pebble bed modular reactors (PBMR). ; October 1-4, 2006; HTR2006; 2006.
- [46] Quality control of high temperature reactors (HTR) compacts via X-ray tomography. ; October 1-4, 2006; HTR2006; 2006.
- [47] Processes and major equipment for the production of compacts HTR fuel. Eurocourse; 4-7 December, 2007; 2007-12.
- [48] Irradiation results of AVR fuel pebbles at increased temperature and burn-up un the HFR Petten. ; October 1-4, 2006; HTR2006; 2006.
- [49] Reitsma F, Strydom G, deHaas JBM, Ivanov KE, Tyobeka B, Mphahlele R, et al. The PBMR steady-state and coupled kinetics core thermal-hydraulics benchmark test problems. Nuclear Engineering and Design 2006 3;236(5-6):657-68.
- [50] Ponomarev-Stepnoi NN, Kukharkin NE, Bobrov AA, Chuniaev EI, Garin VP, Glushkov ES, et al. Experiments on HTR criticality parameters at the ASTRA facility of the Kurchatov Institute. Nuclear Engineering and Design 2003 6;222(2-3):215-29.
- [51] Charollais F, Fonquernie S, Perrais C, Perez M, Dugne O, Cellier F, et al. CEA and AREVA R&D on HTR fuel fabrication and presentation of the CAPRI experimental manufacturing line. Nuclear Engineering and Design 2006 3;236(5-6):534-42.
- [52] Talamo A, Gudowski W. Performance of the gas turbine-modular helium reactor fuelled with different types of fertile TRISO particles. Annals of Nuclear Energy 2005 11;32(16):1719-49.

- [53] Woaye-Hune A, Ehster S. Calculation of decay heat removal transient by passive means for a direct cycle modular HTR.
- [54] IAEA. Irradiation Damage in Graphite due to Fast Neutrons in Fission and Fusion Systems. 2000-04;IAEA-TECDOC-1154.
- [55] Fayos J. Possible 3D Carbon Structures as Progressive Intermediates in Graphite to Diamond Phase Transition. *Journal of Solid State Chemistry* 1999 12;148(2):278-85.
- [56] Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press; 2004.
- [57] IAEA. Graphite moderator lifecycle behaviour. 1996-08;IAEA-TECDOC-901.
- [58] Virgil'ev YS. Impurities in and service ability of reactor graphite. *Atomic Energy* 1998;84:6.
- [59] Hensel W, Hoinkis E. The diffusion of cesium in the graphitic matrix A3-3 in the presence of helium at pressures up to 10^7 Pa. *Journal of Nuclear Materials* 1995;224:1.
- [60] Hensel W, Hoinkis E. The diffusion of cesium in the graphitic matrix A3-3 under irradiation by a fast neutron flux of $2 \times 10^{17} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. *Journal of Nuclear Materials* 1995;224:230.
- [61] Miller GK, Petti DA, Varacalle DJ, Maki JT. Consideration of the effects on fuel particle behavior from shrinkage cracks in the inner pyrocarbon layer. *Journal of Nuclear Materials* 2001;295:205.
- [62] Miller GK, Petti DA, Varacalle DJ, Maki JT. Statistical approach and benchmarking for modeling of multi-dimensional behavior in TRISO-coated fuel particles. *Journal of Nuclear Materials* 2003;317:69.
- [63] Miller GK, Petti DA, Maki JT. Consideration of the effects of partial debonding of the IPyC and particle asphericity on TRISO-coated fuel behavior. *Journal of Nuclear Materials* 2004;334:79.
- [64] Miller GK, Petti DA, Maki JT, Knudson DL. An evaluation of the effects of SiC layer thinning on failure of TRISO-coated fuel particles. *Journal of Nuclear Materials* 2006;355:150.
- [65] Nozawa T, Snead LL, Katoh Y, Miller JH, Lara-Curzio E. Determining the shear properties of the PyC/SiC interface for a model TRISO fuel. *Journal of Nuclear Materials* 2006;350:182.
- [66] Robert-Inacio F, Boschet C, Charollais F, Cellier F. Polar studies of the sphericity degree of V/HTR nuclear fuel particles. *Materials Characterization* 2006;56:266.
- [67] Nickel H, Nabielek H, Pott G, Mehner AW. Long time experience with the development of HTR fuel elements in Germany. *Nuclear Engineering and Design* 2002;217:141.
- [68] IAEA. Characterization, treatment and conditioning of radioactive graphite from decommissioning of nuclear reactors. 2006-09;IAEA-TECDOC-1521.
- [69] Service public de la diffusion du droit.
[http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000240700&dateTexte=.](http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000240700&dateTexte=)
- [70] IAEA. Application of Thermal Technologies for Processing of Radioactive Waste. 2006-12;IAEA-TECDOC-1527.

- [71] Fachinger J, von Lensa W, Podruhzina T. Decontamination of nuclear graphite. Nucl.Eng.Des. 2008 11;238(11):3086-91.
- [72] Masson M, Grandjean S, Lacquement J, Bourg S, Delauzun JM, Lacombe J. Block-type HTGR spent fuel processing: CEA investigation program and initial results. Nuclear Engineering and Design 2006 3;236(5-6):516-25.
- [73] Fuls WF, Mathews EH. Passive cooling of the PBMR spent and used fuel tanks. Nuclear Engineering and Design 2007 7;237(12-13):1354-62.
- [74] Fuls WF, Viljoen S, C., Koch C, Kleingeld M. The interim fuel storage facility of the PBMR. Annals of Nuclear Energy 2005;32:1854.
- [75] Corrosion studies of the PBMR spent fuel tank material - aiming for 80 years life on carbon steel. ; October 1-4, 2006; HTR2006; 2006.
- [76] Matimba TAD, Krueger DLW, Mathews EH. A multi-tank storage facility to effect power control in the PBMR power cycle. Nuclear Engineering and Design 2007 1;237(2):153-60.
- [77] van Rooyen WJ, Krueger DLW, Mathews EH, Kleingeld M. Simulation and optimisation of gas storage tanks filled with heat sink. Nuclear Engineering and Design 2006;236:156.
- [78] AREVA. Document de référence 2006. 2007;23.
- [79] X-Ray Data Booklet. Lawrence Berkeley National Laboratory ed. Berkeley: University of California; 2001.
- [80] Suresh Baru V, Seehra MS. Modeling of disorder and X-ray diffraction in coal-based graphitic carbons. Carbon 1996;34:1259.
- [81] Bacon GE. A Method for Determining the Degree of Orientation of Graphite. J. Appl. Chem. 1956;6:477-81.
- [82] Mochida I, Ogawa M, Takeshita K. Anisotropy of Needle Cokes. Bulletin of the Chemical Society of Japan 1976;49(2):514-9.
- [83] Noda I, Inagaki M. Kogyo Kagaku Zasshi 1959;62:1300.
- [84] Micromeritics. Manuel d'utilisation Accupyc 1330. Verneuil-en-Halatte.
- [85] Blanchard A. The thermal oxidation of graphite. 2000;IAEA-TECDOC-1154:207-13.
- [86] O. Penas. Etude de composites SiC/SiBC à matrice multiséquencée en fatigue cyclique à hautes températures sous air. Lyon: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon; 2002.
- [87] Boccaccini AR, Eifler D, Ondracek G. Determination of the Young's modulus of platelet reinforced composite materials. Materials Science and Engineering A 1996/3/30;207(2):228-33.
- [88] CRITT. http://www.critt-tjfu.com/rubrique.php3?id_rubrique=16.
- [89] Cui L, An L, Gong W, Jiang H. A novel process for preparation of ultra-clean micronized coal by high pressure water jet comminution technique. Fuel, 2007 0;86(5-6):750-7.

- [90] Cui L, An L, Gong W. Effects of process parameters on the comminution capability of high pressure water jet mill. *International Journal of Mineral Processing*, 2006 11;81(2):113-21.
- [91] Guo CW, Dong L. Energy Consumption in Comminution of Mica with Cavitation Abrasive Water Jet. *Journal of China University of Mining and Technology* 2007 6;17(2):251-4.
- [92] Sun Z, Kang XQ, Wang XH. Experimental system of cavitation erosion with water-jet. *Materials & Design*, 2005 2;26(1):59-63.
- [93] Momma T, Lichtarowicz A. A study of pressures and erosion produced by collapsing cavitation. *Wear*, 1995 8;186-187(Part 2):425-36.
- [94] Hattori S, Goto Y, Fukuyama T. Influence of temperature on erosion by a cavitating liquid jet. *Wear*, 2006 6/30;260(11-12):1217-23.
- [95] Fang Q, Xu H, Sidky PS, Hocking MG. Erosion of ceramic materials by a sand/water slurry jet. *Wear*, 1999 2;224(2):183-93.
- [96] Briscoe BJ, Pickles MJ, Julian KS, Adams MJ. Erosion of polymer-particle composite coatings by liquid water jets. *Wear*, 1997 3;203-204:88-97.
- [97] Hasselman DPH. Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium. *American Ceramic Society Bulletin* 1970;49:1033.
- [98] Yang Z, Jia D, Zhou Y, Meng Q, Shi P, Song C. Thermal shock resistance of in situ formed SiC–BN composites. *Materials Chemistry and Physics*, 2008 2/15;107(2-3):476-9.
- [99] Shi R, Yin Y, Li J, Wang D. Influence of cobalt phase on thermal shock resistance of Al₂O₃–TiC composites evaluated by indentation technique. *Mater.Res.Bull.* 2008 10/2;43(10):2544-53.
- [100] Kim JH, Lee YS, Kim DH, Park NS, Suh J, Kim JO, et al. Evaluation of thermal shock strengths for graphite materials using a laser irradiation method. *Materials Science and Engineering A*, 2004 12/15;387-389:385-9.
- [101] Tian C, Liu N, Lu M. Thermal shock and thermal fatigue behavior of Si₃N₄–TiC nano-composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2008 9;26(5):478-84.
- [102] Collin M, Rowcliffe D. Analysis and prediction of thermal shock in brittle materials. *Acta Materialia*, 2000 5/11;48(8):1655-65.
- [103] Enoki T, Suzuki M, Endo M. *Graphite Intercalation Compounds and Applications*. New York: Oxford University Press; 2003.
- [104] Kang F, Leng Y, Zhang T. Influences of H₂O₂ on synthesis of H₂SO₄-GICs. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1996 0;57(6-8):889-92.
- [105] Kang F, Zheng Y, Wang H, Nishi Y, Inagaki M. Effect of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite. *Carbon*, 2002 8;40(9):1575-81.
- [106] Han JH, Cho KW, Lee K-, Kim H. Porous graphite matrix for chemical heat pumps. *Carbon*, 1998;36(12):1801-10.

- [107] Tryba B, Morawski AW, Kalenczuk RJ, Inagaki M. Exfoliated Graphite as a New Sorbent for Removal of Engine Oils from Wastewater. *Spill Science & Technology Bulletin* 2003;8(5-6):569-71.
- [108] Tryba B, Przepiórski J, Morawski AW. Influence of chemically prepared H₂SO₄-graphite intercalation compound (GIC) precursor on parameters of exfoliated graphite (EG) for oil sorption from water. *Carbon* 2003;41(10):2013-6.
- [109] Tryba B, Morawski AW, Kalucki K. Trace analyses of gaseous products formed during heat treatment of high stage H₂SO₄-GICs and expanded graphite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2004 3;65(2-3):165-9.
- [110] Tryba B, Morawski AW, Inagaki M. Preparation of exfoliated graphite by microwave irradiation. *Carbon*, 2005 9;43(11):2417-9.
- [111] Ying Z, Lin X, Qi Y, Luo J. Preparation and characterization of low-temperature expandable graphite. *Materials Research Bulletin* 2008 10/2;43(10):2677-86.
- [112] Falcao EHL, Blair RG, Mack JJ, Viculis LM, Kwon C, Bendikov M, et al. Microwave exfoliation of a graphite intercalation compound. *Carbon*, 2007 5;45(6):1367-9.
- [113] Li J, Li M, Li J, Sun H. Removal of disperse blue 2BLN from aqueous solution by combination of ultrasound and exfoliated graphite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007 1;14(1):62-6.
- [114] Li J, Liu Q, Da H. Preparation of sulfur-free exfoliated graphite at a low exfoliation temperature. *Materials Letters*, 2007 4;61(8-9):1832-4.
- [115] Li J, Li J, Li M. Ultrasound irradiation prepare sulfur-free and lower exfoliate-temperature expandable graphite. *Materials Letters* 2008 5/15;62(14):2047-9.
- [116] Inagaki M, Tashiro R, Washino Y, Toyoda M. Exfoliation process of graphite via intercalation compounds with sulfuric acid. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004 3;65(2-3):133-7.
- [117] Toyoda M, Moriya K, Aizawa J, Konno H, Inagaki M. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite Part I: Maximum sorption capacity. *Desalination*, 2000 5/10;128(3):205-11.
- [118] Inagaki M, Konno H, Toyoda M, Moriya K, Kihara T. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite Part II: Recovery of heavy oil and recycling of exfoliated graphite. *Desalination*, 2000 5/10;128(3):213-8.
- [119] Inagaki M, Shibata K, Setou S, Toyoda M, Aizawa J. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite Part III: Trials for practical applications. *Desalination*, 2000 5/10;128(3):219-22.

- [120] Toyoda M, Nishi Y, Iwashita N, Inagaki M. Sorption and recovery of heavy oils using exfoliated graphite Part IV: Discussion of high oil sorption of exfoliated graphite. *Desalination*, 2003 1/10;151(2):139-44.
- [121] Toyoda M, Aizawa J, Inagaki M. Sorption and recovery of heavy oil by using exfoliated graphite. *Desalination*, 1998 7;115(2):199-201.
- [122] Toyoda M, Inagaki M. Heavy oil sorption using exfoliated graphite: New application of exfoliated graphite to protect heavy oil pollution. *Carbon*, 2000;38(2):199-210.
- [123] Toyoda M, Inagaki M. Sorption and Recovery of Heavy Oils by Using Exfoliated Graphite. *Spill Science & Technology Bulletin*, 2003;8(5-6):467-74.
- [124] Chung DDL. Exfoliation of graphite. *Journal of Materials Science* 1987;22:4190.
- [125] Celzard A, Marêché JF, Furdin G. Modelling of exfoliated graphite. *Progress in Materials Science*, 2005 1;50(1):93-179.
- [126] Furdin G. Exfoliation process and elaboration of new carbonaceous materials. *Fuel*, 1998 5;77(6):479-85.
- [127] Lope-Gonzalez JD, Rodriguez AM, Vega FD. *Carbon* 1969;7:583.
- [128] Celzard A, Marêché JF, Furdin G. Surface area of compressed expanded graphite. *Carbon*, 2002;40(14):2713-8.
- [129] Goldman R. *Ultrasonic Technology*. New York: Reinhold Publishing Corporation; 1962.
- [130] Perkins J-P. *Power Ultrasound. Sonochemistry: The uses of Ultrasound in chemistry*: Mason, T.J.; 1990, p. 47.
- [131] N. Gondrexon. *Etude d'un nouveau concept de réacteur ultrasonore continu: application à la décomposition de polluants organiques en milieux aqueux*. Chambéry: Université de Savoie; 1994.
- [132] Blitz J. *High Energy Ultrasonic Waves. Fundamentals of ultrasonics* Londres: Butterworths; 1963, p. 199.
- [133] Chendke PK, Fogler HS. Second-order sonochemical phenomena—extensions of previous work and applications in industrial processing. *The Chemical Engineering Journal* 1974;8(3):165-78.
- [134] Dumont-Fillon J. *Contrôle non-destructif (CND). : Techniques de l'Ingénieur*.
- [135] Farmer AD, Collings AF, Jameson GJ. The application of power ultrasound to the surface cleaning of silica and heavy mineral sands. *Ultrasonics Sonochemistry* 2000/10;7(4):243-7.
- [136] Dubé M, Hubert P, Yousefpour A, Denault J. Resistance welding of thermoplastic composites skin/stringer joints. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*.
- [137] Suresh KS, Rani MR, Prakasan K, Rudramoorthy R. Modeling of temperature distribution in ultrasonic welding of thermoplastics for various joint designs. *Journal of Materials Processing Technology* 2007 5/7;186(1-3):138-46.

- [138] Truckenmüller R, Ahrens R, Cheng Y, Fischer G, Saile V. An ultrasonic welding based process for building up a new class of inert fluidic microsensors and -actuators from polymers. *Sensors and Actuators A: Physical* 2006 11/8;132(1):385-92.
- [139] Gunduz I, Ando T, Shattuck E, Wong P, Doumanidis CC. Enhanced diffusion and phase transformations during ultrasonic welding of zinc and aluminum. *Scripta Materialia*, 2005 5;52(9):939-43.
- [140] Tsujino J, Hongoh M, Yoshikuni M, Hashii H, Ueoka T. Welding characteristics of 27, 40 and 67 kHz ultrasonic plastic welding systems using fundamental- and higher-resonance frequencies. *Ultrasonics* 2004 4;42(1-9):131-7.
- [141] Gaete-Garreton LF, Vargas-Hernandez YP, Velasquez-Lambert C. Application of ultrasound in comminution. *Ultrasonics* 2000;38:345.
- [142] Gaete-Garreton LF, Vargas-Hernandez YP, Chamayou A, Dodds JA, Valderama-Reyes W, Montoya-Vitini F. Development of an ultrasonic high-pressure roller press. *Chemical Engineering Science* 2003;58:4317.
- [143] Teipel U, Leisinger K, Mikonsaari I. Comminution of crystalline material by ultrasonics. *International Journal of Mineral Processing* 2004;74S:S183.
- [144] Wiercigroch M, Neilson RD, Player MA. Material removal rate prediction for ultrasonic drilling of hard materials using an impact oscillator approach. *Physics Letters A* 1999;259:91.
- [145] Hocheng H, Tai NH, Liu CS. Assessment of ultrasonic drilling of C-SiC composite material. *Composites: Part A* 2000;31:133.
- [146] Neugebauer R, Stoll A. Ultrasonic application in drilling. *Journal of Materials Processing Technology* 2004;149:633.
- [147] Niemczewski B. Observations of water cavitation intensity under practical ultrasonic cleaning conditions. *Ultrasonics Sonochemistry* 2007 1;14(1):13-8.
- [148] Mitri FG. Acoustic radiation force acting on absorbing spherical shells. *Wave Motion* 2005/11;43(1):12-9.
- [149] Mitri FG. Acoustic radiation force acting on elastic and viscoelastic spherical shells placed in a plane standing wave field. *Ultrasonics* 2005/8;43(8):681-91.
- [150] Mitri FG. Calculation of the acoustic radiation force on coated spherical shells in progressive and standing plane waves. *Ultrasonics* 2006;44:244.
- [151] Gogate PR, Wilhelm A-, Pandit AB. Some aspects of the design of sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry* 2003;10:325-30.
- [152] Katoh R, Yanase E, Yokoi H, Usuba S, Kakudate Y, Fujiwara S. Possible new route for the production of C60 by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 1998 3;5(1):37-8.

- [153] Katoh R, Tasaka Y, Sekreta E, Yumura M, Ikazaki F, Kakudate Y, et al. Sonochemical production of a carbon nanotube. *Ultrasonics Sonochemistry* 1999 9;6(4):185-7.
- [154] Khachatryan AK, Aloyan SG, May PW, Sargsyan R, Khachatryan VA, Baghdasaryan VS. Graphite-to-diamond transformation induced by ultrasound cavitation. *Diamond and Related Materials* 2008 6;17(6):931-6.
- [155] Allen A.O., Hochanadel C.J., Ghormley J.A., Davis T.W. Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation. *Journal of Physical Chemistry* 1952;56(5):575.
- [156] Tomo Suzuki. Effet de l'irradiation (alpha, gamma) sur les matrices de déchets nucléaires de hautes activités altérées (UO₂, hollandite et verre SON68). Nantes: Université de Nantes; 2007.
- [157] Nikitenko SI, Venault L, Moisy P. Scavenging of OH[•] radicals produced from H₂O sonolysis with nitrate ions. *Ultrasonics Sonochemistry* 2004 5;11(3-4):139-42.
- [158] Nikitenko SI, LeNaour C, Moisy P. Comparative study of sonochemical reactors with different geometry using thermal and chemical probes. *Ultrasonics Sonochemistry* 2007 3;14(3):330-6.
- [159] Kruus P, Burk RC, Entezari MH, Otson R. Sonication of aqueous solutions of chlorobenzene. *Ultrasonics Sonochemistry* 1997;4:229-33.
- [160] Vinodgopal K, Ashokkumar M, Grieser F. Sonochemical degradation of a polydisperse nonylphenol ethoxylate in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* 2001;105(16):3338-42.
- [161] Supeno, Kruus P. Sonochemical formation of nitrate and nitrite in water. *Ultrason.Sonochem.* 2000 7;7(3):109-13.
- [162] Li M, Li J, Sun H. Decolorizing of azo dye Reactive red 24 aqueous solution using exfoliated graphite and H₂O₂ under ultrasound irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry* 2008 7;15(5):717-23.
- [163] Oturan MA, Sirés I, Oturan N, Pérocheau S, Laborde J, Trévin S. Sonoelectro-Fenton process: A novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2008 12/1;624(1-2):329-32.
- [164] Chemat F, Grondin I, Costes P, Moutoussamy L, Sing ASC, Smadja J. High power ultrasound effects on lipid oxidation of refined sunflower oil. *Ultrason.Sonochem.* 2004 7;11(5):281-5.
- [165] Neppolian B, Park J, Choi H. Effect of Fenton-like oxidation on enhanced oxidative degradation of para-chlorobenzoic acid by ultrasonic irradiation. *Ultrason.Sonochem.* 2004 7;11(5):273-9.
- [166] Heard I, Senftle FE. Chemical oxidation of anthracite with hydrogen peroxide via the Fenton reaction. *Fuel* 1984;63:221-6.

- [167] Pimentel M, Oturan N, Dezotti M, Oturan MA. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008 9/1;83(1-2):140-9.
- [168] Oturan MA, Pimentel M, Oturan N, Sirés I. Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment. *Electrochimica Acta* 2008 12/30;54(2):173-82.
- [169] Oturan MA, Guivarch E, Oturan N, Sirés I. Oxidation pathways of malachite green by Fe³⁺-catalyzed electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008 8/8;82(3-4):244-54.
- [170] Hammami S, Bellakhal N, Oturan N, Oturan MA, Dachraoui M. Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated •OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study. *Chemosphere* 2008 10;73(5):678-84.
- [171] Özcan A, Oturan MA, Oturan N, Şahin Y. Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials* 2009 4/30;163(2-3):1213-20.
- [172] Abdelouas A, Noirault S, Grambow B. Immobilization of inert TRISO-coated fuel in glass for geological disposal. *Journal of Nuclear Materials* 2006;358:1.
- [173] Bernache-Assolant D, Bonnet J-. Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide. *Techniques de l'Ingénieur*; 2005.
- [174] Bernache-Assolant D, Bonnet J-. Frittage : aspects physico-chimiques Partie 2 : frittage en phase liquide. *Techniques de l'Ingénieur*; 2005.
- [175] Frenkel J. *J. Phys.* 1945;IX:385.
- [176] Mackenzie JK, Shuttleworth R. *Proc. Phys. Soc. Lond., Sect. B* 1949;62:833.
- [177] Prado MO, Zanotto ED, Müller R. Model for sintering polydispersed glass particles. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001;279:169.
- [178] Prado MO, Zanotto ED. Glass sintering with concurrent crystallization. *Comptes Rendus Chimie* 5 2002:773.
- [179] Prado MO, Fredericci C, Zanotto ED. Isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda–lime–silica glass beads. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2003/12/1;331(1-3):145-56.
- [180] Prado MO, Fredericci C, Zanotto ED. Non-isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda–lime–silica glass beads. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2003/12/1;331(1-3):157-67.
- [181] Gutzow I, Schmelzer J. *The Vitreous State. Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallisation.* Berlin: Springer; 1995.

- [182] Gahlert S, Ondracek G. Radioactive waste forms for the future. Elsevier Science Publishers; 1988.
- [183] Bevilacqua AM, Messi de Bernasconi, N. B., Russo DO, Audero MA, Sterba ME, Heredia AD. Immobilization of simulated high-level liquid wastes in sintered borosilicate, aluminosilicate and aluminoborosilicate glasses. *Journal of Nuclear Materials* 1996;187.
- [184] Audero MA, Bevilacqua AM, de Bernasconi, N. B. M., Russo DO, Sterba ME. Immobilization of simulated high-level waste in sintered glasses. *Journal of Nuclear Materials* 1995;223:151.
- [185] Gong WL, Lutze W, Abdelouas A, Ewing RC. Vitrification of radioactive waste by reaction sintering under pressure. *Journal of Nuclear Materials* 1998;265:12.
- [186] Gong WL, Lutze W, Ewing RC. Reaction sintered glass: a durable matrix for spinel-forming nuclear waste compositions. *Journal of Nuclear Materials* 2000/2;278(1):73-84.
- [187] Boccaccini AR, Bernardo E, Blain L, Boccaccini DN. Borosilicate and lead silicate glass matrix composites containing pyrochlore phases for nuclear waste encapsulation. *Journal of Nuclear Materials* 2004;327:148.
- [188] Boccaccini AR, Berthier T, Seglem S. Encapsulated gadolinium zirconate pyrochlore particles in soda borosilicate glass as novel radioactive waste form. *Ceramics International* 2007 9;33(7):1231-5.
- [189] Bernardo E. Micro- and macro-cellular sintered glass-ceramics from wastes. *Journal of the European Ceramic Society* 2007;27(6):2415-22.
- [190] Minay EJ, Boccaccini AR, Veronesi P, Cannillo V, Leonelli C. Processing of novel glass matrix composites by microwave heating. *Journal of Materials Processing Technology* 2004;155-156:1749.
- [191] Bonnenfant D, Mazerolle F, Suquet P. Compaction of powders containing hard inclusions: experiments and micromechanical modeling. *Mechanics of Materials* 1998/7;29(2):93-109.
- [192] Boccaccini AR, Winkler V. Fracture surface roughness and toughness of Al₂O₃-platelet reinforced glass matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2002/1;33(1):125-31.
- [193] Boccaccini AR. Determination of internal stresses during sintering of dispersion reinforced glass matrix composites. *Materials Chemistry and Physics* 1997/4;48(2):186-9.
- [194] Cannillo V, Leonelli C, Boccaccini AR. Numerical models for thermal residual stresses in Al₂O₃ platelets/borosilicate glass matrix composites. *Materials Science and Engineering A* 2002/1/31;323(1-2):246-50.

- [195] Boccaccini AR, Conradt R. Isotropic shrinkage of platelet containing glass powder compacts during isothermal sintering. *International Journal of Inorganic Materials* 2001/3;3(2):101-6.
- [196] Ondracek G. *Rev. Powder Metall. Phys. Ceram.* 1987;3:205.
- [197] Tewari A, Murthy VSR, Murty GS. Rheological behaviour of SiC (particulate)-borosilicate composites at elevated temperatures. *Journal of Materials Science Letters* 1996;15:227.
- [198] Noirault S. Immobilisation de combustible de centrale nucléaire de IVème génération par vitrification en vue du stockage de longue durée. 2005.
- [199] Matzke H, Vernaz E. Thermal and physicochemical properties important for the long term behavior of nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials* 1993;201:295.
- [200] Gong WL, Wang LM, Ewing RC, Vernaz E, Bates JK, Ebert WL. Analytical electron microscopy study of surface layers formed on the French SON68 nuclear waste glass during vapor hydration at 200°C. *Journal of Nuclear Materials* 1998;254:249.
- [201] Jollivet P, Minet Y, Nicolas M, Vernaz E. Simulated alteration tests on non-radioactive SON 68 nuclear glass in the presence of corrosion products and environmental materials. *Journal of Nuclear Materials* 2000;281:231.
- [202] Gin S, Jégou C, Vernaz E. Use of orthophosphate complexing agents to investigate mechanisms limiting the alteration kinetics of French SON68 nuclear glass. *Applied Geochemistry* 2000;15:1505.
- [203] Vernaz E, Gin S, Jégou C, Ribet I. Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behaviour modeling. *Journal of Nuclear Materials* 2001;298:27.
- [204] Vernaz E. Estimating the lifetime of R7T7 glass in various media. *Comptes Rendus Physique* 3 2002:813.
- [205] Gin S, Jollivet P, Mestre J-, Jullien M, Pozo C. French SON68 nuclear glass alteration mechanisms on contact with clay media. *Applied Geochemistry* 2001;16:861.
- [206] Gin S, Mestre J-. SON68 nuclear glass alteration kinetics between pH7 and pH 11,5. *Journal of Nuclear Materials* 2001;295:83.
- [207] Advocat T, Jollivet P, Crovisier JL, del Nero M. Long-term alteration mechanisms in water for SON68 radioactive borosilicate glass. *Journal of Nuclear Materials* 2001 2001/9;298(1-2):55-62.
- [208] Ribet S, Gin S. Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media. *Journal of Nuclear Materials* 2004;324:152.
- [209] Rebiscoul D, Van der Lee A, Rieutord F, Né F, Spalla O, El-Mansouri A, et al. Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration: new evidence of a gel as a diffusive barrier. *Journal of Nuclear Materials* 2004;326:9.
- [210] Rebiscoul D, Frugier P, Gin S, Ayrat A. Protective properties and dissolution ability of the gel formed during nuclear glass alteration. *Journal of Nuclear Materials* 2005;342:26.

- [211] Frugier P, Martin C, Ribet I, Advocat T, Gin S. The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ. *Journal of Nuclear Materials* 2005;346:194.
- [212] Chave T, Frugier P, Ayrat A, Gin S. Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution. *J.Nucl.Mater.* 2007 5/31;362(2-3):466-73.
- [213] Grambow B, Müller R. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *J.Nucl.Mater.* 2001 9;298(1-2):112-24.
- [214] Abdelouas A, Ferrand K, Grambow B, Menecart T, Blondiaux G. Effect of gamma and alpha irradiation on the French borosilicate glass SON 68 corrosion. *Materials Research Society* 2004;807:175-80.
- [215] Ferrand K, Abdelouas A, Grambow B. Water diffusion in the simulated French nuclear waste glass SON 68 contacting silica rich solutions: Experimental and modeling. *J.Nucl.Mater.* 2006 9/1;355(1-3):54-67.
- [216] Frugier P, Gin S, Minet Y, Chave T, Bonin B, Godon N, et al. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *J.Nucl.Mater.* 2008 10/15;380(1-3):8-21.
- [217] Frugier P, Chave T, Gin S, Lartigue J-. Application of the GRAAL model to leaching experiments with SON68 nuclear glass in initially pure water. *J.Nucl.Mater.* 2009 8/1;392(3):552-67.
- [218] Clark DE, Haber BK. Corrosion of glass, ceramics, and ceramic superconductors. Noyes Publications ed. ; 1992.
- [219] Suzuki T, Abdelouas A, Grambow B, Menecart T, Blondiaux G. Oxidation and dissolution rates of $UO_2(s)$ in carbonate-rich solutions under external alpha irradiation and initially reducing conditions. *Radiochimica Acta* 2006 94:567-573.
- [220] Alliot C, Grambow B, Landesman C. Leaching behaviour of unirradiated high temperature reactor (HTR) UO_2 - ThO_2 mixed oxides fuel particles. *J Nucl Mater.* 2005 346:32-39.
- [221] Grambow B, Abdelouas A, Guittonneau F, Vandendorre J, Fachinger J, von Lensa W, Bros P, Roudil D, Perko J, Marivoet J, Sneyers A, Millington D, Cellier F. The backend of the fuel cycle of HTR/VHTR reactors. HTR2008. 28th Sept – 1st Oct 2008. ASME. Washington DC. USA.
- [222] Particle Data Group. Particle Physics Booklet. Berkeley; 2008.
- [223] NIST. Source of the CODATA internationally recommended values. 2006;
<http://physics.nist.gov/cuu/Constants/bibliography.html>.

Illustrations des chapitres :

Chapitre 1 : Les anneaux de Saturne et leur ombre sur la planète. Les anneaux (visibles au premier plan) représentent un système complexe d'ordre et de désordre à différentes échelles, comme en politique. C'est souvent dans l'ombre d'objets, de personnalités ou d'évènements majeurs que réside un intérêt immense d'obtention d'informations...

Chapitre 2 : Les "rayures de tigre" sur Encelade. Ce satellite glacé de Saturne présente des fractures à sa surface montrant une activité due notamment aux puissantes forces de marées. L'observation (= la caractérisation) plus détaillée permet de mieux connaître l'objet d'étude. Heureusement, de telles fissures n'ont pas été découvertes sur nos particules TRISO...

Chapitre 3 : La face blanche de Japet. Ce gros satellite de Saturne présente un contraste saisissant : l'une de ses faces est noire (Cassini Regio), l'autre est blanche (Roncevaux Terra). Analogiquement, ce sont les différences de propriétés entre les particules TRISO et la matrice graphitique qui vont être exploitées pour leur séparation. Mais le traitement peut parfois faire apparaître des "cratères" à la surface des particules...

Chapitre 4 : Les hautes couches de l'atmosphère de Titan. Elles sont le siège de nombreuses réactions radicalaires induites par les UV : les molécules de méthane constituent le précurseur de la formation d'éthane et d'acétylène. Aussi, les réactions induites par les ultrasons en milieu aqueux engendrent à la surface de matériaux carbonés des ruptures et des recombinaisons de feuilletés et de chaînes carbonées...

Chapitre 5 : Les volutes saturniennes. À la manière du frittage du verre par flux visqueux, la haute atmosphère de Saturne nous révèle un aspect laiteux avec de puissants vortex. Ces perturbations atmosphériques ressemblent aux bulles de gaz piégées dans le verre fritté...

Chapitre 6 : Les geysers d'Encelade. Cette vue à contre-jour révèle des jets de matière à base d'eau produits par les forces de marées. Ces matériaux sont supposés réalimenter les anneaux de Saturne. Analogiquement, la lixiviation de particules TRISO libère de l'uranium en cas de fissure de la gangue, de même que la lixiviation du verre libère ses éléments constitutifs en solution. Une grande partie de ces éléments participent ensuite à la formation d'autres composés...

RÉSUMÉ "Développement de stratégies de gestion du combustible HTR"

Dans un souci de réduction du volume de déchets nucléaires et de revalorisation des matières combustibles, une stratégie de gestion du combustible des réacteurs à haute température (HTR) est développée dans cette étude. La réduction de volume passe par la séparation des particules TRISO hautement radioactives et du graphite faiblement radioactif (les deux étant réunis dans un assemblage de combustible appelé "compact") tandis que le recyclage total nécessite la séparation du cœur de la particule, valorisable, et de sa gangue, déchet ultime.

Les méthodes de séparation doivent préserver l'intégrité des TRISO afin d'empêcher la fuite des radioéléments. Ainsi, le traitement de choc thermique entre l'azote liquide et l'eau chaude permet une division partielle des compacts mais ne permet de récupérer que peu de particules. L'érosion du graphite par jet d'eau à haute pression présente le risque de fracturer les particules. La combustion totale du carbone libère toutes les billes. Le traitement des compacts par les ultrasons dans l'eau érode le graphite en fonction de l'intensité de travail, des direction et distance d'attaque, de la température et du gaz de saturation, nettoyant les particules. L'attaque acide des compacts par un mélange $H_2O_2 + H_2SO_4$ provoque l'intercalation du graphite par l'acide, faisant gonfler la structure et libérant ainsi les billes intactes.

Les TRISO d'une part et leurs gangues d'autre part ont ensuite été vitrifiées par frittage de manière à obtenir une forte densité, jusqu'à un taux de 25% vol. Enfin, la lixiviation des composites dans l'eau ultrapure à 90°C montre de fortes propriétés de confinement.

ABSTRACT "Development of strategies for HTR fuel waste management"

In an effort to reduce the volume of nuclear wastes and to allow the reuse of remaining fissile materials, a strategy for management of high temperature reactors (HTR) fuel was developed in this study. The volume reduction passes through the separation of highly radioactive TRISO particles with fuel kernels from the slightly radioactive graphite matrix (both combined in a fuel assembly called "compact") while the total recycling option requires the separation of the valuable kernel from the particle coating as ultimate waste.

The separation methods must preserve the integrity of TRISO to prevent the release of radionuclides. A thermal shock treatment between liquid nitrogen and hot water allows for a partial destruction of the compact but only few particles are separated. Alternatively, graphite erosion by a high pressure water jet presents the risk of fracturing the particles. Better is the total combustion of carbon which releases all the particles. The treatment of compacts by ultrasounds in water erodes the graphite as function of the intensity, distance and direction of attack, temperature and gas saturation, and provides clean particles. The acid attack of compacts by a mixture $H_2O_2 + H_2SO_4$ causes the intercalation of graphite by acid, which inflates the structure and releases the intact particles.

The TRISO on one hand and coatings on the other hand were then vitrified by sintering to achieve a high density, up to a rate of 25% vol. Finally, the leaching of composites in ultrapure water at 90°C shows strong confinement properties.

MOTS CLÉS : *HTR, gestion du combustible, particule TRISO, graphite, ultrasons, intercalation/exfoliation, vitrification, lixiviation*

Discipline : Chimie

N°:

(Ne rien inscrire, attribué par la bibliothèque)