HAL
open science

Effets de la température et de la corrosion radiolytique sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire : conséquences pour le stockage des graphites irradiés des réacteurs UNGG

Claire-Emilie Vaudey

To cite this version:

Claire-Emilie Vaudey. Effets de la température et de la corrosion radiolytique sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire : conséquences pour le stockage des graphites irradiés des réacteurs UNGG. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : . tel-00528691v1

HAL Id: tel-00528691

https://theses.hal.science/tel-00528691v1

Submitted on 22 Oct 2010 (v1), last revised 4 Feb 2011 (v2)

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.

N° d'ordre 177-2010
LYCEN – T 2010-12

Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon-I

Ecole Doctorale de Physique et d'Astrophysique

pour l'obtention du

DIPLOME de DOCTORAT
Spécialité : Physico-Chimie

(arrêté du 7 août 2006)

par

Claire-Emilie VAUDEY

Effets de la température et de la corrosion radiolytique sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire : conséquences pour le stockage des graphites irradiés des réacteurs UNGG

Soutenue le 1er octobre 2010
devant la Commission d'Examen

Jury :	M.	C.	Dujardin	Président du jury
	M.	B.	Grambow	Rapporteur
	M.	E.	Balanzat	Rapporteur
	Mme	N.	Moncoffre	Directrice de thèse
	Mme	N.	Toulhoat	Co-Directrice de thèse
	M.	L.	Petit	Examinateur
	M.	S.	Schumacher	Examinateur
	M.	J.-N.	Rouzaud	Examinateur
	M.	J.-P.	Bonal	Invité

N° d'ordre 177-2010 Année 2010

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET D'ASTROPHYSIQUE

DIPLOME DE DOCTORAT
(arrêté du 7 août 2006)
Spécialité : Physico-Chimie

soutenue publiquement le 01/10/2010

par

Claire-Emilie VAUDEY

Effets de la température et de la corrosion radiolytique sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire : conséquences pour le stockage des graphites irradiés des réacteurs UNGG

Directrice de thèse : N.Moncoffre
Co-Directrice de thèse : N.Toulhoat

JURY : M C.Dujardin..... Président du jury
M B.Grambow.....Rapporteur
M E.Balanzat..... Rapporteur
Mme N.Moncoffre.....Directrice de thèse
Mme N.Toulhoat..... Co-Directrice de thèse
M L.Petit.....Examinateur
M S.Schumacher..... Examinateur
M J-N.Rouzaud.....Examinateur
M J-P.Bonal.....Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. le Professeur L. Collet**
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J-F. Mornex
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur G. Annat
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. Simon
Secrétaire Général	M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. Etienne
Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. Locher
Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. Matillon
Département de Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. Gieres
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur C. Gautier
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. Parrot
Département GEP	Directeur : M. N. Siauve
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. Akkouche
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. Goldman
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid
Département Physique	Directeur : Mme S. Fleck
Département Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur P. Hantzpergue
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. Collignon
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. Guiderdoni
Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur J. Lieto
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. Coulet
Institut de Science Financière et d'Assurance	Directeur : M. le Professeur J-C. Augros
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M R. Bernard

Table des matières

TABLE DES MATIERES ---------- **3**

REMERCIEMENTS ---------- **7**

RESUME ---------- **9**

INTRODUCTION ---------- **10**

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE ---------- **11**

I Description et fonctionnement des centrales nucléaires Uranium Naturel Graphite Gaz ---------- 12
I.1) Historique ---------- 12
I.2) Fonctionnement des réacteurs nucléaires UNGG ---------- 12
I.2).a) Trois éléments principaux ---------- 12
I.2).b) Deux circuits ---------- 13
I.2).b).i. Circuit primaire ---------- 13
I.2).b).ii. Circuit secondaire ---------- 14
I.3) Caractéristiques des réacteurs UNGG ---------- 14
I.3).a) Une technologie commune à tous les UNGG ---------- 14
I.3).a).i. Caisson ---------- 14
I.3).a).ii. Empilement graphite ---------- 14
I.3).a).iii. Elément combustible ---------- 15
I.3).a).iv. Refroidissement du réacteur ---------- 16
I.3).b) Principaux risques d'incidents des UNGG en fonctionnement ---------- 16
I.3).b).i. Ruptures de gaines ---------- 16
I.3).b).ii. Bouchage de canal ---------- 16
I.3).b).iii. Dégonflage du caisson ---------- 16
I.4) Conclusion ---------- 17
II Classification et filières d'élimination des déchets nucléaires ---------- 17
III Gestion du graphite et problématique du chlore 36 ---------- 19
IV Positionnement de notre étude ---------- 22
IV.1) Objectif et intérêt de notre étude ---------- 22
IV.2) Démarche générale ---------- 22
IV.3) Plan de notre étude ---------- 23

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DU GRAPHITE NUCLEAIRE. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES --- **24**

I Le graphite nucléaire ---------- 25
I.1) Généralités ---------- 25
I.2) Matières premières et synthèse du graphite nucléaire ---------- 26
I.2).a) Coke de pétrole ---------- 26
I.2).b) Brai ---------- 27
I.2).c) Additifs ---------- 27
I.2).d) Synthèse du graphite nucléaire ---------- 27
I.2).d).i. Préparation du produit cru ---------- 28
I.2).d).ii. Cuisson ---------- 29
I.2).d).iii. Imprégnation ---------- 29
I.2).d).iv. Graphitation ---------- 29
I.2).e) Evolution de la structure du carbone au cours de la cuisson et de la graphitation ---------- 29
I.3) Propriétés du graphite nucléaire ---------- 30
I.3).a) Propriétés du graphite ---------- 30
I.3).a).i. Graphite nucléaire et graphite d'aciérie ---------- 30
I.3).a).ii. Caractéristiques du graphite nucléaire ---------- 31
I.3).b) Nature des graphites nucléaires utilisés dans les réacteurs UNGG ---------- 35
I.4) Evolution du graphite nucléaire au cours du fonctionnement du réacteur ---------- 36
I.4).a) Effets de l'irradiation neutronique ---------- 36
I.4).b) Effets de l'oxydation thermique du graphite ---------- 36
I.4).c) Effets de la corrosion radiolytique du graphite ---------- 37
II Oxydation thermique et corrosion radiolytique du graphite ---------- 37
II.1) Oxydation thermique du graphite ---------- 37
II.1).a) Mécanismes réactionnels et facteurs de contrôle ---------- 37
II.1).b) Régimes d'oxydation ---------- 38
II.1).c) Effet de la présence d'impuretés dans le graphite sur son oxydation thermique ---------- 39
II.1).d) Conclusion ---------- 39

II.2) Corrosion radiolytique du graphite ---------- 40
II.2).a) Mécanisme réactionnel ---------- 40
II.2).a).i. Rappels sur la radiolyse ---------- 40
II.2).a).ii. Corrosion radiolytique par le gaz caloporteur ---------- 42
II.2).b) Effet de la microstructure du graphite ---------- 44
II.3) Dépôts ---------- 44
II.3).a) Nature des dépôts ---------- 44
II.3).a).i. Dépôts sur les métaux ---------- 44
II.3).a).ii. Dépôts sur le graphite ---------- 46
II.3).b) Conséquences de la présence de dépôts ---------- 47
II.3).b).i. Inhibition de la corrosion radiolytique du graphite par le monoxyde de carbone ---------- 48
II.3).b).ii. Inhibition de la corrosion radiolytique du graphite par le méthane ---------- 48
II.3).c) Inconvénients liés à la formation de dépôts ---------- 50
II.3).d) Composition chimique des dépôts ---------- 51
II.3).e) Oxydation thermique et corrosion radiolytique des dépôts ---------- 51
II.4) Réaction du carbone avec le chlore gazeux ---------- 52
III Effets de la température sur le comportement du chlore et de diverses impuretés dans le graphite ---------- 53
III.1) Comportement thermique du chlore dans le dioxyde d'uranium ---------- 53
III.2) Comportement thermique d'impuretés autres que le chlore dans le graphite ---------- 53
III.2).a) Comportement thermique de l'arsenic, du bismuth, du silicium et de l'étain dans le graphite ---------- 54
III.2).b) Comportement thermique du bore dans le graphite ---------- 55
III.2).c) Comportement thermique du césium dans le graphite ---------- 55
III.2).d) Comportement thermique de l'hydrogène dans le graphite ---------- 56
III.2).e) Comportement thermique du fluor dans le graphite ---------- 57
III.2).f) Conclusion ---------- 57

CHAPITRE 3 : DISPOSITIFS ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ---------- 59

I Préparation des échantillons ---------- 60
I.1) Découpe, polissage et pré-recuit ---------- 60
I.2) Implantation en ^{37}Cl ---------- 60
I.2).a) Intérêt de l'implantation ionique en chlore ---------- 60
I.2).b) Choix des conditions expérimentales d'implantation ---------- 63
II Traitement et analyse thermiques des échantillons ---------- 65
II.1) Traitement thermique des échantillons ---------- 65
II.2) Analyses thermiques des échantillons ---------- 67
II.2).a) Thermodésorption programmée ---------- 67
II.2).b) Thermogravimétrie ---------- 68
III Caractérisation du solide ---------- 69
III.1) Caractérisation élémentaire et isotopique ---------- 69
III.1).a) Microsonde ionique ---------- 69
III.1).a).i. Description de l'appareillage ---------- 69
III.1).a).ii. Conditions expérimentales pour les analyses en mode profilométrie ---------- 70
III.1).a).iii. Conditions expérimentales pour les analyses en mode imagerie ---------- 74
III.1).b) Rétrodiffusion élastique résonnante ---------- 75
III.2) Caractérisation microstructurale ---------- 75
III.2).a) Microspectroscopie Raman ---------- 75
III.2).b) Pycnométrie hélium ---------- 75
III.3) Etude de la spéciation ---------- 76
III.3).a) Spectroscopie de photoélectrons ---------- 76
III.3).b) Spectroscopie d'absorption X ---------- 76
III.3).b).i. Principe de la technique analytique et description de l'appareillage ---------- 76
III.3).b).ii. Conditions expérimentales ---------- 77
IV Analyse des gaz ---------- 79
IV.1) Analyse du gaz par micro chromatographie en phase gazeuse ---------- 79
IV.1).a) Intérêt de l'analyse du gaz et mélange gazeux initial ---------- 79
IV.1).b) Protocole analytique ---------- 79
IV.2) Analyses des halogènes, nitrites, nitrates et sulfates présents dans le mélange gazeux par chromatographie en phase liquide ---------- 80
IV.2).a) Caractéristiques de la cartouche absorbante ---------- 80
IV.2).b) Protocole analytique ---------- 80
V Radiolyse des gaz ---------- 81
V.1) Choix des conditions d'irradiation ---------- 81
V.2) Description de la voie de faisceau extrait ---------- 82
V.3) Mise au point de la cellule d'irradiation ---------- 84
V.4) Calcul de la dose déposée dans le gaz lors de l'irradiation ---------- 86

CHAPITRE 4 : EFFETS DE LA TEMPERATURE SUR LE COMPORTEMENT DU CHLORE DANS LE GRAPHITE NUCLEAIRE ---------- 88

Introduction : nature du graphite nucléaire étudié ---------- 89
A. Etude du comportement du chlore implanté sous l'effet de la température ---------- 92
A.I Identification du mécanisme de migration du chlore dans le graphite : analyses SIMS ---------- 93
A.I.1) Etude du mécanisme de migration du chlore ---------- 93
A.I.2) Effets de la porosité et de l'orientation structurale du graphite ---------- 100
A.I.2).a) Graphite nucléaire ---------- 100
A.I.2).b) Graphite "modèle" ---------- 102
A.I.2).c) Bilan ---------- 104
A.II Suivi de l'évolution de la structure du graphite par microspectroscopie Raman ---------- 104
A.III Suivi de l'évolution de la teneur en oxygène du graphite nucléaire par rétrodiffusion élastique résonnante - 109
A.IV Conclusion ---------- 110
B. Comportement thermique du chlore constitutif ---------- 112
B.I Répartition du chlore constitutif ---------- 113
B.II Nature des espèces gazeuses relâchées sous traitement thermique ---------- 115
B.II.1) Désorption des espèces oxygénées et du chlorure d'hydrogène ---------- 115
B.II.2) Désorption de l'éthanol ---------- 118
B.II.3) Conclusion ---------- 118
B.III Evolutions de la densité squelette et de la masse du graphite nucléaire sous traitement thermique ---------- 119
B.IV Spéciations du carbone et du chlore constitutifs par spectroscopie de photoélectrons ---------- 120
B.IV.1) Caractérisation de certaines des impuretés du graphite nucléaire ---------- 121
B.IV.1).a) Cas du graphite nucléaire vierge ---------- 121
B.IV.1).b) Effet du traitement thermique ---------- 121
B.IV.2) Spéciation du carbone dans le graphite nucléaire ---------- 122
B.IV.2).a) Cas du graphite nucléaire vierge ---------- 123
B.IV.2).b) Effet du traitement thermique ---------- 123
B.IV.3) Spéciation du chlore constitutif dans le graphite nucléaire ---------- 125
B.IV.3).a) Cas du graphite nucléaire vierge ---------- 125
B.IV.3).b) Effet du traitement thermique ---------- 126
B.IV.4) Conclusion ---------- 128
B.V Spéciation du chlore constitutif par spectroscopie d'absorption X ---------- 128
B.V.1) Composés de référence ---------- 128
B.V.1).a) Composés de références contenant du chlore inorganique ---------- 129
B.V.1).b) Composés de référence contenant du chlore organique ---------- 132
B.V.2) Echantillons de graphite nucléaire ---------- 134
B.V.2).a) Stabilité du chlore sous faisceau ---------- 134
B.V.2).b) Distribution du chlore ---------- 135
B.V.2).c) Cas du graphite nucléaire vierge ---------- 135
B.V.2).d) Effet du traitement thermique ---------- 137
B.V.3) Conclusion ---------- 139
B.VI Conclusion ---------- 140

CHAPITRE 5 : EFFETS DE L'OXYDATION THERMIQUE ET DE LA CORROSION RADIOLYTIQUE DU GRAPHITE NUCLEAIRE SUR LA DISTRIBUTION ET LA SPECIATION DU CHLORE ---------- 142

A. Effets de l'oxydation thermique du graphite nucléaire ---------- 143
A.I Impact de l'oxydation thermique sur la matrice graphite ---------- 143
A.I.1) Expériences de thermogravimétrie à "blanc" ---------- 143
A.I.2) Expériences de thermogravimétrie réalisées sur du graphite nucléaire ---------- 144
A.II Impact de l'oxydation thermique sur le comportement du chlore ---------- 145
A.III Conclusion ---------- 145
B. Effets de la corrosion radiolytique du graphite nucléaire ---------- 146
B.I Expériences réalisées sur le nickel ---------- 146
B.II Expériences réalisées sur le graphite nucléaire ---------- 148
B.II.1) Evolution de la composition du mélange gazeux ---------- 148
B.II.2) Caractérisation des halogènes, nitrites, nitrates et sulfates présents dans le mélange gazeux ---------- 153
B.II.3) Evolution de la distribution et de la spéciation du chlore constitutif du graphite ---------- 155
B.II.4) Conclusion ---------- 157

CONCLUSION GENERALE ---------- 159

LISTE DES FIGURES ---------- 162

LISTE DES TABLEAUX ---------- 165

ANNEXE 1: SIMULATION DES PROFILS D'ATOMES TEL QU'IMPLANTES ET DES DEFAUTS CREES PAR L'IMPLANTATION ---------- 167

ANNEXE 2 : EFFET DE LA PULVERISATION ---------- 169

ANNEXE 3 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN ACCELERATEUR VAN DE GRAAFF ---- 171

ANNEXE 4 : CARACTERISTIQUES DES GRILLES MICRO-PERFOREES---------- 172

I Description ----------172
II Mesure de transparence----------172

ANNEXE 5 : GEOMETRIE DU CORPS DE LA CELLULE D'IRRADIATION ET TRAITEMENT DU DISPOSITIF---------- 174

I Géométrie du corps de la cellule d'irradiation----------174
II Traitement du dispositif expérimental ----------175

ANNEXE 6 : INTERPRETATION DES PHENOMENES MIGRATOIRES DANS LES SPECTRES SIMS ---------- 176

ANNEXE 7 : CALCUL ET COMPOSITION DES INCERTITUDES ---------- 178

I Incertitude sur l'ordonnée ----------178
II Incertitude sur l'abscisse ----------179

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ---------- 180

Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein du groupe Aval du Cycle Electronucléaire (ACE) de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL). Je remercie **Bernard Ille**, directeur de l'IPNL, de m'avoir accueillie et d'offrir aux doctorants la possibilité de se sentir si bien intégrés dans cette unité.

Je remercie **Nathalie Moncoffre**, directrice du groupe ACE et de ma thèse, pour son accueil, son soutien, sa confiance, ses compétences scientifiques et linguistiques, son expérience, ses expressions si originales et bien évidemment, ses grandes qualités humaines.

Je remercie **Nelly Toulhoat**, co-directrice de ma thèse, pour sa confiance, son soutien, ses compétences scientifiques et linguistiques, son expérience, sa détermination, sa motivation et sa bonne humeur.

Ces trois années de thèse passées à leurs côtés ont été une expérience riche et un vrai bonheur.

Ce travail a été effectué en collaboration avec EDF. Je tiens à exprimer ma gratitude à deux agents de cette entreprise : **Laurent Petit** et **Francis Bérenger** qui ont suivi régulièrement mon travail et avec lesquels j'ai eu de nombreuses discussions enrichissantes.

Je remercie **Bernd Grambow** et **Emmanuel Balanzat** d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Les discussions que j'ai eues avec eux ont été très fructueuses.

Je remercie également **Laurent Petit**, **Stephan Schumacher**, **Jean-Noël Rouzaud** et **Jean-Pierre Bonal** d'avoir accepté d'être examinateurs de ce travail. Nos échanges m'ont beaucoup apporté.

Enfin, je remercie **Christophe Dujardin** d'avoir accepté d'être le président de mon jury de thèse.

J'adresse mes remerciements à **Hubert Flocard**, directeur scientifique du programme de recherche PACEN du CNRS, et à **Werner Von Lensa**, leader du projet européen CARBOWASTE, pour avoir attribué à cette thèse un soutien financier.

Je remercie **l'ensemble des membres du Groupe de Travail R&D Graphite** pour nos nombreux échanges qui m'ont beaucoup appris et les moments de détente passés à proximité des centrales UNGG.

Je remercie **Louis Raimbault** de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris à Fontainebleau pour sa collaboration et ses compétences qui m'ont permis d'analyser le chlore par microsonde ionique. Je le remercie également pour sa compagnie agréable et son thé bien chaud.

Je remercie **Jean-Noël Rouzaud** et **Mohamed-Ramzi Ammar** de l'Ecole Normale Supérieure de Paris pour leur collaboration. Ils m'ont permis de réaliser des analyses par microspectroscopie Raman et par Microscopie Electronique à Transmission. J'ai passé des moments délicieux en leur compagnie.

Je remercie **Guy Raffin**, **Marie Hangouet** et **Marlène Bonjour** du Service Central d'Analyse de Solaize pour leur collaboration lors de l'analyse de mélanges gazeux irradiés et pour leurs conseils concernant la définition du cahier des charges de notre appareil de micro-chromatographie en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse.

Je remercie **Philippe Sainsot** de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon pour son accueil et son aide qui m'ont permis de réaliser des mesures par interférométrie optique.

Je remercie **Michèle Pijolat** et son équipe de m'avoir accueillie à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne pour réaliser mes analyses thermiques.

Je tiens également à adresser mes remerciements à **l'ensemble du personnel de l'IPNL** pour les trois années très sympathiques que j'ai passées au sein de ce laboratoire.

Je remercie tout particulièrement **les membres du Bureau d'Etude et des services Mécanique et Faisceaux d'Ions** qui ont participé à la conception et à la fabrication de la cellule d'irradiation, ainsi qu'à la réalisation de mes expériences sur l'accélérateur Van de Graaff. La compagnie de **Jean-Christophe Ianigro**, de **Thierry Dupasquier**, d'**Yves Champelovier**, de **Raphaël Fillol**, d'**Alain Gardon**, de **Christophe Peaucelle** et d'**Angela Perrat-Mabilon** a été pour moi une excellente source de bonne humeur.

Je remercie **l'ensemble des doctorants de l'IPNL**, et en particulier les CMS boys : **Olivier Bondu**, **Hugues Brun**, **Nicolas Chanon** et **Clément Bâty**, le spécialiste des boucles : **Jérémie Llodra-Perez**, ALICE alias **Laure Massacrier** et **Fabien Nendaz**, le futur financier : **Thomas Lepers**, la mère de famille scientifique : **Elisabeth Massot** et les doctorants ACE : **Benoît Marchand**, **Gaëlle Gutierrez** et **René Bes**, avec lesquels j'ai passé de très bons moments et me suis beaucoup amusée.

Je remercie **l'ensemble des membres du groupe ACE** dont je n'ai pas encore fait mention. J'ai beaucoup apprécié de travailler, de discuter et/ou de rire avec **Nicolas Bérerd** et **Clotilde Gaillard** que cela soit le jour ou la nuit, à l'IPNL ou ailleurs. Je remercie **Nathalie Millard-Pinard** pour sa gentillesse, **Yves Pipon** pour sa sympathie et **Stéphane Gavarini** d'avoir enfin compris le contexte de ma thèse☺. Les discussions partagées avec l'ours **René Bes** ont toujours été très enrichissantes. J'ai adoré côtoyer **Benoît Marchand** qui m'a touchée par sa fraîcheur. Merci à **Gaëlle Gutierrez** qui est une colocataire de bureau rêvée ! J'ai adoré rester tard à l'IPNL en sa compagnie. Je pense également aux plus jeunes membres du groupe ACE : **Antoine Blondel** et **Gwennaëlle Silbermann**, et je leur souhaite une bonne thèse.

Enfin, je remercie mes amis et mes proches qui m'ont supportée pendant ces trois années. Un grand merci à mes parents et à mon conjoint Julien qui m'ont soutenue. Cette thèse est aussi un peu la leur et je leur dédie.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre des études sur la gestion des déchets graphités (environ 23 000 t) issus du démantèlement des centrales nucléaires Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG). Les lois de décembre 1991 et de juin 2006 ont institué un programme de recherche dont un des objectifs est la mise au point de solutions de stockage des déchets graphités. Or, le graphite nucléaire contient deux radionucléides de période longue : le ^{14}C et le ^{36}Cl, qui sont dimensionnants pour le stockage. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes focalisés sur la problématique du ^{36}Cl. En effet, ce radionucléide est très mobile dans les formations argileuses envisagées comme matrice hôte pour le stockage. En cas de resaturation en eau du site de stockage, le ^{36}Cl contenu dans le graphite irradié est donc susceptible d'être relâché et d'induire un pic de dose à l'exutoire. Afin de maîtriser ce phénomène, il est essentiel d'établir l'inventaire en ^{36}Cl et de connaître sa localisation et sa spéciation dans le graphite nucléaire irradié en fin de vie. Dans ce contexte, notre étude a eu pour but de retracer la "vie" du chlore lors du passage du graphite nucléaire en réacteur et, en particulier d'étudier les effets de la température et de la corrosion radiolytique de manière découplée.

L'implantation en ^{37}Cl du graphite a permis de simuler la présence de ^{36}Cl déplacé de son site structural à cause des effets de recul. Cette étude a montré que le mécanisme de migration principal du chlore est le relâchement quasi-athermique au travers des porosités du graphite nucléaire. Les effets thermiques conduisent donc au relâchement, dans le gaz caloporteur, d'environ 20 % du chlore du graphite, et cela très peu de temps après la mise en fonctionnement du réacteur. Nous pouvons ainsi émettre l'hypothèse de l'existence de deux cinétiques de relâchement distinctes : la première, très rapide, est caractérisée par une énergie d'activation inférieure à 0,5 eV et la seconde, beaucoup plus lente, conduit au relâchement de chlore tout au long du fonctionnement du réacteur. Ces résultats indiquent la présence de deux fractions distinctes de chlore correspondant soit à deux formes chimiques de stabilités thermiques différentes, soit à deux localisations du chlore d'accessibilités différentes.

Parallèlement, nous avons étudié le comportement, la distribution et la spéciation du chlore constitutif du graphite. La distribution du chlore est hétérogène et des amas, d'une dimension inférieure à 5 µm, ont été observés. La spéciation du chlore a été suivie par XPS et EXAFS. Ces techniques ont permis de mettre en évidence la spéciation majoritairement organique du chlore et de déterminer son degré d'oxydation de –I. Une faible proportion d'oxychlorures a été détectée par XPS. Ces composés qui tapissent les parois des pores, sont très instables en température, et sont de ce fait aisément relâchés au travers des porosités ouvertes. Par ailleurs, les expériences de thermodésorption ont montré que le chlore était relâché sous forme HCl.

L'étude des effets de la corrosion radiolytique du graphite nucléaire sur la distribution et la spéciation du chlore a nécessité la conception d'un dispositif spécifique permettant d'irradier un gaz choisi placé au contact d'un échantillon de graphite chauffé à 500 °C. Les expériences effectuées sur un gaz modèle, représentatif du gaz caloporteur d'une centrale UNGG, ont permis de confirmer le rôle du méthane comme inhibiteur de la corrosion radiolytique du graphite. De plus, le contact entre le graphite nucléaire chauffé et le mélange gazeux irradié semble promouvoir le relâchement du chlore. Enfin, à l'issue des expériences d'irradiation, la spéciation et le degré d'oxydation du chlore résiduel restent inchangés.

Introduction

Après la seconde guerre mondiale, la première génération de réacteurs nucléaires français a été développée conjointement par le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) et l'entreprise Electricité De France (EDF) afin de produire du plutonium à usage militaire, puis de fournir de l'énergie électrique à la population. De 1954 à 1972, 9 centrales nucléaires Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG), dont 3 appartenant au CEA et 6 à EDF, ont été construites et exploitées. Dans ce type de réacteurs, l'uranium naturel métal est utilisé comme combustible, le graphite nucléaire est le modérateur et le caloporteur est composé majoritairement de CO_2 gazeux. En 1973, pour des raisons économiques, la décision de stopper progressivement l'exploitation du parc de réacteurs UNGG au profit des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) est prise. En 2001, EDF engage une action afin de démanteler l'ensemble des centrales UNGG avant 2025.

Le démantèlement des réacteurs UNGG génère une importante quantité de déchets, dont environ 23 000 t de graphite nucléaire irradié. En France, un programme de recherche et d'études dont un des objectifs est la mise au point de solutions de stockage, et plus précisément l'ouverture d'ici à 2019 d'un centre de stockage dédiés aux déchets graphités et radifères, a été institué par les lois de décembre 1991 et de juin 2006. Les radionucléides contenus dans le graphite irradié étant susceptibles d'être relâchés pendant le stockage, après la resaturation en eau du site, il est donc nécessaire de dresser l'inventaire des isotopes radioactifs et d'évaluer les scénarii possibles conduisant à leur relâchement.

Pour les producteurs de déchets graphités (EDF et CEA) et l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA), il est essentiel de se focaliser sur l'étude des radionucléides dimensionnant pour le stockage que sont le ^{14}C et le ^{36}Cl. D'une part, l'inventaire radiologique du graphite irradié est réalisé par EDF-CIDEN. D'autre part, des données sur les comportements du ^{14}C et du ^{36}Cl sont acquises à travers des expériences de lixiviation menées au CEA de Cadarache. Afin de compléter ces résultats, il est nécessaire de caractériser la localisation et la forme chimique de ces radionucléides à l'issue du passage du graphite en réacteur.

Dans ce contexte, mon travail de doctorat, cofinancé par le CNRS et EDF, a pour but de retracer le comportement du chlore en réacteur. Nous avons donc cherché à caractériser les effets des deux facteurs principaux qui sont susceptibles d'influencer le comportement du chlore lors du passage du graphite en réacteur. Ces facteurs sont : d'une part, la température et d'autre part, l'oxydation thermique et la corrosion radiolytique du graphite. Notre étude apporte une contribution au Groupement National de Recherche sur la Physicochimie des Actinides et des Radionucléides aux Interfaces et en Solutions (PARIS) du Programme sur l'Aval du Cycle et l'Energie Nucléaire (PACEN) du CNRS, au Groupe de Travail tripartite EDF, CEA et ANDRA sur les déchets graphités et au projet européen CARBOWASTE du 7ème Programme Cadre de Recherche et Développement (PCRD).

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

Ce chapitre a pour but de décrire le contexte de notre étude. Dans un premier temps, nous présenterons l'historique et le fonctionnement de la filière Uranium Naturel Graphite Gaz. Ce type de centrales nucléaires étant actuellement en phase de démantèlement, nous nous intéresserons donc à la classification et aux filières d'élimination des déchets radioactifs issus de la déconstruction. Par la suite, nous nous focaliserons sur les déchets graphités et sur la problématique associée à la présence de chlore 36. Puis, nous situerons notre étude vis-à-vis de la loi de juin 2006 et donc du programme de recherche concernant la mise en place de solutions de stockage pour les déchets graphités. Enfin, nous exposerons le plan selon lequel est structuré ce manuscrit.

I Description et fonctionnement des centrales nucléaires Uranium Naturel Graphite Gaz

Cette partie est consacrée à la présentation générale de la filière Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) [CEA eDEN 2006]. Dans un premier temps, nous dresserons un bref historique. Par la suite, le fonctionnement et les caractéristiques principales des réacteurs UNGG seront décrits.

I.1) Historique

Le premier réacteur nucléaire UNGG français, nommé G1, fut construit au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) à Marcoule en 1954 afin de produire du plutonium à usage militaire. Les premiers kWh d'énergie électrique de la filière UNGG d'Electricité De France (EDF) ont été produits par le réacteur nucléaire Chinon A1 (CHA1) mis en service en 1963. Jusqu'en 1972, cinq réacteurs nucléaires de ce type (Chinon A2 CHA2, Chinon A3 CHA3, Saint Laurent A1 SLA1, Saint Laurent A2 SLA2 et Bugey 1 BU1) ont été construits. Les principales caractéristiques de ces réacteurs EDF sont présentées dans le tableau 1-1 [I.Bresard et J-P.Bonal 2000 ; J-P.Bonal et al. 2002].

Réacteur	Dates d'exploitation	Puissance (en MWe)	Masse de graphite (en t)
Chinon A1	1963-1973	73	1050
Chinon A2	1965-1985	210	1170
Chinon A3	1966-1990	480	2500
Saint Laurent A1	1969-1990	480	3000
Saint Laurent A2	1971-1992	515	2840
Bugey 1	1972-1994	540	2040

Tableau 1-1 : Principales caractéristiques du parc de centrales UNGG EDF [I.Bresard et J-P.Bonal 2000]

En 1973, la décision est prise d'abandonner la filière UNGG. L'exploitation des réacteurs UNGG français est donc progressivement stoppée car celle-ci n'est pas concurrentielle d'un point de vue économique avec les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP). En effet, la modernisation des réacteurs nucléaires UNGG, afin d'augmenter leur puissance, aurait nécessité d'onéreux investissements [F.Bérenger 2007]. En 2001, une action est engagée par EDF pour démanteler l'ensemble du parc nucléaire français de type UNGG avant 2025.

I.2) Fonctionnement des réacteurs nucléaires UNGG

I.2).a) Trois éléments principaux

Les réacteurs nucléaires UNGG qui appartiennent à une filière à neutrons thermiques, sont composés de trois éléments principaux : l'élément combustible, le modérateur et le caloporteur [J.Wright 1980].

L'élément combustible est l'uranium naturel métal qui est caractérisé par une densité de matière fissile suffisante. La fission engendre l'émission de neutrons et un dégagement d'énergie important.

Le modérateur est le graphite nucléaire qui permet de ralentir les neutrons en les absorbant peu car il possède une section efficace de diffusion élastique forte et une section efficace de capture neutronique faible. L'utilisation du graphite, nécessitant des précautions lors de l'exploitation de réacteurs à caloporteur eau (type RBMK) ou à caloporteur sodium, est de ce fait généralement dédiée aux réacteurs à caloporteur gaz [D.Bastien 2000].

Le caloporteur est majoritairement le dioxyde de carbone (CO_2) qui possède de bonnes caractéristiques de transfert thermique et de bonnes propriétés neutroniques. De plus, ce gaz est disponible et peu coûteux.

I.2).b) Deux circuits

Les réacteurs UNGG comportent deux circuits : le circuit primaire et le circuit secondaire. La figure 1-1 présente un schéma de fonctionnement de ce type de réacteur.

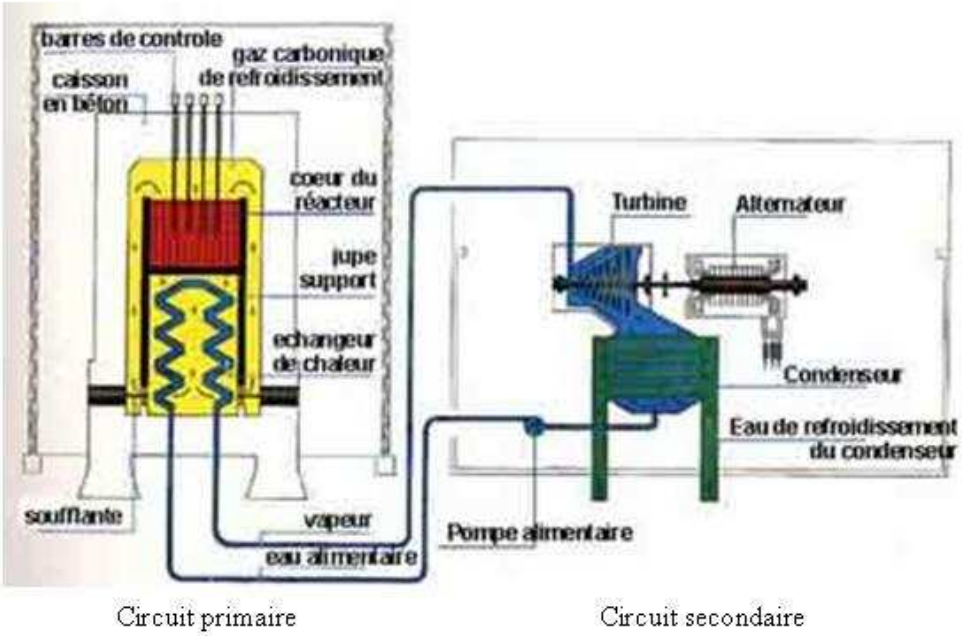

Figure 1-1 : Schéma de fonctionnement d'un réacteur UNGG

I.2).b).i. Circuit primaire

Le circuit primaire contient le combustible, le modérateur et le caloporteur (figure 1-1).

L'uranium naturel métal, utilisé comme combustible, est placé dans des gaines usinées dans un alliage magnésium/zirconium.

Le caloporteur, composé majoritairement de CO_2, transporte la chaleur produite par la fission du combustible. Le mélange gazeux circule du haut vers le bas au travers du modérateur (sauf à Chinon où la circulation du gaz caloporteur est inversée) grâce à des soufflantes extrêmement puissantes. Il est à une pression comprise entre 20 et 45 bars (avec ΔP = 2 à 3 bars) selon les réacteurs. Dans la partie froide du réacteur, située au dessus du cœur, le caloporteur atteint une température de 200 °C. Les équipements de chargement-

déchargement du combustible et les barres de contrôle sont installés dans cette partie froide. Dans la partie chaude du réacteur, après passage en son cœur, le caloporteur est à une température d'environ 400 °C.

L'empilement graphite, qui constitue le modérateur, a pour rôle de thermaliser les neutrons rapides sans trop les capturer. Les neutrons rapides ont une énergie de l'ordre de 2 MeV alors que pour les neutrons thermiques, cette énergie est inférieure à 0,1 eV. Il en résulte un échauffement du modérateur qui atteint une température maximale de 500 °C.

I.2).b).ii. Circuit secondaire

Le circuit secondaire contient l'eau nécessaire à la mise en mouvement des turbines afin de créer de l'énergie électrique (figure 1-1).

La chaleur du caloporteur est transmise à l'eau qui se vaporise. Elle entraîne alors une turbine qui permet le fonctionnement d'un alternateur générant de l'énergie électrique. L'eau est ensuite condensée par un circuit de refroidissement puis redirigée vers la zone d'échange de chaleur.

I.3) Caractéristiques des réacteurs UNGG

I.3).a) Une technologie commune à tous les UNGG

Les réacteurs nucléaires UNGG possèdent une technologie commune qui est basée sur l'utilisation de deux constituants principaux (le caisson et l'empilement graphite). De plus, ces centrales présentent trois caractéristiques principales qui sont l'agencement du combustible, le processus de chargement-déchargement et le refroidissement par gaz.

I.3).a).i. Caisson

Le caisson contient le réacteur et c'est un composant majeur pour la sûreté du réacteur. En cas d'accident, il est la dernière barrière qui permet d'éviter la dissémination de radionucléides dans l'environnement.

Il existe deux types de réacteurs UNGG : non intégré et intégré [J.Panabière 2002]. Dans le cas des réacteurs non intégrés, les plus anciens (CHA1, CHA2 et CHA3), les échangeurs sont situés à l'extérieur du caisson. Dans les réacteurs intégrés, les échangeurs sont placés au sein du caisson. Cette innovation permet d'accroître la sûreté des installations.

Les caissons des réacteurs sont faits d'acier ou de béton précontraint [F.Bérenger 2007]. Seule la première tranche de Chinon possède un caisson acier. Par la suite, les réacteurs sont équipés d'un caisson en béton précontraint qui mesure 33 m de diamètre et 48 m de haut. De plus, il est doublé, en face interne, d'une peau d'acier de 25 mm d'épaisseur afin d'assurer l'étanchéité.

I.3).a).ii. Empilement graphite

L'empilement graphite, présenté sur la figure 1-2, est un empilement cylindrique droit à axe vertical de 15,7 m de diamètre et 10,2 m de hauteur. Il est constitué de briques graphites hexagonales percées qui contiennent le combustible et qui laissent passer le fluide caloporteur. Les briques graphites situées en périphérie de l'empilement sont pleines et forment un réflecteur d'environ 1 m d'épaisseur.

Figure 1-2 : Empilement de briques de graphite nucléaire pris en photographie lors de la construction du cœur de Chinon A3 en 1965 [Photothèque EDF]

I.3).a).iii. Elément combustible

L'élément combustible est formé de tubes minces d'uranium métal. Ceux-ci sont installés dans une gaine, composée d'un alliage de magnésium/zirconium, dont le profil à chevrons permet d'optimiser les coefficients d'échange thermique avec le caloporteur. La gaine est généralement placée dans une chemise graphite. Chaque gaine est suspendue de façon indépendante dans sa chemise graphite (lorsqu'elle existe) pour réduire les efforts de compression. Les figures 1-3 et 1-4 présentent respectivement la vue en coupe d'un canal de combustible et la photographie d'une chemise graphite. Enfin, pour les combustibles les plus aboutis (alliages uranium/aluminium ou uranium/fer), une barre de graphite, appelée âme, confère au combustible une résistance à l'écrasement.

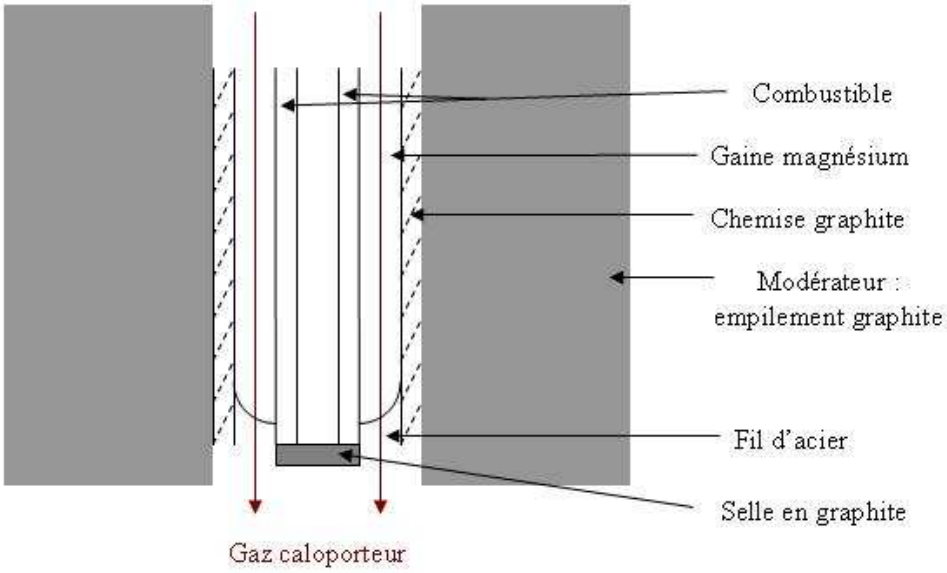

Figure 1-3 : Vue en coupe d'un canal de combustible

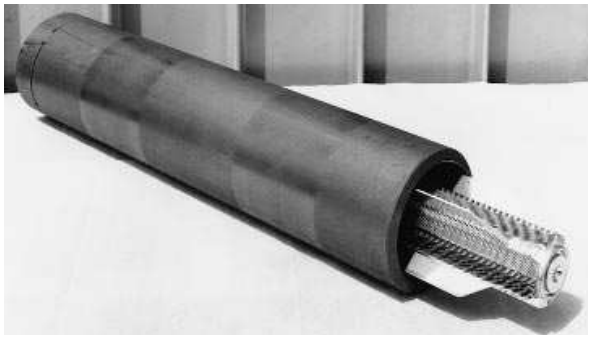

Figure 1-4 : Chemise en graphite et gaine à chevrons [Photothèque EDF]

Le chargement et le déchargement du combustible sont réalisés en fonctionnement puisqu'il est nécessaire de renouveler deux à trois canaux de combustible par jour. Ces opérations de manutention du combustible sont complexes d'un point de vue technique. En effet, la tâche à effectuer est précise et à réaliser sous pression.

I.3).a).iv. Refroidissement du réacteur

Le refroidissement par gaz, contrairement au refroidissement par un liquide, nécessite des puissances de pompage élevées. Dans ce cas, la puissance utilisée pour réaliser le pompage est à retrancher de la puissance fournie par la centrale ce qui a des conséquences néfastes sur la rentabilité de ce type de réacteur.

I.3).b) Principaux risques d'incidents des UNGG en fonctionnement

I.3).b).i. Ruptures de gaines

Les problèmes de ruptures de gaine sont communs à l'ensemble des réacteurs UNGG. Il est possible qu'une ou plusieurs gaines se fissurent. En effet, celles-ci peuvent être détériorées à cause d'un défaut de fabrication ou lors de leur manutention. L'uranium métal s'oxyde alors immédiatement au contact du caloporteur et forme une couche isolante entre le combustible et la gaine. Par conséquent, la température de l'uranium augmente jusqu'à ce que celui-ci réduise le CO_2. Néanmoins sur l'ensemble de l'historique des réacteurs UNGG, seuls deux incidents de ce type ont été répertoriés à SLA1 et SLA2.

I.3).b).ii. Bouchage de canal

Le bouchage accidentel d'un canal a pour conséquence une perte de refroidissement. L'uranium et la gaine entrent en fusion et chutent sur les générateurs de vapeur. Le combustible et les produits de fission passent alors dans le caloporteur. Ce type d'accident entraine des arrêts de fonctionnement d'environ un an afin de décontaminer le circuit primaire.

I.3).b).iii. Dégonflage du caisson

Pour l'ensemble des réacteurs UNGG, l'accident grave de référence est le dégonflage du caisson. Il peut avoir pour origine une fuite par un puits de chargement du combustible ou par une canalisation de gaz défaillante. Le refroidissement du réacteur est alors modifié. Un

dispositif de refroidissement de secours permet de suppléer aux moyens de refroidissement classique.

I.4) Conclusion

Le manque de compétitivité des réacteurs UNGG face aux REP a conduit à la décision d'arrêter l'exploitation de l'ensemble du parc UNGG. La phase d'exploitation s'achève avec la cessation définitive d'exploitation (CDE) lors de laquelle les opérations d'assainissement de l'installation nucléaire ont lieu. Elles consistent à éliminer l'ensemble des substances dangereuses, c'est-à-dire les produits radioactifs (solides et fluides) ou chimiques. Dans le cas des centrales UNGG, les déchets radioactifs solides sont par exemple les gaines qui entourent le combustible. Le gaz caloporteur constitue la majeure partie des fluides radioactifs. A l'issue de l'étape d'assainissement, le démantèlement du réacteur débute. Il regroupe l'ensemble des opérations techniques permettant de supprimer les risques liés à la radioactivité qui subsiste au sein de l'installation nucléaire. Il est constitué de trois phases. La première phase est associée au retrait effectif de toutes les matières fissiles du cœur et des fluides radioactifs. La seconde a pour but l'enlèvement de l'ensemble des matériaux, moyennement ou peu, radioactifs. Enfin, la troisième phase consiste à libérer le site de tous les matériaux ayant une radioactivité significative. Cette dernière phase du démantèlement, actuellement mise en œuvre dans les centrales UNGG, conduit à la production qu'un volume important de déchets métalliques, de béton et de graphite [CEA 2006 ; La radioactivité.com]. En conclusion, l'assainissement et le processus de démantèlement des réacteurs de la filière UNGG génèrent une quantité importante de déchets nucléaires de natures variées.

II Classification et filières d'élimination des déchets nucléaires

Les déchets nucléaires sont classés selon leur niveau d'activité et la période des isotopes radioactifs qu'ils contiennent. Ainsi, quatre catégories de déchets ont été définies par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA). Elles sont présentées dans le tableau 1-2. [ANDRA ; CEA 2006 ; EDF ; IRSN ; la radioactivité.com].

<table>
<tr><th>Durée de vie
Activité</th><th>Activité massique</th><th>Déchets à Vie Très Courte (VTC)
T < 100 jours</th><th>Déchets à Vie Courte (VC)
T ≤ 30 ans</th><th>Déchets à Vie Longue (VL)
T ≥ 30 ans</th></tr>
<tr><td>TFA
(Très Faible Activité)</td><td>< 100 Bq/g</td><td rowspan="4">Gestion par décroissance radioactive</td><td colspan="2">Stockage en surface à Morvilliers dans l'Aube, ouvert en septembre 2003 (capacité de 650 000 m^3)</td></tr>
<tr><td>FA
(Faible Activité)</td><td>De 100 à 100 000 Bq/g</td><td rowspan="2">Cimentés dans des conteneurs et stockés dans deux centres de surface :
- dans la Manche, fermé en 1994 (capacité de 527 000 m^3)
- dans l'Aube, ouvert depuis 1992 (capacité de 1 million de m^3)
≈ déchets A</td><td>A l'étude dans le cadre de la loi Bataille du 30 décembre 1991 et du 28 juin 2006</td></tr>
<tr><td>MA
(Moyenne Activité)</td><td>De 100 kBq/g à 100 MBq/g</td><td>A l'étude dans le cadre de la loi Bataille du 30 décembre 1991 et du 28 juin 2006
≈ déchets B</td></tr>
<tr><td>HA
(Haute Activité)</td><td>> 100 MBq/g</td><td colspan="2">A l'étude dans le cadre de la loi Bataille du 30 décembre 1991 et du 28 juin 2006
≈ déchets C</td></tr>
</table>

Tableau 1-2 : Classification et mode de gestion à long terme actuellement pratiqués ou envisagés en France selon les catégories de déchets radioactifs [ANDRA ; CEA 2006 ; EDF ; IRSN ; la radioactivité.com ; M.Tribet 2007]

Dans cette classification, les déchets à Vie Très Courte (VTC) sont issus des applications médicales de la radioactivité (thérapie ou diagnostique). Ces déchets étant caractérisés par des périodes radioactives de quelques jours, leur gestion est assurée par décroissance radioactive. Les déchets de Très Faible Activité (TFA), produits en quantité très importante lors de l'exploitation des mines d'uranium françaises, et provenant aujourd'hui en majeure partie du démantèlement des installations nucléaires ou des sites industriels classiques sont, par exemple, des bétons, des gravats, des plastiques et des ferrailles. L'ensemble de ces déchets est stocké en surface dans un centre de l'ANDRA, situé dans l'Aube [ANDRA]. Les déchets de Faible et Moyenne Activité à Vie Courte (FMA-VC) proviennent de l'industrie du nucléaire et de certains laboratoires de recherche. Il s'agit d'objets contaminés tels que des gants, des filtres et des résines. Ils sont cimentés et placés dans des conteneurs qui sont stockés en surface dans deux centres de l'ANDRA, situés dans la Manche et dans l'Aube [ANDRA].

Les déchets de Faible Activité à Vie Longue (FA-VL) sont des déchets radifères et graphités [ANDRA; la radioactivité.com]. Les premiers proviennent du nettoyage d'anciens sites de l'industrie du radium, du traitement de minerais très légèrement radioactifs et de la mise au point de méthodes d'extraction de l'uranium. Les seconds sont issus du démantèlement du modérateur graphite des centrales UNGG. Les déchets de Moyenne Activité à Vie Longue (MA-VL) proviennent du traitement des combustibles usés ; ce sont

des gaines de combustible compactées appelées coques, des boues et des équipements d'exploitation. Enfin, les déchets de Haute Activité à Vie Longue (HA-VL) regroupent le combustible usé non traité, les produits de fission et les actinides mineurs vitrifiés. Dans le cas du combustible des réacteurs UNGG, 11 450 t d'uranium naturel métal ont été retraitées à l'aide du procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction), entre 1966 et 1996, dans les Usines de Plutonium UP1 et UP2 situées respectivement à Marcoule et à la Hague [M.C.Bataille 1997; M.C.Bataille et R.Galley 1998; M.Bourgeois 2000].

Dans le cadre des lois de décembre 1991 et de juin 2006, trois axes de recherche concernant le devenir des déchets radioactifs VL ont été retenus: la séparation-transmutation, le stockage en formation géologique profonde et le conditionnement-entreposage à long terme en surface.

III Gestion du graphite et problématique du chlore 36

Les graphites nucléaires font partie des déchets FA-VL. Les lois de décembre 1991 et de juin 2006 ont institué un programme de recherche et d'études dont un des objectifs est la mise au point de solutions de stockage des déchets graphités et radifères, de sorte que le centre de stockage correspondant puisse être mis en service d'ici à 2013 [Loi n°2006-739 2006]. Les radionucléides contenus dans le graphite irradié sont susceptibles d'être relâchés pendant la phase de démantèlement et/ou pendant le stockage, après la resaturation en eau du site. Les deux principaux radionucléides de période longue présents dans le graphite nucléaire et dimensionnants pour le stockage sont le ^{14}C et le ^{36}Cl. La figure 1-5 présente l'évolution de l'activité des principaux radionucléides présents dans l'ensemble des déchets graphités.

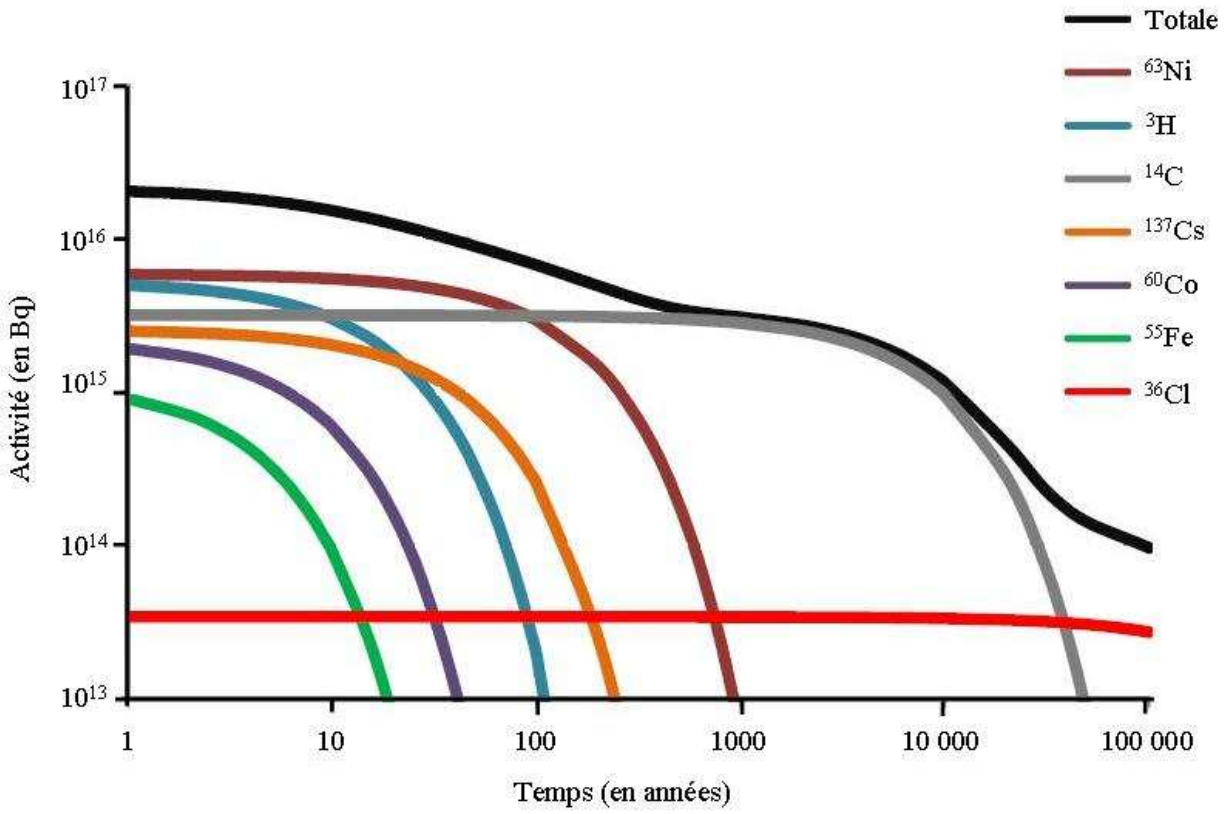

Figure 1-5 : Evolution de l'activité des principaux radionucléides présents dans l'ensemble des déchets graphités [ANDRA 2008]

Le ^{14}C est l'un des radionucléides qui présente l'activité initiale la plus importante ($A \approx 5x10^{15}$ Bq). Néanmoins, l'activité en ^{36}Cl doit être prise en compte lors de la mise en place du stockage. Effectivement, celle-ci persistera au-delà de plusieurs centaines de milliers d'années, tandis que celle du ^{14}C sera inférieure à 10^{15} Bq après 10 000 ans et rejoindra celle du ^{36}Cl vers 70 000 ans. De plus, le ^{36}Cl est mobile dans la formation géologique argileuse retenue pour la mise en place du stockage. En effet, les surfaces des microcristaux de phyllosilicates qui forment l'argile sont chargées négativement. Le chlore subit donc un mécanisme d'exclusion anionique induisant un comportement mobile de ce radionucléide dans cette formation géologique [ANDRA 2005]. Afin de contrôler et de limiter la dissémination éventuelle de ces radionucléides, dans l'eau utilisée lors du démantèlement et dans l'environnement lors de l'entreposage/stockage, il est nécessaire, d'une part, de connaître et caractériser l'inventaire des isotopes radioactifs contenus dans le graphite irradié, et, d'autre part, d'évaluer les scénarios possibles conduisant à leur relâchement [Commission Nationale d'Evaluation 2007].

Or, trois scénarios d'évolution des colis de combustible usé (système fermé, système ouvert insaturé en eau et système ouvert saturé en eau) ont été définis en fonction du temps. La figure 1-6 présente un schéma de cette évolution.

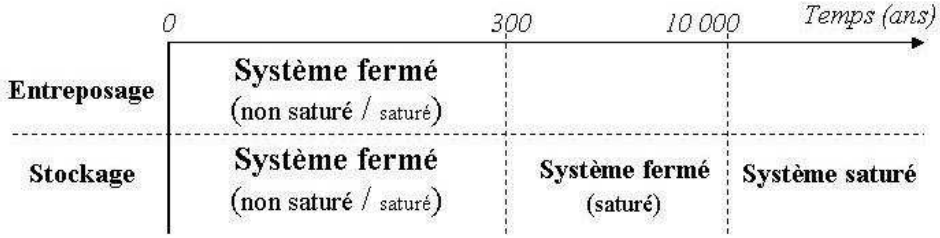

Figure 1-6 : Scénario de l'évolution des colis de combustible usé en fonction du temps d'entreposage ou de stockage, sans incident [PRECCI 2001]

La figure 1-7 présente les différents cas limites de façon plus détaillée :

- Dans le cas du système fermé, le colis de déchets n'échange que de l'énergie avec le milieu extérieur, celle-ci peut être sous forme de chaleur ou de radioactivité. Le système n'est donc pas altéré par le milieu extérieur (figure 1-7a).
- Dans le cas du système ouvert insaturé en eau, le colis de déchets est altéré par l'air et les radionucléides gazeux sont relâchés dans l'environnement. Ce système correspond au scénario d'un incident lors de l'entreposage ou pendant les premières années de stockage avant la resaturation en eau du site (figure 1-7b).
- Dans le cas du système ouvert saturé en eau, le colis de déchets est en contact avec l'eau. Les radionucléides sont alors relâchés progressivement dans l'environnement (figure 1-7c).

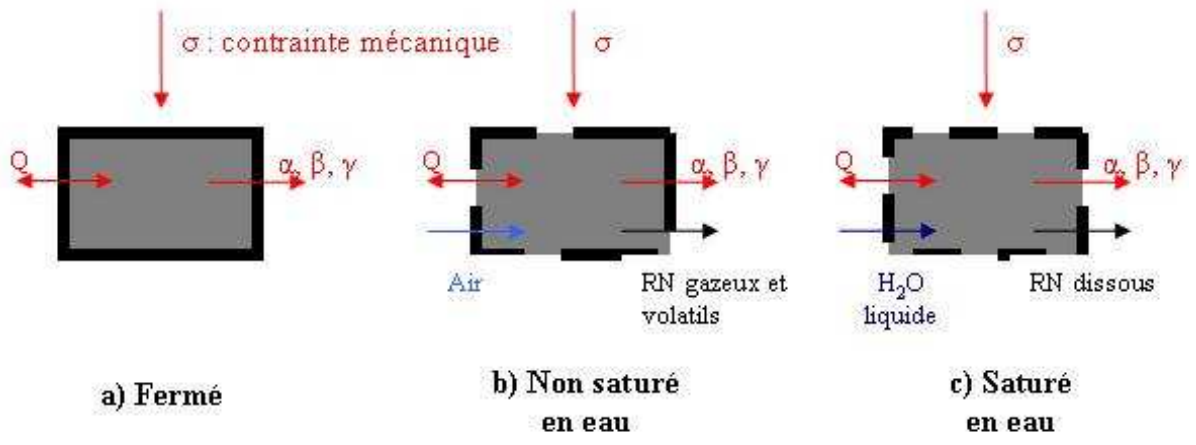

Figure 1-7 : Schémas des trois systèmes envisagés lors de l'entreposage et du stockage [d'après PRECCI 2001]

Dans cette étude, nous considérons que ces schémas d'évolution peuvent également s'appliquer au cas du graphite, dans lequel la radioactivité sera principalement de type β, dans la mesure où il sera mis dans des colis en béton. L'ANDRA envisage de stocker ces colis de déchets graphités en sub-surface dans des formations géologiques argileuses [ANDRA 2009]. Dans le projet de centre de stockage à faible profondeur, le concept retenu est un "stockage sous couverture intacte", ce qui signifie que les colis de déchets seront déposés dans des galeries souterraines, accessibles par des tunnels, et situées entre 40 et 200 m de profondeur.

Les opérations de démantèlement des réacteurs UNGG et d'entreposage/stockage du graphite nucléaire irradié nécessitent l'obtention d'informations sur le comportement des radionucléides qu'il contient. Dans le cadre de cette étude, nous nous focalisons sur le comportement du chlore 36.

Le démantèlement des centrales nucléaires EDF et CEA de type UNGG génère une quantité importante de graphite nucléaire irradié (environ 23 000 t) qui contient différentes impuretés, dont le chlore.

Le chlore est volatil sous forme gazeuse, chimiquement très réactif et extrêmement mobile. Il comporte neuf isotopes principaux dont les masses sont comprises entre 32 et 40. Seuls deux de ces isotopes sont stables : le ^{35}Cl et le ^{37}Cl. Ils forment le chlore naturel à raison de 75,78 % de ^{35}Cl et 24,22 % de ^{37}Cl. L'isotope radioactif qui présente le plus grand intérêt d'étude est le ^{36}Cl (période de $3{,}01 \times 10^5$ ans) puisque tous les autres isotopes radioactifs du chlore ont des périodes inférieures à l'heure. Il est produit dans les centrales nucléaires selon trois voies principales :

- suite à la capture d'un neutron par le ^{35}Cl selon une réaction du type $^{35}Cl\ (n, \gamma)\ ^{36}Cl$
- suite à l'activation directe du ^{39}K selon une réaction du type $^{39}K\ (n, \alpha)\ ^{36}Cl$
- suite à la désintégration β du ^{35}S (formé par activation neutronique du ^{34}S) pour former du ^{35}Cl qui est activé en ^{36}Cl

La voie de production principale du ^{36}Cl est la réaction de capture neutronique subie par le ^{35}Cl [F.J.Brown 1999 ; C.Colle et C.Adam 2002].

Dans la géosphère, le chlore est sous forme d'anion monovalent. En ce qui concerne la biosphère, le chlore est présent dans l'ensemble des végétaux comme oligoélément à l'état ionique et comme réactif dans les mécanismes de photosynthèse sous forme organique. L'absorption racinaire du chlore est intense et très rapide. De plus, elle est complétée par une

absorption par voie foliaire. Les animaux sont alors contaminés par l'ingestion des végétaux nécessaires à leur alimentation [S.C.Sheppard et al. 1996]. En cas d'incendie, la combustion des végétaux contenant du ^{36}Cl pose des problèmes de contamination sur des étendues très vastes [B.D.Amiro et al. 1996].

Il paraît donc important de pouvoir prédire le comportement du ^{36}Cl dans le graphite irradié en conditions de démantèlement sous eau et d'entreposage/stockage. De ce fait, l'acquisition de données sur la localisation, la répartition et la spéciation du ^{36}Cl permettra de mieux appréhender sa disponibilité vis-à-vis de l'altération aqueuse.

IV Positionnement de notre étude

IV.1) Objectif et intérêt de notre étude

Au niveau national et dans le contexte de la mise en œuvre, inscrite à la loi de juin 2006, de solutions de stockage pour les déchets graphités, il est nécessaire pour les producteurs de ces déchets (EDF et CEA) et pour l'établissement français missionné à la gestion des déchets radioactifs (ANDRA) de répondre aux questions, concernant le comportement du ^{36}Cl dans le graphite irradié, soulevées par la Commission Nationale d'Evaluation (CNE). D'une part, l'inventaire radiologique en chlore dans le graphite irradié est réalisé par EDF-CIDEN. D'autre part, des travaux concernant la localisation et la spéciation du chlore sont effectués. Un début de réponse concernant le comportement du ^{36}Cl a été apportée par les études de lixiviation menées au CEA Cadarache pour EDF [J.Comte 2006 ; C.Guy et al. 2007 ; C.Pichon 2008]. Afin de compléter ces données et de faciliter leur exploitation, il est important d'obtenir des informations concernant la localisation et la forme chimique du chlore à l'issue du passage du graphite en réacteur. L'objectif de notre étude est donc de retracer le comportement du chlore en réacteur. Notons que notre travail apporte également une contribution aux recherches réalisées au sein du Groupement National de Recherche sur la Physicochimie des Actinides et des Radionucléides aux Interfaces et en Solutions (PARIS) du Programme sur l'Aval du Cycle et l'Energie Nucléaire (PACEN) du CNRS.

Au niveau mondial, les pays producteurs de déchets graphités (Afrique du Sud, Allemagne, Espagne, France, Italie, Pays-Bas, Royaume-Uni et Suède) mènent des études scientifiques conjointes dans le cadre projet européen CARBOWASTE du 7ème Programme Cadre de Recherche et Développement (PCRD). Ces travaux ont pour but de localiser les radionucléides présents dans le graphite irradié, de mettre en œuvre un procédé de décontamination de ce matériau et de collecter des données en vue de son stockage. Notre travail s'insère donc dans ce projet en apportant des données sur le comportement du chlore.

Notre travail est soutenu et mené en collaboration avec EDF. De plus, une partie de cette étude est réalisée en partenariat avec des équipes scientifiques de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines (ENSM) de St Etienne et de Paris et de l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Paris.

IV.2) Démarche générale

Nous nous sommes intéressés aux effets des deux facteurs principaux qui sont susceptibles d'influencer le comportement du chlore lors du passage du graphite en réacteur. Ces facteurs sont : d'une part, la température et d'autre part, l'oxydation thermique et la corrosion radiolytique du graphite. Afin d'étudier les effets de chacun d'entre eux, nous avons

choisi de les découpler. Le premier axe de notre étude est donc dédié à l'étude des effets de la température sur le comportement du chlore. Le second a pour but l'étude des effets de l'oxydation thermique et de la corrosion radiolytique du graphite sur la distribution et la spéciation du chlore. A l'issue de ce travail, nous nous attacherons à regrouper l'ensemble des résultats obtenus afin de dresser un bilan de la localisation et de la spéciation du chlore présent dans le graphite nucléaire juste après l'arrêt d'un réacteur UNGG.

IV.3) Plan de notre étude

Dans ce contexte, mon manuscrit de thèse a été construit de la manière suivante :

Dans une première partie, les données utiles à la compréhension de ce travail seront présentées. Il s'agit d'informations permettant de se familiariser avec le matériau graphite et d'un état de l'art concernant l'oxydation thermique et de la corrosion radiolytique du graphite, et les effets de la température sur le comportement du chlore.

La deuxième partie de ce manuscrit présentera les dispositifs et les protocoles expérimentaux mis en place afin de mener à bien notre étude.

Ensuite, les résultats concernant les effets de la température sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire seront exposés. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons d'une part, au comportement du chlore implanté et d'autre part, à celui du chlore constitutif du graphite nucléaire.

Enfin, la dernière partie de ce travail concernera les résultats liés aux effets de l'oxydation thermique et de la corrosion radiolytique du graphite sur la distribution et la spéciation du chlore.

Chapitre 2 : Description du graphite nucléaire. Rappels bibliographiques

Ce chapitre est consacré à la présentation des données utiles à la compréhension de notre travail. D'une part, il a pour but de présenter notre matrice d'étude : le graphite nucléaire et ses propriétés. D'autre part, ce chapitre permet de dresser un état de l'art concernant l'oxydation thermique et la corrosion radiolytique du graphite, et les effets de la température sur le comportement du chlore.

I Le graphite nucléaire

Cette partie est consacrée à la description du graphite nucléaire. Nous présenterons successivement les caractéristiques générales de ce matériau, les matières premières qui le composent et son processus de synthèse. Ensuite, les propriétés principales du graphite nucléaire seront présentées. Enfin, l'évolution structurale et physico-chimique de ce matériau lors de son passage en réacteur sera explicitée.

I.1) Généralités

Le graphite est une forme allotropique du carbone, c'est-à-dire une structure cristalline thermodynamiquement stable jusqu'à 3000 °C [M.Gauthron 1986; I.Bresard et J-P.Bonal 2000].

La figure 2-1 présente la structure du graphite polycristallin à différentes échelles. Ce matériau est formé de grains de coke liés entre eux par du carbone. Chaque grain de coke est constitué d'un amas de cristallites qui sont elles mêmes formées de plans graphènes. Ils résultent de l'empilement de structures hexagonales : les monocristaux. Au sein d'un plan graphène, les atomes de carbone, hybridés sp^2 et distants de 1,42 Å, sont liés par des liaisons covalentes fortes qui sont à l'origine de la conductivité électrique du graphite. La distance entre deux plans graphènes est de 3,35 Å et ceux-ci sont liés par des liaisons faibles de type Van Der Waals. Notons que le graphite nucléaire présente deux types de porosités : inter-granulaires et inter-cristallites [D.E.Baker 1970 ; I.Bresard et J-P.Bonal 2000].

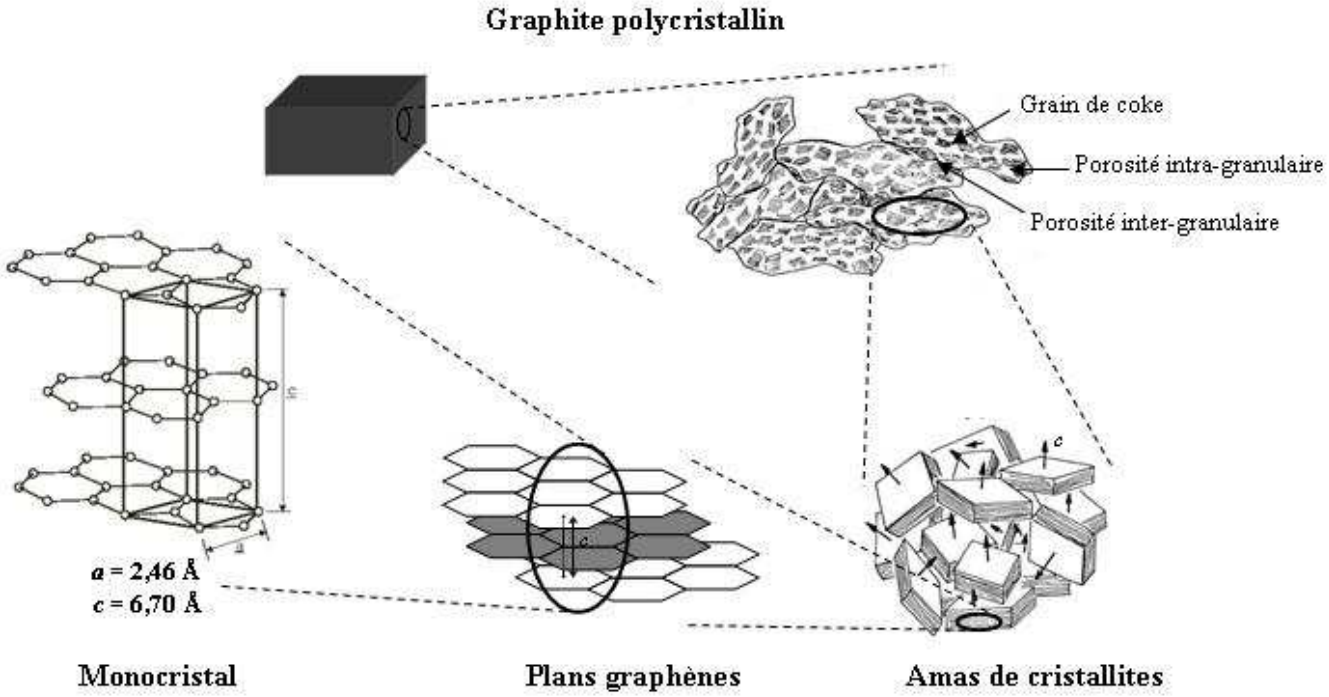

Figure 2-1 : Structure du graphite [J-P.Bonal et J-C.Robin 2006]

I.2) Matières premières et synthèse du graphite nucléaire

La synthèse du graphite nécessite l'emploi de trois matières premières : le coke de pétrole calciné, le brai et l'additif [H.Hering 1965 ; D.E.Baker 1970 ; P.Cornuault 1981; M.Gauthron 1986 ; I.Bresard et J-P.Bonal 2000 ; F.Bérenger 2007].

I.2).a) Coke de pétrole

Les cokes de pétrole utilisés pour fabriquer le graphite nucléaire proviennent du craquage des résidus de distillation du pétrole selon le procédé "delayed coking" [M.Gauthron 1986 ; F.Bérenger 2007]. Ce dernier a été développé dans les années 1930 aux Etats-Unis. Pour cette raison, les cokes de pétrole choisis pour servir de base au graphite nucléaire sont importés des Etats Unis. Le coke de pétrole "vert" est calciné à plus de 1000 °C dans un four rotatif afin d'éliminer un maximum de matières volatiles [F.Bérenger 2007].

Les cokes de pétrole ont une densité apparente élevée. Leur microstructure dépend principalement des conditions thermodynamiques du procédé de fabrication. Les cokes peuvent donc être à aiguilles ou isotropes. La figure 2-2 illustre les différences de microstructure entre ces deux types cokes. Le coke à aiguilles est anisotrope (figure 2-2a). En effet, ses aiguilles sont orientées parallèlement les unes aux autres. Il est à l'origine de la production du graphite anisotrope, dit à aiguilles. Le coke isotrope (figure 2-2b), dont les aiguilles sont organisées sous forme de sphères, permet la production de graphite isotrope, dit sphéroïdal. Le graphite nucléaire est fabriqué à partir de cokes peu anisotropes [F.Bérenger 2007].

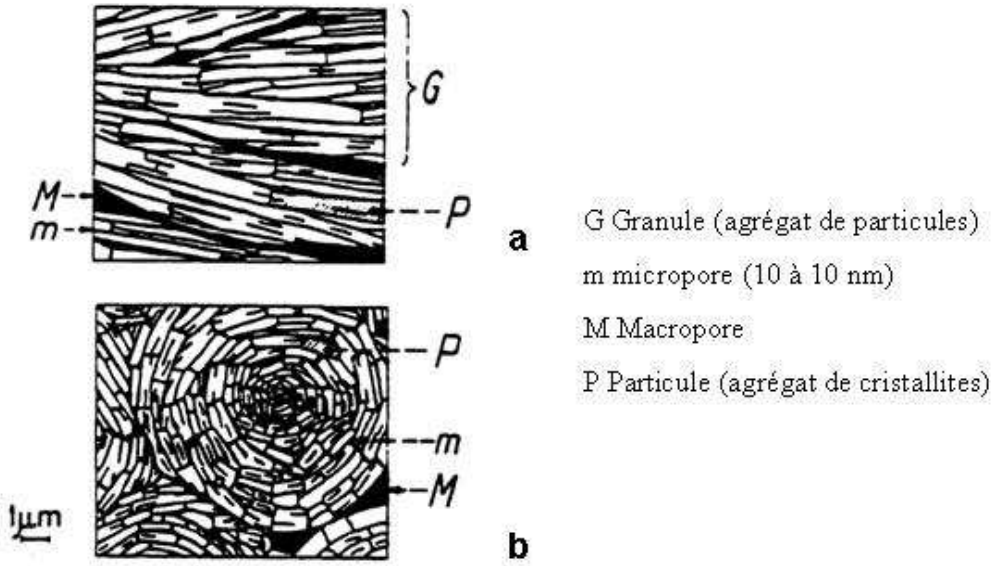

Figure 2-2 : Microstructures (a) du coke à aiguilles et (b) du coke isotrope [P.Cornault 1981]

Enfin, les cokes de pétrole utilisés dans la fabrication du graphite nucléaire présentent une haute pureté. Ils sont pauvres en oxygène et contiennent moins de 1,7 % de soufre et 0,5 % de cendres [F.Bérenger 2007].

I.2).b) Brai

Le brai, utilisé comme matière première dans la synthèse du graphite nucléaire, peut être de deux natures différentes : brai de houille ou de pétrole.
Le brai de houille est un résidu de la distillation du goudron de houille. Solide à température ambiante, il se ramollit dès 60 à 70 °C. Il est riche en molécules aromatiques qui sont la maille de base du graphène. Le brai de houille sert à la fois de liant et de produit d'imprégnation [F.Bérenger 2007].
Le brai de pétrole, issu de la fraction aromatique du résidu de raffinage du pétrole, est utilisé uniquement comme brai d'imprégnation [P.Cornuault 1981 ; F.Bérenger 2007].

Le brai peut être employé comme liant et/ou comme produit d'imprégnation. Le brai liant permet l'agglomération des particules de coke et l'obtention d'un rendement de cokéfaction élevé (de l'ordre de 65 %). Le brai imprégnant comble la porosité du produit cuit afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques et électriques du matériau, ainsi que sa densité apparente [M.Gauthron 1986].

I.2).c) Additifs

Les additifs ont des fonctions propres à leur nature. Ils sont de deux types : minéraux et huile de filage. Les 0,5 à 2 % d'additifs minéraux utilisés permettent d'éviter les gonflements irréversibles dus au départ du soufre. L'huile de filage qui représente de l'ordre de 1 à 2 % du produit fini, facilite l'écoulement de la pâte lors de l'opération de filage.

I.2).d) Synthèse du graphite nucléaire

La synthèse du graphite nucléaire utilisé dans les réacteurs UNGG était réalisée par la compagnie Alais, Froges et Camargue, devenue Pechiney vers 1950, à Passy-Chedde en Haute-Savoie [F.Bérenger 2007]. La figure 2-3 présente les quatre étapes principales (préparation du produit cru, cuisson, imprégnation et graphitation) du processus de synthèse.

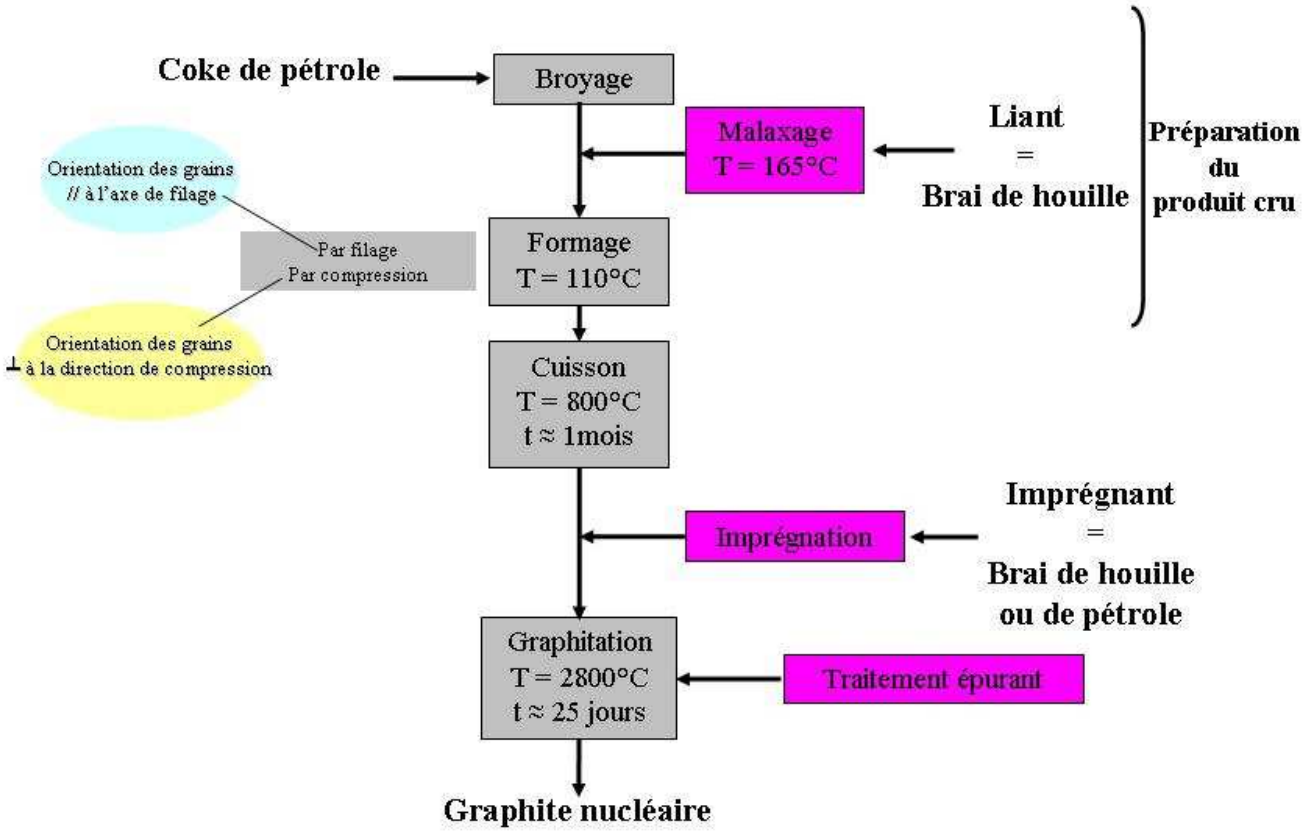

Figure 2-3 : Synthèse du graphite nucléaire [d'après J-P.Bonal et J-C.Robin 2006]

I.2).d).i. Préparation du produit cru

- Broyage du coke

Le coke calciné est d'abord broyé et tamisé [D.E.Baker 1970 ; M.Gauthron 1986]. Un tri est effectué selon sa granulométrie : trois tamis de 1,6, 0,8 et 0,4 mm sont utilisés [F.Bérenger 2007]. Les grains sont les particules de coke dont la dimension est supérieure à 0,4 mm. Il existe deux tailles de grains : compris entre 1,6 et 0,8 mm et entre 0,8 et 0,4 mm. Les autres particules, de dimension inférieure à 0,4 mm, sont nommées fines. Un peu plus de la moitié des fines doivent avoir une dimension inférieure à 74 µm [P.Cornuault 1981].

Pour la synthèse du graphite d'empilement, les deux tailles de grains disponibles et des fines sont utilisées. Pour le graphite de chemise, la synthèse est réalisée à partir de grains de 0,8 à 0,4 mm et de fines [F.Bérenger 2007].

- Malaxage

Le malaxage, effectué à une température de 165 °C, a pour but de mélanger les différents constituants de la pâte. Le brai qui représente 25 % du mélange final, est ajouté au coke et permet une bonne adhésion entre les deux produits [M.Gauthron 1986 ; I.Bresard et J-P.Bonal 2000].

- Formage

La pâte obtenue subit un formage à 110 °C qui peut-être réalisé par filage ou par compression. Pendant le formage et en cas d'utilisation de coke à aiguilles, les particules de coke tendent à s'orienter. Leur grande dimension est alors parallèle à l'axe de filage ou

perpendiculaire à la direction de compression, selon le type de formage employé [D.E.Baker 1970 ; I.Bresard et J-P.Bonal 2000].

I.2).d).ii. Cuisson

Le produit est cuit. Le brai fond, libérant ainsi une quantité importante de matières volatiles et se transforme en coke à 480 °C. A 800 °C, température finale de cuisson, la perte de masse du produit est de 10 % et sa contraction volumique de 3 %. Cette opération de cuisson est délicate car la montée en température doit être faite très lentement afin d'éviter une éventuelle rupture du produit. Les cycles de cuisson durent ainsi entre trois et cinq semaines. Après cuisson, le produit obtenu est alors inspecté et nettoyé [D.E.Baker 1970 ; I.Bresard et J-P.Bonal 2000].

I.2).d).iii. Imprégnation

L'étape d'imprégnation a pour but d'augmenter la densité apparente (d'environ 0,10), d'améliorer les caractéristiques mécaniques (de 50 à 60 %) et neutroniques du produit [D.E.Baker 1970 ; M.Gauthron 1986]. Les produits chauds sont placés dans un autoclave sous vide. L'air est évacué des porosités et l'injection du brai imprégnant, sous une pression moyenne de 10 bars, permet de les combler. L'imprégnation peut-être répétée une deuxième fois même si elle est moins efficace que la première fois. Ce traitement ne présente plus aucun intérêt au-delà de deux imprégnations [P.Cornuault 1981].
Le graphite nucléaire d'empilement des centrales UNGG subit une seule imprégnation (sauf l'empilement de G1, et les murs de G2 et G3 qui ne sont pas imprégnés) alors que le graphite de chemise subit deux imprégnations [I.Bresard et J-P.Bonal 2000; F.Bérenger 2007].

I.2).d).iv. Graphitation

Enfin, le produit est graphité à une température d'environ 2800 °C dans des fours de type Acheson. Ce type de four est constitué de deux têtes porte-électrodes entre lesquelles un courant électrique circule. Le processus de graphitation s'étend sur une durée variant de vingt et un à vingt-sept jours. Il est complété par un traitement épurant réalisé à l'aide d'agents halogénés (en général du bifluorure de magnésium, du fluorure de sodium et dans certains cas du chlore) afin de conférer au graphite une qualité nucléaire dont la caractéristique principale est de contenir de très faibles quantités d'impuretés. La majorité des métalloïdiques (dont le bore), des métaux, de l'hydrogène et du soufre est ainsi éliminée. Des modifications cristallines s'opèrent permettant d'obtenir un graphite "parfait" se caractérisant par une distance de 3,35 Å entre les plans graphènes. De plus, il se produit une perte de masse de 3 à 5 %, une augmentation d'environ 2 % de la densité apparente, une diminution de 10 à 15 % de résistance à la rupture et des modifications de la résistivité électrique [H.Hering 1965 ; D.E.Baker 1970 ; P.Cornuault 1981 ; I.Bresard et J-P.Bonal 2000].

I.2).e) Evolution de la structure du carbone au cours de la cuisson et de la graphitation

Pour obtenir la structure finale du graphite, deux étapes sont nécessaires : la cuisson et la graphitation. La cuisson permet la constitution d'une structure de plans graphènes empilés et orientés au hasard. Les empilements de deux à trois plans graphènes sont nommés Unités Structurales de Base (USB). La graphitation, dont les conséquences sont illustrées par la figure 2-4, a pour but d'organiser les USB les unes par rapport aux autres formant ainsi les

monocristaux de graphite [M.Gauthron 1986 ; J.N.Rouzaud et A.Oberlin 1989 ; F.Bérenger 2007].

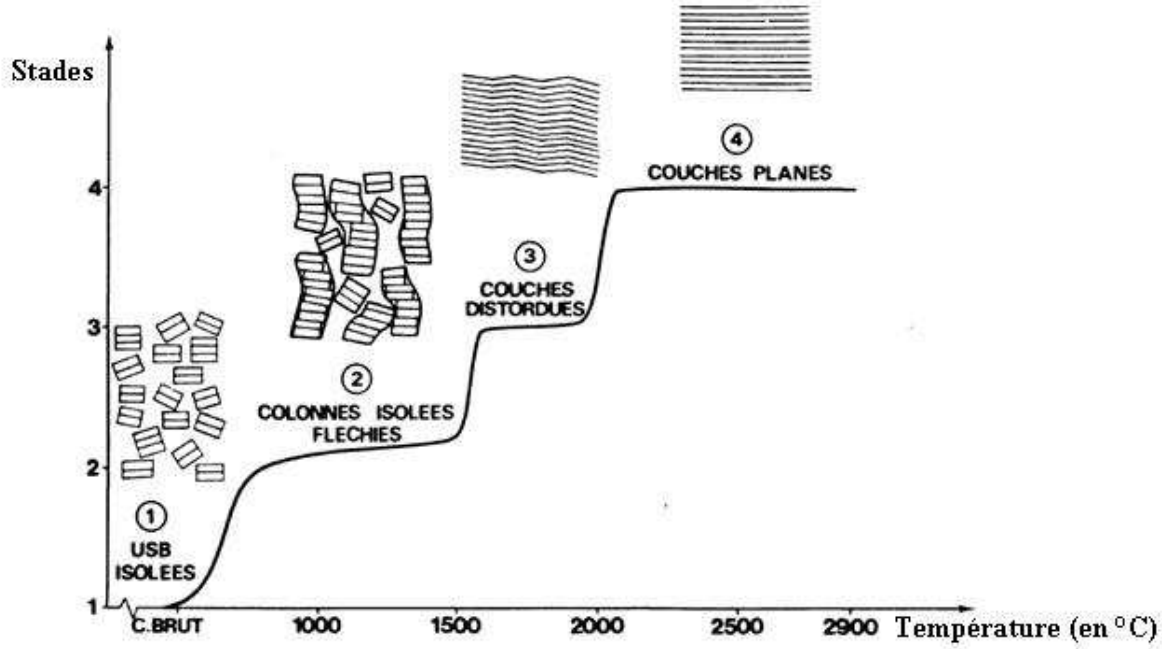

Figure 2-4 : Evolution de la structure du carbone au cours de la cuisson et de la graphitation [J.N.Rouzaud et A.Oberlin 1989]

I.3) Propriétés du graphite nucléaire

Cette partie a pour but de présenter les principales propriétés du graphite nucléaire et de décrire la nature des graphites utilisés dans les centrales UNGG.

I.3).a) Propriétés du graphite

Dans un premier temps, les propriétés du graphite nucléaire et du graphite d'aciérie seront comparées. Par la suite, les principales caractéristiques du graphite nucléaire (densité apparente, coefficients de dilatation thermique, module d'élasticité ou d'Young, résistivité électrique, conductivité thermique et impuretés chimiques) seront exposées.

I.3).a).i. Graphite nucléaire et graphite d'aciérie

Le graphite nucléaire possède des propriétés différentes de celles du graphite d'aciérie. Le tableau 2-1 présente les caractéristiques principales de ces deux types de graphite.

Caractéristiques	Graphite nucléaire		Graphite d'aciérie	
Qualité	Isotrope Deux imprégnations	Non isotrope Une imprégnation	Non isotrope Non imprégné	Non isotrope Une imprégnation
Densité apparente	1,79	1,68	1,55	1,66
Taille maximale des grains (en mm)	1,6	1,6	6,6	13,3
Cendres (en %)	0,02	0,01	0,10	0,10

Tableau 2-1 : Caractéristiques du graphite nucléaire et du graphite d'aciérie [P.Cornuault 1981]

Le graphite nucléaire est formé de grains dont la taille maximale est inférieure à celle des grains du graphite d'aciérie et sa densité est plus importante. De plus, le pourcentage de cendres qu'il contient est dix fois plus faible que celui d'un graphite d'aciérie. Le graphite nucléaire est donc plus pur que le graphite d'aciérie.

I.3).a).ii. Caractéristiques du graphite nucléaire

Les caractéristiques principales du graphite nucléaire sont sa densité apparente, ses caractéristiques mécaniques (coefficients de dilatation thermique et module d'Young), sa résistivité électrique, sa conductivité thermique et les impuretés qu'il contient.

- Densité apparente

Comme nous l'avons dit précédemment, la densité apparente du graphite nucléaire est plus importante que celle du graphite d'aciérie. Elle atteint en moyenne 1,68 [M.Gauthron 1986].

- Coefficients de dilatation thermique

Les mesures des coefficients de dilatation thermique moyens du graphite nucléaire entre 25 et 525 °C donnent des résultats variables selon que celles-ci sont faites parallèlement ou perpendiculairement à l'axe de filage. L'anisotropie du graphite est nettement mise en lumière par ce type de mesure. Le tableau 2-2 présente ces caractéristiques pour un graphite nucléaire isotrope et anisotrope. Notons qu'avec l'augmentation de la température, les coefficients de dilatation thermique augmentent pratiquement de manière semblable pour tous les types de graphites nucléaires.

Caractéristiques	Graphite nucléaire	
Qualité	Isotrope Deux imprégnations	Non isotrope Une imprégnation
Coefficients de dilatation thermique moyens entre 25 et 525 °C :		
- Dans le sens longitudinal (en 10^{-6} K^{-1})	5,3	2,5
- Dans le sens transversal (en 10^{-6} K^{-1})	5,6	3,5
- Anisotropie de dilatation (transversal/longitudinal)	< 1,1	1,4

Tableau 2-2 : Coefficients de dilatation thermique pour deux types de graphite nucléaire [d'après P.Cornuault 1981]

- Module d'élasticité ou d'Young

Pour le graphite nucléaire, le module d'élasticité ou module d'Young, homogène à une pression, est compris entre 7 et 15 GPa dans le sens longitudinal et entre 6,9 et 13 GPa dans le sens transversal [P.Cornuault 1981 ; J.Maire 1984 ; J-P.Bonal 2001 ; J-P.Bonal et L.Rahmani 2006]. Sous irradiation neutronique, il augmente de façon très importante. En effet, les défauts interstitiels créés par l'irradiation tendent à bloquer les déformations de cisaillement ce qui conduit à fragiliser le matériau. Néanmoins, lorsque la température d'irradiation augmente, les défauts interstitiels isolés s'organisent contrariant alors moins les déformations de cisaillement. Il en résulte une limitation de l'accroissement du module d'Young [J-P.Bonal et J-C.Robin 2006]. L'ensemble de ces phénomènes est illustré par la figure 2-5 qui présente la variation relative du module d'Young d'un graphite polycristallin quasi-isotrope en fonction de la fluence neutronique pour différentes températures d'irradiation.

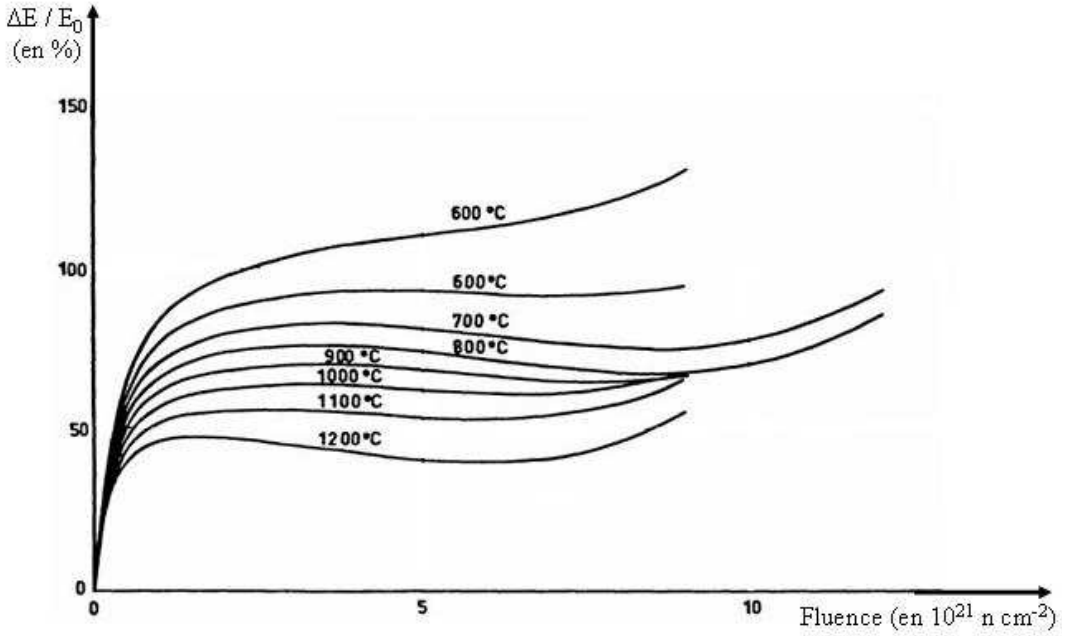

Figure 2-5 : Variation relative du module d'Young E_0 d'un graphite polycristallin quasi-isotrope en fonction de la fluence neutronique pour différentes températures d'irradiation [J-P.Bonal et J-C.Robin 2006]

- Résistivité électrique

Avec l'augmentation de la température, la résistivité électrique du graphite nucléaire décroit. Elle atteint un minima entre 400 et 600 °C. Puis, elle augmente régulièrement à partir de 600 °C. Sous l'effet de l'irradiation neutronique, il existe un accroissement de la résistivité électrique du graphite [T.Tanabe et al. 1995].

- Conductivité thermique

Pour une température donnée, la conductivité thermique du graphite nucléaire décroit de façon monotone avec la fluence, à une vitesse qui diminue lorsque la fluence augmente. Elle atteint une valeur limite pour une fluence de $4x10^{21}$ n cm^{-2} et des températures comprises entre 500 et 1000 °C [H.Atsumi et al. 1996 ; J-P.Bonal et J-C.Robin 2006]. La figure 2-6 présente les effets de la fluence neutronique et de la température d'irradiation sur la variation de la conductivité thermique d'un graphite polycristallin quasi-isotrope.
Pour une fluence donnée, la dégradation de la conductivité est d'autant plus importante que la température d'irradiation est faible [J-P.Bonal et J-C.Robin 2006].

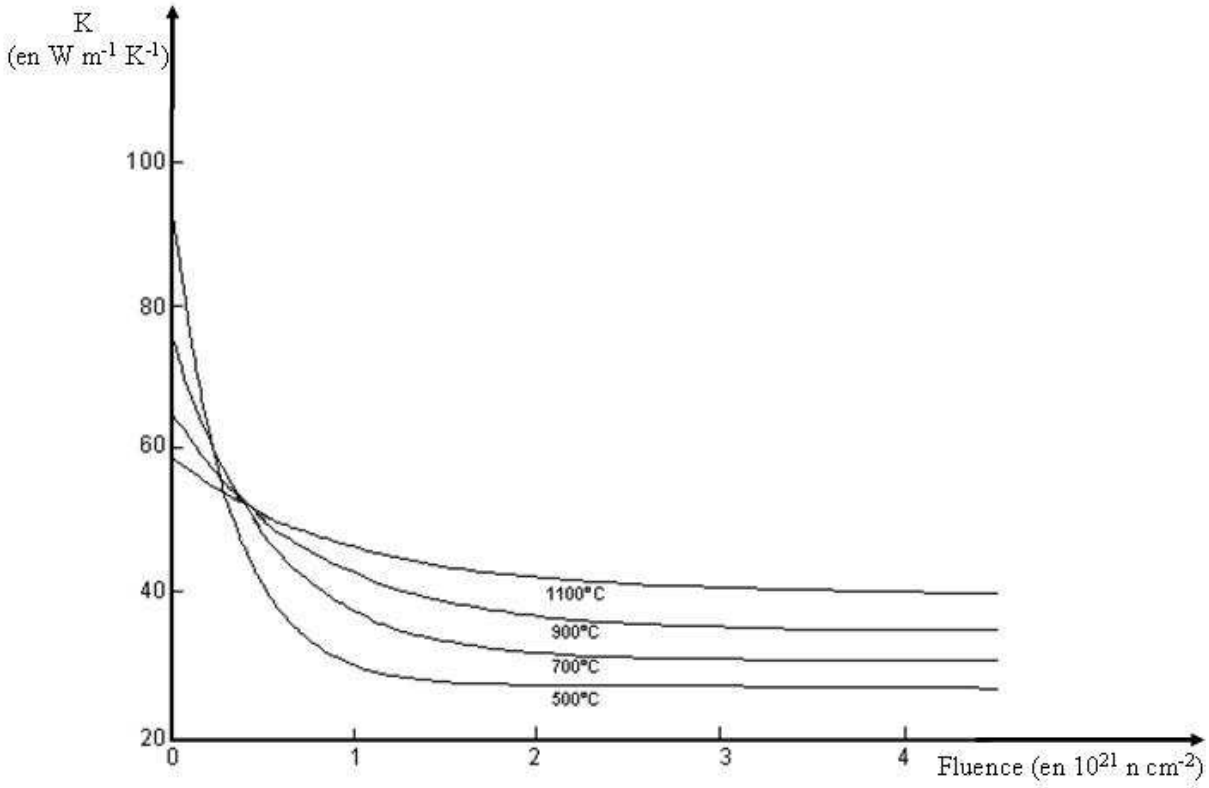

Figure 2-6 : Variation de la conductivité thermique K d'un graphite polycristallin quasi-isotrope en fonction de la fluence neutronique pour différentes températures d'irradiation [J-P.Bonal et J-C.Robin 2006]

- Impuretés chimiques contenues dans le graphite nucléaire

Il est important de connaître les teneurs des impuretés présentes dans le graphite nucléaire vierge. En effet, un certain nombre de ces impuretés peuvent être activées par les neutrons que le graphite thermalise. Il faut principalement s'attacher à connaître la teneur des impuretés pouvant donner naissance à des radioéléments à période longue [I.Bresard et J-P.Bonal 2000].

Le chlore, qui est au centre notre étude, est présent dans les graphites vierges d'empilement et de chemise à des teneurs moyennes comprises entre 6 et 12 ppm.
Les tableaux 2-3 et 2-4 présentent, respectivement, la nature et les teneurs des impuretés chimiques contenues dans le graphite vierge, d'empilement et de chemise des réacteurs UNGG EDF.

Impuretés (en ppm)	Chinon A1	Chinon A2	Chinon A3	St Laurent A1	St Laurent A2	Bugey 1
Cendres	178	106	107	80	98	98
Bore	0,137	0,118	0,110	0,091	0,110	0,110
Hydrogène	*	20	*	*	20	20
Lithium	0,15	0,03	*	0,08	0,07	0,10
Vanadium	30,0	26,6	30,0	*	*	*
Calcium	23	0,63	*	*	*	5
Sodium	14	2	*	*	*	11
Potassium	*	*	*	*	*	11
Magnésium	*	0	*	*	*	*
Fer	0	4,1	*	*	*	7,0
Cobalt	0,04	*	0,54	*	0,05	*
Titane	0,00	0,75	*	*	*	*
Chlore	6	10	*	*	*	*
Dysprosium (en 10^{-3} ppm)	0,65	1,00	*	*	0,75	0,45
Europium (en 10^{-3} ppm)	*	0,30	*	*	0,50	0,62
Samarium (en 10^{-3} ppm)	25,2	5,2	*	*	1,5	3,0

* : aucune mesure donnée

Tableau 2-3 : Impuretés chimiques dans les graphites vierges d'empilement des réacteurs UNGG EDF [d'après I.Bresard et J-P.Bonal 2000]

Impuretés (en ppm)	Chinon A2	Chinon A3	St Laurent A1 St Laurent A2 Bugey 1
Cendres	89,2	118,0	162,0
Bore	0,130	0,120	0,176
Hydrogène	20	20	*
Lithium	0,0	0,0	0,1
Vanadium	17,6	7,6	*
Calcium	5,2	4,0	*
Sodium	0,9	0,8	*
Potassium	1,4	0,9	*
Magnésium	2,1	*	*
Fer	3,7	5,0	*
Cobalt	0,029	*	0,080
Titane	0,2	*	*
Chlore	12	*	*
Dysprosium (en 10^{-3} ppm)	0,85	0,22	*
Europium (en 10^{-3} ppm)	0,12	0,80	*
Samarium (en 10^{-3} ppm)	1,80	0,73	*

* : aucune mesure donnée

Tableau 2-4 : Impuretés chimiques dans les graphites vierges de chemise de réacteurs UNGG EDF [d'après I.Bresard et J-P.Bonal 2000]

I.3).b) Nature des graphites nucléaires utilisés dans les réacteurs UNGG

Trois types de graphite ont été employées [P.Cornuault 1981].

L'âme graphite, présente dans les réacteurs UNGG les plus récents, est un barreau de graphite scellé à l'intérieur du combustible. Il est fabriqué dans un graphite à grains fins de très haute densité et de faible porosité.

Les chemises qui entourent le combustible se caractérisent par des propriétés mécaniques élevées et une faible porosité.

Le modérateur et le réflecteur sont réalisés dans un graphite plus poreux et de densité apparente moindre que celle des chemises.

I.4) Evolution du graphite nucléaire au cours du fonctionnement du réacteur

Lors de son passage en réacteur, le graphite nucléaire subit des évolutions structurales et physico-chimiques. Trois facteurs principaux gouvernent ces évolutions : l'irradiation neutronique, l'oxydation thermique et la corrosion radiolytique.

I.4).a) Effets de l'irradiation neutronique

Le graphite nucléaire est principalement endommagé par les neutrons engendrés par la fission du combustible. En effet, le graphite modère les neutrons rapides en neutrons thermiques par l'intermédiaire de collisions élastiques avec les atomes de carbone [J.Brisbois et C.Fiche 1967; G.B.Neighbour 1999]. Ces derniers sont éjectés de leur position d'équilibre et se logent dans les sites interstitiels du réseau cristallin. Dans un réacteur UNGG en fonctionnement, la fluence de fission équivalente pour le graphite est de $0,27 \times 10^{21}$ n cm^{-2}, ce qui induit environ 0,19 déplacements par atome (dpa), en considérant que la section efficace de déplacement du graphite est égale à 720×10^{-24} cm^2 [M.Gauthron 1986].

Pour une température d'irradiation inférieure à 115 °C et une fluence neutronique égale ou supérieure à $1,6 \times 10^{20}$ n cm^{-2}, les atomes de carbone éjectés de leur position d'équilibre ne se recombinent pas. Il y a une accumulation d'énergie qui peut être libérée spontanément, provoquant une élévation de la température du graphite nucléaire jusqu'à 1200 °C. Ce phénomène, appelé effet Wigner, peut-être à l'origine d'incendies dans les centrales nucléaires fonctionnant à basse température et refroidies à l'air. L'incendie de 1957 dans la centrale de Windscale en Grande-Bretagne est en une parfaite illustration [R.H.Telling et al. 2003 ; K.Urita et al. 2005 ; J-P.Bonal et J-C.Robin 2006].

Entre 200 et 400 °C, les lacunes isolées immobiles et les amas d'interstitiels cheminant par diffusion se recombinent [M.Gauthron 1986]. Au début de l'irradiation, les défauts sont produits au sein des plans de base ou entre ces plans, ce qui a pour conséquence une réduction de la conductivité thermique du graphite. Puis, les défauts se forment dans les trois dimensions du cristal créant un fléchissement des plans de base [T.Tanabe et al. 1995]. L'ensemble de ces phénomènes modifient les propriétés structurales du matériau : expansion du cristal selon le plan c perpendiculaire à l'empilement des plans graphènes et contraction de ceux-ci selon l'axe a [C.J.Wood 1980 ; G.B.Neighbour 1999]. L'expansion du cristal selon le plan c est expliquée par l'accumulation d'atomes et la formation d'amas entre les plans cristallins hexagonaux de base. La taille des cristallites diminue [H.Atsumi et al. 1996]. Les pores les plus petits se referment et des fissures apparaissent [L-J.Babout et al. 2004 ; L-J.Babout 2005].

I.4).b) Effets de l'oxydation thermique du graphite

Le graphite s'oxyde rapidement au dessus de 250 °C dans l'air [M.Gauthron 1986]. Lors de l'oxydation thermique dans l'air sec, la surface des micropores est accessible à l'O_2. Régulièrement des couches de carbone sont détruites ce qui engendre une augmentation du rayon des petits pores qui est à l'origine égal à 0,5 µm. Il y a une expansion de la porosité du graphite [L-J.Babout et al. 2004; L-J.Babout 2005]. L'oxydation thermique en présence d'humidité rend accessible des porosités qui initialement ne l'étaient pas. De plus, elle est plus sélective aux défauts structuraux. L'humidité agit donc comme un catalyseur de l'oxydation thermique [F.M.Lang et al. 1968].

I.4).c) Effets de la corrosion radiolytique du graphite

La corrosion radiolytique est initiée principalement par l'action des rayons gamma sur l'environnement gazeux oxydant dans lequel est placé le graphite [G.B.Neighbour 1999]. Elle a pour effet d'engendrer une perte de masse du graphite d'une valeur maximale de 35 % [A.Petit et al. 1991 ; R.Blanchard et al. 1971] et le développement de la porosité accessible conduisant à une diminution des caractéristiques mécaniques du matériau [J.Wright 1980]. En effet, 40 % de la porosité fermée du graphite s'ouvre [F.J.Brown 1999]. La majorité des phénomènes de corrosion radiolytique se produit dans des pores de rayons compris entre 1 et 10 µm. Dans le cas du CO_2 pur, le taux de corrosion radiolytique est proportionnel au volume accessible des pores [F.M.Lang et al. 1968].

En conclusion, nous avons exposé succinctement les conséquences des effets de l'irradiation, de l'oxydation thermique et de la corrosion radiolytique sur la matrice graphite. Les réactions d'oxydation thermique et de corrosion radiolytique sont complexes et semblent pouvoir influencer le comportement de l'élément chimique qui est au centre de notre étude : le chlore. Pour l'ensemble de ces raisons, la suite de ce manuscrit sera dédiée à la description exhaustive de ces réactions.

II Oxydation thermique et corrosion radiolytique du graphite

Lors de son passage en réacteur, le graphite subit les effets conjoints de l'oxydation thermique et de la corrosion radiolytique [J.Wright 1980]. Pour une meilleure compréhension de ces effets et afin d'en identifier leurs impacts sur la matrice graphite, ils seront exposées de façon découplée dans la suite de ce manuscrit.

II.1) Oxydation thermique du graphite

Dans cette partie, nous décrirons le phénomène d'oxydation thermique du graphite et en particulier ses mécanismes réactionnels, ses facteurs de contrôle, les différents régimes d'oxydation et l'effet de la présence d'impuretés chimiques.

II.1).a) Mécanismes réactionnels et facteurs de contrôle

Le mécanisme d'oxydation thermique du graphite par O_2, CO_2 et H_2O consiste en une série d'étapes physiques et chimiques. Dans le cas d'une oxydation thermique non catalysée, les mécanismes sont les suivants [A.Blanchard 2000] :

- transport de l'oxydant vers la surface du graphite
- adsorption chimique consistant à former des liaisons carbone-oxygène
- réduction du carbone par l'hydrogène et formation de liaisons carbone-hydrogène
- rupture de liaisons carbone-carbone.
- désorption des produits de la réaction d'oxydation, en particulier du monoxyde de carbone
- transport des produits de la réaction d'oxydation vers la surface du graphite

Les réactions chimiques selon lesquelles se déroule l'oxydation thermique du graphite sont les suivantes :

- Réactions avec l'oxygène : $\frac{1}{2} O_2 + C \leftrightarrows CO$ et/ou $O_2 + C \leftrightarrows CO_2$ (1)
- Réaction avec le dioxyde de carbone (réaction de Boudouard) : $C + CO_2 \leftrightarrows 2CO$ (2)

- Réactions avec l'eau : $C + H_2O \leftrightarrows CO + H_2$ et/ou $C + 2\ H_2 \leftrightarrows CH_4$ (3)

Ces réactions ont pour conséquence une dégradation des propriétés mécaniques et thermiques du graphite [D.E.Baker 1970; A.Blanchard 2000; L-J.Babout et al. 2004; L-J.Babout 2005].

Plusieurs facteurs contrôlent le taux d'oxydation de la réaction d'oxydation thermique du graphite [A.Blanchard 2000] :

- taux d'approvisionnement de la surface en oxydant
- pression partielle de l'oxydant
- surface disponible pour l'oxydant sur le graphite
- taux de dissipation des produits de la réaction
- dommage induit dans le graphite par les neutrons rapides
- quantité de dépôts carboxydés et carboxyhydrogénés à la surface des pores du graphite
- quantité et distribution des impuretés catalytiques dans le graphite
- température
- coefficient de diffusion des gaz

II.1).b) Régimes d'oxydation

Dans le cas de l'oxydation thermique, il existe trois régimes caractérisés par différentes cinétiques de réaction: le régime chimique, le régime de diffusion et le régime de transfert de gaz [A.Blanchard 2000 ; L.Xiaowei et al. 2004 ; E.S.Kim 2006].

Le taux de réaction augmente lorsque la température augmente selon la loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp(- E_a / R\ T)$$

avec la constante pré exponentielle A en s^{-1}, l'énergie d'activation E_a en J mol^{-1}, la constante des gaz parfaits R = 8,314 J mol^{-1} K^{-1} et la température T en K.

Dans le cas de l'oxydant O_2, l'énergie d'activation est environ égale à 200 kJ mol^{-1} et n'est pas affectée par d'éventuelles variations de la concentration en O_2 [E.S.Kim 2006].

Ces considérations sont également valables pour les réactions d'oxydation thermique par CO_2 et H_2O, bien évidemment avec des valeurs différentes d'énergie d'activation. Mais la réaction endothermique avec CO_2 est d'importance moindre. Enfin, les réactions d'oxydation thermique avec H_2O sont généralement insignifiantes jusqu'à 800 °C [A.Blanchard 2000].

La figure 2-7 présente les trois régimes d'oxydation thermique du graphite pour l'oxydant O_2. Ils ont été mis en évidence et suivis par thermogravimétrie.

A des températures d'oxydation faibles (jusqu'à environ 600 °C), le taux de réaction de l'oxydation thermique est largement contrôlé par les propriétés intrinsèques du graphite et est indépendant du temps d'oxydation. La réaction d'oxydation thermique est homogène sur l'ensemble de la profondeur de pénétration de l'oxydant. Elle se déroule assez lentement dans les pores du graphite et ne change pas sa microstructure [L.Xiaowei et al. 2004].

Dans une gamme de températures comprises ente 600 et 900 °C, le taux de réaction dépend de l'accessibilité des pores du graphite aux gaz. De ce fait, la réaction d'oxydation thermique est significativement limitée par la diffusion des gaz. La microstructure du graphite est modifiée. Certains pores s'ouvrent et les micropores deviennent des macropores ce qui a pour conséquence une oxydation thermique hétérogène, active préférentiellement à la surface des pores du graphite.

A une température supérieure à 900 °C, la réaction d'oxydation thermique se déroule pour l'essentiel à la surface du graphite. Il existe un gradient de concentration de l'oxydant de

la surface vers la profondeur du matériau. Le taux de réaction décroit avec le temps d'oxydation.

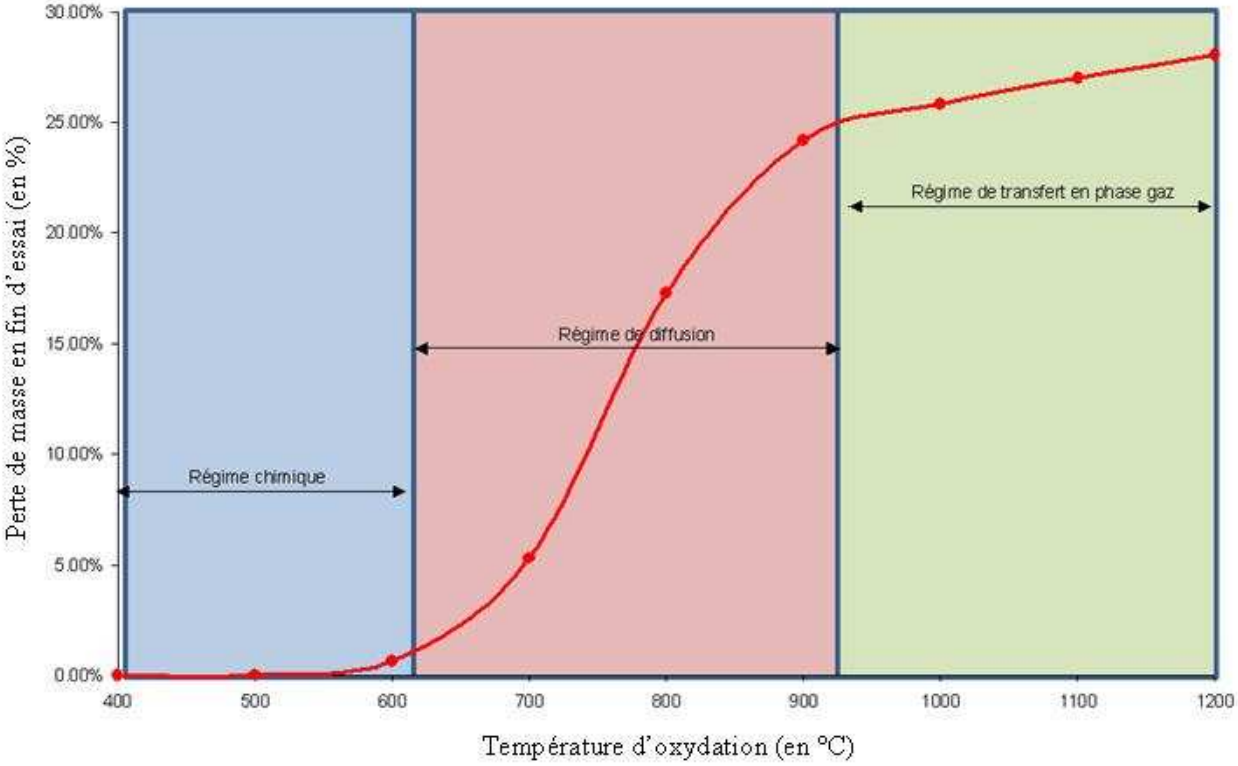

Figure 2-7 : Cinétique d'oxydation du graphite par O_2 mesurée par thermogravimétrie en fonction de la température d'oxydation [J-P.Bonal et J-C.Robin 2006]

II.1).c) Effet de la présence d'impuretés dans le graphite sur son oxydation thermique

La cinétique de la réaction d'oxydation thermique peut-être modifiée par des catalyseurs (métaux, Na, K, Ca, Cu, Ti, Fe, Mo, Cr, Co, Ni et V) ou des inhibiteurs (tel que le bore en présence de phosphore) qui sont des impuretés (de l'ordre de 500 ppm au total) du graphite. Les impuretés catalytiques augmentent le taux de réaction et diminuent de ce fait localement l'énergie d'activation. Cet effet, nommé effet de compensation, est très important pour des températures inférieures ou égales à 700 °C. En présence de catalyseurs et aux basses températures, la réaction d'oxydation ne peut donc pas être considérée comme homogène [D.E.Baker 1970 ; L.Xiaowei et al. 2004].

II.1).d) Conclusion

D'une manière générale, l'oxydation thermique du graphite en présence d'O_2 est significative à partir de 700 °C. Donc, dans le cas des réacteurs UNGG, fonctionnant sous une atmosphère majoritairement composée de CO_2 et dans une gamme de températures comprises entre 200 et 400 °C, le phénomène prédominant est probablement la corrosion radiolytique du graphite [C.J.Wood 1980, P.Campion 1980].

II.2) Corrosion radiolytique du graphite

Nous présenterons le mécanisme réactionnel de la corrosion radiolytique du graphite et l'effet de la microstructure du graphite sur l'importance de cette réaction.

II.2).a) Mécanisme réactionnel

II.2).a).i. Rappels sur la radiolyse

La radiolyse ou chimie sous rayonnement concerne l'interaction de particules chargées (électrons, protons, α, β) ou neutres (neutron) et de rayonnements électromagnétiques (γ) avec la matière. L'ensemble de ces particules et rayons ionisants conduisent à la formation de produits semblables. Néanmoins, les rendements de ces réactions chimiques diffèrent en fonction de la nature de la particule ou du rayonnement ionisant qui en est à l'origine [M.Faraggi 1958 ; C.Pichon 2006].

Pour l'ensemble des particules et rayonnements ionisants, la réaction de radiolyse se déroule selon trois étapes : physique, physico-chimique et chimique.

Lors de l'étape physique, les particules ou les rayonnements ionisants interagissent avec les différentes molécules de la matière les élevant ainsi à des états ionisés ou excités en un temps compris entre 10^{-18} et 10^{-17} s.

Durant l'étape physico-chimique, des électrons, dits électrons secondaires, sont alors éjectés excitant et ionisant d'autres molécules. En une gamme de temps de 10^{-17} à 10^{-15} s, il se produit une cascade électronique. Les molécules ionisées ou excitées sont instables et se dissocient pour former des espèces radicalaires.

Au cours de l'étape chimique, les radicaux interagissent entre eux pour former des espèces moléculaires qui apparaissent entre 10^{-12} et 10^{-5} s. La matière contient donc un mélange complexe de produits [C.Pichon 2006 ; M.Tribet 2007].

Au cours d'une irradiation, les ions perdent leur énergie graduellement et la transmettent à la matière qu'elles traversent. Leur parcours au sein de la matière est dépendant de leur numéro atomique et de leur vitesse. Le transfert d'énergie, lors d'interactions ions-matière, se fait par perte d'énergie électronique ou nucléaire (figure 2-8). La perte d'énergie électronique provient des interactions avec les électrons du milieu : c'est le pouvoir d'arrêt électronique. A plus basse énergie, la perte d'énergie nucléaire est induite par choc avec les atomes et leur noyau : c'est le pouvoir d'arrêt nucléaire. Le pouvoir d'arrêt total correspond à la somme du pouvoir d'arrêt électronique et du pouvoir d'arrêt nucléaire [C.Bourgeois 1998 ; C.Pichon 2006 ; M.Tribet 2007].

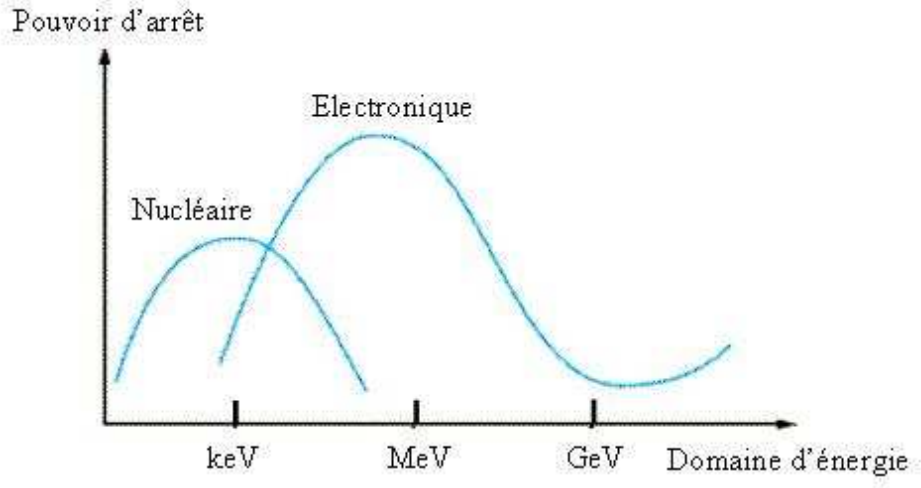

Figure 2-8 : Schéma du pouvoir d'arrêt d'un proton dans un milieu en fonction de son énergie [C.Bourgeois 1998]

Le Transfert d'Energie Linéique (TEL) représente la perte d'énergie électronique. Son unité dans le Système International (SI) est le J m^{-1}, mais le TEL est couramment exprimé en keV μm^{-1}. Il dépend de la nature de la particule et de son énergie. La figure 2-9 présente l'évolution du TEL en fonction de l'énergie de la particule pour des alphas et des protons dans du CO_2 gazeux.

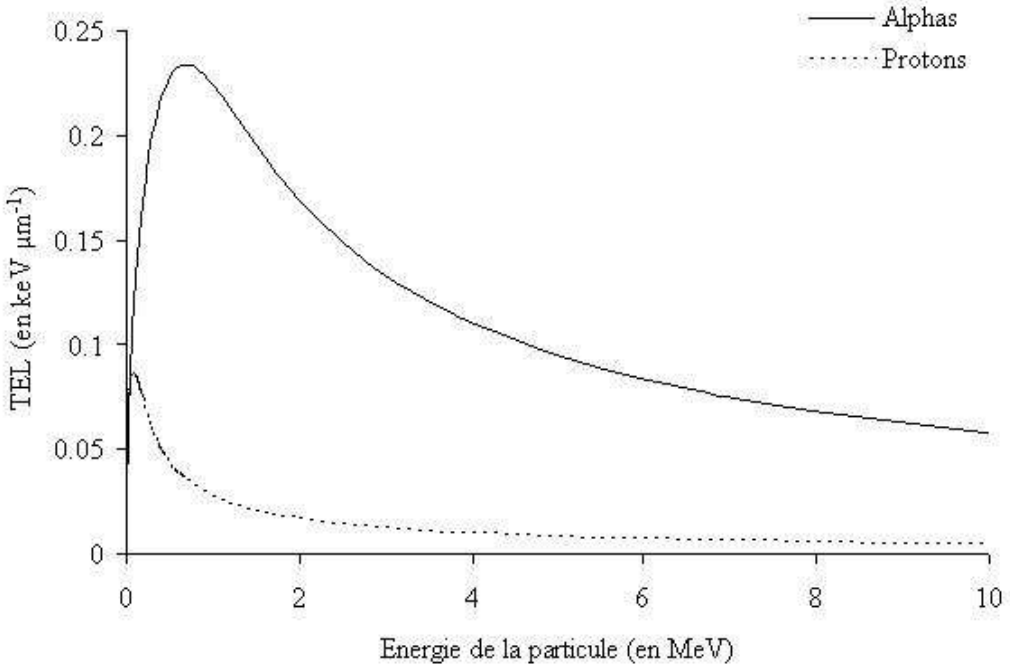

Figure 2-9 : Evolution du TEL dans le CO_2 gazeux en fonction de l'énergie de la particule pour des alphas et des protons

La courbe passe par un maximum, nommé pic de Bragg, puis diminue brutalement. Au fur et à mesure qu'une particule traverse un milieu, elle perd de plus en plus d'énergie par unité de longueur et son TEL augmente de ce fait. [C.Pichon 2006 ; M.Tribet 2007].

Afin de suivre l'évolution de la quantité de chacun des réactifs et des produits au cours d'une réaction de radiolyse, une grandeur nommée rendement radiolytique et notée G est utilisée. Elle désigne le nombre d'atomes formés ou transformés lorsqu'une énergie totale de 100 eV, soit $1{,}60 \times 10^{-17}$ J, est dissipée par rayonnement dans le système :

$$G = 100\ N/E$$

avec le nombre d'atomes formés ou transformés N et l'énergie totale dissipée par rayonnement dans le système E en eV [R.Blanchard et al. 1971; M.Tribet 2007].
Les rendements radiolytiques varient en fonction du TEL de la particule ionisante. En effet, lorsque le TEL augmente, le dépôt d'énergie le long de la trajectoire de la particule ionisante augmente [C.Loussot et al. 2006]. Il y a alors formation de grappes de plus en plus proches qui finissent par ne former plus qu'une seule trace cylindrique. Au final, les rendements moléculaires augmentent donc avec le TEL et, par conséquent, les rendements radicalaires diminuent avec le TEL [C.Pichon 2006 ; M.Tribet 2007].

II.2).a).ii. Corrosion radiolytique par le gaz caloporteur

Dans un réacteur UNGG, pour une température donnée et sans inhibiteur, la vitesse de corrosion radiolytique du graphite est proportionnelle à la pression en CO_2, à la porosité du graphite et au flux gamma [J.P.Bonal 2007].

Le phénomène de corrosion radiolytique du graphite se déroule selon la réaction globale suivante [J.Brisbois et C.Fiche 1967 ; A.Blanchard et P.Campion 1980 ; R.L.Faircloth et al. 1980 ; J.P.Bonal 2007] :

$$CO_2 \xrightarrow{h\upsilon} CO + O^{\bullet} \quad (4a)$$

$$\text{et} \qquad O^{\bullet} + C_{graphite} \rightarrow CO \quad (4b)$$

$$\text{soit} \quad CO_2 + C_{graphite} \xrightarrow{h\upsilon} 2CO \quad (4)$$

Elle est induite par les rayonnements gammas qui agissent sur le CO_2 présent dans les pores du matériau [P.C.Minshall 1995]. L'oxygène radicalaire est formé par radiolyse du CO_2 (4a). Puis, il réagit avec le carbone du graphite produisant ainsi du CO (4b). D'ailleurs, il y a moins de 1 % de CO dans le caloporteur neuf, alors que ce pourcentage peut atteindre 3 % dans le caloporteur du réacteur en fonctionnement [Note EDF 1967 ; Compte-rendu de réunion CEA/EDF 1975]. La réaction (4a) est favorisée par l'augmentation du flux gamma, due elle-même à l'augmentation du flux neutronique. La réaction (4b) est favorisée par l'augmentation du taux de porosité du graphite [M.Gauthron 1986]. Enfin, la réaction (4) est favorisée par l'augmentation de température. Par exemple à 375 °C, le taux de cette réaction est augmenté d'environ 10 % par rapport à celui-ci obtenu à température ambiante [A.J.Wickham et al. 1977].

Dans la suite de ce paragraphe, les différentes étapes de la réaction globale de corrosion radiolytique du graphite sont présentées.

La capture d'un électron par CO_2 et la radiolyse (5) conduisent à la formation deux anions stables : CO_3^- et O^- (6) [A.J.Wickham et al. 1977] :

$$e^- + CO_2 \rightarrow CO + O^- \quad (5)$$

$$O^- + 2\ CO_2 \rightarrow CO_2 + CO_3^- \quad (6)$$

Il est à noter que les espèces corrosives sont principalement des ions [A.J.Wickham et al. 1977 ; A.Blanchard 2000].
En présence de CO, il se produit alors la réaction (7) [A.J.Wickham et al. 1977] :

$$CO_3^- + CO \rightarrow 2\ CO_2 + e^- \quad (7)$$

De ce fait, dans les conditions de fonctionnement du réacteur, l'intégralité du O^- et du CO_3^- formés réagit avec le CO présent en excès dans le caloporteur. Par conséquent, ce ne sont ni O^-, ni CO_3^- qui sont à l'origine de la corrosion radiolytique du graphite.

La radiolyse de CO_2 forme également le cation CO_2^+ selon la réaction (8) [A.J.Wickham et al. 1977 ; P.Campion 1980] :

$$CO_2 \xrightarrow{h\upsilon} CO_2^+ + e^- \quad (8)$$

Puis, CO_2^+ réagit avec le CO_2 pour former un cluster cationique selon la réaction (9) [A.J.Wickham et al. 1977 ; D.J.Norfolk et al. 1983] :

$$CO_2^+ + 2\ CO_2 \leftrightarrows [CO_2.CO_2]^+ + CO_2 \quad (9)$$

En présence de CO et dans les conditions de fonctionnement du réacteur, le seul cluster de cations stable est $[CO.CO]^+$ (10 et 11) [A.J.Wickham et al. 1977 ; D.J.Norfolk et al. 1983].

$$[CO_2.CO_2]^+ + CO \rightarrow [CO_2.CO]^+ + CO_2 \quad (10)$$

$$[CO_2.CO]^+ + CO \rightarrow [CO.CO]^+ + CO_2 \quad (11)$$

Puis, $[CO.CO]^+$ réagit avec le CO_2 pour former le cluster cationique $[CO.CO.CO]^+$ (12 et 13) [A.J.Wickham et al. 1977] :

$$[CO.CO]^+ + 2\ CO_2 \rightarrow [CO_2.CO.CO]^+ + CO_2 \quad (12)$$

Or, dans les conditions de fonctionnement du réacteur, du CO est présent et réagit (13) avec le cluster cationique formé selon la réaction (12). Ce type de réaction est rendue possible grâce à la délocalisation de charges à la surface du graphite [A.J.Wickham et al. 1977].

$$[CO_2.CO.CO]^+ + CO \rightarrow [CO.CO.CO]^+ + CO_2 \quad (13)$$

$[CO.CO.CO]^+$ initie probablement l'oxydation de surface du graphite en formant une première "couverture oxydée" qui permet ensuite d'assister la migration d'autres espèces oxydantes vers les sites réactifs de bord [A.J.Wickham et al. 1977 ; D.J.Norfolk et al. 1983].

L'ensemble des réactions citées dans ce paragraphe conduisent à l'équation bilan de la corrosion radiolytique du graphite par le gaz caloporteur (14) qui est la suivante :

$$C_{graphite} + CO_2 \xrightarrow{h\upsilon} CO_2 + CO + \text{produits carboxydés} \quad (14)$$

II.2).b) Effet de la microstructure du graphite

L'importance de la réaction de corrosion radiolytique du graphite est fortement dépendante de la taille des pores du matériau. Si les pores sont de petite taille alors les espèces radicalaires présentes au sein de ces pores atteignent la surface du graphite avant d'avoir eu le temps de se recombiner [R.Blanchard et al. 1971]. En effet, les espèces oxydantes ont une durée de vie inférieure à 10^{-7} s ce qui ne leur permet de parcourir que quelques micromètres depuis leur point de production [C.J.Wood 1980]. Dans les petits pores, l'ensemble des espèces réactives atteignent donc la surface des pores, la corrosion radiolytique s'en trouve favorisée [R.Blanchard et al. 1971]. Cela entraîne une augmentation exponentielle de la taille des pores avec le temps et la distribution de la porosité au sein du graphite est modifiée [J.Standring et al. 1965 ; R.L.Faircloth et al. 1980]. Dans les macropores, la grande majorité des espèces radicalaires interagissent entre elles, formant ainsi des molécules stables, avant d'atteindre la surface des pores de la matrice graphite. Dans ce type de porosité, les effets de la corrosion radiolytique sont donc peu importants.

La corrosion radiolytique du graphite induit une usure du matériau qui est définie selon la relation :

$$U = 100\ (1- d_i / d_0)$$

avec l'usure du matériau U en %, la densité du graphite irradié d_i et la densité initiale du graphite d_0 [A. Petit et al. 1991 ; J.P.Bonal 2007]. Le taux d'usure du graphite est proportionnel au flux neutronique et à la pression du gaz caloporteur [J.Standring et al. 1965 ; Note EDF 1967].

II.3) Dépôts

De nombreuses études ont été menées sur les dépôts dans le cadre de l'exploitation des réacteurs nucléaires français et anglais des parcs UNGG et MAGNOX. Les dépôts peuvent être de natures différentes et se développent sur deux supports principaux : les métaux et le graphite [J.Wright 1980].

II.3).a) Nature des dépôts

II.3).a).i. Dépôts sur les métaux

Les dépôts carbonés situés sur des surfaces métalliques peuvent avoir trois types de structures différentes : filamentaire, amorphe ou proche de celle du graphite. Comme le présente la figure 2-10, la structure des dépôts formés sur un métal dans un environnement hydrocarboné dépend de la température [R.T.K.Baker 1980].

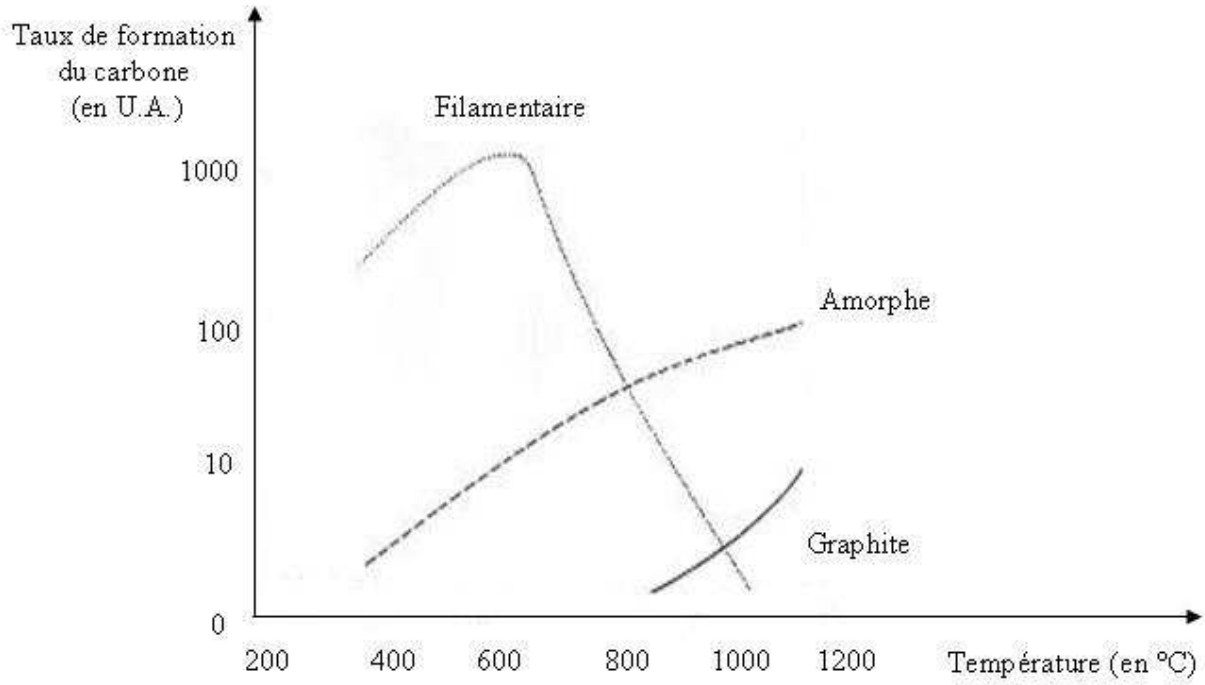

Figure 2-10 : Structure des dépôts formés sur un métal en fonction de la température [d'après R.T.K.Baker 1980]

De nombreuses observations des métaux constitutifs des centrales UNGG en fonctionnement conduisent à la mise en évidence de dépôts filamentaires. En effet, les surfaces métalliques, dans les réacteurs UNGG, sont à des températures comprises entre 200 et 700 °C ce qui correspond à la gamme de températures dans laquelle la structure prépondérante des dépôts est filamentaire (figure 2-10) [R.T.K.Baker 1980]. Afin de comprendre la formation des dépôts filamentaires sur les métaux, de nombreuses recherches ont été menées.

C.W.Keep et son équipe ont réalisé le craquage du propane sur du nickel. Pour une gamme de températures comprises entre 450 et 700 °C, ils observent la croissance de dépôts [C.W.Keep et al. 1977]. Ceux-ci ont une structure filamentaire très similaire à celle des dépôts produits par craquage de l'acétylène sur du nickel à 600 °C [R.T.K.Baker et al. 1972]. R.T.K.Baker a formé des dépôts filamentaires par craquage de l'acétylène sur un alliage de nickel/fer à une température d'environ 500 °C. Le diamètre des filaments est de 5 à 50 nm et leur longueur est supérieure à 300 nm. De plus, comme l'illustre la figure 2-11, les particules métalliques qui catalysent la croissance des dépôts sont localisées à l'extrémité libre des filaments.

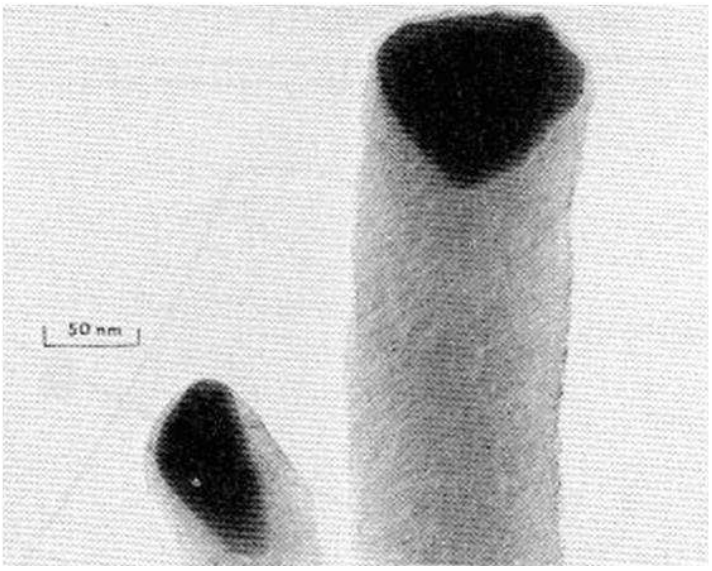

Figure 2-11 : Photographie par Microscopie Electronique à Transmission (MET) de dépôts filamentaires contenant des particules métalliques à leurs extrémités [R.T.K.Baker 1980]

L'ajout d'un additif lors de la réaction entre l'alliage Ni/Fe et l'acétylène modifie le taux de croissance du filament. Il augmente en cas d'ajout d'aluminium et diminue si du titane, de la silice ou des oxydes de tungstène, de molybdène ou de bore sont ajoutés [R.T.K.Baker 1980]. D'autre part, la formation des dépôts sur les métaux est catalysée par l'hydrogène [C.J.Wood 1980] et inhibée par le soufre [R.T.K.Baker 1980].

II.3).a).ii. Dépôts sur le graphite

Il existe deux types de dépôts sur le graphite nucléaire : les carboxydés et les carboxyhydrogénés. Sur les parties froides des empilements de graphite, des dépôts carboxydés sont majoritairement observés, alors que sur les parties chaudes des empilements, les dépôts sont de nature carboxyhydrogénée [LeJeune et al. 1974 ; T.Baird et al. 1980 ; P.Campion 1980 ; J.P.Bonal 2007].

- Dépôts carboxydés

La formation des dépôts carboxydés a pour origine la radiolyse du CO qui forme un sous-oxyde de carbone (C_3O_2) et du CO_2. A la température de fonctionnement du réacteur, le C_3O_2 se polymérise et se dépose sur le graphite formant ainsi des dépôts carboxydés de couleur rouille, contenant également du carbone pulvérulent [M.Schmidt 1964 ; A.Dyer et G.E.Moorse 1977 ; J.Wright 1980 ; C.J.Wood 1980 ; P.Campion 1980 ; A.Blanchard et P.Campion 1980 ; R.L.Faircloth et al. 1980 ; D.J.Norfolk et al. 1980a ; D.J.Norfolk et al. 1980b ; D.J.Norfolk et al. 1983]. Ils forment un corps amorphe proche de la structure des noirs de carbone obtenus par craquage d'hydrocarbures. Ces dépôts possèdent une texture poreuse à grande surface spécifique (de 100 à 200 $m^2\ g^{-1}$). De plus, leur conductibilité thermique est très faible [M.Yvars et al. 1973]. Enfin, leur formation est inhibée par H_2 [Lejeune et al. 1974].

- Dépôts carboxyhydrogénés

Les dépôts carboxyhydrogénés, noirs sous forme de "nids d'abeille", observés sur les parties chaudes des empilements sont dus à la radiolyse du CH_4. Cette réaction a une incidence importante sur les qualités mécaniques et neutroniques du graphite nucléaire

[M.Yvars et al. 1973 ; A.J.Wickham et al. 1977 ; A.Dyer et G.E.Moorse 1977 ; C.J.Wood 1980 ; J.P.Bonal 2007]. La radiolyse du CH_4 est régie par une variation de la température selon la loi d'Arrhenius [D.J.Norfolk et al. 1980a ; D.J.Norfolk et al. 1980b]. Il existe deux régimes de radiolyse du méthane : à basse et à haute température. A la température de fonctionnement du réacteur (inférieure à 400 °C), l'énergie d'activation est inférieure à 4 kJ mol^{-1} : c'est le premier régime de radiolyse du méthane. Le second régime débute à 600 °C et son énergie d'activation est de 81 kJ mol^{-1} [A.Dyer et G.E.Moorse 1977].

La réaction de radiolyse du CH_4 se déroule de la façon suivante. L'irradiation du mélange gazeux caloporteur conduit à activer des atomes d'oxygène qui oxydent le CH_4. Les produits formés lors de cette réaction sont majoritairement l'éthane C_2H_6 (16) et le propane C_3H_8 (17) [J.Brisbois et C.Fiche 1967 ; P.Campion 1980].

$$CH_4 + CO_2 \xrightarrow{h\upsilon} CH_2 \quad (15)$$

$$CH_2 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 \quad (16)$$

$$CH_2 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 \quad (17)$$

Ces alcanes sont alors réoxydés par de l'oxygène ce qui aboutit à la formation de dépôts carboxyhydrogénés à la surface du graphite. Les précurseurs de la formation des dépôts carboxyhydrogénés sont des hydrocarbures insaturés tels que des résidus de l'éthylène C_2H_3 et de l'acétylène C_2H_2 [C.W.Keep et al. 1980 ; D.J.Norfolk et al. 1980a ; D.J.Norfolk et al. 1980b ; M.J.Bennett et al. 1980]. Le CO et l'H_2O inhibent la formation des dépôts carboxyhydrogénés. En effet, ils peuvent réagir avec le CO_2 activé pour former des clusters cationiques. La réaction (12) se produit alors de façon limitée [C.J.Wood 1980 ; M.J.Bennett et al. 1980].

La vitesse de formation des dépôts carboxyhydrogénés croît avec la température, augmente linéairement en fonction de la concentration de CH_4 et est en général proportionnelle à la racine carrée de la puissance transmise par le rayonnement gamma [R.Blanchard et al. 1969]. A titre indicatif pour une température de 380 °C, une pression de 52 bars, une concentration d'environ 730 vpm de CH_4 et sous une puissance gamma d'environ 7,5 W g^{-1} dans le réacteur BR.2 (situé en Belgique), il se forme 8 à 12 ppm de dépôts carboxyhydrogénés par heure [R.Blanchard et al. 1969].

La formation des dépôts carboxydés et carboxyhydrogénés sur les surfaces carbonées est catalysée par les métaux de transition, le fer, le nickel, le cobalt, l'aluminium, le chrome et inhibée par la silice, le carbure de silicium, le cuivre, l'or, l'acier [J.Wright 1980 ; T.Baird et al. 1980 ; M.J.Bennett et al. 1980 ; R.L.Faircloth et al. 1980].

La formation des dépôts carboxydés à partir de CO est un phénomène mineur par rapport à celle des dépôts carboxyhydrogénés à partir de CH_4 [D.J.Norfolk et al. 1980a ; D.J.Norfolk et al. 1980b].

II.3).b) Conséquences de la présence de dépôts

L'existence de dépôts est une conséquence de la présence de CO et de CH_4. Or, ces deux molécules sont inhibitrices de la réaction de corrosion du graphite [M.Yvars et al. 1973 ; F.M.Lang et al. 1968 ; A.Dyer et G.E.Moorse 1977 ; A.J.Wickham et al. 1977 ; J.Wright 1980 ; C.J.Wood 1980, P.Campion 1980 ; R.L.Faircloth et al. 1980; A.Petit et al. 1991]. La présence de dépôts témoigne donc d'une inhibition partielle de la corrosion du graphite.

II.3).b).i. Inhibition de la corrosion radiolytique du graphite par le monoxyde de carbone

Le CO agit comme un inhibiteur de deux réactions (2 et 18) qui appartiennent à la chaîne de réactions de radiolyse du CO_2 [A.J.Wickham et al. 1977; R.L.Faircloth et al. 1980; J.P.Bonal 2007] :

$$CO_2 + C_{graphite} \rightarrow 2\ CO \quad (2)$$

$$e^- + CO_2 \rightarrow CO + O^- \quad (18)$$

Le rendement radiolytique G (-C) de la réaction de corrosion radiolytique du graphite (4) est voisin de 2,5 mol eV^{-1} pour des teneurs en CO inférieures ou égales à 100 ppm et il atteint 0,8 mol eV^{-1} quand la concentration en CO est de 1 % dans le gaz caloporteur [R.Blanchard et al. 1971].

II.3).b).ii. Inhibition de la corrosion radiolytique du graphite par le méthane

Pour un mélange gazeux contenant 1 % de CO et à une température donnée, lorsque la concentration en CH_4 augmente alors la vitesse de corrosion du graphite diminue. Cette diminution est importante jusqu'à 700 vpm de méthane et devient négligeable au-delà (figure 2-12) [R.Blanchard et al. 1971 ; A.Dyer et G.E.Moorse 1977].

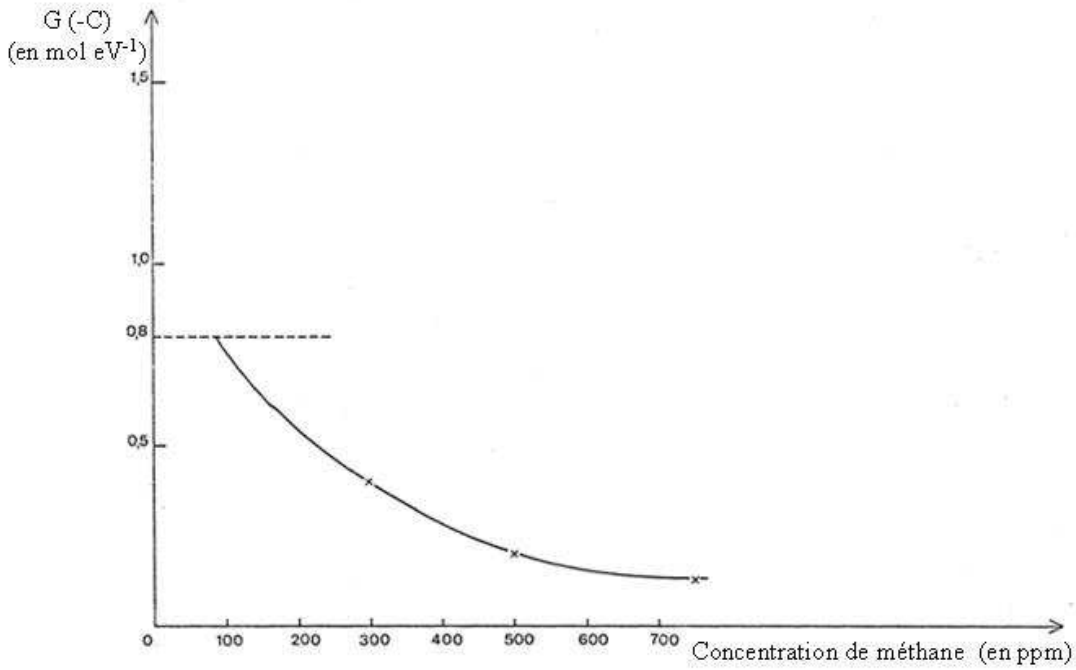

Figure 2-12 : G (-C) en fonction de la concentration en méthane à T = 350 °C [R.Blanchard et al. 1971]

La réaction d'inhibition de la corrosion du graphite peut se dérouler selon deux schémas réactionnels différents. Le premier schéma réactionnel est basé sur la réaction entre CO_2 et CH_4 [M.Gauthron 1986 ; A.Dyer et G.E.Moorse 1977]. Il suit deux étapes (19 et 20) :

$$3\ CO_2 + CH_4 \rightarrow 4\ CO + 2\ H_2O \quad (19)$$

$$H_2O + CO \leftrightarrows H_2 + CO_2 \quad (20)$$

Le deuxième schéma réactionnel est basé sur la réaction entre un cluster cationique (produit de la radiolyse de CO_2) et CH_4 [A.J.Wickham et al. 1977]. Il est constitué de trois étapes (21, 22 et 23):

$$[CO_2.CO_2]^+ + CH_4 \rightarrow HC_2O_4^+ + CH_3 \quad (21)$$

$$HC_2O_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + 2\ CO_2 \quad (22)$$

$$CH_5^+ + CO_2 \leftrightarrows HCO_2^+ + CH_4 \quad (23)$$

Le méthane inhibe la corrosion du graphite selon deux voies principales : blocage de l'entrée des sites actifs du graphite aux espèces réactives ou formation d'une couche protectrice s'oxydant à la place du graphite au contact des espèces réactives [A.J.Wickham et al. 1977].

Dans le cas où l'inhibition de la réaction de corrosion du graphite se fait selon le premier schéma réactionnel, la capacité d'inhibition du CH_4 est d'autant plus importante que le pourcentage de CO dans le mélange gazeux est faible. La figure 2-13 illustre ce phénomène. La réaction (19) se produit alors de façon limitée [A.Dyer et G.E.Moorse 1977 ; D.J.Norfolk et al. 1983].

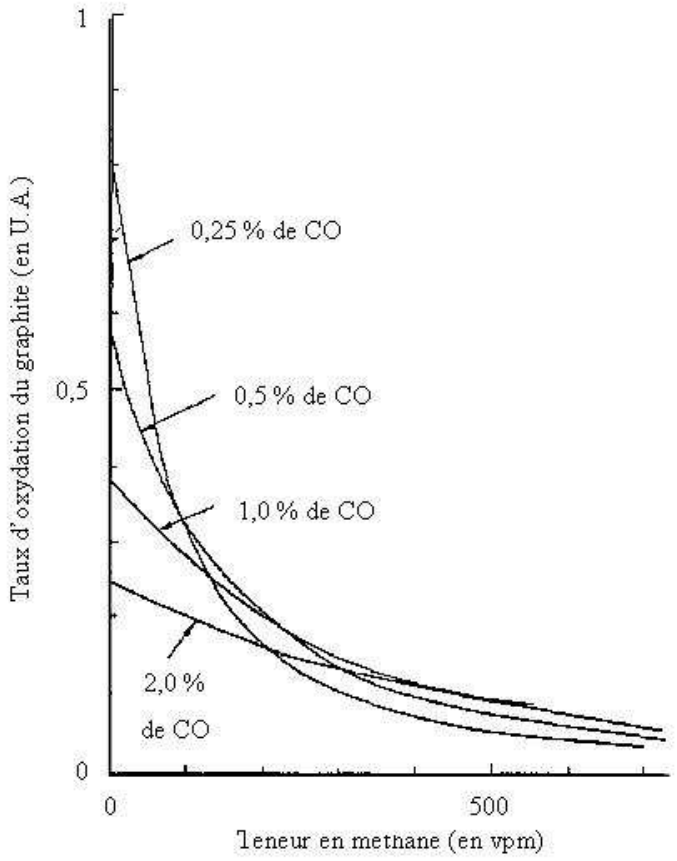

Figure 2-13 : Taux d'oxydation du graphite en fonction de la teneur en méthane pour différents pourcentages de monoxyde de carbone [A.Blanchard 2000]

De plus, un pourcentage élevé en CO tend à augmenter la formation de dépôts carboxyhydrogénés. Par exemple, dans une boucle d'irradiation, pour un pourcentage de CO inférieur à 1 % dans le caloporteur, une gamme de températures comprises entre 460 et 670 °C et en présence de 1000 vpm de CH_4, la formation des dépôts ne débute qu'au terme de 20 à 30 jours d'expérience. Pour un pourcentage de CO, dans le caloporteur, compris entre 1 et 2 %, la formation des dépôts intervient plus rapidement [A.Blanchard et P.Campion 1980].

Le rôle du méthane en tant qu'inhibiteur de la corrosion radiolytique du graphite varie avec la température, comme le montre la figure 2-14.

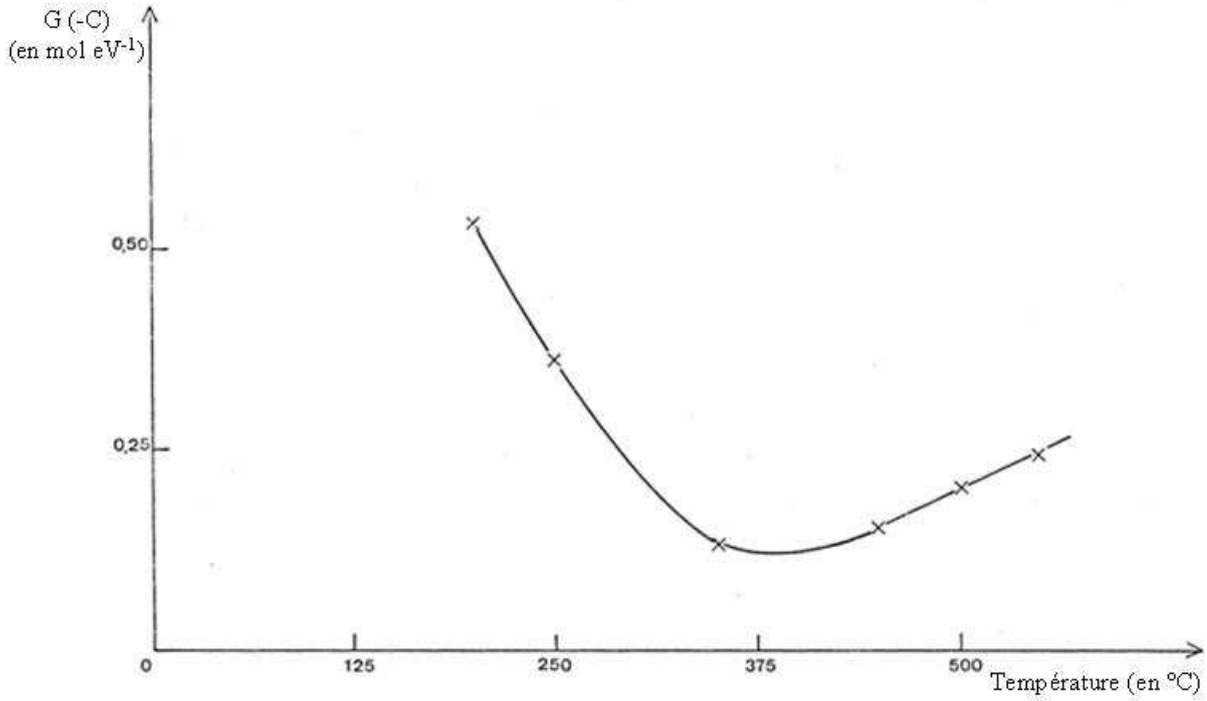

Figure 2-14 : Consommation de carbone G (-C) en fonction de la température en présence de 700 vpm de méthane [R.Blanchard et al.1971]

En effet, pour une teneur de 700 vpm de CH_4 dans le caloporteur, le rendement de la réaction de corrosion radiolytique varie avec la température. Entre 200 et 350 °C, la consommation de carbone G (-C) décroît passant de 0,50 à 0,13 mol eV^{-1}. Elle se stabilise à un minimum de G (-C) = 0,13 mol eV^{-1} dans une gamme de températures comprises entre 350 et 450 °C. Puis, la valeur de G (-C) augmente jusqu'à atteindre 0,30 mol eV^{-1} pour une température d'environ 550 °C [R.Blanchard et al. 1971].

II.3).c) Inconvénients liés à la formation de dépôts

Deux inconvénients majeurs sont liés à la formation des dépôts : une diminution des échanges de chaleur et une augmentation importante de la capture des neutrons.

Les dépôts carboxydés et carboxyhydrogénés se fixent à l'intérieur des pores du graphite mais également sur la gaine du combustible limitant ainsi les échanges thermiques entre le combustible et le caloporteur. Cette diminution des échanges de chaleur induit une baisse du rendement de la centrale nucléaire et peut, à terme, conduire à une augmentation de

température des gaines des éléments combustibles [J.Brisbois et C.Fiche 1967 ; M.Yvars et al. 1973; A.Dyer et G.E.Moorse 1977 ; C.J.Wood 1980 ; A.Blanchard et P.Campion 1980 ; A.Petit et al. 1991; J.P.Bonal 2007].

L'irradiation du CH_4 crée du H_2 et des espèces radicalaires hydrogénées disponibles pour protéger les dépôts carboxyhydrogénés formés. La vitesse d'absorption du H_2 sur ceux-ci croît en fonction de la concentration en CH_4 et de l'augmentation de la température mais celle-ci n'est pas influencée par l'intensité du flux gamma [R.Blanchard et al. 1969]. Il faut noter que moins de 5 % du méthane détruit participe à la production de dépôts carboxyhydrogénés [R.L.Faircloth et al. 1980]. Les dépôts carboxyhydrogénés contiennent une quantité de H_2 de l'ordre de 1 % ce qui a pour conséquence d'accroître fortement la section de capture neutronique du modérateur. Il perd donc sa capacité à ralentir les neutrons sans trop les capturer [R.Blanchard et al. 1969 ; R.Blanchard et al. 1971].

II.3).d) Composition chimique des dépôts

Afin d'étudier la composition chimique des dépôts carboxydés formés sur le graphite nucléaire lors de son passage en réacteur, M.Yvars et son équipe ont réalisé une expérience d'irradiation, nommée E2, au sein du réacteur expérimental Osiris [M.Yvars et al. 1973]. Au cours de ce travail, une chemise en graphite, chauffée à environ 300 °C, a été irradiée par des rayonnements γ avec une puissance déposée de 2 à 3 W g^{-1}, au contact de CO_2 à une pression de 40 bars. Ces conditions expérimentales sont semblables à celles du réacteur BU1. Les dépôts formés ont été recueillis et analysés. Ils sont majoritairement composés de carbone et présentent les caractéristiques chimiques suivantes:

- teneur en cendres de l'ordre de 3,0 %
- teneur en nickel de l'ordre de 1,4 %
- teneur en fer de 7 ppm
- teneur en chlore de 71 ppm.

La teneur importante en nickel et la localisation des dépôts sur des pièces en alliage de nickel semblent indiquer qu'il intervient comme catalyseur dans les réactions entre CO_2 et CO. De plus, la teneur élevée en chlore semble indiquer que celui-ci est "piégé" par les dépôts carboxydés.

II.3).e) Oxydation thermique et corrosion radiolytique des dépôts

Tentons de décrire dans un premier temps, l'oxydation thermique des dépôts et dans un deuxième temps, leur corrosion radiolytique.

M.Yvars et son équipe ont formé des dépôts carboxydés durant l'expérience E2 réalisée au sein du réacteur Osiris avec une puissance déposée de 2 à 3 W g^{-1}, puis ils ont oxydé thermiquement ces dépôts [M.Yvars et al. 1973]. L'oxydation thermique des dépôts carboxydés par CO_2 et 230 vpm d'O_2 à la pression de 1 bar est importante. En effet, à 300 °C l'usure des dépôts est de 50 % et à 500 °C, elle atteint 80 %. L'oxydation thermique des dépôts suit la loi d'Arrhenius. En extrapolant les résultats obtenus selon cette loi, l'usure devrait donc être totale à 600 °C. De plus, cette réaction chimique produit du CO et, à partir de 500 °C, il est possible de déceler du H_2 et du CH_4. La vitesse d'oxydation thermique des dépôts carboxyhydrogénés est proportionnelle à leur surface développée et est très différente de la vitesse d'oxydation thermique du graphite [R.Blanchard et al. 1971]. Ces données ont conduit à la mise en œuvre d'injections d'O_2 dans la centrale nucléaire de CHA2 afin de supprimer les dépôts formés lors du fonctionnement du réacteur. Cette intervention a permis d'oxyder totalement les dépôts carboxydés. Quant aux dépôts carboxyhydrogénés, ils sont

toujours présents mais dans des proportions moindres [Lejeune et al. 1974 ; Lejeune et al. 1975].

La corrosion radiolytique des dépôts carboxyhydrogénés par CO_2 n'est jamais totale, mais elle devient significative à partir de 600 °C. La vitesse de corrosion radiolytique de ces dépôts est proportionnelle à leur porosité et est assez semblable à celle du graphite [R.Blanchard et al. 1971]. De plus, la quantité de dépôts consommée croit linéairement avec la quantité de dépôts présente à l'origine jusqu'à atteindre un palier. Pour une température donnée, les dépôts carboxyhydrogénés sont plus difficilement éliminés lorsque leurs températures de formation sont plus élevées [R.Blanchard et al. 1969].

II.4) Réaction du carbone avec le chlore gazeux

Les réactions entre solides et gaz sont souvent étudiées par thermogravimétrie (TG). Dans le cas du chlore, l'atmosphère de travail est corrosive [D.M.Pasquevich 1989 ; D.M.Pasquevich 1990]. La réaction entre chlore et graphite est une réaction solide-gaz complexe qui se base sur différents mécanismes tels que des phénomènes d'adsorption physique et chimique, de diffusion du chlore dans les micropores du graphite et de désorption du chlore.

J.Gonzalez et son équipe [J.Gonzalez et al. 1999], grâce à une étude réalisée par TG sur différents matériaux carbonés, ont identifié un ensemble de réactions d'adsorption chimique dans le cas du chlore. Au cours de ces expériences, trois types d'échantillons ont été utilisés : du noir de carbone, du carbone issu de la calcination du sucre à 980 °C sous atmosphère inerte et du graphite. Il existe cinq types de réactions chimiques : réactions de substitution et de déshydrogénation (formation de HCl), réaction d'addition (formation de CCl) et réactions de substitution avec des groupes hydroxyles ou carboxyles (formation de CCl ou de COCl). Les réactions de substitution et d'addition sont prédominantes. Elles ont lieu à environ 400 °C.

Réaction de substitution : $C\text{-}H + Cl_2 \rightarrow C\text{-}Cl + H\text{-}Cl$

Réaction d'addition : $C{=}C + Cl_2 \rightarrow ClC\text{-}CCl$

Le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore engendre un gain de masse [D.M.Pasquevich 1989]. Cette réaction est irréversible et l'élimination du chlore par chauffage seul est de ce fait impossible [D.M.Pasquevich 1990]. Dans un mélange gazeux Ar/Cl_2 en présence de graphite chauffé à une température de 200 °C, la formation de HCl est rapide. Or, en réacteur, l'hydrogène peut provenir de la décomposition de H_2O, de CH_4 et du graphite. Il est donc possible que du HCl soit produit dans le caloporteur [D.M.Pasquevich 1990 ; J.Gonzalez et al. 1999].

Si les interactions entre chlore et graphite se limitaient à l'adsorption chimique, alors le gain de masse serait de 1,2 %. Or, le gain de masse mesuré est supérieur à cette valeur. D'autres mécanismes comme l'adsorption physique et la diffusion du chlore dans les micropores du graphite entrent en jeu. L'augmentation de température favorise l'accès du chlore aux surfaces internes des micropores du graphite par l'accélération de sa diffusion, par l'ouverture des pores du graphite et par l'augmentation du diamètre des canaux. L'HCl formé est rapidement et irréversiblement adsorbé par le carbone à hautes températures. La pression partielle de HCl, élevée dans les pores du graphite, et le caractère polaire de la molécule d'HCl favorisent son adsorption rapide dans les microporosités du graphite autour de 200 à 300 °C [D.M.Pasquevich 1990]. Il faut noter que le chlore induit une baisse du taux

d'oxydation du graphite. En effet, le chlore s'adsorbe dans les sites où l'oxygène prend place lors du processus d'oxydation [J.Gonzalez et al. 1999]. Lorsque la pression partielle de HCl dans les microporosités du graphite tend à diminuer et qu'il n'est plus présent dans la phase gazeuse, il se désorbe [D.M.Pasquevich 1990]. Le graphite subit une perte de masse pour une température d'environ à 950 °C [J.Gonzalez et al. 1999].

III Effets de la température sur le comportement du chlore et de diverses impuretés dans le graphite

Il n'existait pas, dans la littérature, d'étude sur le comportement thermique du chlore dans le graphite. Cette partie constitue donc un état de l'art des travaux réalisés sur les effets de la température, d'une part, sur le comportement du chlore dans le dioxyde d'uranium et d'autre part, sur celui d'impuretés élémentaires dans le graphite.

III.1) Comportement thermique du chlore dans le dioxyde d'uranium

Très peu d'études portent sur le comportement thermique du chlore dans le contexte des réacteurs nucléaires. En effet, seul Y.Pipon a étudié ce comportement dans le dioxyde d'uranium (UO_2) [Y.Pipon 2006 ; Y.Pipon et al. 2006 ; Y.Pipon et al. 2007a ; Y.Pipon et al. 2007b].
Cet auteur a étudié la migration du ^{37}Cl implanté (représentant le ^{36}Cl déplacé de son site lors de l'irradiation en réacteur) dans des échantillons d'UO_2 appauvri en fonction de la température et sous irradiation de produits de fission. Ces études ont permis de mettre en évidence le caractère mobile du chlore qui migre dès 1000 °C. Sa mobilité dans UO_2 est supérieure à celle de l'iode et du césium dans cette gamme de températures. Le chlore est rapidement transporté vers la surface de l'échantillon où il reste piégé dans des lacunes de fort volume avant d'être relâché à plus haute température (1200 °C). Ainsi, sous l'effet de la température et de l'irradiation, le chlore est susceptible d'avoir rejoint le bord de la pastille de combustible (le rim) ou bien d'avoir été relâché dans le vide entre la pastille et la gaine (le gap) au bout de trois ans de fonctionnement du réacteur. Du point de vue opérationnel, Y.Pipon et al. ont montré qu'en cas de stockage direct du combustible usé, le chlore est susceptible d'être aisément lixiviable.

III.2) Comportement thermique d'impuretés autres que le chlore dans le graphite

Plusieurs études ont été réalisées sur le comportement thermique de différentes impuretés dans le graphite. Nous allons synthétiser ces données afin de faire un bilan des connaissances disponibles dans ce domaine.

Dans l'ensemble des protocoles expérimentaux mis en place, l'impureté à étudier est introduite soit par adsorption, soit par implantation. Son comportement en fonction de la température est ensuite suivi :
- soit par thermogravimétrie, ce qui permet d'étudier l'adsorption, la migration et la désorption d'une espèce, par des mesures de variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps et à différentes températures.
- soit en utilisant des techniques analytiques du solide comme l'analyse par faisceaux d'ions ou la microsonde électronique.

III.2).a) Comportement thermique de l'arsenic, du bismuth, du silicium et de l'étain dans le graphite

B.S.Elman [B.S.Elman et al. 1985] et son équipe ont travaillé sur le comportement thermique de deux métalloïdes : l'arsenic (As) et le silicium (Si) et de deux métaux : le bismuth (Bi) et l'étain (Sn) dans le graphite. Des ions arsenic, silicium, bismuth et étain ont été implantés dans du graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) dans une gamme d'énergies comprises entre 30 et 230 keV et à des fluences de $1x10^{14}$ à $5x10^{15}$ ions cm^{-2}.
Entre 1600 et 2400 °C, des modifications structurales apparaissent dans les plans de base du graphite. L'As diffuse parallèlement à ces plans de graphite et est relâché à sa périphérie dès 1600 °C. Au-delà de 2300 °C, la structure du graphite est modifiée selon trois dimensions. Les feuillets de graphène se réagencent parallèlement les uns aux autres sur des domaines plus grands ce qui conduit à une restructuration du graphite. A cette température, l'As est totalement relâché.
Les comportements du Bi, Sn et Si sont qualitativement identiques à celui de l'As. Par contre, les températures correspondant au relâchement total de ces impuretés ne sont pas identiques comme l'illustre le tableau 2-5.

Espèces	As	Bi	Si	Sn
$T_{relâchement}$ (en °C)	2300	1500	2300	1900

Tableau 2-5 : Températures correspondant au relâchement total des ions arsenic, silicium, bismuth et étain implantés dans du HOPG

Les auteurs expliquent ces écarts de température par la diminution de la distance inter-planaires du graphite lors des recuits. En effet, l'amoindrissement de l'espace entre les plans de graphène déclenche le relâchement des ions dont le diamètre est plus grand que l'espace inter-planaires disponible. La figure 2-15 illustre le fait que les espèces implantées les plus volumineuses sont totalement relâchées à des températures inférieures comparativement à celles de rayon ionique plus faible.

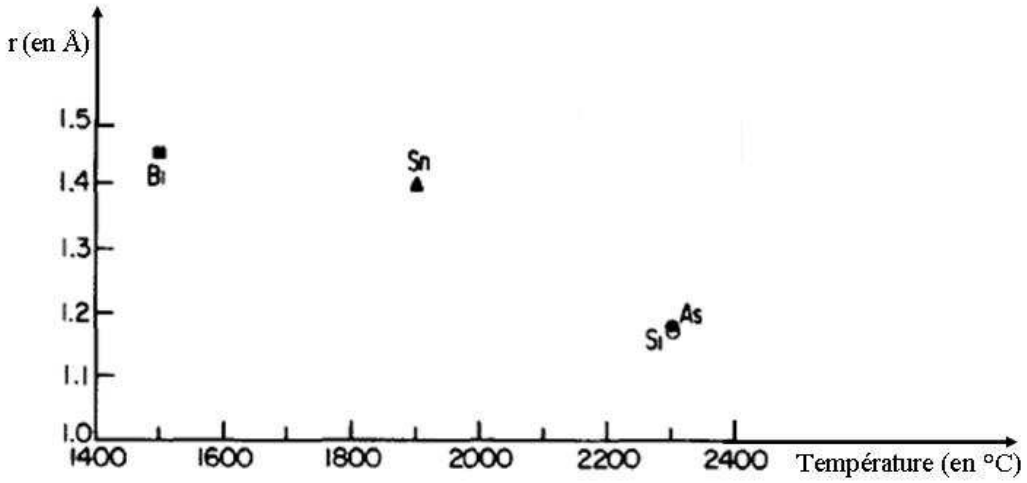

Figure 2-15 : Rayon ionique r des espèces implantées dans le graphite à une fluence de $1x10^{15}$ ions cm^{-2} en fonction de la température de recuit à laquelle la totalité de l'espèce implantée est relâchée [B.S.Elman et al. 1985]

En extrapolant cette étude au chlore et en posant l'hypothèse qu'il est présent dans le graphite nucléaire sous la forme Cl^-, dont le rayon ionique est de 1,81 Å, on peut supposer que le chlore, s'il était situé entre les plans de graphène, serait totalement relâché à une température inférieure à 1400 °C, dans un graphite hautement orienté.

III.2).b) Comportement thermique du bore dans le graphite

Le bore est un métalloïde qui modifie de façon importante les propriétés électriques du graphite. Pour comprendre ces modifications, R.Schwörer, I.Suarez-Martinez et leurs équipes ont étudié la diffusion du bore dans le graphite [R.Schwörer et al. 1993; I.Suarez-Martinez et al. 2007]. L'équipe d'I.Suarez-Martinez [I.Suarez-Martinez et al. 2007] a réalisé des simulations de la diffusion du bore dans le graphite, alors que R.Schwörer [R.Schwörer et al. 1993] a réalisé une étude expérimentale.
Le travail de simulation mené par I.Suarez-Martinez et son équipe a permis de mettre à jour le mécanisme de diffusion du bore dans le graphite [I.Suarez-Martinez et al. 2007]. En général, les impuretés se placent entre les plans de graphène. Or, le bore est la seule impureté qui se substitue à un atome de carbone au sein du réseau cristallin de type hexagonal du graphite. Cette substitution s'accompagne d'une expansion de la structure cristalline de base. Plusieurs mécanismes de diffusion dans le graphite sont connus : autodiffusion par échange direct, diffusion lacunaire ou diffusion interstitielle. Or, le mécanisme d'échange direct présente une importante barrière énergétique et le mécanisme lacunaire nécessite la formation d'un complexe impureté-lacune. Ces deux mécanismes de diffusion sont donc exclus car trop complexes dans le cas du bore. Le mécanisme retenu est la diffusion interstitielle.
L'étude expérimentale réalisée par R.Schöwer et son équipe a permis de calculer l'énergie d'activation du relâchement du bore dans le graphite [R.Schwörer et al. 1993]. Les expériences sont basées sur l'implantation d'ions B^+ à une fluence de $2x10^{15}$ ions cm^{-2} avec une énergie de 1 keV, à environ 1700 °C dans un échantillon poli de graphite isotrope USB15. L'échantillon est ensuite recuit dans une gamme de températures comprises entre 400 et 1700 °C. Sous l'effet de ce traitement thermique, du bore est relâché. Les auteurs ont modélisé les résultats selon la deuxième loi de Fick et la loi d'Arrhenius. Ces lois permettent de calculer l'énergie d'activation du relâchement du bore dans le graphite, celle-ci est égale à 5 eV.

III.2).c) Comportement thermique du césium dans le graphite

B.McEnaney et R.D.Mehew [B.McEnaney et R.D.Mehew 1976] ont étudié le comportement thermique d'un métal alcalin, le césium, dans le graphite de Gilsonite. Cet échantillon a une densité de 1,76, une porosité ouverte de 13,4 % et une porosité fermée de 9,1 %. Des expériences de thermogravimétrie, couplées à la microsonde électronique, ont été réalisées afin de suivre l'adsorption et la désorption du césium dans le graphite.
L'adsorption du césium dans le graphite est significative à environ 200 °C. Sa diffusion est suivie à 300 °C pendant 60 h. Elle se déroule en deux temps. La première phase correspond à un transport rapide du césium depuis le centre de l'échantillon vers sa surface. Ce transport se fait principalement par les surfaces des macropores et mésopores, ainsi que par les joints de grains. La diffusion lente du césium dans les défauts du graphite constitue la deuxième phase. La désorption du césium se situe dans une gamme de températures comprises entre 700 et 1100 °C.

III.2).d) Comportement thermique de l'hydrogène dans le graphite

Dans l'éventualité d'utiliser le graphite dans les futurs réacteurs de fusion, qui contiendront également de l'hydrogène, de nombreuses études ont été réalisées sur le comportement thermique de l'hydrogène dans le graphite [H.Atsumi et al. 1992 ; H.Atsumi et al. 1996 ; H.Atsumi 2002 ; H.Atsumi et K.Tauchi 2003].

Ils ont étudiés différents échantillons de graphite isotrope, non irradiés et irradiés en réacteur JMTR au Japon, à des fluences de l'ordre de $1x10^{20}$ n cm^{-2} (E > 1 MeV). Le comportement de l'hydrogène en fonction de la température est suivi par thermogravimétrie ou par implantation couplée à des recuits. Sa migration dans le solide est suivie par des analyses spectroscopiques. Les auteurs ont montré que la rétention de l'hydrogène dépend de la nature du graphite et est maximale pour un graphite isotrope, de forte densité, à grains fins et possédant de bonnes propriétés mécaniques. Deux sites de piégeage de l'hydrogène, notés Trap 1 et Trap 2, sont mis en évidence. Les "Trap 1" sont situés dans les interstitiels des plans de base du graphite et représentent 10 % des sites de piégeage de l'hydrogène. La barrière énergétique à franchir pour accéder aux "Trap 1" est de 4,4 eV. Les "Trap 2" se trouvent à la surface des cristallites et constituent 90 % des sites de piégeage de l'hydrogène. Ils sont caractérisés par une enthalpie d'adsorption de 2,6 eV. La figure 2-16 présente un schéma du modèle de diffusion de l'hydrogène dans le graphite. La molécule de dihydrogène pénètre entre les grains du graphite et migre par séquences de dissociation/recombinaison dans la porosité ouverte. Ce processus est contrôlé par diffusion. L'hydrogène crée alors des liaisons covalentes avec les atomes de carbone libres situés à la surface des cristallites: c'est le "Trap 2". Lorsque l'ensemble des atomes de carbone a pris part à des liaisons covalentes C-H, les atomes d'hydrogène en excès pénètrent les cristallites et forment des clusters interstitiels: c'est le "Trap 1".

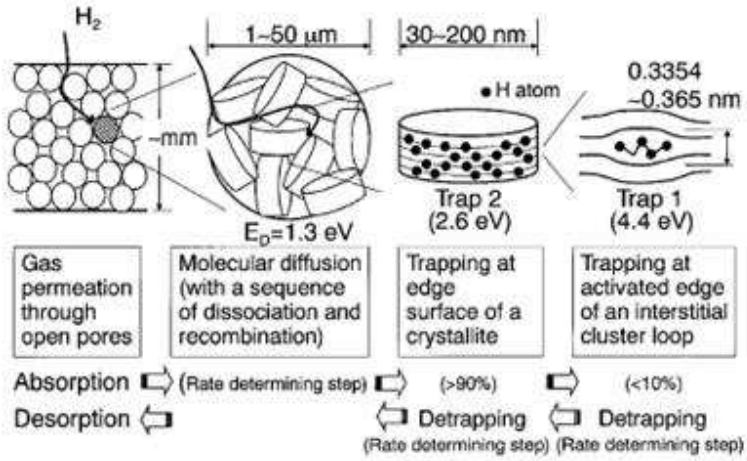

Figure 2-16 : Schéma du modèle de diffusion de l'hydrogène dans le graphite proposé par H.Atsumi [H.Atsumi et al. 2003]

L'irradiation déstructure le graphite. Elle augmente la distance entre les plans de base et diminue la taille des cristallites. Ces changements de structure du graphite ont pour effet d'augmenter la rétention de l'hydrogène. En effet, dans un échantillon non irradié, les "Trap 2" sont majoritaires. De plus, il existe une corrélation entre rétention de l'hydrogène et taille des cristallites. Dans le cas d'un graphite irradié, les "Trap 1" sont majoritaires et la rétention de l'hydrogène est alors corrélée à la distance entre les plans de base du graphite.

III.2).e) Comportement thermique du fluor dans le graphite

Le fluor, tout comme le chlore, est un halogène. Or, des atomes appartenant à un même groupe ont des caractéristiques communes. Pour cette raison, il semble intéressant de citer l'étude réalisée par T.Nakajima et T.Tamura sur les structures C_xF [T.Nakajima et T.Tamura 1995].

Des structures C_xF sont formées selon l'axe c en utilisant deux types de graphite (HOPG et graphite naturel). Le solide est placé dans une enceinte en nickel à température ambiante et du fluor gazeux est injecté à une pression de 101 kPa. L'évolution des structures C_xF formées a permis d'obtenir des informations sur le comportement du fluor à température ambiante. Il diffuse lentement dans le graphite et forme des liaisons covalentes avec les atomes de carbone.

III.2).f) Conclusion

L'ensemble des études mentionnées montre qu'il est difficile d'extrapoler les résultats disponibles dans la littérature au comportement du chlore dans le graphite nucléaire. En effet, le comportement migratoire des impuretés est déterminé par la nature du graphite lui-même : structure, porosité et présence ou absence de défauts. De plus, la migration est aussi influencée par la nature de l'impureté, notamment sa dimension et sa réactivité vis-à-vis de la surface du matériau (possibilité ou non de former des liaisons covalentes).

En résumé

En résumé, le graphite nucléaire est un produit de synthèse issu du mélange de différents composés carbonés. Il possède une texture complexe, hétérogène et poreuse. De plus, il contient de nombreuses impuretés telles que l'hydrogène, l'oxygène, les métaux et les halogènes, parmi eux le chlore.

Lors de son passage en réacteur, le graphite nucléaire subit les effets conjoints de l'oxydation thermique et de la corrosion radiolytique. La réalisation d'un état de l'art concernant ces effets a permis d'identifier leurs impacts sur la matrice graphite. Dans la gamme de températures de fonctionnement des réacteurs UNGG, l'oxydation thermique du graphite nucléaire par le gaz caloporteur semble négligeable. Par contre, les effets de la corrosion radiolytique s'avèrent être très importants : modification de la porosité, usure ... Ces effets peuvent être limités par le CO et le CH_4, mais la présence de ces gaz engendre la formation de dépôts carboxydés et carboxyhydrogénés. Ces dépôts se développent aux interfaces solide/gaz caloporteur au niveau des porosités du graphite. La littérature ne prend pas en compte la présence du chlore au sein de ces réactions. Cependant, nous pouvons penser, qu'il est susceptible d'interagir avec les constituants du gaz caloporteur, en formant des espèces gazeuses chlorées stables et/ou de s'adsorber sur les sites réactifs du graphite irradié et/ou sur le carbone des dépôts par l'intermédiaire de liaisons covalentes.

L'étude bibliographique concernant le comportement thermique du chlore dans le graphite nucléaire a mis en évidence le fait qu'aucune expérience mettant en jeu cet élément chimique et cette matrice n'a encore été réalisée. En effet, le comportement thermique du chlore a été étudié au sein d'une seule matrice : le dioxyde d'uranium. Par contre, de nombreuses expériences concernant le comportement thermique d'impuretés autres que le chlore ont été réalisées dans le graphite. Il est particulièrement difficile d'extrapoler les résultats connus à notre étude. Mais, il semble clair que le comportement migratoire des espèces chimiques sous l'effet de la température dans le graphite est fortement influencé par la nature même de l'impureté étudiée, en particulier sa dimension et sa réactivité vis-à-vis du graphite, et par la nature et la structure de la matrice graphite.

Chapitre 3 : Dispositifs et protocoles expérimentaux

Dans ce chapitre, nous décrirons l'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés au cours de notre étude. Dans un premier temps, nous présenterons la préparation des échantillons. Puis, nous exposerons les traitements et analyses thermiques qui leur ont été appliqués. Par la suite, nous décrirons les techniques analytiques utilisées pour caractériser le solide et analyser les gaz. Enfin, nous présenterons le dispositif expérimental permettant de réaliser la radiolyse des gaz.

I Préparation des échantillons

Des échantillons de graphite nucléaire de chemise et d'empilement de SLA2, et d'empilement et de réflecteur de G2 nous ont été fournis respectivement par EDF et le CEA. Dans cette partie, la préparation des échantillons sera décrite : découpe, polissage, pré-recuit et implantation.

I.1) Découpe, polissage et pré-recuit

Les échantillons ont été découpés, sous éthanol, en pavés ou en cylindres d'une surface d'environ 1 cm^2 et d'une épaisseur de l'ordre de 2 mm. Certaines des techniques mises en œuvre pour les analyser nécessitent des surfaces les plus planes possibles. Les échantillons ont donc été polis au micromètre. Pour réaliser ce travail, ils ont été fixés, à l'aide de colle Crystalbond™ 509 (colle visqueuse qui pénètre peu dans les pores du graphite) sur des supports de polissage. Différents protocoles ont été testés afin de polir au mieux la surface des échantillons. L'utilisation de la polisseuse s'est avérée inadaptée puisqu'elle engendre une importante déstructuration (déchirement et glissement) des feuillets du graphite. Un protocole de polissage manuel a donc été retenu. Les échantillons ont été polis à la pâte diamantée avec de l'éthanol ultrapur afin d'éviter la précipitation de carbonates dans les pores, liée à l'utilisation d'eau. Enfin, entre chaque étape de polissage, les échantillons ont été nettoyés à l'éthanol ultrapur dans un bain à ultra-sons. Le protocole de polissage est détaillé dans le tableau 3-1.

Etapes	Type de tapis	Granulométrie de la pâte diamantée (en µm)	Temps de polissage manuel (en min)
1	Disque abrasif P1200 PRESI	Aucune	2
2	Ultrapad BUEHLER	15	5
3	Ultrapad BUEHLER	9	7
4	RAM II PRESI	9	1
5	RAM II PRESI	6	2
6	RAM PRESI	3	3
7	RAM PRESI	1	2

Tableau 3-1 : Description des différentes étapes du protocole de polissage des échantillons

A l'issue du polissage, les échantillons ont été pré-recuits à 1000 °C pendant 8 h afin de guérir la majeure partie des défauts de polissage. Le pré-recuit a été effectué sous vide secondaire ($P \approx 10^{-7}$ mbar) dans un tube de quartz placé dans un four tubulaire construit par l'entreprise Pekly (série ETF 30-50/15-S).

I.2) Implantation en ^{37}Cl

I.2).a) Intérêt de l'implantation ionique en chlore

L'implantation en ^{37}Cl a pour but de simuler le ^{36}Cl activé puis déplacé de son site structural dans le graphite lorsqu'il est irradié en réacteur. En effet, le ^{36}Cl présent dans le graphite résulte principalement de l'activation neutronique du ^{35}Cl selon la réaction

^{35}Cl (n, γ) ^{36}Cl [Chapitre 1.III]. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons démontrer que le ^{37}Cl implanté est représentatif du ^{36}Cl.

L'étude de la réaction nucléaire ^{35}Cl (n, γ) ^{36}Cl par G.L.Molnar et son équipe a permis l'identification d'environ trois cents raies gamma [G.L.Molnar et al. 2004]. Ce travail établit le lien entre les différentes énergies des raies d'émission et l'intensité gamma propre à chaque raie pour cent captures. En nous basant sur ces données, nous allons calculer l'énergie de recul de l'atome de ^{36}Cl correspondant à chaque gamma.

La capture d'un neutron thermique communique une énergie de recul au noyau fils [R.R.Coltman et al. 1962 ; U.S.Departement of Energy 1993]. Le calcul de l'énergie de recul prend en compte le théorème de conservation de la quantité de mouvement (relation 1).

$$\frac{E_\gamma}{c} = A \cdot v \quad (1)$$

avec l'énergie du gamma Eγ en J, la célérité de la lumière c en m s^{-1}, la masse atomique de l'atome déplacé A en kg et la vitesse de cet atome v en m s^{-1}.
L'énergie de recul est définie comme une énergie cinétique et s'exprime selon la relation suivante :

$$E_R = \tfrac{1}{2} A \cdot v^2 \quad (2)$$

avec l'énergie de recul E_R en J.
En combinant les équations (1) et (2), il est possible d'obtenir l'énergie de recul d'un atome déplacé en fonction de l'énergie du gamma émis par ce même atome.

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2A \cdot c^2} \quad (3)$$

Pour une utilisation plus aisée de l'équation (3), il est nécessaire de convertir les énergies en MeV et les masses atomiques en uma.

$$\text{Donc } E_R = 5{,}4 \times 10^{-4} \frac{E_\gamma^2}{A} \quad (4)$$

avec l'énergie de recul E_R et l'énergie du gamma E_γ en MeV et la masse atomique de l'atome déplacé A en uma.

Le tableau 3-2 présente, dans le cas de la réaction ^{35}Cl (n, γ) ^{36}Cl et pour les principales raies gamma, l'énergie du gamma, sa probabilité d'émission et l'énergie de recul de l'atome déplacé (calculée à l'aide de la relation 4).

E_γ (en keV)	Probabilité I_γ (pour 100 captures)	E_R (en eV)
292,1	0,271	1,3
436,2	0,939	2,9
517,1	23,020	4,0
632,4	0,338	6,0
786,3	10,380	9,3
788,4	16,450	9,3
936,9	0,523	13,2
1131,3	1,901	19,2
1164,9	27,060	20,4
1327,4	1,220	26,4
1601,1	3,675	38,5
1951,1	19,210	57,1
1959,3	12,440	57,6
2034,5	0,725	62,1
2676,3	1,617	107,4
2845,5	1,061	121,5
2863,8	5,520	123,0
2975,2	1,143	132,8
3016,0	0,997	136,4
3061,8	3,422	140,6
3116,0	0,903	145,6
3428,8	0,824	176,4
3981,0	1,006	237,7
4082,7	0,798	250,0
4440,4	1,143	295,8
4979,8	3,740	372,0
5517,3	1,699	456,6
5715,2	5,520	490,0
5902,7	1,128	522,6
6110,8	20,020	560,1
6619,6	7,680	657,3

6627,8	4,450	658,9
6977,8	2,250	730,3
7414,0	9,990	824,5
7790,3	8,070	910,3
8578,6	2,680	1103,9

Tableau 3-2 : Probabilité d'émission de photons issus de la réaction ^{35}Cl (n, γ) ^{36}Cl et énergie de recul de l'atome de ^{36}Cl correspondant à chaque gamma [G.L.Molnar et al.2004]

Les données du tableau 3-2 montrent qu'un photon d'une énergie égale ou supérieure à 1327,4 eV correspond à une énergie de recul de l'atome de ^{36}Cl supérieure à 25 eV. Or, d'après G.H.Kinchin, R.S.Pease et S.Blow, cette valeur d'énergie de recul permet le recul d'un atome de son site, quel qu'il soit [G.H.Kinchin et R.S.Pease 1955a; G.H.Kinchin et R.S.Pease 1955b; S.Blow 1971]. Dans le cas de la réaction ^{35}Cl (n, γ) ^{36}Cl, l'ensemble des atomes activés libèrent de l'énergie en émettant un ou plusieurs photons [B.Krusche et al. 1982]. Or, le schéma énergétique de cette réaction nucléaire montre que chaque voie de désexcitation du ^{36}Cl induit l'émission d'au moins un photon d'une énergie supérieure à 1327,4 eV. La totalité du chlore 36 est donc susceptible d'avoir été déplacée de son ou de ses sites structuraux. L'implantation du graphite en chlore permet donc de simuler la présence du chlore 36 déplacé de son site structural initial au cours de l'irradiation en réacteur.

Le choix de l'isotope du chlore à implanter s'avère relativement simple. En effet, le chlore possède deux isotopes stables : ^{35}Cl et ^{37}Cl. Afin de minimiser les interférences entre chlore constitutif et implanté, il est judicieux d'implanter l'isotope stable minoritaire. Le chlore étant constitué de 75,78 % de ^{35}Cl et de 24,22 % de ^{37}Cl [Chapitre 1.III], notre choix s'est porté sur le ^{37}Cl.

I.2).b) Choix des conditions expérimentales d'implantation

Choisir les conditions expérimentales de l'implantation en ^{37}Cl dans le graphite revient à définir l'énergie et la fluence d'implantation.

Le choix de l'énergie est défini par deux contraintes. Premièrement, afin de s'affranchir d'éventuels effets de surface, le chlore doit être implanté à une profondeur supérieure à 50 nm. De plus, pour pouvoir déterminer expérimentalement le profil de chlore tel qu'implanté par microsonde ionique [Chapitre 3.III.1)], il est préférable que l'espèce implantée se situe à une profondeur inférieure à 1000 nm afin de minimiser le temps d'analyse. L'énergie choisie doit donc permettre d'implanter le ^{37}Cl à une profondeur comprise entre 50 et 1000 nm.

Le choix de la fluence a été guidé par deux critères principaux. Premièrement, afin que la teneur en chlore de nos échantillons soit représentative de celle du graphite nucléaire vierge, nous avons souhaité utiliser une fluence d'implantation permettant d'obtenir une quantité de chlore semblable à celle présente constitutivement dans le graphite nucléaire, soit environ 10 ppm atomique [Chapitre 2.I.3).a).ii]. Néanmoins, pour distinguer le chlore implanté du chlore constitutif par microsonde ionique [Chapitre 3.III.1)], il est nécessaire de disposer d'une teneur implantée quatre à cinq fois plus importante que celle présente constitutivement dans le graphite nucléaire, soit environ 45 ppm atomique. Deuxièmement, nous nous sommes attachés à minimiser la quantité de défauts d'implantation afin d'être représentatifs de la structure d'un graphite nucléaire issu d'un réacteur UNGG. En effet, lors du passage du graphite en réacteur, les défauts créés sont majoritairement dus aux neutrons rapides [Chapitre

2.I.4).a)]. Par exemple, dans le cas du réacteur de SLA2, le graphite est soumis à des flux neutroniques maximums thermique et rapide (E > 0,1 MeV) égaux respectivement à $6{,}31 \times 10^{14}$ n cm^{-2} s^{-1} et à environ 1×10^{13} n cm^{-2} s^{-1}. En 11,3 années de fonctionnement à équivalent pleine puissance de ce réacteur UNGG, c'est-à-dire pour une fluence de $3{,}4 \times 10^{21}$ n cm^{-2}, environ 2,6 dpa sont créés dans le graphite [J-P.Bonal et J-C.Robin 2006]. La fluence choisie doit donc permettre d'implanter environ 45 ppm de ^{37}Cl, tout en limitant le nombre de dpa à une valeur inférieure à 3.

Afin de définir l'énergie et la fluence d'implantation répondant à ce cahier des charges, nous avons simulé les phénomènes d'interaction des ions implantés avec la matrice à l'aide du logiciel SRIM-2008 (the Stopping and Range of Ions in Matter) [J.F.Ziegler et al. 1985]. Les simulations et les calculs peuvent-être consultés dans l'annexe 1. Les résultats obtenus nous ont amenés à choisir une fluence en ^{37}Cl de 5×10^{13} at cm^{-2} avec une énergie de 200 ou 250 keV. Ces implantations ioniques ont été réalisées par A.Perrat-Mabilon, à l'aide de l'implanteur séparateur d'isotopes 400 kV (IMIO 400) de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL). La figure 3-1 présente les profils (a) de ^{37}Cl et (b) des défauts créés par l'implantation à une fluence de 5×10^{13} at cm^{-2} avec une énergie de 250 keV dans du graphite nucléaire, obtenus à partir d'une simulation par SRIM-2008.

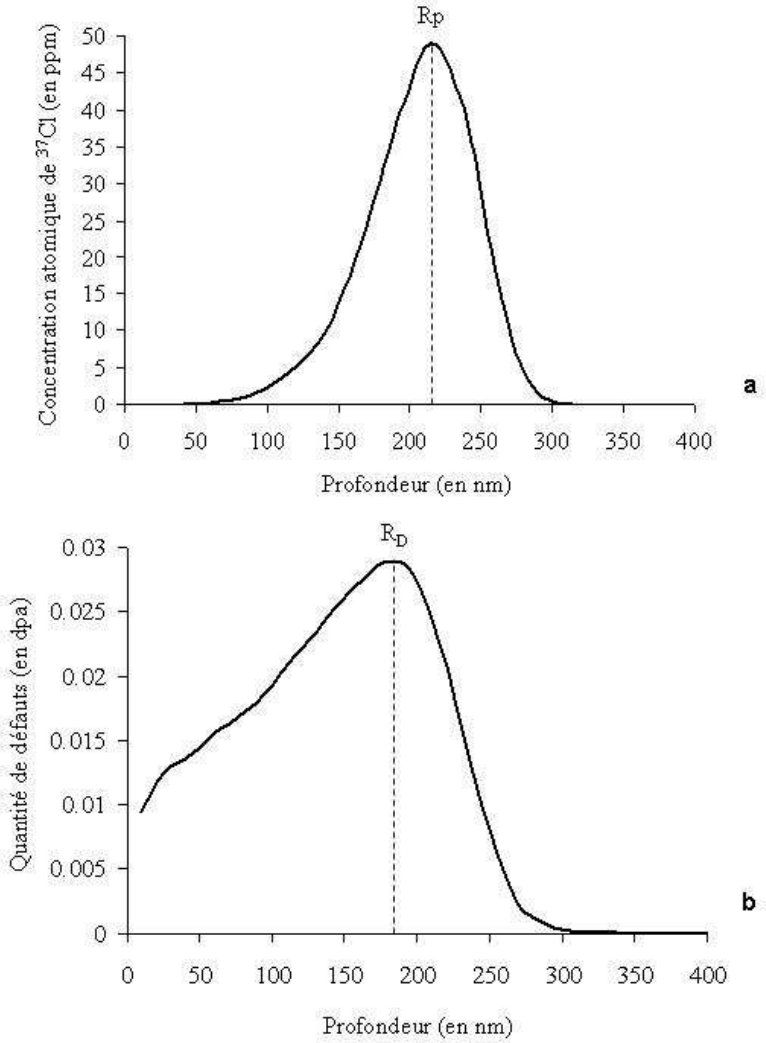

Figure 3-1 : Profils (a) de ^{37}Cl et (b) des défauts créés lors d'une implantation à une fluence de 5×10^{13} at cm^{-2} avec une énergie de 250 keV dans une matrice de carbone de masse volumique 2,2 g cm^{-3}, obtenus à partir d'une simulation par SRIM-2008

La figure 3-1a montre le profil de concentration en ^{37}Cl implanté qui est, en première approximation, gaussien. Ce profil est caractérisé par la position du maximum d'implantation, nommé parcours projeté (Rp), qui est situé à 220 nm. La concentration atomique c de ^{37}Cl implanté au Rp, calculée grâce à la relation (1) de l'annexe 1, est égale à 48,5 ppm. Le profil de défauts créés lors de l'implantation est présenté sur la figure 3-1b. Les défauts sont présents dès la surface et le maximum de leur profil, noté R_D, est décalé de 40 nm vers la surface par rapport à celui des ions implantés. Le nombre N de défauts au R_D, calculés grâce à la relation (2) de l'annexe 1, est égal à 0,03 dpa.

Notons que l'implantation ionique peut parfois induire une pulvérisation de la surface de la matrice. Dans le cas de l'implantation en ^{37}Cl du graphite à une fluence de $5x10^{13}$ at cm^{-2} et avec des énergies de 200 ou 250 keV, nous avons vérifié que l'effet de la pulvérisation est négligeable. Les détails de ce calcul peuvent être consultés dans l'annexe 2.

II Traitement et analyse thermiques des échantillons

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les dispositifs expérimentaux qui permettent de réaliser les traitements et analyses thermiques des échantillons.

II.1) Traitement thermique des échantillons

Un traitement thermique d'une durée de 2 à 4 h et à des températures de 200 à 1100 °C a été appliqué aux échantillons. Cette gamme de températures a été choisie afin de couvrir largement celles subies par le graphite en réacteur. Nous allons décrire les dispositifs utilisés selon les températures de recuit.

Pour une gamme de températures comprises entre 200 et 800 °C, les recuits thermiques ont été réalisés sous balayage d'argon dans un four tubulaire de marque Thermolyne (Furnace 21100). La figure 3-2 en présente le schéma.

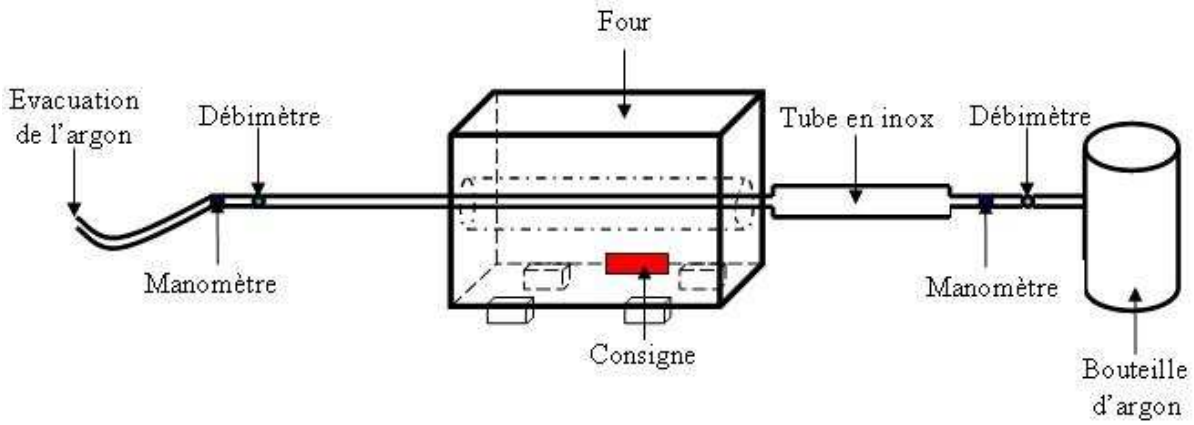

Figure 3-2 : Dispositif de recuit comprenant le four tubulaire de marque Thermolyne

Le four tubulaire, le tube en inox et le système de circulation gazeuse sont les trois éléments principaux de ce dispositif de recuit.
Ce dispositif permet un chauffage entre 100 et 1200 °C. Les éléments chauffants sont placés dans un matériau en fibre de céramique afin de garantir une montée et une descente en

température rapides. Une consigne permet de régler la température de recuit. Par contre, la durée de recuit ne peut pas être programmée et la rampe de chauffage est automatique.
Le tube en inox, réalisé à l'atelier de mécanique de l'IPNL, est constitué de deux parties. La première, raccordée à la bouteille de gaz, contient l'échantillon. Elle est placée au sein du four lorsque celui-ci atteint la température désirée pour effectuer le recuit. La deuxième partie, de diamètre plus fin, est raccordée au manomètre placé en sortie de four. Elle permet la montée en température du four en évitant tout chauffage de l'échantillon.
Le système de circulation gazeuse est constitué d'une bouteille d'argon B50 de qualité 4.5, de deux manomètres, de deux débimètres et d'un tuyau d'évacuation de l'argon. Le recuit est effectué sous une pression de 2 bars afin d'éviter toute entrée d'air qui pourrait éventuellement causer une oxydation des échantillons.

Au cours des recuits, la température affichée par la consigne du four est contrôlée sur le tube en inox à l'aide d'un thermocouple de type K (chromel/alumel). L'écart entre la température de consigne et celle mesurée par le thermocouple externe est de 10 %.

Les recuits des échantillons de graphite, à des températures supérieures ou égales à 1000 °C, ont été effectués sous vide secondaire dans un four tubulaire à résistance de marque Pekly (série ETF 30-50/15-S). La figure 3-3 en présente un schéma.

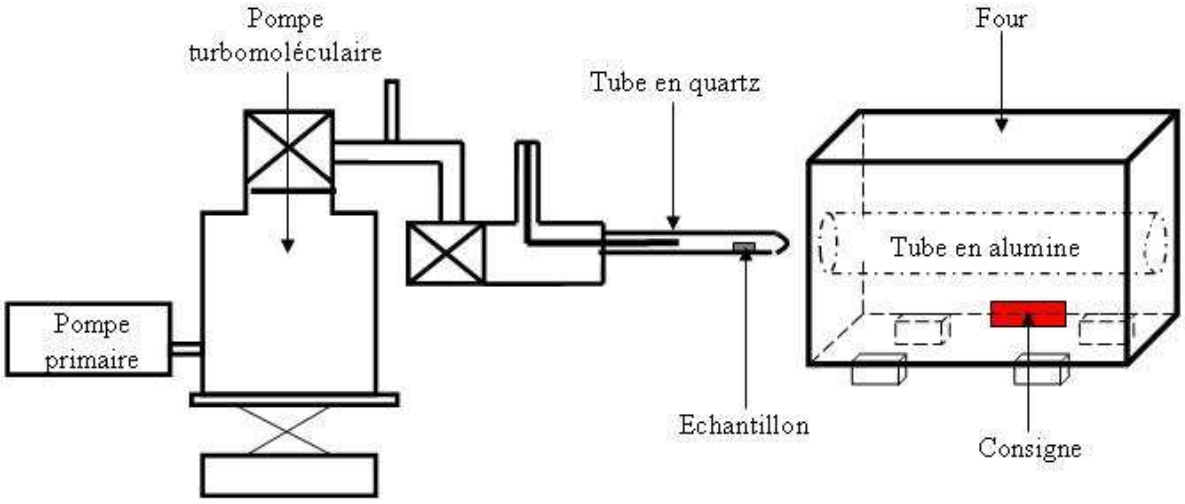

Figure 3-3 : Dispositif de recuit comprenant le four tubulaire Pekly [Y.Pipon 2006]

Le four tubulaire, le tube en quartz et le système de vide sont les trois principaux constituants de ce dispositif de recuit.
Le four tubulaire à résistance est constitué de quatre barreaux de SiC qui assurent un chauffage homogène au sein du tube en alumine jusqu'à des températures de 1500 °C. Un thermocouple de type S (platine-10 % rhodium/platine) intégré au four permet l'auto-régulation dans une gamme de températures comprises entre 0 et 1650 °C. Une consigne permet le réglage de la rampe de chauffage, de la température et du temps de recuit.
Le tube en quartz, fabriqué par l'entreprise Pignat, résiste à des températures inférieures à 1100 °C. En effet, le quartz se dévitrifie au dessus de 1100 °C diminuant ainsi la résistance du tube.
Le système de vide est constitué par le couplage d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire. Il permet d'atteindre une pression mesurée de l'ordre de 10^{-7} mbar.

Pour éviter toute dégradation du vide occasionnée par le dégazage de l'échantillon, il a été nécessaire de choisir une rampe de chauffage de 2 °C min^{-1}. La température de recuit de 1000 °C a ainsi été atteinte sans risque d'oxydation de l'échantillon. Au cours des recuits, la

température affichée par la consigne du four a été contrôlée sur le tube en quartz à l'aide d'un thermocouple de type K. L'écart entre la température de consigne et celle mesurée par le thermocouple externe n'a jamais excédé 10 °C.

II.2) Analyses thermiques des échantillons

Nous avons analysé thermiquement les échantillons de graphite vierge par thermodésorption programmée et par thermogravimétrie.

II.2).a) Thermodésorption programmée

La thermodésorption programmée (TDP), couplée à un spectromètre de masse, a permis de caractériser les espèces désorbées, ainsi que leurs températures de désorption. Cette technique d'analyse présente l'avantage d'être extrêmement sensible. Elle permet donc la détection d'espèces gazeuses désorbées présentes en très faible quantité (quelques ppm). En revanche dans notre cas, le spectromètre de masse n'ayant pas été étalonné, cette technique n'est pas quantitative.

Ces analyses ont été réalisées à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St-Etienne (ENSM-SE). Le montage utilisé est présenté figure 3-4. L'échantillon de graphite vierge est placé dans un tube en quartz, lui-même inséré dans un four. L'ensemble est placé sous vide secondaire grâce au couplage d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire. Les espèces gazeuses désorbées sont analysées en ligne par un spectromètre de masse quadripolaire de marque Balzers et de type QMG 112.

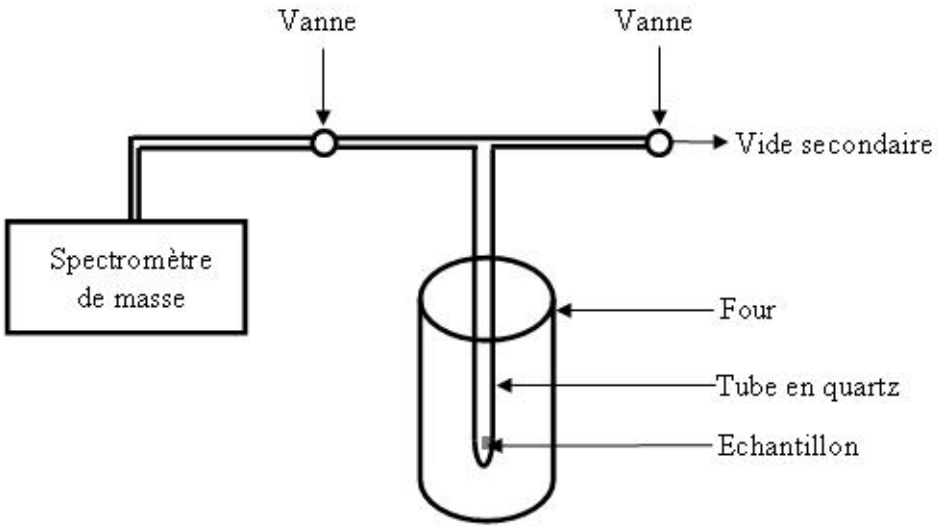

Figure 3-4 : Dispositif de thermodésorption programmée

Les expériences de thermodésorption programmée ont été réalisées entre la température ambiante et 800 °C. La rampe de chauffage a été fixée à 20 °C min^{-1} afin de minimiser le temps de manipulation.

II.2).b) Thermogravimétrie

La thermogravimétrie (TG) a permis de mesurer la variation de masse des échantillons de graphite sous l'effet du traitement thermique dans différentes atmosphères gazeuses.

Les expériences de thermogravimétrie ont été effectuées avec l'appareil 2950 HR V5.3. de marque TA Instruments au Service Central d'Analyses (SCA) du CNRS à Solaize et avec une thermobalance de marque Sétaram, couplée à un spectromètre de masse, à l'ENSM-SE. Ces deux appareils permettent de suivre la variation de masse du graphite. Mais, seule la thermobalance couplée au spectromètre de masse autorise l'identification des espèces gazeuses désorbées du graphite sous l'effet de traitement thermique. La figure 3-5 présente les deux montages expérimentaux.

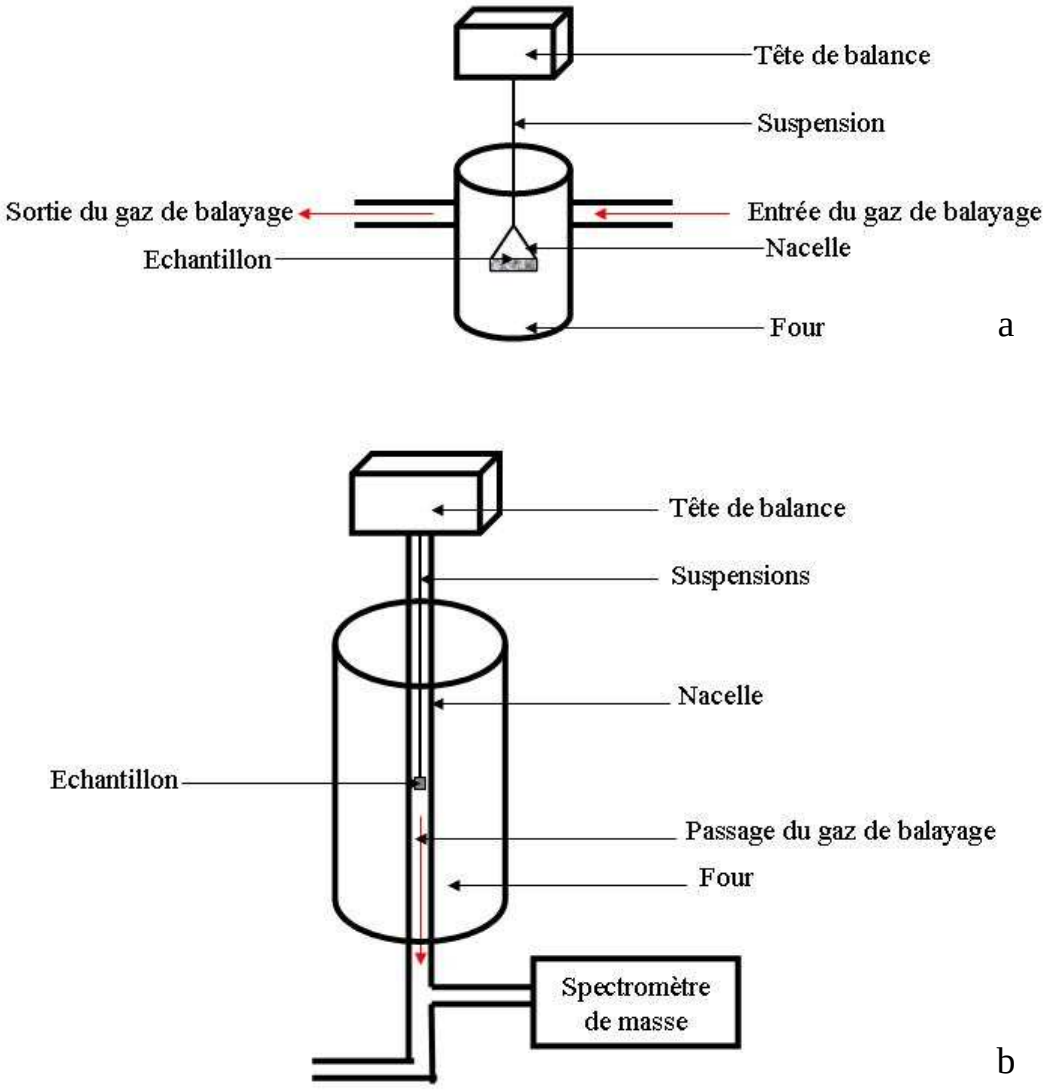

Figure 3-5 : Dispositif de thermogravimétrie de marques (a) TA Instruments et (b) Sétaram

Dans le cas de l'appareil de marque TA Instruments (figure 3-5a), un échantillon de graphite vierge, d'une masse de quelques centaines de milligrammes, est broyé et introduit dans une nacelle en céramique, celle-ci est suspendue à la tête de balance et placée dans un four en quartz. De l'azote, à un débit de 100 mL min^{-1}, est utilisé comme gaz de balayage et comme

atmosphère de travail. L'ensemble des expériences a été réalisé entre la température ambiante et 1000 °C avec une rampe de montée en température de 10 °C min^{-1}.
Dans le cas de la thermobalance de marque Sétaram (figure 3-5b), un échantillon de graphite vierge d'une masse de quelques grammes est fixé à la tête de balance par l'intermédiaire de trois suspensions et placé au sein d'un tube en quartz, lui-même inséré dans un four. Les espèces gazeuses désorbées sont analysées en ligne par un spectromètre de masse. Le gaz de balayage est l'argon. Deux atmosphères de travail ont été utilisées : CO_2 pur et CO_2 majoritaire. L'ensemble des expériences a été réalisé entre la température ambiante et 600 °C avec une rampe de montée en température de 20 °C min^{-1}.

III Caractérisation du solide

Cette partie est dédiée à la présentation des techniques analytiques utilisées pour caractériser le solide. Nous les avons classées en trois catégories en fonction du type de caractérisation qu'elles permettent d'effectuer : élémentaire et isotopique, microstructurale ou de la spéciation.

III.1) Caractérisation élémentaire et isotopique

Nous avons employé deux techniques analytiques, la microsonde ionique et la rétrodiffusion élastique résonnante, afin de réaliser les caractérisations élémentaire et isotopique du solide.

III.1).a) Microsonde ionique

III.1).a).i. Description de l'appareillage

Les échantillons de graphite étant implantés à faible fluence [Chapitre 3.I.2).b)], la technique la plus adéquate pour analyser les profils de chlore est la microsonde ionique ou Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS). En effet, cette technique d'analyse isotopique est caractérisée par une excellente sensibilité qui est inférieure au ppm dans le cas du chlore.
Les analyses ont été réalisées sur un IMS 6f de marque CAMECA, à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris sur le site de Fontainebleau (ENSM-P) en collaboration avec L.Raimbault. Le SIMS IMS 6f, présenté sur la figure 3-6, permet de séparer les ions avec une excellente résolution en masse dans la mesure où il est doté d'un secteur magnétique assurant le filtrage en masse des ions à la sortie du secteur électrostatique.

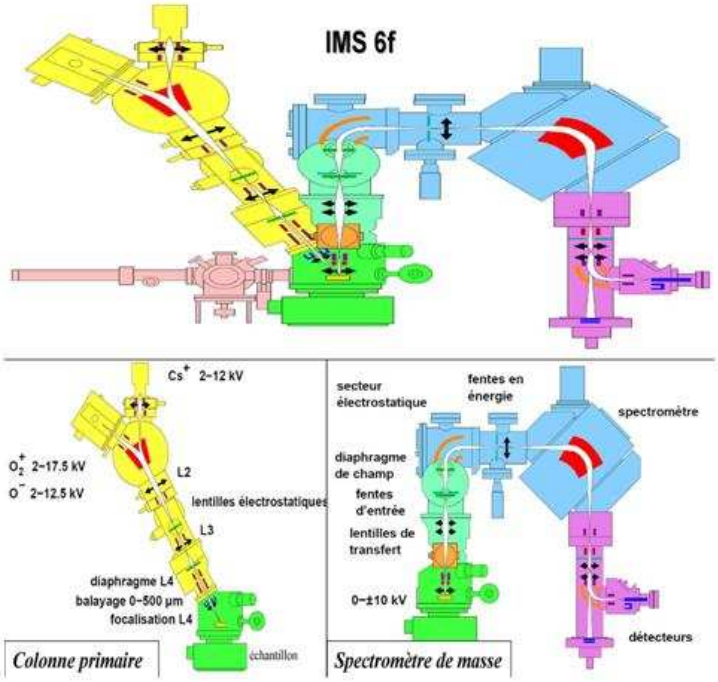

Figure 3-6 : Schéma de principe d'un SIMS IMS 6f

III.1).a).ii. Conditions expérimentales pour les analyses en mode profilométrie

L'IMS 6f possède deux sources d'ions primaires : une source oxygène et une source césium. La source d'ions duoplasmatron permet la production d'ions primaires O_2^+ et O^-. La source microfaisceau délivre des ions primaires Cs^+. Le chlore étant un halogène, il s'ionise facilement en Cl^-. Les sources d'ions primaires positifs (O_2^+ et Cs^+) sont donc les plus adaptées. Enfin, la source césium permet l'utilisation d'un courant primaire plus faible que la source oxygène ce qui est préférable pour la profilométrie. Les déterminations des profils de chlore ont donc été réalisées à l'aide de la source césium.

L'analyseur magnétique de l'IMS 6f est caractérisé par une résolution de travail maximale en masse m/Δm de 6000. Cependant, une haute résolution de 800 est suffisante pour distinguer les signaux du ^{35}Cl et du ^{37}Cl des différentes chaines carbonées, telles - ^{12}C - ^{12}C - ^{12}C - ou - ^{13}C - ^{12}C - ^{12}C -, présentes dans le graphite. Etant donné qu'un pouvoir de résolution trop élevé diminue la sensibilité de la technique, le choix d'une résolution de 800 permet de sonder le chlore constitutif des échantillons avec une excellente sensibilité. Le tableau 3-3 récapitule les conditions expérimentales.

Ions primaires	Tension initiale d'accélération des ions primaires (en kV)	Courant primaire (en nA)	Ions secondaires	Potentiel sur l'échantillon (en kV)
Cs^+	10	≈ 8	Cl^- / O^- / C^-	-4,5

Tableau 3-3 : Conditions expérimentales utilisées lors des analyses SIMS en mode profilométrie

L'abrasion des échantillons est réalisée sur une zone carrée de 65 µm de côté. La figure 3-7 présente l'aspect des cratères obtenus sur du graphite nucléaire suite à l'abrasion SIMS.

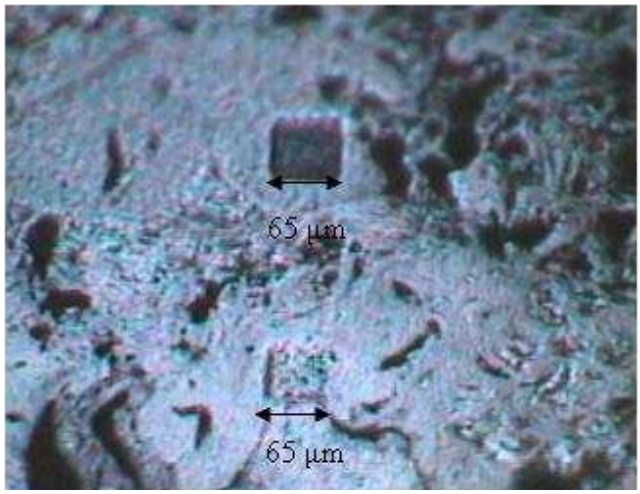

Figure 3-7 : Photographie en microscopie optique de deux cratères réalisés par abrasion SIMS sur un échantillon de graphite nucléaire

Afin de s'affranchir d'éventuels effets de bords [R.G.Wilson et al. 1989], les ions secondaires ont été collectés au centre du cratère sur 8 µm de côté pour effectuer les analyses en mode profilométrie.

Les spectres sont obtenus sous la forme :

$$I = f\,(t_{abrasion}) \quad (5)$$

avec l'intensité du signal de l'isotope I en nombre de coups et le temps d'abrasion $t_{abrasion}$ en s. Lors de l'analyse SIMS, nous avons mesuré les signaux du carbone 12, de l'oxygène 16, du chlore 35 et 37. La figure 3-8 présente les quatre signaux.

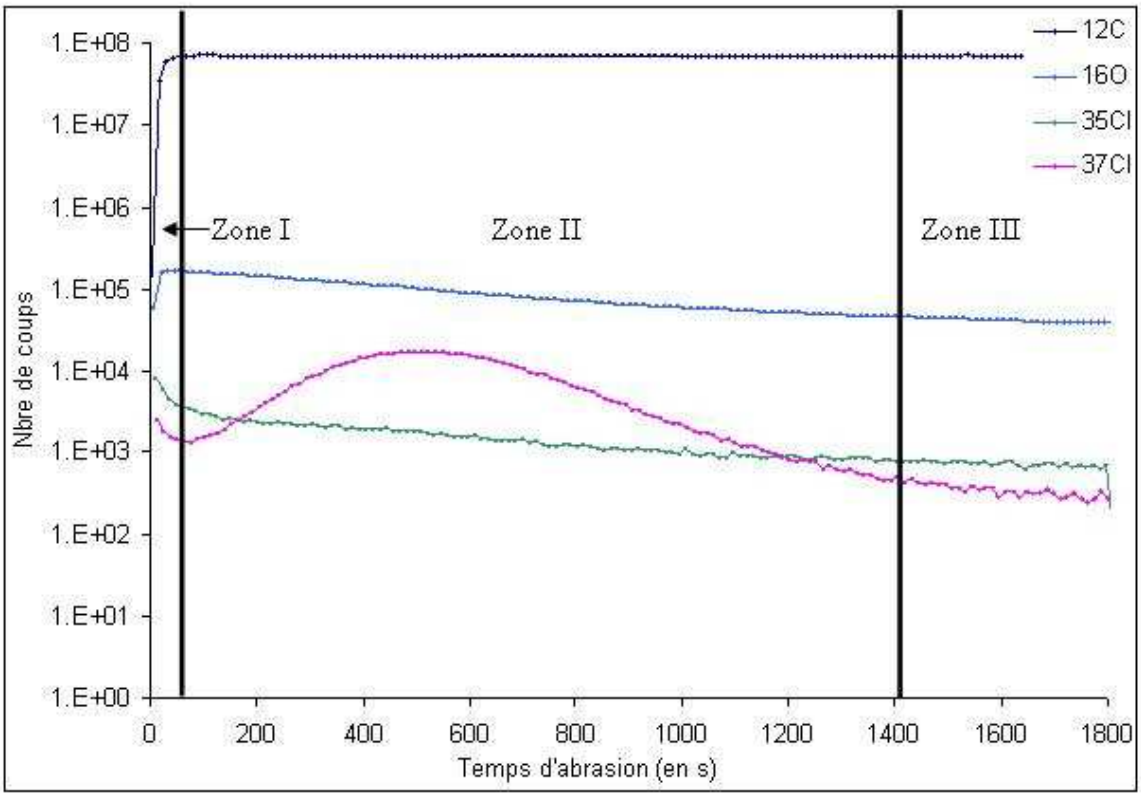

Figure 3-8 : Acquisition par SIMS, avec une source Cs^+, des signaux de $^{12}C^-$, de $^{16}O^-$, de $^{35}Cl^-$ et de $^{37}Cl^-$ sur un échantillon de graphite

Pour l'ensemble des quatre profils, trois zones ont été définies :
La zone I correspond aux premiers nanomètres abrasés. Dans cette zone, des effets de surface se traduisent par une instabilité des signaux du carbone, de l'oxygène et du chlore. Dans le cas de l'oxygène et du chlore, il existe une adsorption en extrême surface. Les profils ne sont donc pas exploitables dans la zone I.
La zone II est caractérisée par la prédominance du signal du ^{37}Cl implanté. Les signaux du carbone, de l'oxygène et du chlore 35 sont stables.
La zone III présente la fin du profil du chlore 37 implanté. Cette "traîne" est due aux différents taux d'abrasion en SIMS suivant l'orientation et la nature (coke de pétrole ou brai de houille) des grains du graphite. Dans cette zone, le signal du chlore implanté rejoint progressivement celui du chlore constitutif ce qui se traduit par un rapport isotopique $^{35}Cl/^{37}Cl$ naturel, soit égal à 3.

Lors du traitement des spectres, il a été nécessaire de soustraire le signal du ^{37}Cl présent dans le graphite nucléaire avant implantation à celui du ^{37}Cl implanté. En effet, le graphite contient d'une part, du chlore constitutif [Chapitre 2.I.3).a).ii] réparti de façon hétérogène [Chapitre 4.B.I] et d'autre part, du chlore de contamination. Ce dernier provient de l'adsorption du chlore de l'environnement à la surface de la matrice, lorsque celle-ci est placée au contact de l'atmosphère. Cette contamination se traduit par un profil décroissant du chlore de la surface vers la profondeur de l'échantillon. La quantité de ^{37}Cl à soustraire du ^{37}Cl implanté a été calculée à partir du signal du ^{35}Cl.

Pour comparer les spectres, il est nécessaire de définir un spectre de référence dont l'intensité est exprimée en concentration atomique de l'isotope et le temps représente la

profondeur abrasée. Nous allons décrire le protocole de conversion : normalisation de l'abscisse et normalisation, conversion de l'ordonnée.

- Normalisation de l'abscisse

Dans le cas de l'abscisse, le temps d'abrasion doit être relié à la profondeur d'abrasion. Pour ce faire, la profondeur e de chaque cratère est mesurée par interférométrie optique ce qui permet de relier le temps d'abrasion maximum t et la profondeur du cratère par la relation e = v t. L'intensité du faisceau d'ions primaires étant constante, la vitesse moyenne d'abrasion v peut être considérée comme constante.

Ce travail a été effectué à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA-Lyon) avec l'aide de P.Sainsot. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre optique FOGALE NANOTECH couplé à un système de microscopie interférométrique Microsurf 3D qui est basé sur le principe de la microscopie interférentielle en lumière blanche. Les données obtenues ont été traitées grâce au logiciel Mountain qui permet l'obtention du profil moyen d'un cratère et la mesure de sa profondeur. La figure 3-9 présente la surface d'un échantillon de graphite nucléaire présentant un cratère visualisé à l'aide du logiciel Mountain.

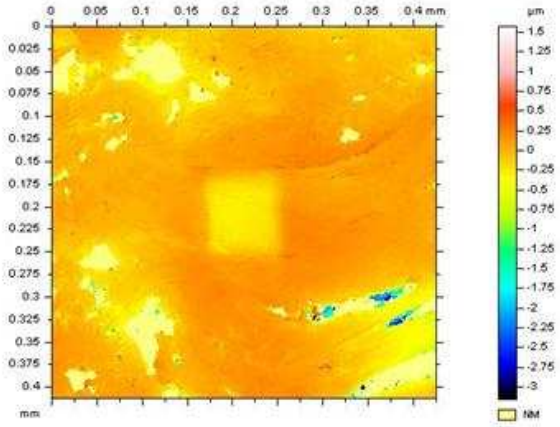

Figure 3-9 : Visualisation en 2D, à l'aide du logiciel Mountain, de la surface d'un échantillon de graphite nucléaire présentant un cratère

Le profil moyen de cratère, présenté figure 3-10, est reconstruit par le logiciel Mountain à partir d'environ 80 profils mesurés par pas de 1,66 µm. Cette figure met en évidence la rugosité des fonds de cratères. Elle résulte des hétérogénéités structurelles et compositionnelles locales du graphite qui se traduisent par une abrasion non uniforme du matériau.

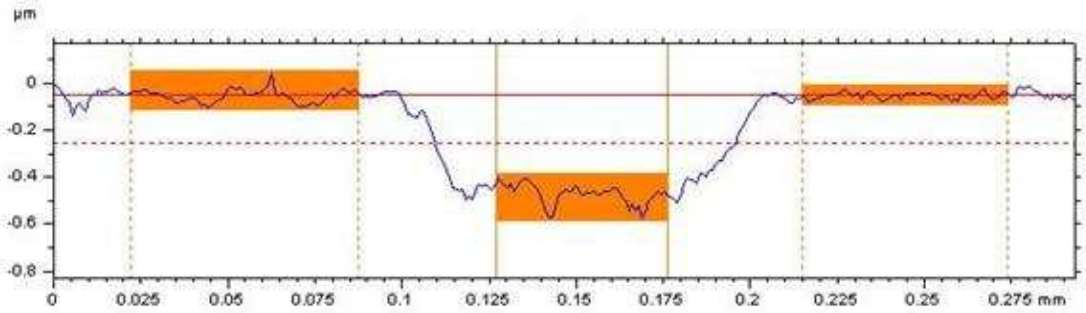

Figure 3-10 : Profil moyen d'un cratère

Cette méthode a cependant permis de convertir le temps d'abrasion en profondeur d'abrasion avec une incertitude de 50 nm en fond de cratères, liée à leur rugosité.

- Normalisation et conversion de l'ordonnée

Dans le cas de l'ordonnée, l'intensité du signal de ^{37}Cl est normalisée par un invariant. Pour la matrice de graphite, l'invariant est représenté par le signal du ^{12}C enregistré pour chaque point analysé. Dans la suite de notre travail, ce signal sert de référence et nous avons comparé les rapports $^{37}Cl^-/^{12}C^-$.

Pour convertir l'ordonnée normalisée des spectres expérimentaux en unité de concentration atomique, nous superposons le profil expérimental de ^{37}Cl tel qu'implanté, obtenu par SIMS, à la distribution simulée par SRIM. Cette superposition fait apparaître deux zones présentées sur la figure 3-11. Le profil SIMS est alors ajusté au profil SRIM, de façon à ce que les aires 1 et 2 soient égales. L'intensité SIMS en nombre de coups est ainsi mise en correspondance avec la concentration atomique exprimée en ppm. Cette calibration est par la suite utilisée pour tous les profils expérimentaux d'un même lot d'implantation.

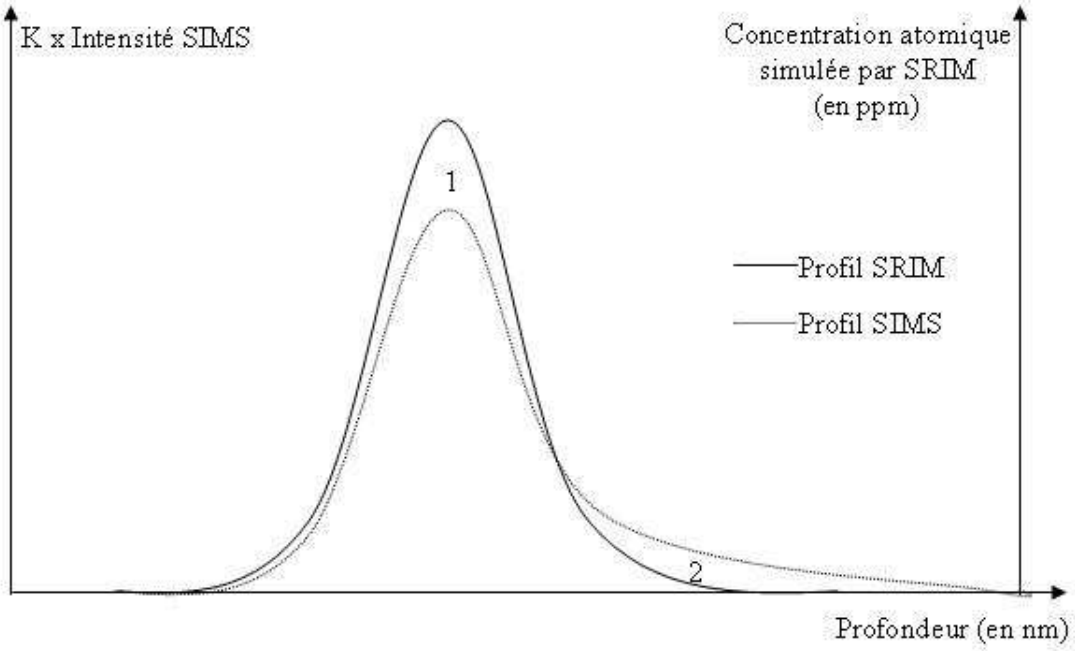

Figure 3-11 : Schéma de la superposition des profils SIMS et SRIM

III.1).a).iii. Conditions expérimentales pour les analyses en mode imagerie

L'utilisation du SIMS en mode imagerie permet de sonder la répartition spatiale des isotopes en réalisant des images ioniques. Des images de la répartition de l'^{16}O, du ^{35}Cl et du ^{37}Cl ont été réalisées en parallèle. Elles ont été obtenues à l'aide d'un faisceau primaire d'ions Cs^+ de faible intensité (0,1 nA) avec des temps de comptage de 50 s pour l'^{16}O et d'environ 25 min pour le ^{35}Cl et le ^{37}Cl. Notons que l'utilisation d'un courant faible pour réaliser des images ioniques permet d'obtenir un faisceau d'ions primaires de petit diamètre ce qui augmente la résolution spatiale de notre appareillage.

Le SIMS étant une méthode d'analyse de surface, une image ionique résulte de données collectées sur une profondeur de quelques nanomètres. Or, dans notre cas, il est

nécessaire de caractériser la distribution isotopique dans le volume du graphite puisqu'elle est représentative de celle de l'ensemble du matériau. Pour s'affranchir de la pollution de surface, principalement due à l'adsorption de gaz atmosphériques, les échantillons ont donc été abrasés, à l'aide d'un faisceau primaire d'ions Cs^+ d'une intensité de 4 nA, sur une profondeur d'environ 40 nm avant de réaliser les cartographies.

III.1).b) Rétrodiffusion élastique résonnante

Afin de nous assurer que les différents traitements subis par les échantillons n'induisent pas leur oxydation, nous avons mesuré à chaque étape du protocole expérimental leur teneur en oxygène par rétrodiffusion élastique résonnante ou NBS (Nuclear Backscattering Spectrometry).

Ce travail, utilisant une technique d'analyse par faisceau d'ions, a été réalisé sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL. La spectrométrie par diffusion résonnante permet d'analyser l'oxygène grâce à la réaction nucléaire ^{16}O (α, α') ^{16}O avec des particules α incidentes d'une énergie de 7,5 MeV [A.Chevarier et al. 1988 ; N.Bérerd et al. 2006]. A cette énergie, la section efficace de la réaction est égale à 750 mb ce qui est cent quarante fois plus important que lors d'une rétrodiffusion coulombienne. La limite de détection de cette technique analytique est de l'ordre de 10^{15} at cm^{-2} pour une profondeur analysée égale à quelques µm.

III.2) Caractérisation microstructurale

Deux techniques analytiques, la microspectroscopie Raman et la pycnométrie hélium, ont été utilisées pour caractériser la microstructure du graphite.

III.2).a) Microspectroscopie Raman

La structure du graphite a été étudiée par microspectroscopie Raman après chacun des traitements subis par les échantillons pour appréhender les modifications induites sur l'organisation de la matrice.

Ces mesures ont été effectuées à l'Ecole Normale Supérieure de Paris (ENS) avec l'aide de M-R.Ammar et J-N.Rouzaud. Un spectroscope Raman Renishaw InVia équipé d'un laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm a permis de réaliser des spectres Raman du graphite au premier ordre, entre 800 et 2000 cm^{-1}. Les mesures ont été faites sur une surface de l'ordre de 1 μm^2 et une profondeur moyenne de 0,2 µm. Or, les changements morphologiques créés lors d'une implantation ionique du graphite en $^{37}Cl^+$ à une fluence $5x10^{13}$ at cm^{-2} et avec des énergies de 200 ou 250 keV induisent des modifications de sa structure sur une profondeur d'environ 0,3 µm [Chapitre 3.I.2).b)], ce qui fait de la microspectroscopie Raman une technique analytique de choix dans notre cas. De plus, elle présente l'avantage d'être non destructive.

III.2).b) Pycnométrie hélium

La densité squelette du graphite nucléaire a été mesurée par pycnométrie hélium, avant et après les expériences de TDP [Chapitre3.II.2).a)] afin d'estimer son évolution sous l'effet du traitement thermique.

Ces mesures ont été réalisées avec le pycnomètre hélium Accupyc 1330 de marque Micromeritics à l'ENSM-SE. Avant l'introduction dans le pycnomètre, chaque échantillon est pesé. Puis, l'appareil mesure le volume apparent de l'échantillon et calcule sa densité

squelette. L'utilisation de l'hélium garantit l'accessibilité aux plus petits pores du matériau, en raison de son faible diamètre moléculaire. Néanmoins, elle ne permet pas de mesurer la masse volumique du graphite puisque l'hélium ne pénètre pas dans les pores fermés.

III.3) Etude de la spéciation

Les spectroscopies de photoélectrons et d'absorption X nous ont permis d'étudier la spéciation du carbone et du chlore constitutifs du graphite nucléaire.

III.3).a) Spectroscopie de photoélectrons

Les analyses par spectroscopie de photoélectrons ou X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) ont permis l'étude de la spéciation du carbone et du chlore constitutifs présents dans le graphite nucléaire vierge et recuit.

Ce travail a été effectué à Science et Surface Ecully avec un XPS PHI Quantera SXM. La technique XPS permet la détection et la quantification de la majorité des éléments de la classification périodique. De plus, elle apporte des informations sur l'état chimique d'un atome et de son environnement. Le principe de cette méthode d'analyse repose sur la mesure précise de l'énergie des niveaux électroniques d'un atome par détection des photoélectrons générés par le bombardement de l'échantillon solide par un faisceau de rayons X monochromatiques. Une source monochromatique d'Al Kα, d'une puissance de 50 W, a été utilisée. Les énergies de liaison ont été calibrées à l'aide des pics Au 4f $_{7/2}$ et Cu 2p $_{3/2}$ situés respectivement à 83,96 et 932,62 eV. L'incertitude sur les positions des pics des éléments détectés est égale à ± 0,2 eV. Le diamètre de l'aire analysée est de 200 µm. La profondeur d'analyse est de l'ordre de 3 nm, ce qui nous a amené à briser les échantillons de graphite in situ sous ultra vide. En effet, cette précaution autorise une analyse à cœur permettant de s'affranchir du chlore issu d'une éventuelle pollution de surface. Nous nous sommes focalisés sur les pics 1s du carbone et 2p du chlore.

III.3).b) Spectroscopie d'absorption X

III.3).b).i. Principe de la technique analytique et description de l'appareillage

La spectroscopie d'absorption X ou X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) a permis de caractériser la spéciation et le degré d'oxydation du chlore constitutif présent dans le graphite nucléaire vierge et recuit. En effet, cette technique analytique est directe, non destructive, sensible et élémentaire. De plus, dans le cas du graphite qui est un matériau relativement transparent aux rayons X (profondeur d'analyse de l'ordre de 50 µm au seuil K du chlore, soit 2822 eV), elle permet d'obtenir des informations pour de très faibles teneurs en chlore (≤ 50 ppm) [F.E.Huggins et al. 1995 ; F.E.Huggins et al. 1996].

Les expériences de XAS ont été effectuées au synchrotron SOLEIL (2.75 GeV, 400 mA) à Saint Aubin. Une vue aérienne de l'anneau et la disposition des voies sont présentées sur la figure 3-12.

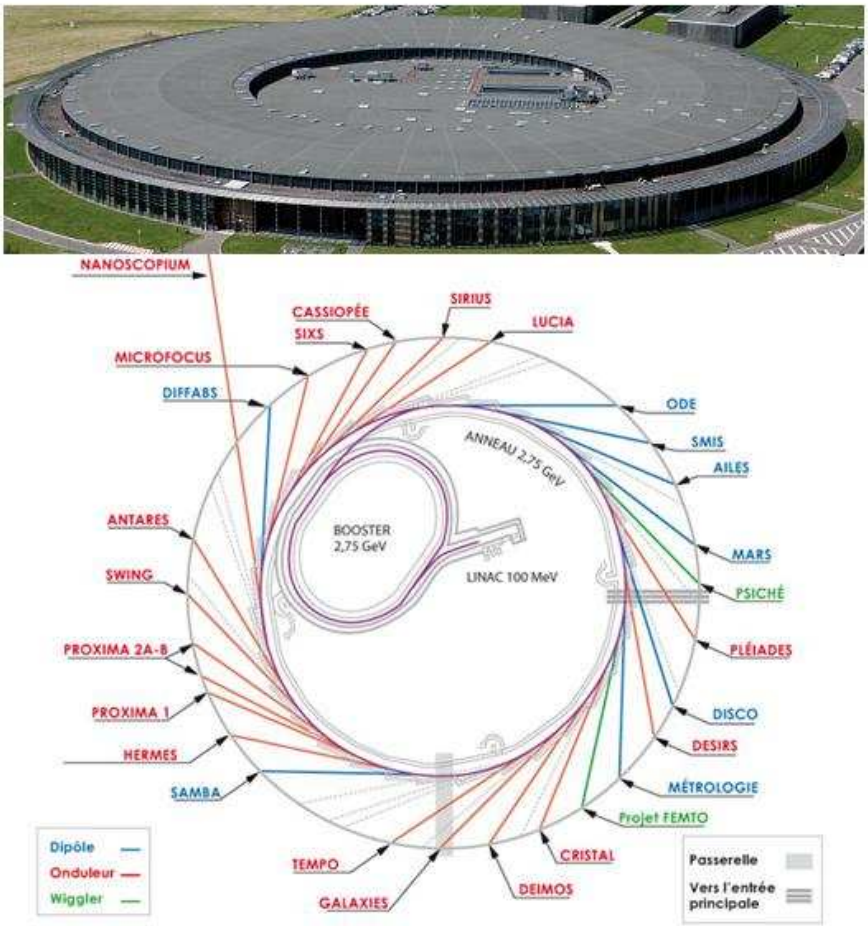

Figure 3-12 : Vue aérienne du synchrotron soleil et disposition des voies autour de l'anneau

Nous avons travaillé sur la ligne de lumière LUCIA (Line for the Ultimate Characterisations by Imaging and Absorption) avec l'aide de N.Trcera [A.M.Flank et al. 2006]. La ligne LUCIA a été développée pour être utilisée dans un domaine d'énergies comprises entre 0,8 et 8 keV. Pour maximiser le flux de photons à ces relativement basses énergies, l'ensemble de la ligne est placée sous vide secondaire. Trois éléments principaux constituent cette voie : les miroirs, le monochromateur et la chambre expérimentale. Les miroirs ont pour rôle de focaliser le faisceau de photons issus de l'anneau. Le monochromateur permet de sélectionner la longueur d'onde du faisceau incident et donc son énergie. La rotation simultanée de deux monocristaux de silicium orientés (1 1 1) assure le balayage en énergie. En effet, l'acquisition de spectres autour d'un seuil d'absorption choisi nécessite une énergie monochromatique et ajustable des photons incidents, alors que le rayonnement synchrotron est polychromatique. La chambre expérimentale est caractérisée par une hauteur de 40 cm et un diamètre de 30 cm.

III.3).b).ii. Conditions expérimentales

Afin de déterminer la spéciation et le degré d'oxydation du chlore constitutif présent dans graphite nucléaire vierge et recuit, nous avons travaillé au seuil K du chlore (2822 eV) en mode fluorescence à l'aide d'une diode SDD (Silicon Drift Diode). Le faisceau a été volontairement défocalisé et sa surface a été fixée à 0,2 cm^2. En effet, une étude XAS concernant la spéciation du chlore dans le dioxyde d'uranium (UO_2) a mis en évidence l'évolution des spectres du chlore sous le faisceau [Y.Pipon et al. 2007]. Défocaliser le faisceau de photons incidents permet de limiter cette évolution. Enfin, pour bénéficier de

conditions expérimentales optimales, l'ensemble des analyses a été réalisé à une température de l'ordre de – 220 °C à l'aide d'un cryostat à hélium liquide. Les spectres ont été enregistrés dans une gamme d'énergies comprises entre 2780 et 3000 eV selon une procédure d'acquisition détaillée dans le tableau 3-4.

	Pré-seuil	X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)	XANES étendu	Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)
Intervalle (en eV)	2780 - 2810	2810,2 - 2850	2851 - 2930	2933 - 3100
Pas (en eV)	1	0,2	1	5

Tableau 3-4 : Intervalles définis pour l'acquisition des spectres XAS

La faible teneur en chlore présente dans nos échantillons (de 1 à 15 ppm atomique) nous a amené à nous limiter à l'étude des spectres XANES. Afin d'identifier la spéciation et le degré d'oxydation du chlore constitutif du graphite nucléaire, nous avons comparé les spectres XANES du chlore présent dans le graphite à ceux obtenus pour différents composés de référence. Deux types de composés de référence ont été choisis : les premiers contiennent du chlore inorganique et les seconds du chlore organique. Le tableau 3-5 présente la formule chimique de chaque référence, ainsi que la spéciation et le degré d'oxydation du chlore qu'elle contient.

Nom du composé	Formule chimique	Spéciation du chlore	Degré d'oxydation du chlore
Perchlorate de sodium	$NaClO_4$	Inorganique	+ VII
Chlorate de sodium	$NaClO_3$	Inorganique	+ V
Chlorite de sodium	$NaClO_2$	Inorganique	+ III
Chlorure de sodium	NaCl	Inorganique	- I
Chlorure de polyvinyle	$[CH_2-CHCl]_n$	Organique	- I
2-chloroanthracène		Organique	- I

Tableau 3-5 : Principales caractéristiques (formule chimique, spéciation et degré d'oxydation du chlore) des échantillons de référence

Quatre références inorganiques ont été choisies afin de couvrir une large gamme de degrés d'oxydation du chlore de – I à + VII. L'une d'entre elles est un chlorure inorganique (chlorure de sodium) et les autres sont des oxychlorures (perchlorate de sodium, chlorate de sodium et chlorite de sodium). Deux références organiques ont été analysées : le chlorure de polyvinyle et le 2-chloroanthracène. Elles contiennent toutes les deux du chlore au même degré

d'oxydation – I. Mais, le chlorure de polyvinyle présente du chlore lié de façon covalente à une chaine carbonée linéaire contrairement au 2-chloroanthracène dont le chlore est lié de façon covalente à un cycle aromatique carboné.

Après acquisition, l'ensemble des données a été traité à l'aide du logiciel ATHENA [B.Ravel et al. 2005]. Les spectres ont été normalisés ce qui permet de s'affranchir des variations dues à la préparation des échantillons, à la concentration en chlore, à la détection … Après normalisation, les spectres sont donc directement comparables. La région du pré-seuil est ajustée par une droite qui est extrapolée sur toute la gamme d'énergies du spectre et soustraite au coefficient d'absorption linéaire au niveau K du seuil du chlore. Ainsi, la zone du pré-seuil est placée à une valeur d'absorbance nulle. La région du post-seuil est ajustée par un polynôme quadratique. Enfin, l'ensemble des données, soustraites des valeurs de la droite de modélisation de la zone du pré-seuil, est divisé par une constante de normalisation. L'énergie du seuil est déterminée au zéro de la dérivée première du spectre expérimental.

IV Analyse des gaz

Notre étude a nécessité les analyses de mélanges gazeux. Elles ont été réalisées par chromatographie et ont permis l'identification des différents constituants du gaz.

IV.1) Analyse du gaz par micro chromatographie en phase gazeuse

IV.1).a) Intérêt de l'analyse du gaz et mélange gazeux initial

Lors de l'expérience d'irradiation, la composition du mélange gazeux est susceptible d'évoluer du fait des effets de la radiolyse du gaz et du contact de ce gaz avec le solide. L'analyse du mélange gazeux permet de suivre l'évolution des différentes espèces moléculaires le composant au cours de l'irradiation.

Afin de mener une étude la plus représentative possible, nous avons choisi de travailler avec un mélange gazeux de composition représentative de celle du gaz caloporteur utilisé au sein des réacteurs UNGG. Des rapports d'analyses du gaz caloporteur, réalisées à la centrale EDF de SLA pendant son fonctionnement, nous ont renseignés sur sa composition [EDF 1983]. A partir de ces données, le mélange gazeux initial a donc été fabriqué par la société PRAXAIR. Il est majoritairement composé de dioxyde de carbone. De plus, il contient 25 000 ppm de monoxyde de carbone, 500 ppm de méthane, 100 ppm d'oxygène et 100 ppm d'hydrogène. La seule différence notable avec la composition du gaz caloporteur tient au fait que celui-ci présente une quantité d'eau comprise entre 5 et 100 ppm. En effet, pour des raisons de sûreté, il nous a été impossible de faire synthétiser un mélange gazeux contenant de l'eau.

IV.1).b) Protocole analytique

Pour chaque campagne de mesures, le mélange gazeux initial et celui obtenu en fin d'expérience ont été analysés par micro chromatographie en phase gazeuse (µGC) au SCA à Solaize, en collaboration avec M.Hangouet et G.Raffin.

Dans un premier temps, les échantillons gazeux ont été prélevés à l'aide de conteneurs en inox d'un volume de 15 cm^3. Précisons qu'avant chaque prélèvement et pour éviter toute pollution, les conteneurs ont été purgés sous vide primaire à l'aide d'une pompe sèche. L'appareil utilisé pour réaliser les analyses est un Micro CPG Agilent QUADH, équipé de quatre modules contenant chacun une colonne chromatographique et de détecteurs

catharométriques. Les caractéristiques et les conditions d'utilisation de ce micro chromatographe en phase gazeuse sont regroupées dans le tableau 3-6.

Module	Type de colonne chromatographique	Gaz analysés	Température de la colonne (en °C)	Gaz vecteur
A	Tamis Moléculaire	Gaz permanents : H_2, O_2, N_2, CH_4, CO et gaz rares	110	Argon
B	PoraPLOT U	Composés organiques "légers" de C_1 à C_4	80	Hélium
C	Stabilwax	Composés polaires : alcools, acides carboxyliques et amines	70	Hélium
D	OV-1	Composés organiques "lourds" de C_4 à C_{10}	85	Hélium

Tableau 3-6 : Caractéristiques du micro chromatographe en phase gazeuse et conditions analytiques

Pour la majorité des gaz répertoriés dans le tableau 3-6, la limite de détection de la µGC est de 20 ppm. Dans le cas de l'oxygène et de l'azote, la limite de détection atteint environ 40 ppm. En effet, ces espèces gazeuses étant des constituants majeurs de l'air, il est impossible de s'affranchir totalement de leurs contributions même dans des conditions d'analyse optimales.

Etant donné la faible quantité de gaz à analyser (15 cm^3), l'injection a été réalisée directement à l'entrée de l'appareil d'analyse ce qui a entrainé la suppression d'une partie de la tubulure d'injection et de la jauge de pression. N'ayant pas de mesure de la pression de l'échantillon gazeux à l'injection, il est impossible d'obtenir des résultats quantitatifs.

IV.2) Analyses des halogènes, nitrites, nitrates et sulfates présents dans le mélange gazeux par chromatographie en phase liquide

IV.2).a) Caractéristiques de la cartouche absorbante

Afin de piéger les halogènes, nitrites, nitrates et sulfates présents dans le mélange gazeux, une cartouche absorbante ORBO Silica Gel 53 de la marque Supelco est utilisée. Le corps de celle-ci est composé d'un tube de verre d'une longueur de 100 mm et d'un diamètre externe de 7 mm. La cartouche est garnie de deux lits de cristaux de silice fonctionnalisée et obturée par du coton aux extrémités.

IV.2).b) Protocole analytique

Le protocole analytique utilisé est appelé méthode NIOSH 7903 [M.E.Cassinelli 1994]. Le mélange gazeux traverse la cartouche permettant ainsi l'adsorption des halogènes, nitrites, nitrates et sulfates sur les cristaux de silice fonctionnalisée. Pour l'analyse, la cartouche a été brisée à l'une de ses extrémités afin de collecter l'ensemble des cristaux de silice. Les cristaux ont ensuite été placés au contact de 10 mL d'eau ultra pure dans un flacon en plastique inerte. Un passage de 30 min dans un bain à ultrasons a été nécessaire pour permettre la mise en solution des différents anions. La solution obtenue a été analysée par chromatographie en phase liquide à l'aide d'une chaine Dionex DX100, d'une pré-colonne

AG9 HC et d'une colonne AS14A ionpac. La quantification des anions a été réalisée par étalonnage externe.

V Radiolyse des gaz

Nous allons décrire le dispositif expérimental qui a permis d'irradier le mélange gazeux représentatif du gaz caloporteur d'un réacteur UNGG. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé des particules chargées issues de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV (voir annexe 3) de l'IPNL afin de simuler l'irradiation γ du gaz caloporteur [Chapitre 2.I.4).c) et II.2).a).ii]. Pour mener à bien l'irradiation, il a été nécessaire de concevoir et de réaliser une cellule d'irradiation spécifique, installée sur la voie de faisceau extrait de l'accélérateur. Celle-ci permet de mettre en contact un mélange gazeux irradié et un échantillon de graphite nucléaire chauffé à 500 °C (température maximale du graphite en réacteur) [Chapitre 1. I.2).b).i]. Dans la suite de cette partie, nous justifierons le choix des conditions d'irradiation et nous décrirons la voie de faisceau extrait et la cellule d'irradiation.

V.1) Choix des conditions d'irradiation

En réacteur, le gaz caloporteur est majoritairement radiolysé par des rayonnements électromagnétiques γ [Chapitre 2.I.4).c) et II.2).a).ii]. En pratique, un accélérateur Van de Graaff ne délivre pas de rayonnements gammas, mais il produit des particules légères mono ou multichargées. Or, l'ensemble des particules et rayons ionisants conduisent à la formation de produits semblables, même si les rendements des réactions chimiques diffèrent en fonction de la nature de la particule ou du rayonnement ionisant qui en est à l'origine [Chapitre 2.III.2).a).i]. Il est donc envisageable de réaliser une irradiation du mélange gazeux avec des particules légères chargées.

Dans le cadre de notre étude, l'utilisation de particules chargées a l'avantage d'augmenter le débit de dose. Cela a pour conséquence de "maximiser" les effets dus à l'irradiation du gaz et de simuler à l'échelle du laboratoire (quelques heures d'irradiation) des réactions qui ont eu lieu en plusieurs années en réacteur. Le tableau 3-7 regroupe le Transfert d'Energie Linéique (TEL) de différents rayonnements et particules ionisantes dans l'eau.

Rayonnement ou particule (Energie)	TEL (en keV μm^{-1})
γ du ^{60}Co (1,17 MeV)	0,23
Protons (5 MeV)	8,20
Deutons (5,2 MeV)	13,00
Alphas (5,3 MeV)	92,00
Ions carbone (25 MeV)	520,00

Tableau 3-7 : Valeurs de TEL dans l'eau pour différents rayonnements et particules [C.Ferradini et al. 1999]

Ce tableau montre que les TEL associés aux particules légères chargées, comme les protons et les alphas, sont dix à cent fois plus élevés que ceux des rayonnements électromagnétiques γ. Or, une particule à haut TEL permet un dépôt d'énergie important qui entraîne une quantité élevée de réactions radiochimiques [Chapitre 2.III.2).a).i]. Il semble donc judicieux d'irradier

le mélange gazeux à l'aide de particules alphas afin de "maximiser" les effets liés à l'irradiation.

Les particules incidentes choisies doivent posséder une énergie la plus grande possible afin de maximiser le dépôt de dose dans le mélange gazeux. Nous avons donc choisi les particules les plus énergiques fournies par l'accélérateur Van de Graaff 4 MV que sont des He^{2+} d'une énergie de 7,5 MeV. Néanmoins, le faisceau d'alphas, à son entrée dans la cellule d'irradiation, perd une partie de son énergie d'origine en traversant la feuille de Havar. Cet alliage métallique, d'une masse volumique de 8,3 g cm^{-3}, composé de 42,5 % de cobalt, de 20 % de chrome, de 17, 9 % de fer, de 13 % de nickel, de 2,8 % de tungstène, de 2,1 % de molybdène et de 1,7 % de manganèse possède une bonne résistance à la rupture, indispensable pour résister à la différence de pression entre le vide de la voie de faisceau et l'atmosphère. Les dimensions de la feuille doivent répondre à des exigences sévères et contradictoires : étanchéité au vide, faible déformation, tenue sous irradiation, faible épaisseur afin de minimiser le ralentissement du faisceau et surface d'extraction du faisceau importante (supérieure à 3 cm^2). A ce cahier des charges, s'ajoute le fait que la feuille ne doit pas être poreuse vis-à-vis des gaz produits lors de l'irradiation. Nous avons donc choisi une feuille de Havar d'une épaisseur de 10 µm qui permet de satisfaire à toutes les exigences énoncées précédemment. De plus, elle est soutenue par une grille micro-perforée, dont les caractéristiques sont détaillées dans l'annexe 4, et qui a pour but d'assurer la tenue mécanique de la fenêtre d'extraction. Nous avons calculé, à l'aide du logiciel Pyrole [P.Trouslard 1995], que l'énergie du faisceau d'alphas, après la traversée de ce dispositif d'extraction, est égale à 4 MeV.

V.2) Description de la voie de faisceau extrait

La figure 3-13 présente la voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de Graff 4 MV de l'IPNL. Les équipements permettant de maintenir la voie de faisceau sous vide, de réaliser une irradiation homogène du mélange gazeux et de mesurer le courant reçu par le gaz dans la cellule d'irradiation seront présentés dans la suite de ce paragraphe.

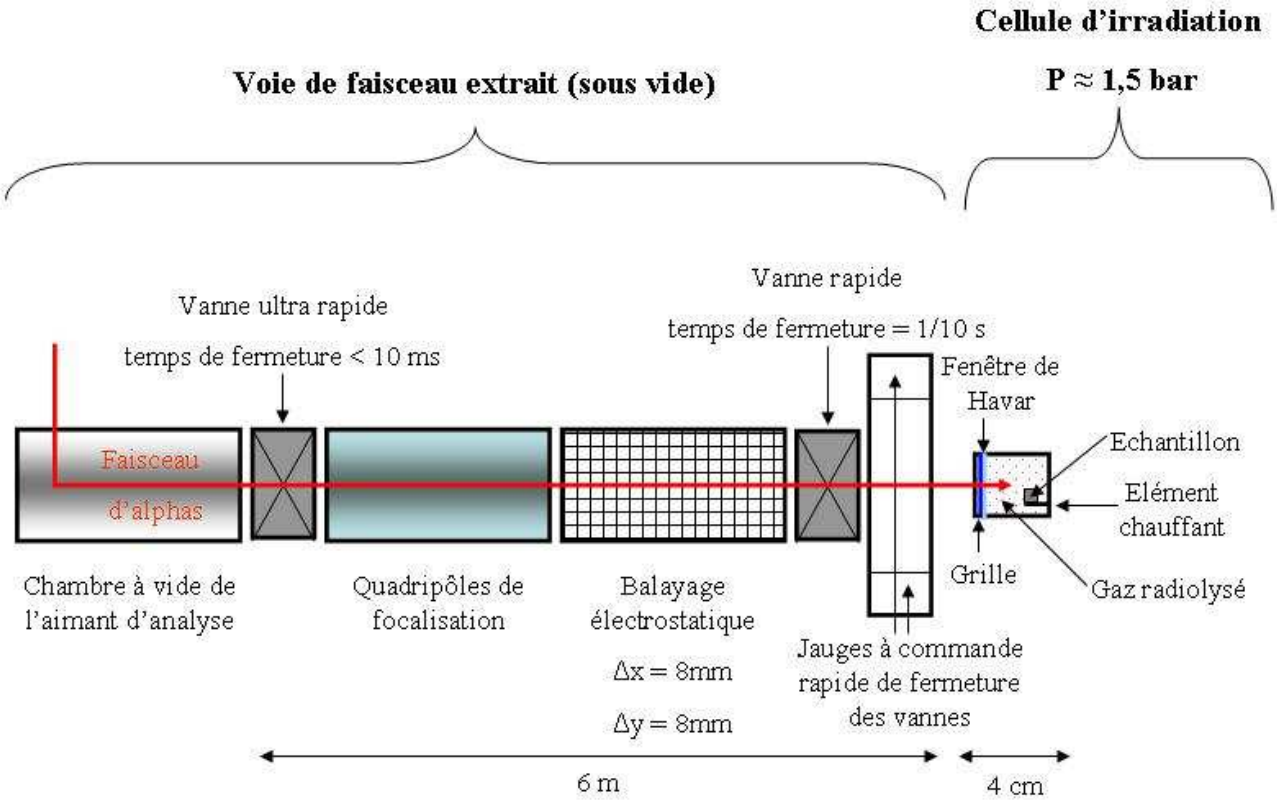

Figure 3-13 : Schéma de la voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de Graaff de l'IPNL

Afin de maintenir la pression résiduelle à une valeur inférieure à 10^{-8} bar dans la voie de faisceau extrait, celle-ci est équipée d'une pompe turbomoléculaire. Une rupture accidentelle de la fenêtre de Havar peut occasionner une brutale remontée de vide dans la voie de faisceau extrait. Pour en limiter les conséquences, une jauge de pression à réponse rapide, placée au voisinage de la fenêtre de sortie, commande une vanne à action ultra-rapide (temps de fermeture ≈ 7 ms). Positionnée six mètres en amont de la fenêtre de sortie, cette vanne se fermera avant l'arrivée de la perturbation : l'accélérateur est ainsi protégé de toute entrée d'air. Le groupe de pompage de la voie est protégé d'une éventuelle entrée d'air par une vanne rapide (temps de fermeture ≈ 0,1 s) placée entre la fenêtre et ce dernier.

Pour réaliser une irradiation homogène, un système de balayage du faisceau est installé sur la voie de faisceau extrait. Ce système électrostatique est constitué de plaques de déflection horizontales et verticales qui sont alimentées par des hautes tensions alternatives. Celles-ci sont réglées grâce à des générateurs de fonctions sinusoïdales dont le choix de la fréquence et de l'amplitude permet d'assurer un balayage homogène. Dans le cas de l'irradiation des gaz, le faisceau se défocalise après traversée de la fenêtre de sortie et l'agitation thermique assure l'homogénéisation du gaz. Il n'est donc pas indispensable d'utiliser le système de balayage pour assurer une irradiation homogène. Néanmoins, nous avons choisi de réaliser les irradiations en mode balayage afin d'éviter une sollicitation ponctuelle de la feuille de Havar qui peut induire une fragilisation et une détérioration prématurées. Dans le cadre de notre étude, l'ensemble des irradiations est donc réalisé avec une surface de balayage carrée de 8 mm de côté.

Dans la mesure où il est impossible de mesurer le courant reçu par le gaz dans la cellule d'irradiation, celui-ci est mesuré, au cours de l'irradiation, de façon indirecte juste

avant la fenêtre d'extraction du faisceau grâce à un "beam chopper". Il est constitué de deux fils métalliques fixés à 180 degrés l'un de l'autre, sur un bras isolé qui tourne perpendiculairement au faisceau à une vitesse constante d'environ 10 tours par seconde. Avant le début de chaque irradiation, le "beam chopper" est calibré en comparant l'intensité captée périodiquement par ses fils à celle directement mesurée sur une plaque métallique escamotable entourée d'une grille repousseuse d'électrons polarisée à - 300 V.

V.3) Mise au point de la cellule d'irradiation

La cellule d'irradiation a été conçue et fabriquée à l'IPNL, avec l'aide de C.Peaucelle (Ingénieur de Recherche au Service Accélérateurs), T.Dupasquier (Ingénieur du Bureau d'Etudes) et des membres de l'atelier de mécanique. Sa mise au point a nécessité un travail important. En effet, la mise en contact d'un solide chauffé et d'une atmosphère gazeuse irradiée a entraîné un certain nombre de défis techniques qui ont été résolus par la définition d'un cahier des charges précis. Il se décline selon deux points principaux : d'une part, la géométrie du corps de la cellule et le traitement du dispositif, et d'autre part, le chauffage du solide.

- Géométrie du corps de la cellule et traitement du dispositif

La longueur de la cellule est de 4 cm et son rayon est égal à 2 cm. Ainsi un faible volume de gaz, de l'ordre de 50 cm^3, est irradié. Quatre piquages ont été ajoutés au corps de la cellule. Le premier permet l'injection du mélange gazeux en début d'expérience. Notons qu'afin d'éviter toute contamination, la cellule est préalablement purgée sous vide primaire à l'aide d'une pompe sèche. Le deuxième piquage est raccordé, en fin d'expérience, à un conteneur permettant le prélèvement du gaz. La mesure de la pression du mélange gazeux est réalisée in situ par un capteur piézoélectrique placé au niveau du troisième piquage. Une microfuite de sécurité a été mise en place au niveau d'un quatrième piquage. Elle est utilisée pour contrôler la pression du gaz contenu dans la cellule afin d'éviter une éventuelle rupture de la fenêtre de Havar en cas de surpression.

Pour éviter toute réaction entre l'intérieur de la cellule d'irradiation et le gaz, la cellule d'irradiation a été dorée.

La conception de la géométrie du corps de la cellule et le traitement du dispositif sont détaillés dans l'annexe 5.

- Chauffage du solide

Afin de chauffer le solide placé horizontalement en bout de cellule, un élément chauffant miniaturisé, présenté figure 3-14, a été fabriqué par la société Métaux Céramiques Systèmes Engineering (MCSE).

Figure 3-14 : Photographie de l'élément chauffant miniaturisé

Il a l'avantage d'être peu encombrant puisque qu'il mesure 2 cm de diamètre et que son épaisseur est de 2 mm. Constitué de nitrure de bore pyrolytique (PBN), il présente une bonne conductivité thermique et résiste à des températures de l'ordre de 2000 °C dans des atmosphères inerte et réductrice. D'autre part, l'inertie chimique du PBN évite toute pollution de l'échantillon solide et du mélange gazeux. Le chauffage est assuré par un filament de tungstène placé au cœur de l'élément chauffant. Le point de fusion du tungstène, de l'ordre de 3400 °C, est le plus élevé de tous les métaux. Une alimentation électrique, placée à l'extérieur de la cellule d'irradiation, permet de fournir la puissance nécessaire au chauffage du filament. Notons que la température du solide est mesurée in situ grâce à un thermocouple de type K placé entre l'élément chauffant et le solide.

Un système de refroidissement permet d'éviter une élévation de la température du mélange gazeux qui aurait pour conséquence d'engendrer la dilatation de celui-ci. Il s'agit de spires entourant le corps de cellule et dans lesquelles circule de l'eau froide déminéralisée. Ce système permet de maintenir le gaz à température ambiante.

Un schéma de la cellule d'irradiation, ainsi définie, est présenté figure 3-15. Il permet de visualiser les différentes pièces qui la composent.

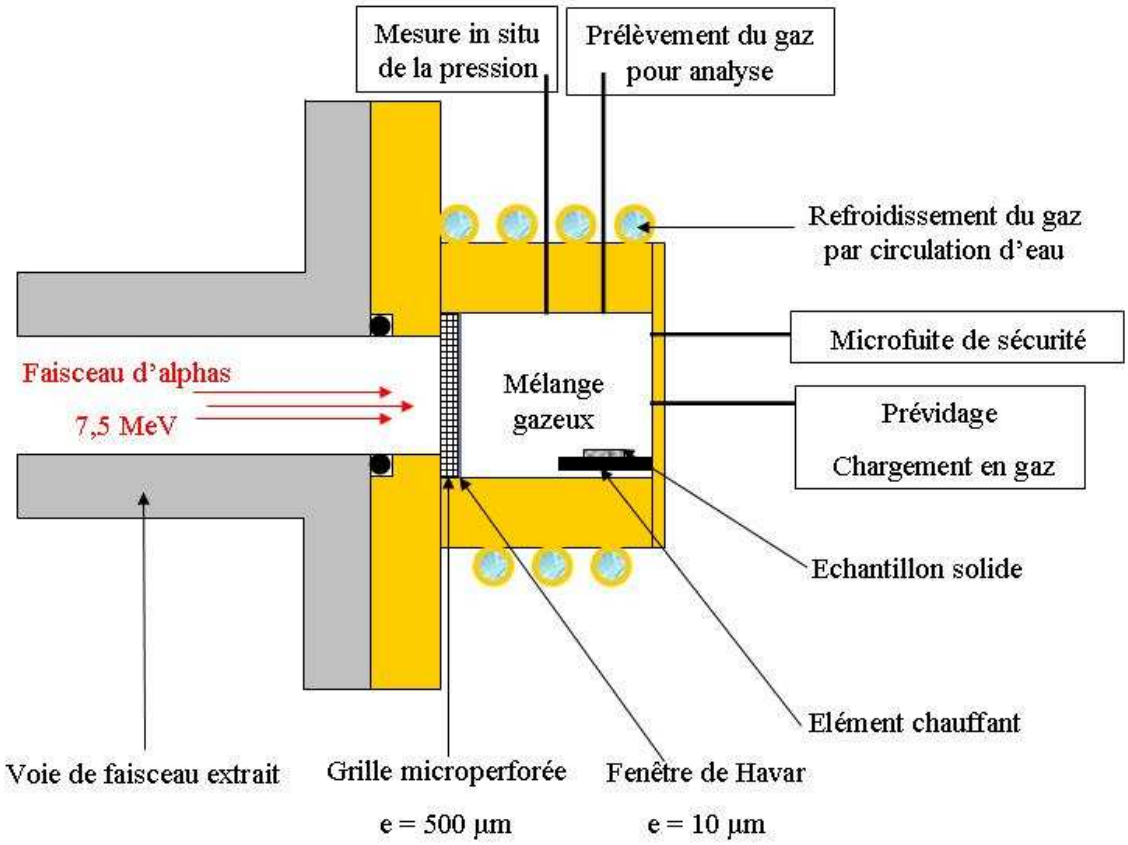

Figure 3-15 : Schéma de la cellule d'irradiation en laiton doré. Pour plus de clarté, certains joints toriques, l'alimentation électrique de l'élément chauffant et le thermocouple n'ont pas été représentés

L'ensemble du dispositif d'irradiation est présenté figure 3-16. Il comprend la cellule d'irradiation, une alimentation électrique, une lecture de température et une lecture de pression.

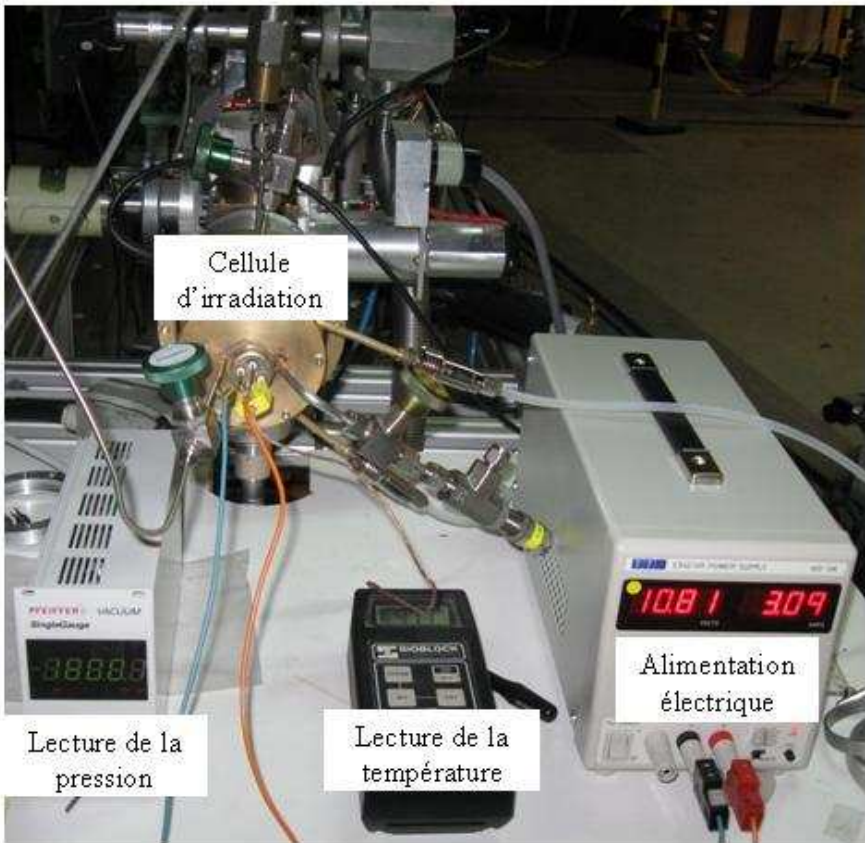

Figure 3-16 : Photographie de l'ensemble du dispositif d'irradiation

V.4) Calcul de la dose déposée dans le gaz lors de l'irradiation

La dose déposée dans le mélange gazeux, notée D_{gaz}, est une grandeur exprimée en grays. Elle est définie par la relation suivante :

$$D_{gaz} = \frac{\Delta E_{déposée}}{\Delta m} \quad (6)$$

avec l'énergie déposée lors de l'irradiation $\Delta E_{déposée}$ en J et la masse de gaz irradié Δm en kg. Pour déterminer la dose déposée, il est donc nécessaire de calculer l'énergie déposée et la masse de gaz irradié.

L'énergie déposée tient compte de l'énergie avec laquelle les particules arrivent dans le mélange gazeux. Elle peut-être calculée grâce à l'expression suivante :

$$\Delta E_{déposée} = \text{fluence de particules alphas} \times E_{particules} \times Tr \times 1{,}6 \times 10^{-19} \quad (7)$$

avec l'énergie des particules alphas $E_{particules}$ en eV, la transparence de la grille Tr = 33,8 % (voir annexe 4) et le facteur de conversion eV en J qui est égal à $1{,}6 \times 10^{-19}$. L'équation (8) permet de déterminer le flux de particules alphas arrivant dans le mélange gazeux.

$$\text{fluence de particules alphas} = \frac{I \times \Delta t}{2q} \quad (8)$$

avec l'intensité du faisceau incident I en A, la durée de l'irradiation Δt en s et la charge d'une particule alpha 2q. En combinant les expressions (7) et (8), il est possible d'obtenir l'énergie déposée.

$$\Delta E_{déposée} = \frac{I \times \Delta t \times E_{particules} \times Tr}{2} \quad (9)$$

Nous pouvons ainsi calculer que pendant une seconde, l'énergie déposée dans le mélange gazeux lors de l'irradiation réalisée avec des particules alphas d'une énergie de 4 MeV [Chapitre3.V.1)] et une intensité de faisceau de 45 nA est de 0,03 J.

Le calcul de la masse de gaz irradié repose sur deux approximations. Le mélange gazeux est assimilé à du dioxyde de carbone pur. Donc, la masse molaire du mélange gazeux est considérée comme égale à celle du CO_2, soit 44×10^{-3} kg mol^{-1}. D'autre part, nous considérons le dioxyde de carbone comme un gaz parfait. L'expression (10) permet donc de calculer la masse de gaz irradié.

$$\Delta m = n \times M_{CO2} = \frac{P \times V}{R \times T} \times M_{CO2} \quad (10)$$

avec le nombre de moles de gaz n en mol, la masse molaire du mélange gazeux M_{CO2} en g mol^{-1}, la pression P en Pa, le volume de gaz irradié V en m^3, la constante des gaz parfaits R = 8,314 J mol^{-1} K^{-1} et la température T en K. Le volume de gaz irradié peut être considéré comme égal au volume de la cellule d'irradiation soit 49,6 cm^3. En effet, au cours de l'irradiation, les électrons éjectés après ionisation peuvent être suffisamment énergétiques pour produire eux-mêmes des ionisations et des excitations. Or, le parcours des électrons secondaires étant relativement important dans les gaz (par rapport aux solides et aux liquides), les ionisations secondaires n'ont pas lieu à proximité de l'ionisation initiale. Du fait de l'agitation de molécules gazeuses, l'irradiation du mélange gazeux est donc homogène dans l'ensemble du volume de la cellule d'irradiation.
Pour une pression de 1,5 bar et à une température de 25 °C, nous pouvons calculer que la masse de gaz irradié est de $1{,}3 \times 10^{-4}$ kg.

Finalement, d'après la relation (6), la dose déposée, pendant une seconde, par un faisceau d'alphas d'une énergie de 4 MeV et d'une intensité de 45 nA dans le mélange gazeux à une pression de 1,5 bar et à une température de 25 °C est d'environ 230 Gy. Lors de ce type d'expérience, la puissance déposée dans le mélange gazeux est donc égale à 0,23 W g^{-1}, ce qui est supérieur de quatre ordres de grandeur à celle déposée dans le gaz caloporteur en réacteur dans le cas de BU1 [J.Brisbois and C.Fiche 1967]. Les effets dus à l'irradiation du gaz sont donc "maximisés" et il est ainsi possible de simuler à l'échelle du laboratoire (quelques heures d'irradiation) des réactions qui ont eu lieu en plusieurs années en réacteur.

Chapitre 4 : Effets de la température sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire

Dans ce chapitre, nous présenterons l'étude expérimentale des effets de la température sur le comportement, la distribution et la spéciation du chlore dans le graphite nucléaire. Deux parties composent ce chapitre. La première d'entre elles est consacrée à l'étude du comportement thermique du chlore implanté dans le graphite. En effet, nous avons choisi d'implanter du chlore pour disposer d'un gradient de concentration connu dans la matrice afin d'identifier le mécanisme de migration de cet élément dans le graphite nucléaire. La seconde partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation de la distribution et de la spéciation du chlore constitutif du graphite nucléaire. Nous avons analysé le chlore constitutif car, contrairement au chlore implanté, celui-ci est disponible en quantité suffisante dans le volume de la matrice pour qu'il soit possible de caractériser la nature des espèces chlorées désorbées du graphite sous l'effet de la température et d'identifier sa spéciation.

Introduction : nature du graphite nucléaire étudié

L'ensemble de ces études a été réalisé sur quatre types d'échantillons de graphite nucléaire : la chemise et l'empilement du réacteur de SLA2, le réflecteur et l'empilement du réacteur de G2. Ces échantillons ont été synthétisés avec le même processus industriel [Chapitre 2.I.2).d)]. Néanmoins, comme l'illustre le tableau 4-1, les matières premières et les agents épurants, utilisés lors de leur fabrication, sont de natures différentes [C.Pichon 2008 ; Chapitre 2.I.2)].

	Chemise de SLA2	Empilement de SLA2	Réflecteur de G2	Empilement de G2
Type de coke	Lima ou "à aiguilles"	Lima	Lockport	Spécial A
Diamètre des grains (en mm)	0,8 à 0,4	1,6 à 0,8	1,6 à 0,8	1,6 à 0,8
Nature de l'agent épurant	MgF_2 gazeux ou Cl_2 gazeux ou Fréon	MgF_2 gazeux	NaF gazeux	NaF gazeux
Nbre d'imprégnations	2	1	1	1
Masse volumique (en g cm^{-3})	1,72	1,68	1,68	1,68

Tableau 4-1 : Matières premières, agents épurants et caractéristiques propres aux graphites nucléaires de chemise et d'empilement de SLA2, de réflecteur et d'empilement de G2

D'après la littérature, l'ensemble des graphites nucléaires contient des impuretés de même nature (métaux, oxygène, halogènes…), mais à des teneurs variables [Chapitre 2.II.3).a).ii]. Nous avons confirmé ces données en analysant, en collaboration avec L.Raimbault, les impuretés contenues dans des échantillons de graphite d'empilements de G2 et de SLA2 par activation neutronique instrumentale. Les échantillons ont été irradiés pendant 8 h, par un flux de neutrons épithermiques et rapides égal à $2{,}7 \times 10^{13}$ n cm^{-2} s^{-1}, au sein du réacteur Osiris du CEA de Saclay. La radioactivité induite, principalement selon des réactions nucléaires du type (n, γ), est mesurée, au moyen d'un détecteur de marque Camberra à cristaux de germanium, après une décroissance de sept jours pour les radio-isotopes ^{24}Na, ^{75}As, ^{82}Br, ^{99m}Tc (Mo), ^{117m}In (Cd), ^{140}La, ^{153}Sm, ^{187}W, ^{198}Au et ^{239}Np (U), et d'environ un mois pour les autres radio-isotopes. Le tableau 4-2 présente la nature et la concentration massique des principales impuretés contenues dans les graphites nucléaires d'empilements de G2 et de SLA2. Les teneurs sont calculées par comparaison avec des standards de roches silicatées de composition connue (GS-N et GXR-4). Les incertitudes indiquées correspondent à la combinaison des statistiques de comptage des échantillons et des standards.

Nature de l'impureté	Concentration massique de l'impureté dans l'empilement de G2	Concentration massique de l'impureté dans l'empilement de SLA2
Na	20 ± 6 ppm	45 ± 9 ppm
Ca	< 130 ppm	< 150 ppm
Sc	0,60 ± 0,25 ppb	0,69 ± 0,29 ppb
Cr	< 0,1 ppm	< 0,2 ppm
Fe	3,7 ± 0,7 ppm	2,7 ± 0,7 ppm
Co	0,0204 ± 0,0021 ppm	0,0550 ± 0,0030 ppm
Ni	0,341 ± 0,022 ppm	3,060 ± 0,080 ppm
Zn	1,00 ± 0,08 ppm	1,11 ± 0,09 ppm
As	0,014 ± 0,004 ppm	0,029 ± 0,005 ppm
Se	< 6 ppb	3,7 ± 2,5 ppb
Br	0,021 ± 0,005 ppm	0,050 ± 0,006 ppm
Rb	0,026 ± 0,011 ppm	< 0,03 ppm
Sr	< 0,3 ppm	< 0,4 ppm
Zr	< 0,6 ppm	< 0,7 ppm
Mo	0,309 ± 0,008 ppm	0,157 ± 0,007 ppm
Ag	18,1 ± 1,1 ppb	125,1 ± 2,8 ppb
Cd	< 0,06 ppm	< 0,09 ppm
Sn	0,083 ± 0,025 ppm	0,15 ± 0,04 ppm
Sb	1,7 ± 0,4 ppb	5,4 ± 0,7 ppb
Cs	1,65 ± 0,26 ppb	3,10 ± 0,40 ppb
Ba	< 0,3 ppm	< 0,4 ppm
La	0,014 ± 0,006 ppm	0,066 ± 0,011 ppm
Ce	< 0,06 ppm	0,11 ± 0,03 ppm
Nd	< 0,11 ppm	< 0,20 ppm
Sm	0,38 ± 0,13 ppb	2,90 ± 0,50 ppb
Eu	1,4 ± 0,5 ppb	1,4 ± 0,7 ppb
Gd	< 3 ppb	< 4 ppb
Tb	< 0,2 ppb	0,29 ± 0,10 ppb
Yb	< 3 ppb	< 4 ppb
Hf	< 3 ppb	< 3 ppb

Ta	0,74 ± 0,16 ppb	1,31 ± 0,19 ppb
W	0,029 ± 0,010 ppm	< 0,04 ppm
Au	0,116 ± 0,016 ppb	0,650 ± 0,030 ppb
Th	< 0,7 ppb	0,50 ± 0,25 ppb
U	< 2 ppb	4,4 ± 0,7 ppb

Tableau 4-2 : Nature et concentration des principales impurités du graphite d'empilements de G2 et de SLA2 determinées par activation netronique.

Ces résultats montrent que les métaux (Fe, Ni ou Zn) et le sodium sont les impuretés les plus abondantes, respectivement présentes à hauteur de quelques ppm et de quelques dizaines de ppm. Cependant, leurs teneurs peuvent être significativement différentes pour les deux types de graphite nucléaire. Par exemple, la teneur en Ni est de 0,34 ppm massique dans le graphite d'empilement de G2, alors qu'elle atteint 3 ppm massique dans le graphite d'empilement de SLA2.

A. Etude du comportement du chlore implanté sous l'effet de la température

Les données obtenues dans cette étude concernent d'une part, l'identification et la caractérisation du mécanisme de migration du chlore dans le graphite et d'autre part, l'évolution de la structure du graphite et de sa teneur en oxygène au cours des différentes étapes du protocole expérimental. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le protocole expérimental suivant. Les échantillons ont tout d'abord été découpés, polis au micromètre à la pâte diamantée diluée dans l'éthanol ultra-pur et pré-recuits à 1000 °C pendant 8 h afin de recuire une partie des défauts de polissage. Puis, nous avons choisi d'implanter du ^{37}Cl, à une fluence de $5x10^{13}$ at cm^{-2} avec une énergie de 200 ou 250 keV, dans le graphite afin de simuler le ^{36}Cl activé puis déplacé de son site structural lors du passage en réacteur du graphite nucléaire. Par la suite, les échantillons ont été traités thermiquement entre 200 et 1100 °C pendant des durées de 2 ou 4 h pour mettre en évidence le comportement thermique du chlore. Enfin, nous avons déterminé les profils de chlore par microsonde ionique, caractérisé la structure du graphite par microspectroscopie Raman et quantifié la teneur en oxygène de la matrice par rétrodiffusion élastique résonnante. La figure 4-1 présente de façon schématique le protocole expérimental utilisé.

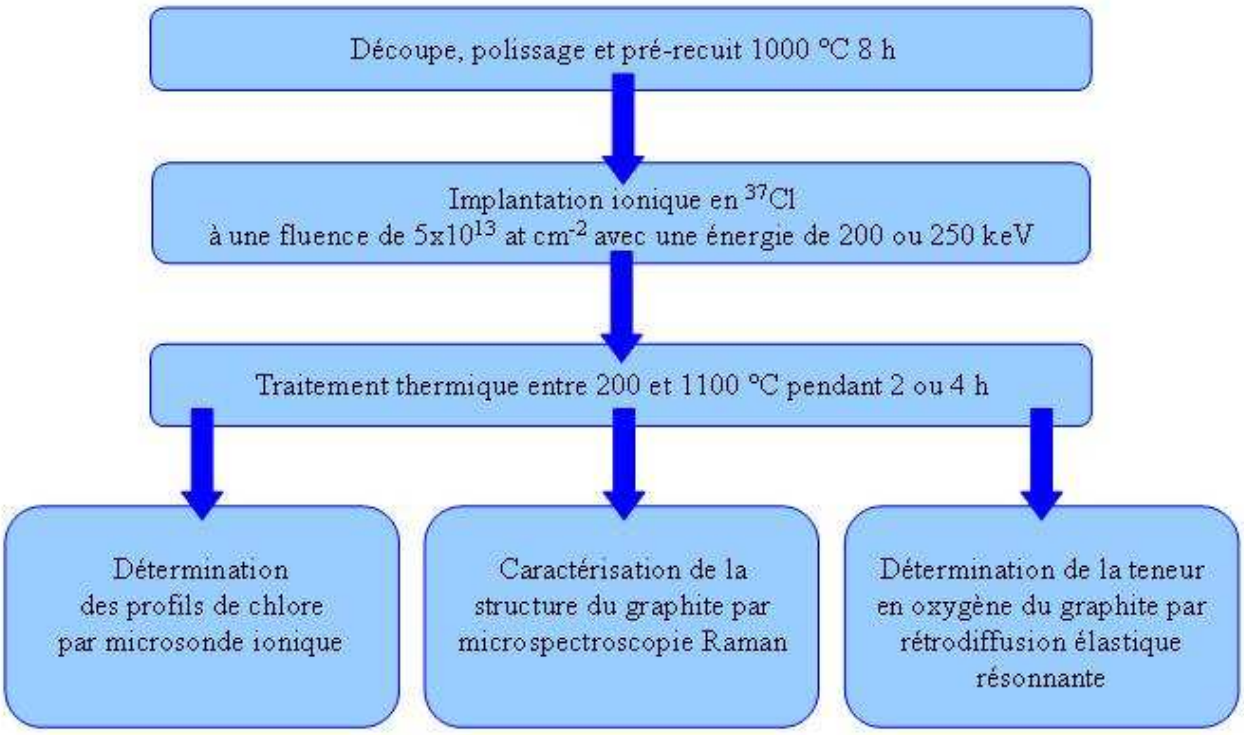

Figure 4-1 : Schéma du protocole expérimental mis en place pour étudier le comportement thermique du chlore implanté dans le graphite

A.I Identification du mécanisme de migration du chlore dans le graphite : analyses SIMS

Nous avons cherché à mettre en évidence le mécanisme de migration du chlore dans le graphite nucléaire et à étudier les effets de la texture et de l'orientation structurale de la matrice sur ce phénomène de migration.

A.I.1) Etude du mécanisme de migration du chlore

Les profils de ^{37}Cl, obtenus par profilométrie SIMS, pour des échantillons tel qu'implantés et recuits sont présentés figure 4-2. Chaque profil correspond à la moyenne d'un minimum de deux profils, ce qui a permis de confirmer la reproductibilité de nos analyses.

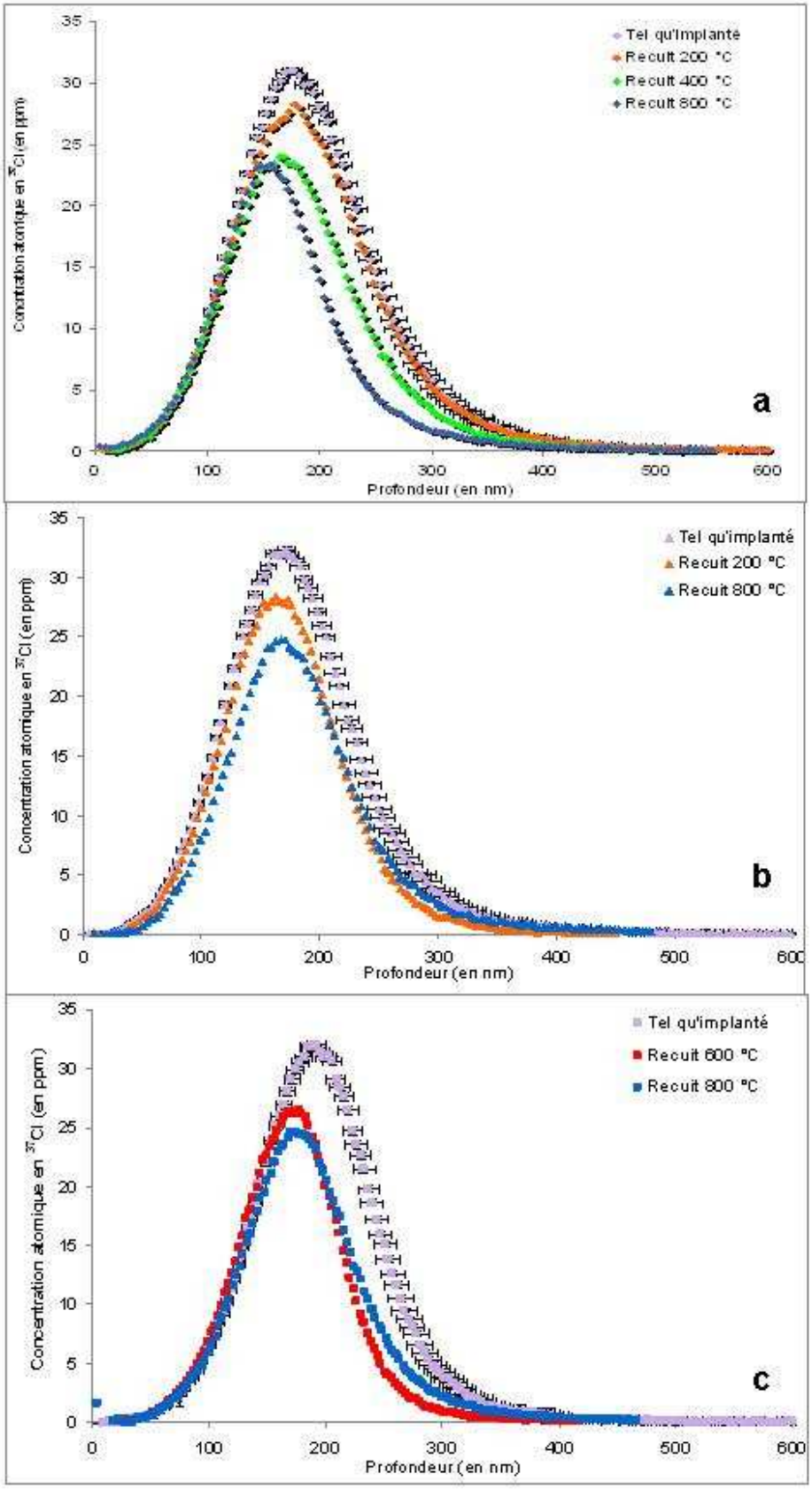

Figure 4-2 : Profils de concentration en ^{37}Cl, obtenus par SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire (a) de chemise de SLA2 tel qu'implanté et recuits 2 h à 200, 400 et 800 °C, (b) de réflecteur de G2 tel qu'implanté et recuits 2 h à 200 et 800 °C, et (c) d'empilement de SLA2 tel qu'implanté et recuits 4 h à 600 et 800 °C

D'une manière générale, nous observons une diminution de l'aire sous le profil de chlore dès les basses températures (environ 200 °C). En revanche, comme le montre le tableau 4-3, les profils de chlore des échantillons recuits ne présentent pas d'élargissement de la largeur à mi-hauteur et s'ils sont translatés, la distance de translation est comprise dans l'erreur de mesure.

Traitements subis par l'échantillon	FWHM (en nm)	Rp (en nm)
Tel qu'implanté	110	190 ± 15
Recuit 4 h à 200 °C	110	180 ± 20
Recuit 4 h à 400 °C	115	180 ± 20
Recuit 4 h à 600 °C	110	175 ± 20
Recuit 4 h à 800 °C	100	175 ± 20
Recuit 4 h à 1000 °C	105	210 ± 15

Tableau 4-3 : Largeur à mi-hauteur (FWHM) et parcours projeté (Rp) des profils de ^{37}Cl pour des échantillons d'empilement de SLA2 tel qu'implanté et recuits 4 h entre 200 et 1000 °C

Il n'existe donc pas de phénomène mesurable de diffusion ou de transport. Entre 200 et 1100 °C, pour l'ensemble des graphites nucléaires étudiés, le mécanisme principal de migration du chlore est le relâchement. Dans ce cas, l'équation générale de transport (4) de l'annexe 6 se simplifie et peut-être écrite sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -k.C(x,t) \quad (1)$$

Sa résolution se traduit par la relation suivante :

$$\frac{C_T}{C_0} = \exp(-k.\Delta t) \quad (2)$$

avec C_T (en ppm), la concentration atomique en chlore 37 présente dans un échantillon recuit à une température T, C_0 (en ppm), la concentration atomique de chlore 37 présente dans un échantillon tel qu'implanté, la constante de la cinétique de relâchement k en s^{-1} et la durée du recuit Δt en s.
Afin d'extraire la constante cinétique de relâchement du chlore, nous avons représenté, sur la figure 4-3, l'évolution du logarithme du rapport C_T/C_0 en fonction de différentes durées de recuit à une température de 1100 °C pour un échantillon de chemise de SLA2.

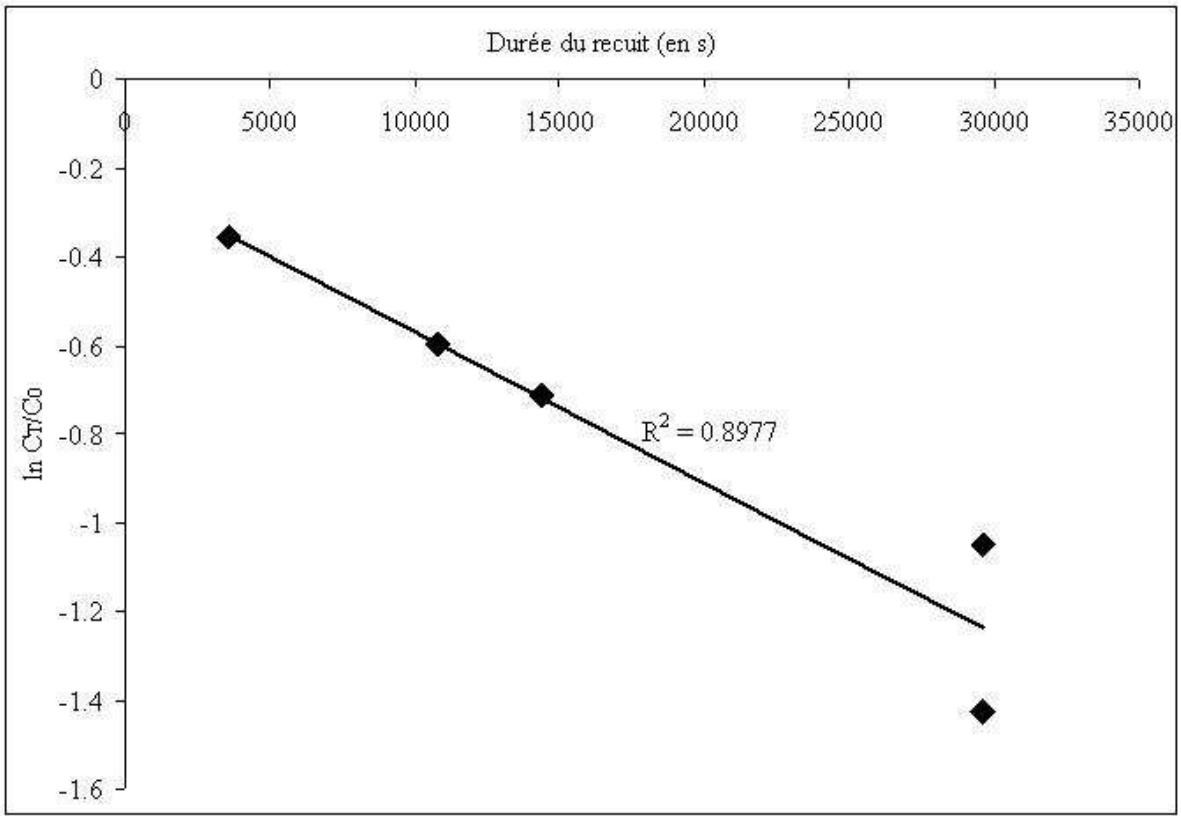

Figure 4-3 : Evolution du logarithme du rapport C_T/C_0 en fonction de la durée des recuits à une température de 1100 °C pour un échantillon de chemise de SLA2

L'ajustement de nos données par une droite semble adapté car celle-ci présente un coefficient de corrélation R^2 égal à 0,8977. Le coefficient directeur de la droite de tendance correspond à la constante de relâchement k du chlore. Dans le cas du graphite de chemise de SLA2, elle est égale à $(3{,}40 \pm 0{,}66)\ x10^{-5}\ s^{-1}$.

Le tableau 4-4 regroupe le rapport C_T/C_0, les pourcentages de perte en ^{37}Cl et la constante de relâchement k mesurés pour les échantillons d'empilement de SLA2 orientations XY et Z. Notons que les échantillons XY et Z, ainsi que les résultats obtenus lors de leur étude seront présentés dans le paragraphe A.I.2).a) de ce manuscrit. Les valeurs du tableau 4-4 ont été obtenues à différentes températures pour une durée de recuit de 4 h. Pour chaque échantillon, plusieurs mesures ont été réalisées en différents points de celui-ci. Les erreurs sur le rapport C_T/C_0 et k ont été calculées en prenant en compte l'écart type sur la distribution des résultats. Les incertitudes sur le rapport C_T/C_0 et k ont été calculées à partir de la formule générale (1) présentée en annexe 7. Nous constatons que pour une durée de recuit de 4 h, le pourcentage de perte en ^{37}Cl augmente en fonction de la température de recuit jusqu'à 800 °C. En effet, à partir de cette température, la perte en chlore semble se stabiliser et plafonne à environ 30 %. Pour des durées de recuit plus longues (8 et 12 h) et à une température de 800 °C, le pourcentage de perte en ^{37}Cl est inchangé et reste égal à environ 30 %.

Température de recuit (en °C)	Echantillon	C_T/C_0	Relâchement en ^{37}Cl (en %)	Constante de relâchement k (en s^{-1})
200	XY	0,81 ± 0,19	18,8	(1,45 ± 1,85) x 10^{-5}
	Z	0,85	15,4	1,16 x 10^{-5}
400	XY	0,64 ± 0,17	35,6	(3,06 ± 1,66) x 10^{-5}
	Z	0,88 ± 0,03	11,8	(0,87 ± 0,30) x 10^{-5}
600	XY	0,70 ± 0,03	29,5	(2,43 ± 0,33) x 10^{-5}
	Z	0,81 ± 0,04	18,9	(1,45 ± 0,43) x 10^{-5}
800	XY	0,71 ± 0,02	29,0	(2,38 ± 0,22) x 10^{-5}
	Z	0,81 ± 0,13	19,4	(1,50 ± 1,26) x 10^{-5}
1000	XY	0,71 ± 0,17	28,9	(2,37 ± 1,70) x 10^{-5}
	Z	0,70 ± 0,11	30,3	(2,51 ± 1,52) x 10^{-5}

Tableau 4-4 : Pertes en ^{37}Cl en fonction de la température de recuit et pour une durée de 4 h, dans le cas d'échantillons d'empilement de SLA2

Pour l'ensemble des graphites nucléaires étudiés, l'énergie d'activation du relâchement a pu être estimée à partir de la loi d'Arrhenius (relation 3).

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B.T}\right) \quad (3)$$

avec la constante de relâchement k en s^{-1}, la constante initiale de relâchement k_0 en s^{-1}, l'énergie d'activation E_a en eV, la constante de Boltzmann k_B = 8,65x10^{-5} eV K^{-1} et la température de recuit T en K. La figure 4-4 est un diagramme d'Arrhenius du relâchement du chlore, c'est-à-dire une représentation logarithmique de la constante de relâchement k en fonction de l'inverse de la température de recuit, pour des échantillons de graphite nucléaire de chemise de SLA2, de réflecteur de G2 et d'empilement de SLA2.

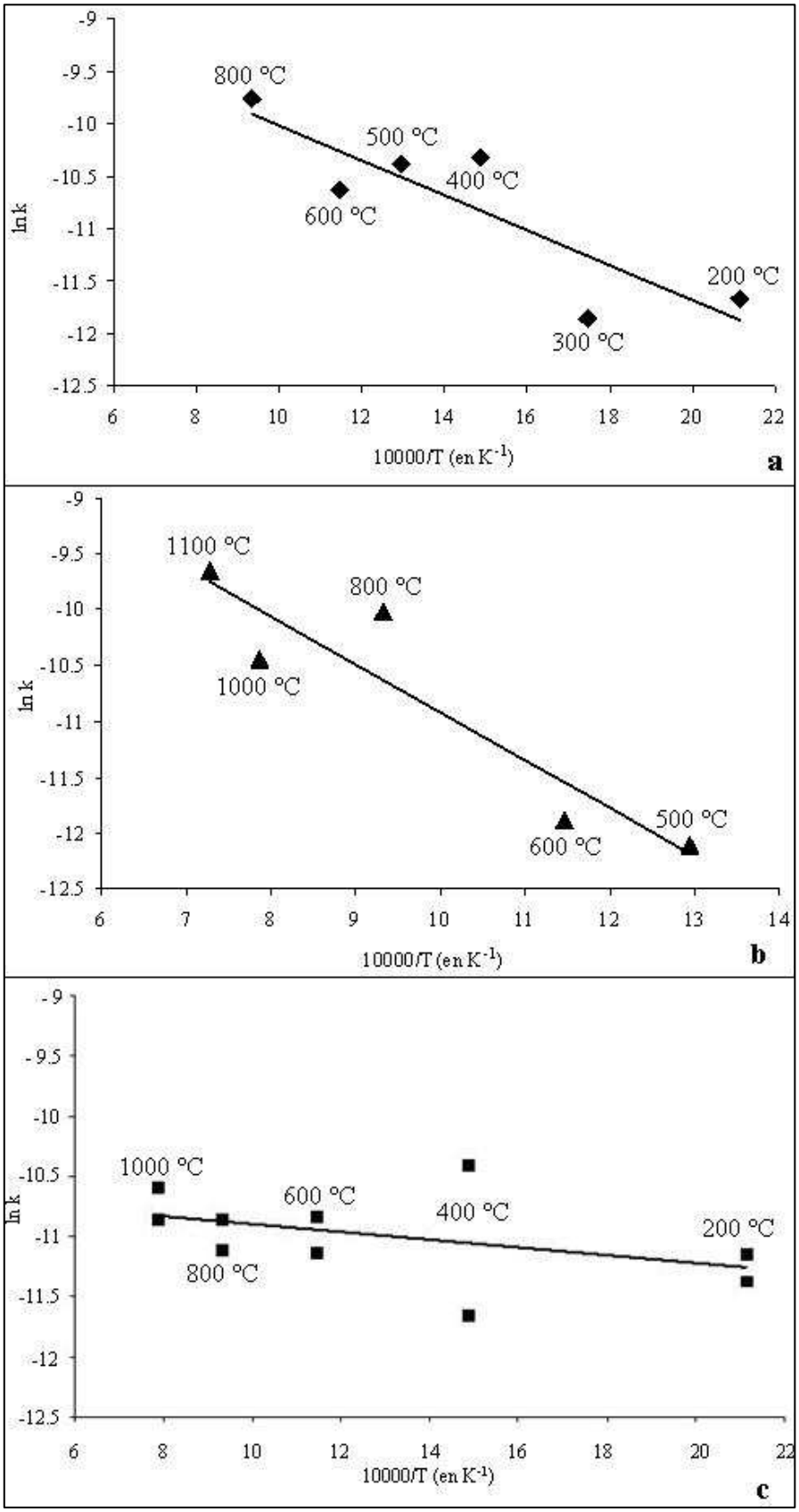

Figure 4-4 : Diagramme d'Arrhenius du relâchement du chlore pour des échantillons de graphite nucléaire (a) de chemise de SLA2, (b) de réflecteur de G2 et (c) d'empilement de SLA2

Les coefficients directeurs des droites de tendance permettent de calculer les énergies d'activation du relâchement en ^{37}Cl. Elles sont respectivement de (0,14 ± 0,04) eV, (0,37 ± 0,09) eV et (0,03 ± 0,03) eV dans le cas de la chemise de SLA2, du réflecteur de G2 et de l'empilement de SLA2. Pour l'ensemble des graphites nucléaires analysés, l'énergie d'activation du relâchement en ^{37}Cl est donc inférieure à 0,50 eV. Etant donné que cette valeur est très faible, le relâchement du chlore peut être considéré comme quasi athermique ce qui explique qu'une partie du chlore est extrêmement mobile dans le graphite nucléaire.

Afin de déterminer si le relâchement du chlore est accompagné d'une modification de sa distribution dans la matrice graphite, nous avons analysé, par SIMS en mode imagerie, un échantillon de graphite nucléaire du réflecteur de G2 recuit à 800 °C pendant 2 h. La figure 4-5 présente une cartographie du chlore implanté (^{37}Cl) pour cet échantillon. Pour bénéficier d'un signal de ^{37}Cl d'une intensité maximale, cette cartographie a été réalisée à la profondeur correspondant au maximum du profil d'implantation, soit 180 nm dans le cas du réflecteur de G2.

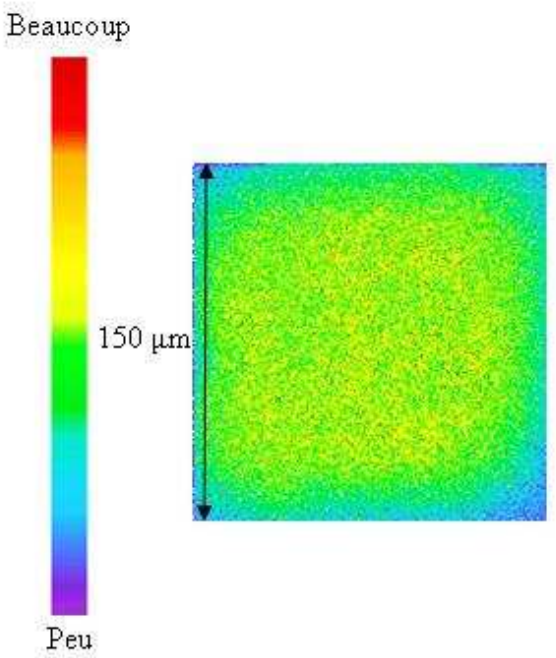

Figure 4-5 : Cartographie SIMS du ^{37}Cl pour un échantillon de graphite nucléaire de réflecteur de G2 recuit à 800 °C pendant 2 h

Nous observons que la répartition du ^{37}Cl implanté à une fluence de $5x10^{13}$ at cm^{-2} reste homogène sous l'effet du traitement thermique. Contrairement à une étude sur le comportement thermique du chlore implanté à une fluence de $1x10^{13}$ at cm^{-2} dans le dioxyde d'uranium [Y.Pipon 2006], aucune reconcentration du chlore sous forme d'amas n'a été observée.

A.I.2) Effets de la porosité et de l'orientation structurale du graphite

Afin d'évaluer les effets de la porosité et de l'orientation structurale du graphite sur le relâchement du chlore, nous avons étudiés deux types de graphite : du graphite nucléaire d'empilement de SLA2 présentant des orientations préférentielles et du graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolitic Graphite) monocristallin, non poreux et très orienté, dit "modèle".

A.I.2).a) Graphite nucléaire

Deux orientations préférentielles de l'empilement de SLA2 ont été examinées. Les deux échantillons ont été carottés dans le même bloc de graphite, comme l'illustre la figure 4-6.

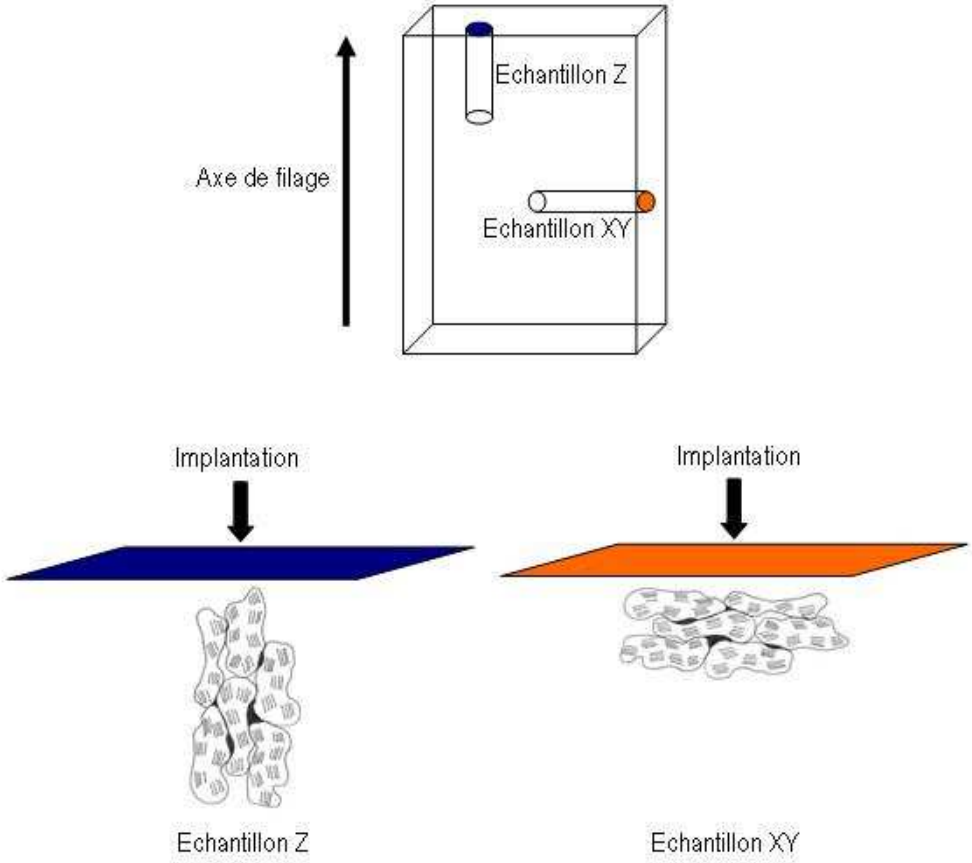

Figure 4-6 : Schéma présentant les grains des échantillons de graphite d'empilement de SLA2 orientations XY et Z, ainsi que leur implantation en ^{37}Cl

L'échantillon noté Z a été implanté en ^{37}Cl le long de l'axe de filage, alors que l'autre, nommé XY, a été implanté perpendiculairement à l'axe de filage. L'échantillon Z contient des grains qui sont préférentiellement orientés le long de l'axe de filage, tandis que l'échantillon XY contient des grains orientés préférentiellement perpendiculairement à l'axe de filage. L'échantillon XY offre plus de porosités accessibles que l'échantillon Z.

La figure 4-7 présente les profils de ^{37}Cl tel qu'implanté pour des échantillons XY et Z.

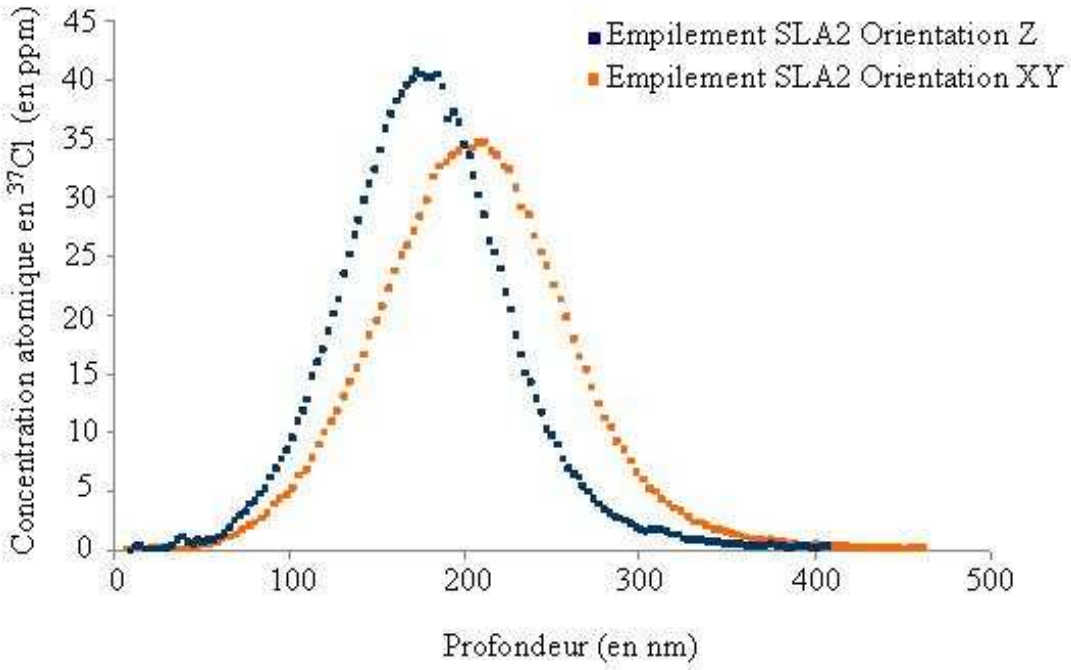

Figure 4-7 : Profils de ^{37}Cl tel qu'implanté pour des échantillons XY et Z

Nous observons des différences entre les deux profils de ^{37}Cl tel qu'implanté. En effet, même si ils sont tous les deux gaussiens, le pic d'implantation est plus étalé vers la profondeur dans le cas de l'échantillon XY. Or, celui-ci présente plus de porosités accessibles que l'échantillon Z. Il semble donc que les porosités du graphite constituent un chemin préférentiel pour l'implantation du ^{37}Cl.

La figure 4-8 présente la perte en ^{37}Cl, après 4 h de recuit, en fonction de la température pour des échantillons XY et Z.

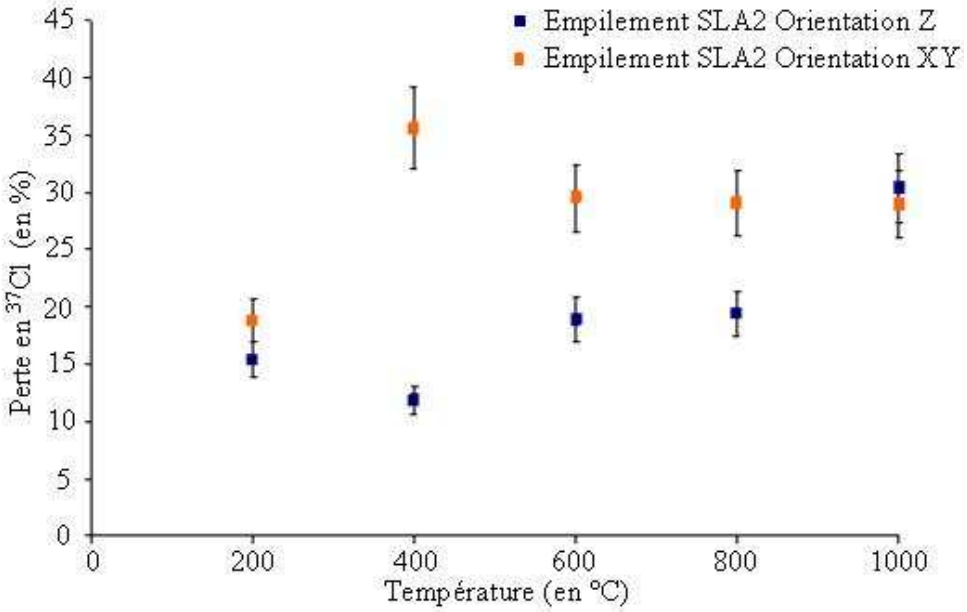

Figure 4-8 : Perte en ^{37}Cl, après 4 h de recuit, en fonction de la température pour des échantillons XY et Z

Cette figure montre des taux de relâchement en chlore différents pour chacun des échantillons. En effet, à une température donnée et après 4 h de recuit, le relâchement en chlore est plus important pour l'échantillon XY que pour l'échantillon Z.

La figure 4-9 présente les diagrammes d'Arrhenius du relâchement en ^{37}Cl, obtenus pour les échantillons XY et Z.

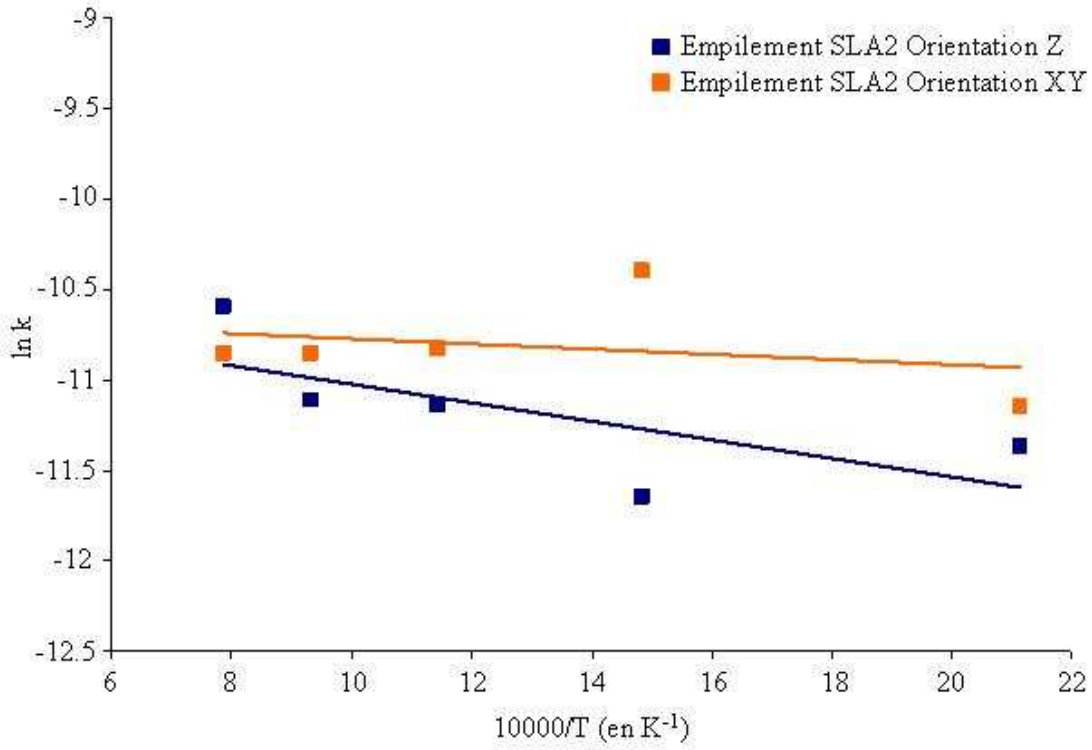

Figure 4-9 : Diagramme d'Arrhenius du relâchement en ^{37}Cl pour des échantillons XY et Z

Nous constatons donc que pour les échantillons XY et Z, les énergies d'activation du relâchement en ^{37}Cl sont respectivement de (0,01 ± 0,01) et de (0,04 ± 0,02) eV. Cette légère différence peut s'expliquer par le fait que l'échantillon XY présente plus de porosités accessibles que l'échantillon Z, l'énergie d'activation nécessaire pour initier le relâchement du ^{37}Cl est donc inférieure pour cet échantillon.

L'ensemble des résultats obtenus illustrent le fait que la porosité semble constituer un chemin préférentiel de relâchement du chlore.

A.I.2).b) Graphite "modèle"

Afin de s'affranchir des effets de la porosité et pour se focaliser sur le rôle de l'orientation structurale du graphite, nous avons étudié un graphite "modèle". Sa masse volumique est de 2,27 g cm^{-3} car il n'est pas poreux. De plus, il présente une structure extrêmement orientée, tant à l'échelle des plans graphènes que des grains [SPI Supplies ; Chapitre 2.I.1)].

Comme dans le cas du graphite nucléaire, deux orientations de l'HOPG ont été examinées. La figure 4-10 présente l'orientation des plans de graphène au sein de chacun des échantillons, ainsi que la direction de l'implantation en ^{37}Cl. L'échantillon noté Z' a été implanté en ^{37}Cl parallèlement aux plans de graphène. A l'inverse, l'échantillon nommé XY', a été implanté perpendiculairement aux plans de graphène. Notons que les conditions

d'implantation sont les mêmes que celles choisies dans le cas du graphite nucléaire [Chapitre 3.I.2).b)].

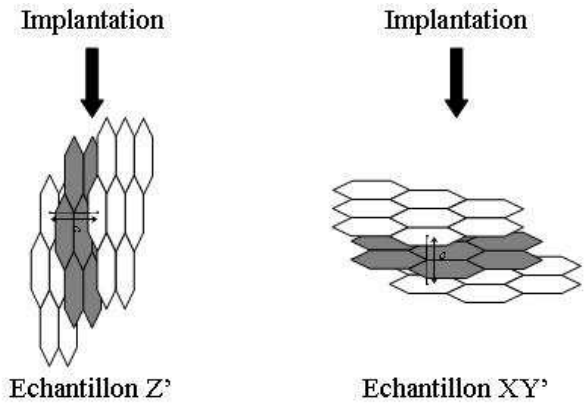

Figure 4-10 : Schéma présentant les plans de graphène des échantillons d'HOPG orientations XY' et Z', ainsi que la direction de l'implantation en ^{37}Cl

Aucun crédit n'a pu être accordé aux résultats obtenus sur l'HOPG d'orientation Z'. En effet, comme le montre l'image MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de l'échantillon Z' (figure 4-11), la majorité de la surface étudiée ne présente pas un empilement de plans de graphène mais une couche, d'une épaisseur d'environ 1 µm, de carbone désordonné. Cet artéfact résulte du pliage inévitable des plans de graphène lors de l'étape de découpe des échantillons.

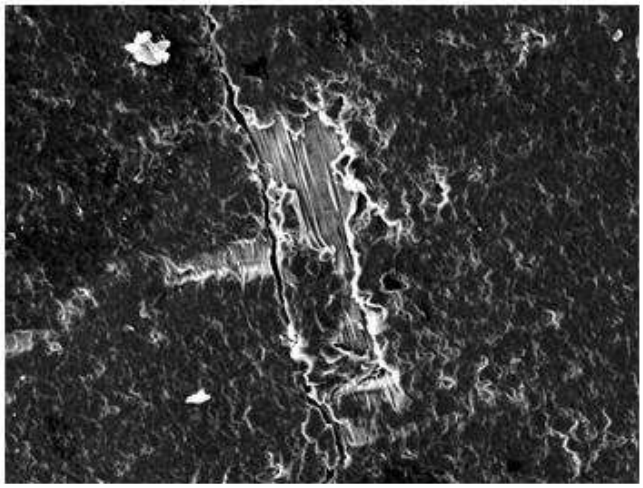

Figure 4-11 : Image MEB d'un échantillon d'HOPG Z'

Pour les échantillons d'HOPG XY', la figure 4-12 présente la quantité de chlore relâché en fonction de la température de recuit.

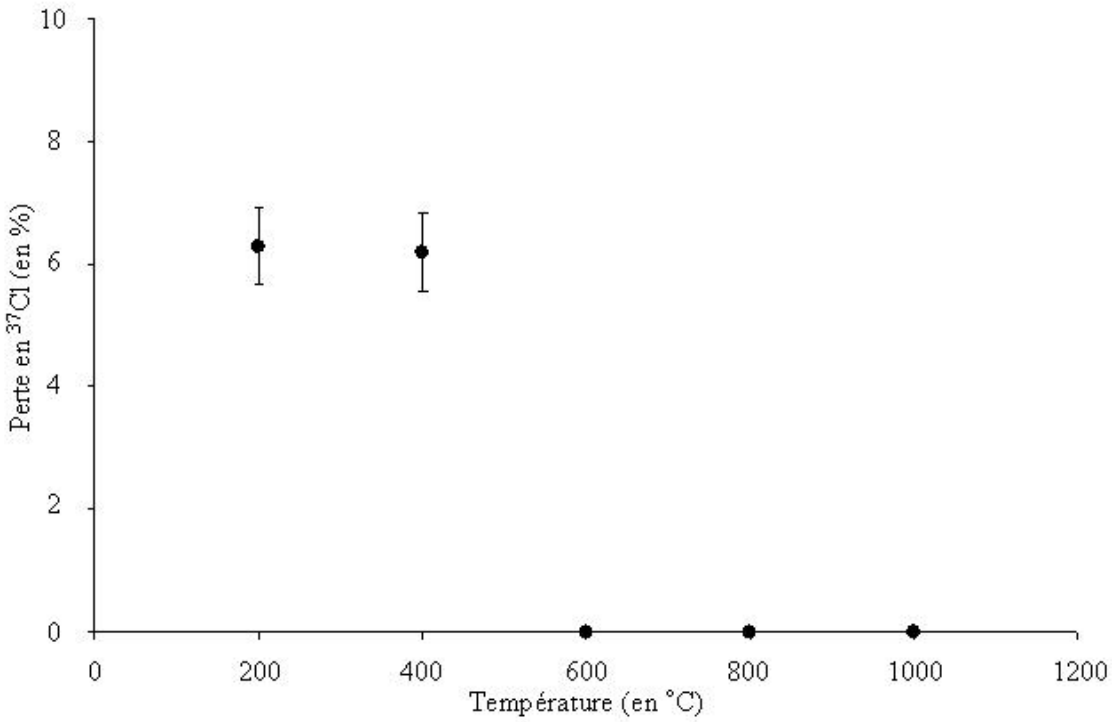

Figure 4-12 : Perte en ^{37}Cl, après 4 h de recuit, en fonction de la température pour des échantillons d'HOPG XY'

Dans une gamme de températures comprises entre 200 et 1000 °C et pour une durée de recuit de 4 h, il semble que le relâchement en chlore est extrêmement faible. Ce résultat peut-être expliqué par l'absence de porosité dans l'HOPG.

A.I.2).c) Bilan

Ces études, menées sur du graphite nucléaire et du graphite "modèle", nous ont permis de démontrer l'importance des effets de la texture et de l'orientation structurale d'une matrice sur le mécanisme de migration d'une impureté telle que le chlore. Nous avons mis en évidence le rôle joué par les pores du graphite sur le relâchement du chlore. En effet, la porosité de la matrice constitue des chemins de passage préférentiel pour le chlore.

A.II Suivi de l'évolution de la structure du graphite par microspectroscopie Raman

L'évolution de la structure des échantillons de graphite nucléaire et de graphite "modèle" (HOPG) a été suivie par microspectroscopie Raman [Chapitre 3.III.2).a)] au cours des différentes étapes du protocole expérimental. Les spectres obtenus pour l'ensemble des échantillons sont présentés figures 4-13 et 4-14. Chaque spectre représente la moyenne de deux à six spectres. Afin de comparer les différents spectres, ils ont été normalisés par rapport à la bande G du graphite.

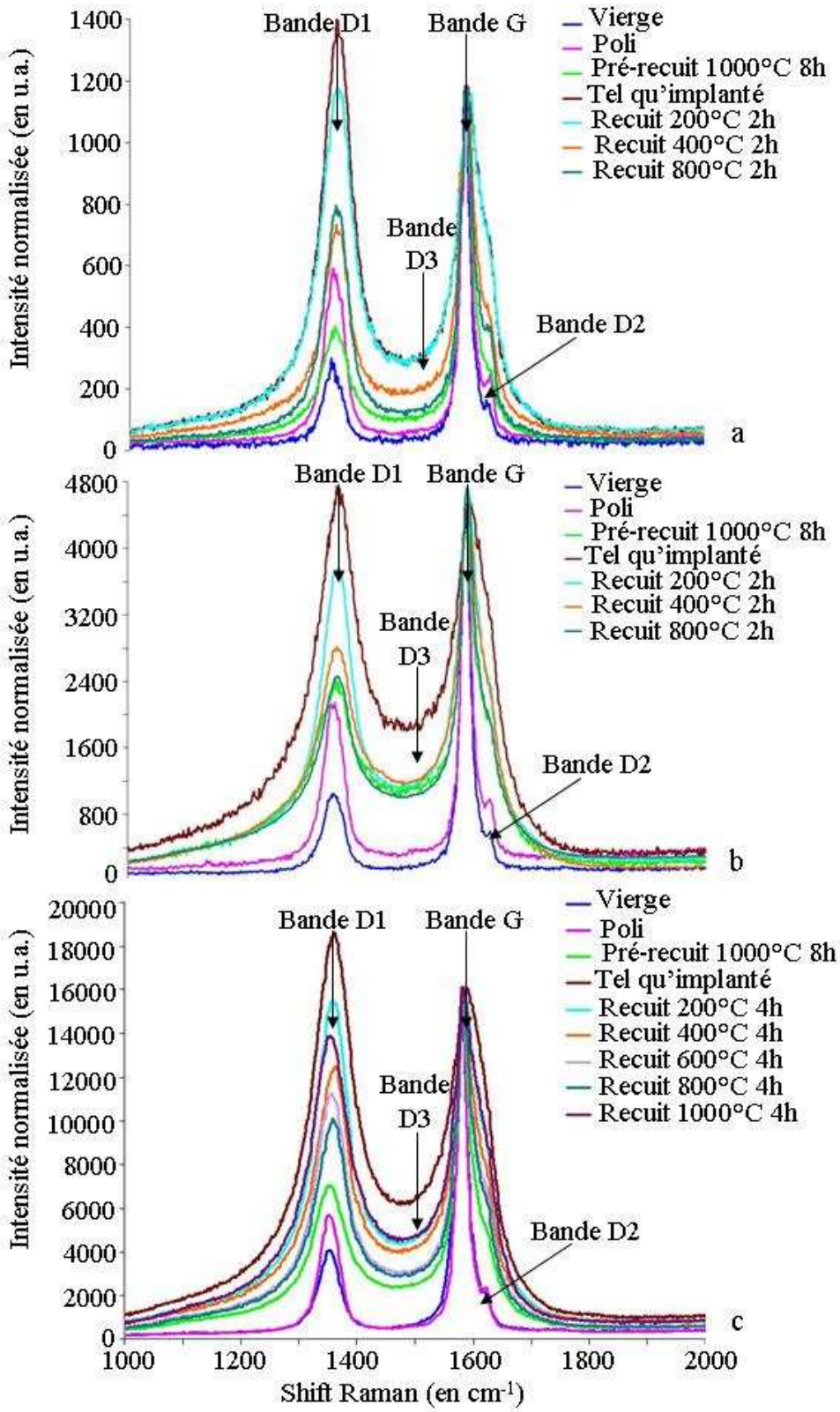

Figure 4-13 : Spectres Raman (a) de chemise de SLA2, (b) de réflecteur de G2 et (c) d'empilement de SLA2 réalisés à l'issue de chacun des différentes étapes du protocole expérimental

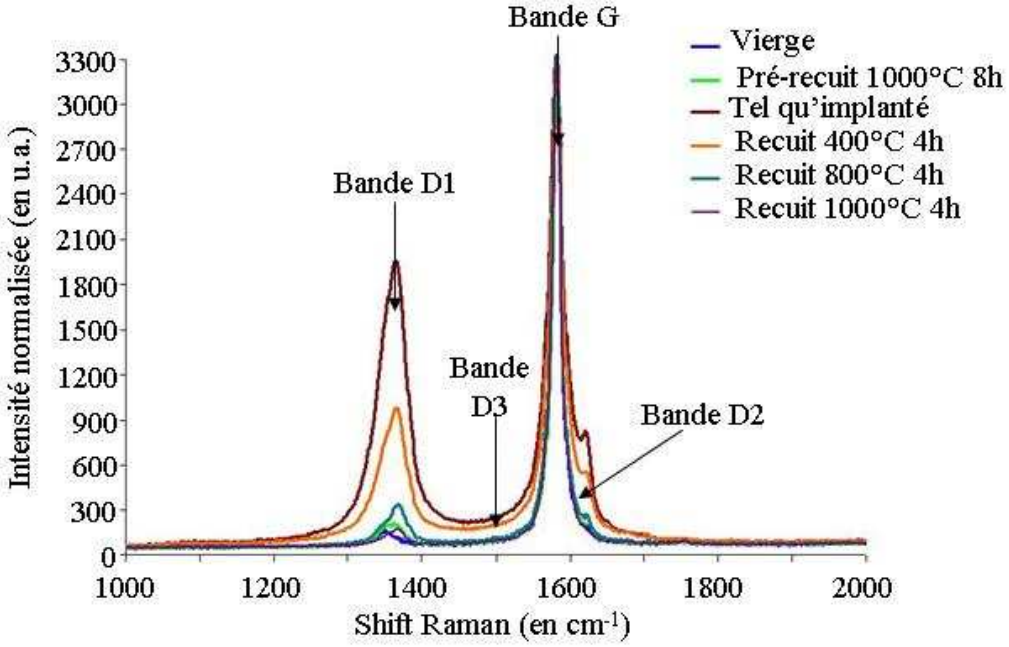

Figure 4-14 : Spectre Raman d'HOPG réalisé à l'issue de chacun des différentes étapes du protocole expérimental

Dans le cas des graphites nucléaires vierges, trois bandes Raman, G, D1 et D2, ont été observées. La bande G, située à 1580 cm^{-1}, est nommée bande de graphitation. Plus elle est fine et intense, plus le graphite est bien graphité. La présence de deux bandes de défauts, D1 et D2, montre que le graphite nucléaire n'est pas parfaitement bien structuré. La bande D1, située à 1350 cm^{-1}, est corrélée à la taille des cristallites. La bande D2, placée à 1620 cm^{-1}, est reliée à la distribution de la dimension des espaces interfeuillets [J.N.Rouzaud et al. 1983 ; A.Sadezky et al. 2005]. Dans le cas du graphite HOPG vierge, seules deux bandes Raman, G et D1, ont été identifiées. L'absence de la bande D2 et la faible intensité de la bande D1 illustrent le fait que l'HOPG vierge, contrairement au graphite nucléaire vierge, ne présente que très peu de défauts de structure.

Dans la suite du paragraphe, nous discuterons des effets des différentes étapes du protocole expérimental sur l'évolution de la structure du graphite.

- Le polissage induit une augmentation des intensités des bandes D1 et D2 (voir figures 4-13 et 4-14), ce qui signifie que la taille des cristallites diminue et que la distribution de la dimension des espaces interfeuillets s'élargit [M. Nakamizo et K.Tamai 1984]. Les échantillons sont donc altérés par l'étape de polissage, même si celle-ci est effectuée manuellement.
- Afin de caractériser l'effet du pré-recuit à 1000 °C pendant 8 h sur l'évolution de la structure du graphite et pour compléter les données obtenues par microscpectroscopie Raman, nous avons analysé des échantillons de graphite nucléaire et d'HOPG par SIMS en mode profilométrie. La figure 4-15 présente les profils du ^{12}C, obtenu par SIMS, pour deux échantillons d'empilement de SLA2 : l'un poli, l'autre poli et pré-recuit à 1000 °C pendant 8 h et pour deux échantillons d'HOPG : l'un vierge, l'autre pré-recuit à 1000 °C pendant 8 h.

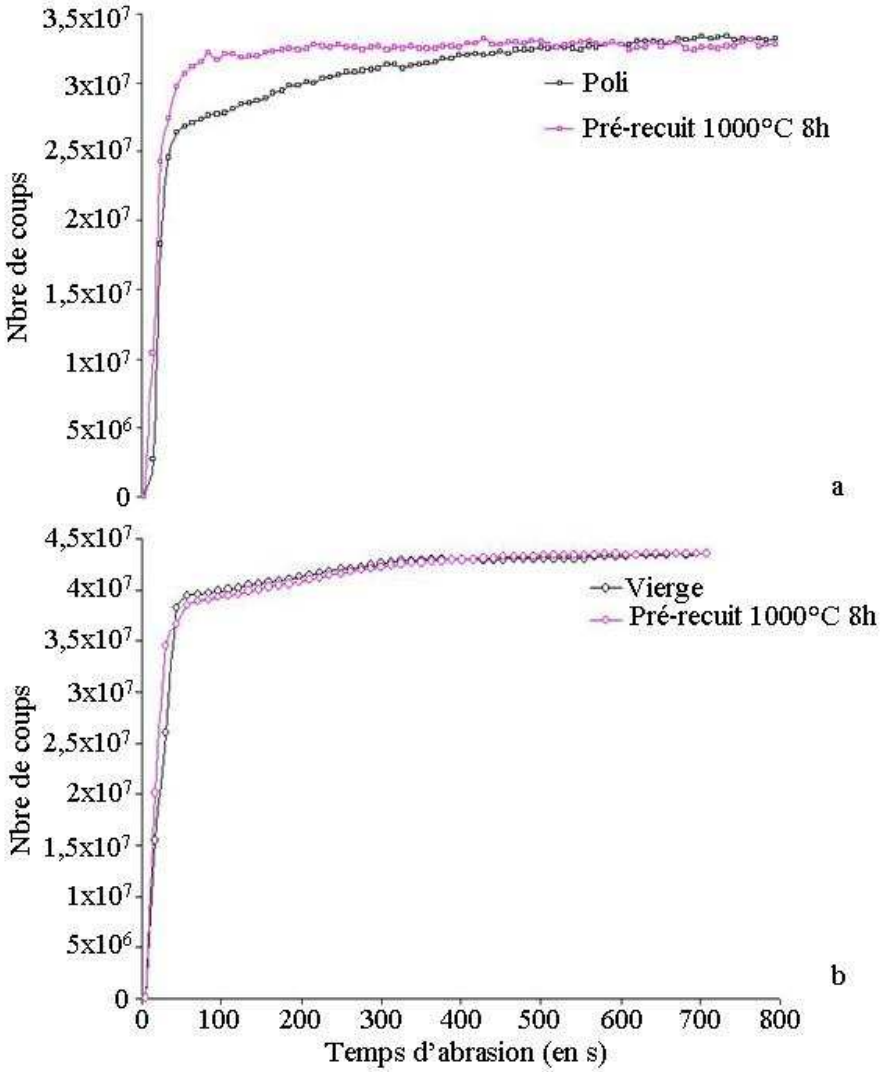

Figure 4-15 : Profils du ^{12}C, obtenu par SIMS, (a) pour deux échantillons d'empilement de SLA2 : l'un poli, l'autre poli et pré-recuit à 1000 °C pendant 8 h et (b) pour deux échantillons d'HOPG : l'un vierge, l'autre pré-recuit à 1000 °C pendant 8 h

Dans le cas des échantillons de graphite nucléaire (figure 4-15a), le signal du carbone ne se stabilise qu'après 650 s d'abrasion pour l'échantillon poli et non pré-recuit. Pour l'échantillon pré-recuit, cette stabilisation apparaît dès 100 s d'abrasion. A l'inverse, dans le cas de l'échantillon de graphite HOPG qui n'a pas été poli (figure 4-15b), le pré-recuit n'a pas de rôle vis-à-vis de la stabilisation du signal de carbone. Ces données montrent que le pré-recuit permet la guérison d'une partie des défauts de polissage.

- L'implantation induit une nette modification du spectre Raman des différents graphites étudiés (voir figures 4-13 et 4-14). L'ensemble des bandes s'élargit et leur intensité augmente. L'importante croissance de la bande D1 est liée au fait que le chlore implanté casse les cristallites et induit donc une diminution de leur taille. L'apparition d'une bande D3 intense et large est symptomatique d'une amorphisation. En effet, lors de l'implantation, les liaisons entre les atomes de carbone hybridés sp^2 de cycle aromatique sont brisées et des liaisons entre les atomes de carbone de plans de graphène différents se forment. Il existe donc un mélange entre des atomes de carbone hybridés sp^2 et sp^3 [B.S.Elman et al. 1982]. L'implantation en ^{37}Cl, même à une

fluence relativement faible ($5x10^{13}$ at cm^{-2}), génère donc des défauts (0,03 dpa) qui se traduisent par l'apparition de lacunes et d'interstitiels dans et entre les plans de graphène [T.Tanabe et al. 1995]. A l'issue de cette étape du protocole expérimental, les échantillons sont déstructurés.

- Pour l'ensemble des échantillons étudiés, les recuits induisent dès 200 °C, une diminution de l'intensité des bandes de défauts et un affinement de la bande G (voir figures 4-13 et 4-14). Le traitement thermique permet donc de restructurer le matériau [J.N.Rouzaud et al. 1983 ; B.S.Elman et al. 1982]. Sous l'effet du recuit, les lacunes et les interstitiels se recombinent. De plus, certains interstitiels se déplacent dans les porosités et les joints de grains [T.Tanabe et al. 1995]. Cette tendance se poursuit avec l'augmentation de la température de recuit, mais ne permet pas de retrouver la structure initiale du graphite (voir figures 4-13 et 4-14). Ce résultat est cohérent avec celui obtenu par T.Tanabe et son équipe. En effet, ils ont montré qu'un matériau carboné qui a subi plus de 0,1 dpa ne retrouve pas, en général, sa structure initiale pour des températures de recuit inférieures à 750 °C [T.Tanabe et al. 1995]. Dans le cas des échantillons de graphite nucléaire, la restructuration de la matrice de graphite semble être corrélée au relâchement du chlore [Chapitre 4.A.I.2).a)]. A l'inverse, dans le cas de l'HOPG, la matrice se restructure malgré le très faible relâchement en chlore observé [Chapitre 4.A.I.2).b)]. Dans les deux cas, le traitement thermique induit d'une part, une homogénéisation de la distribution de la dimension des espaces interfeuillets et une diminution de l'espace entre les plans graphènes, et d'autre part, une augmentation de la taille des cristallites. Le relâchement du chlore, si celui-ci se situe entre les plans graphènes, libère de l'espace entre ces plans et semble donc pouvoir faciliter la restructuration du graphite. Néanmoins, seul l'effet de la température est nécessaire à l'initiation de la restructuration du matériau car dans le cas de l'HOPG, nous avons observé une restructuration de la matrice alors qu'une quantité négligeable de chlore est relâchée. Des résultats similaires ont été obtenus par B.S.Elman et son équipe [B.S.Elman et al. 1982]. Ils ont mis en évidence le fait que le traitement thermique du graphite HOPG diminue la distance inter-planaires et déclenche le relâchement des impuretés dont le diamètre est plus grand que cet espace, lorsque celles-ci sont situées entre les plans de graphène.

L'étude de l'évolution de la structure du graphite au cours des différentes étapes du protocole expérimental a permis de mettre à jour les dommages causés par le polissage, et surtout, par l'implantation ionique. De plus, il a été montré qu'une restructuration partielle de la matrice graphite est induite par les traitements thermiques.

Ces données semblent pouvoir être extrapolées à l'évolution de la structure du graphite nucléaire lors de son passage en réacteur. En effet, la structure du graphite est d'une part, endommagée par le bombardement neutronique [Chapitre 2.I.4).a)] et d'autre part, réorganisée sous l'effet de la température [Chapitre 4.A.II]. En réacteur, le profil du flux neutronique est une hyperbole qui atteint son maximum au centre du modérateur [F.Bérenger 2007]. Par conséquent, la déstructuration du graphite d'empilement est maximale au centre du réacteur et minimale à sa périphérie. En ce qui concerne la température, celle du graphite est comprise entre 100 et 500 °C selon qu'il est situé en partie haute ou basse du réacteur [Chapitre 1.I.2).b).i]. Il faut donc s'attendre à observer un gradient de restructuration de la matrice en fonction de l'altitude. En réacteur, les actions conjointes du flux neutronique et de la température conduisent donc sans doute à l'obtention d'une matrice très déstructurée dans les parties hautes et centrales de l'empilement et peu endommagée dans les parties basses et périphériques de celui-ci.

A.III Suivi de l'évolution de la teneur en oxygène du graphite nucléaire par rétrodiffusion élastique résonnante

Nous avons réalisé un suivi de l'évolution de la teneur en oxygène des échantillons de graphite nucléaire au cours des différentes étapes du protocole expérimental. En effet, l'oxydation d'un échantillon peut conduire à un changement de sa stœchiométrie. Le mécanisme de migration du chlore est alors suivi dans un graphite dont la stœchiométrie n'est plus représentative de celle du matériau d'origine.

La teneur en oxygène des différents échantillons a été mesurée sur l'accélérateur 4 MV de l'IPNL par rétrodiffusion élastique résonnante grâce à la réaction ^{16}O (α, α') ^{16}O [Chapitre 3.III.1).b)]. Les tableaux 4-5 et 4-6 présentent les résultats obtenus pour les échantillons de graphite nucléaire de chemise et d'empilement de SLA2.

Traitements subis par l'échantillon	Quantité d'oxygène (en 10^{15} at cm^{-2})
Vierge	14 ± 1
Poli	56 ± 1
Pré-recuit 1000 °C 8h	6 ± 1
Tel qu'implanté	10 ± 1
Recuit 200 °C 2h	9 ± 1
Recuit 400 °C 2h	9 ± 1
Recuit 600 °C 2h	9 ± 1
Recuit 800 °C 2h	9 ± 1

Tableau 4-5: Quantité d'oxygène contenue dans les échantillons de chemise de SLA2 à l'issue des différents traitements subis par ceux-ci

Traitements subis par l'échantillon	Quantité d'oxygène (en 10^{15} at cm^{-2})
Vierge	23 ± 1
Poli	24 ± 1
Pré-recuit 1000 °C 8h	23 ± 1
Tel qu'implanté	22 ± 1
Recuit 400 °C 4h	12 ± 1
Recuit 1000 °C 4h	19 ± 1

Tableau 4-6: Quantité d'oxygène contenue dans les échantillons d'empilement de SLA2 à l'issue des différents traitements subis par ceux-ci

L'empilement de SLA2 vierge (voir tableau 4-6) contient presque deux fois plus d'oxygène que la chemise de SLA2 vierge (voir tableau 4-5). Cette différence peut être expliquée par l'étape de synthèse du graphite nucléaire nommée imprégnation [Chapitre 2.I.2).d).iii]. En

effet, l'empilement n'a subi qu'une imprégnation, contrairement à la chemise qui en a subi deux. Par conséquent, les échantillons d'empilement sont plus poreux et offrent donc une quantité plus importante de surfaces internes accessibles à l'oxygène, que ceux de chemise.
Néanmoins, l'évolution de la quantité d'oxygène présente dans les échantillons au cours des différentes étapes du protocole expérimental est comparable. Le polissage induit une augmentation de la teneur en oxygène. Dans le cas de la chemise de SLA2, la quantité d'oxygène présente après polissage est quatre fois plus importante que celle contenue dans un échantillon vierge. Ce changement peut-être relié à l'adsorption de fonctions OH à la surface du graphite lors du polissage sous éthanol [Chapitre 3.I.1)]. Les recuits [Chapitre 3.II.1)] induisent une désorption de l'OH et de l'eau résiduelle du graphite, ce qui a pour conséquence une diminution de la quantité d'oxygène présent dans les échantillons.

Ces résultats permettent de conclure que, quel que soit le type de graphite étudié, le protocole expérimental mis en place ne conduit pas à une oxydation de la surface des échantillons qui aurait pu biaiser l'étude de la migration du chlore dans le graphite nucléaire.

A.IV Conclusion

Cette étude nous a permis d'identifier le mécanisme principal de migration du chlore dans le graphite nucléaire. Sous l'effet du traitement thermique, le chlore est relâché, et ceci dès 200 °C. L'énergie d'activation de ce processus est faible, puisqu'elle est inférieure à 0,50 eV pour l'ensemble des graphites nucléaires étudié. Une partie du chlore est donc extrêmement mobile dans le graphite nucléaire. Notons que des valeurs différentes d'énergie d'activation, variant de 0,10 à 0,50 eV, ont été obtenues pour la chemise de SLA2, le réflecteur de G2 et l'empilement de SLA2. Il est difficile d'expliquer l'origine de cette différence mais celle-ci peut-être liée à la nature même du graphite et donc aux matières premières (coke de pétrole, brai, agent épurant) utilisées lors de sa synthèse. A 500 °C, température maximale du graphite en réacteur, et pour une durée de recuit courte (4 h), l'appauvrissement en chlore est d'environ 20 %. Pour une même durée de recuit et à des températures plus élevées (800 et 1000 °C), la perte en chlore atteint un plateau à environ 30 %. Nous avons également montré qu'à 800 °C, pour des durées de recuit plus longues (8 et 12 h), la perte en chlore plafonne à environ 30 %. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par A.M.Clayton et son équipe, sur des graphites nucléaires destinés aux réacteurs AGR (Advanced Gas cooled Reactor) [A.M.Clayton et al. 1996]. Ces auteurs ont montré que pour ces échantillons recuits à 500 °C pendant 4 et 11 h, la perte en chlore, mesurée par activation neutronique, est de l'ordre de 40 %. Il faut attendre 27 h de recuit à 500 °C pour observer une augmentation de la perte en chlore qui est alors égale à 50 %. Sous l'effet du traitement thermique, il semble donc que le chlore soit relâché du graphite nucléaire selon deux cinétiques : rapide puis lente. Afin d'acquérir des données sur la cinétique lente de relâchement du chlore, une des perspectives de notre étude est la réalisation d'une série de recuits à 800 °C pour des durées de recuit longues (30, 40 et 50 h). En conséquence, ces résultats démontrent qu'une quantité non négligeable de chlore est vraisemblablement relâchée dans le gaz caloporteur très peu de temps après la mise en fonctionnement du réacteur.

Nous avons également mis en évidence le rôle de la texture du graphite dans le mécanisme de relâchement du chlore. Dans le cas d'un graphite poreux (graphite nucléaire), le chlore commence à être relâché dès 200 °C alors que dans le cas d'un graphite non poreux (graphite HOPG), il est peu ou pas relâché jusqu'à 1000 °C. Dans les gammes de temps et de températures étudiées, le relâchement du chlore s'effectue donc principalement au travers des porosités du matériau.

Enfin, nous pouvons émettre des hypothèses sur l'évolution de la structure du graphite nucléaire lors de son passage en réacteur. En effet, il subit les actions conjointes du flux neutronique et de la température, ce qui conduit certainement à l'obtention d'un matériau très déstructuré dans les parties hautes et centrales de l'empilement et peu endommagé dans les parties basses et périphériques de celui-ci, dans le cas où le gaz caloporteur circule du haut vers le bas du réacteur.

B. Comportement thermique du chlore constitutif

Les données obtenues au cours de cette étude concernent d'une part, la caractérisation de la distribution du chlore constitutif et l'identification de sa spéciation dans le graphite nucléaire vierge et d'autre part, la détection des espèces gazeuses désorbées du graphite et l'évolution de la spéciation du chlore sous l'effet du traitement thermique. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le protocole expérimental suivant. Après avoir découpé les échantillons, nous en avons recuit certains, pendant 4 h à 200, 600 ou 1000 °C afin d'étudier l'effet du traitement thermique sur le comportement du chlore constitutif du graphite nucléaire. Dans un second temps, nous avons analysé les échantillons à l'aide de diverses techniques. La répartition du chlore constitutif dans le graphite nucléaire vierge a été caractérisée par microsonde ionique en mode imagerie. L'effet du traitement thermique sur la matrice graphite a été étudié par pycnométrie hélium et analyses thermiques. Enfin, les spectroscopies de photoélectrons et d'absorption X ont permis de suivre l'évolution de la spéciation du chlore constitutif sous l'effet du traitement thermique. La figure 4-16 présente de façon schématique le protocole expérimental utilisé.

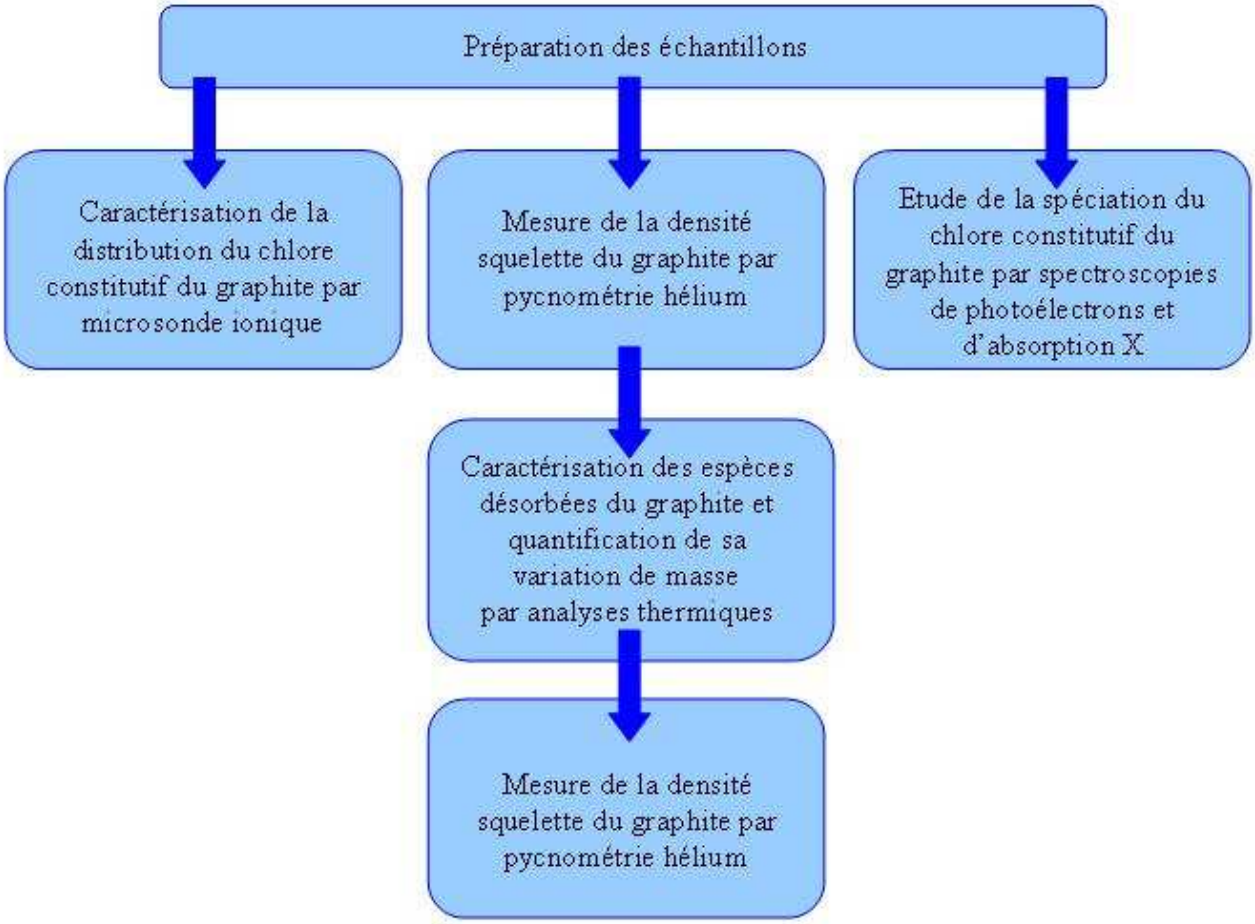

Figure 4-16 : Schéma du protocole expérimental mis en place pour étudier le comportement thermique du chlore constitutif du graphite nucléaire

B.I Répartition du chlore constitutif

Nous nous sommes attachés à étudier la distribution du chlore et de l'oxygène constitutifs du graphite nucléaire afin de mettre à jour une éventuelle corrélation entre la répartition de ces impuretés et la texture de la matrice. Des échantillons de graphite nucléaire vierge de réflecteur de G2 et d'empilement de SLA2 ont été analysés par SIMS en mode imagerie [Chapitre 3.III.1).a).iii ; L.Raimbault 2009]. Nous rappelons que pour nous affranchir de la pollution de surface, principalement due à l'adsorption de gaz atmosphériques, les échantillons ont été abrasés sur une profondeur d'environ 40 nm avant de réaliser les cartographies. Notons qu'il a été difficile d'obtenir des images ioniques de qualité satisfaisante. En effet, les irrégularités topographiques de la surface des échantillons au voisinage des zones analysées induisent une perte d'ions et donc d'informations. Ce phénomène est particulièrement exacerbé en bord de cratère et donc à la périphérie des images ioniques. Néanmoins, la figure 4-17 présente une cartographie de l'oxygène (^{16}O) et du chlore constitutif (^{35}Cl), ainsi que l'image optique correspondante obtenues pour les deux types de graphites vierges cités ci-dessus.

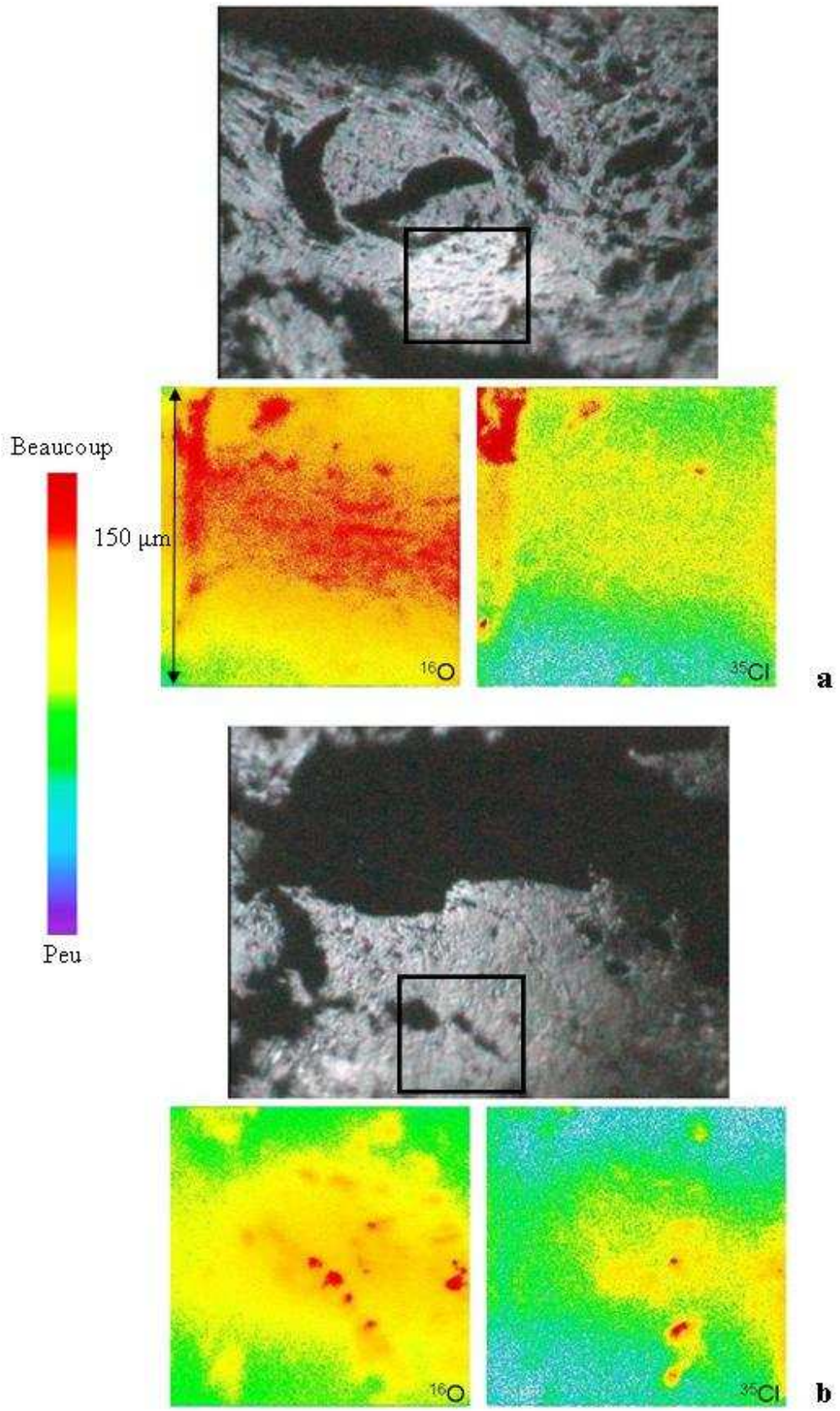

Figure 4-17 : Cartographie SIMS du ^{16}O et du ^{35}Cl avec l'image optique correspondante, délimitée par un carré noir, pour des échantillons de graphite nucléaire vierge (a) de réflecteur de G2 et (b) d'empilement de SLA2

Ces cartographies ioniques ont été réalisées sur une surface carrée de 150 μm de côté. La figure 4-17 montre clairement que l'enrichissement en chlore n'est pas corrélé à l'enrichissement en oxygène. Les zones enrichies en oxygène correspondent à une orientation préférentielle Est-Ouest de la texture du graphite observable sur l'image optique pour le réflecteur de G2 (figure 4-17a). Pour l'échantillon d'empilement de SLA2 (figure 4-17b), la série de points alignés enrichis en oxygène est corrélée à des porosités présentes sur l'image optique. Dans le cas du graphite nucléaire vierge, il semble donc que l'hétérogénéité de la répartition en oxygène peut-être reliée à celle des porosités de la matrice. Pour les deux types de graphite nucléaire étudiés (figure 4-17), le chlore présente une répartition hétérogène caractérisée par des points d'accumulations de très petite taille. Néanmoins, il est impossible de déterminer la taille de ces amas de chlore puisque celle-ci est inférieure à la résolution spatiale de notre appareillage qui est de 4 ± 1 μm. Les zones ponctuelles enrichies en chlore peuvent correspondre, soit à des nanocristaux de chlorures, soit à des amas, de taille pouvant atteindre le micromètre, enrichis en chlore. Toutefois, il ne s'agit probablement pas d'accumulation d'oxydes puisque l'enrichissement en chlore n'est pas corrélé à l'enrichissement en oxygène.

B.II Nature des espèces gazeuses relâchées sous traitement thermique

Nous avons étudié, par TDP, les formes chimiques sous lesquelles le chlore est susceptible d'être relâché, sous l'effet de la température. Ces expériences ont été réalisées entre la température ambiante et 800 °C sur des échantillons de graphite vierge de chemise de SLA2, de réflecteur de G2 et de l'empilement de SLA2 [Chapitre 3.II.2).a)]. Dans le cas de l'empilement de SLA2, l'étude a été effectuée pour deux orientations préférentielles des grains en utilisant des échantillons XY et Z [Chapitre 4.A.I.2).a)]. Avant d'effectuer l'ensemble des manipulations, nous avons réalisé un "blanc" qui a permis de nous assurer que les espèces désorbées ne proviennent pas du dégazage du système expérimental.

B.II.1) Désorption des espèces oxygénées et du chlorure d'hydrogène

Cinq espèces gazeuses oxygénées ont été identifiées. Il s'agit du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone, de l'eau, de l'oxygène et du dioxyde d'azote. Leur présence correspond probablement à la désorption, sous l'effet du traitement thermique, de composés oxygénés physisorbés et/ou chimisorbés. Une seule espèce gazeuse chlorée, le chlorure d'hydrogène, a été détectée. La présence d'HCl est expliquée par le fait que le graphite nucléaire contient entre 1 et 15 ppm atomique de chlore et environ 20 ppm atomique d'hydrogène selon les échantillons [Chapitre 2.I.3).a).ii]. Le chlore ayant une électronégativité de 3,16 sur l'échelle de Pauling et l'hydrogène de 2,20, ces deux atomes peuvent se lier de façon covalente pour former du chlorure d'hydrogène [Handbook of Chemistry and Physics 2008-2009]. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons décrire brièvement la désorption de des espèces gazeuses oxygénées et du chlorure d'hydrogène entre la température ambiante et 800 °C. Pour l'ensemble des graphites nucléaires étudiés, la figure 4-18 présente les résultats que nous avons obtenu par TDP sur la désorption (a) du CO_2, (b) du CO, (c) d'H_2O, (d) d'O_2, (e) du NO_2 et (f) d'HCl.

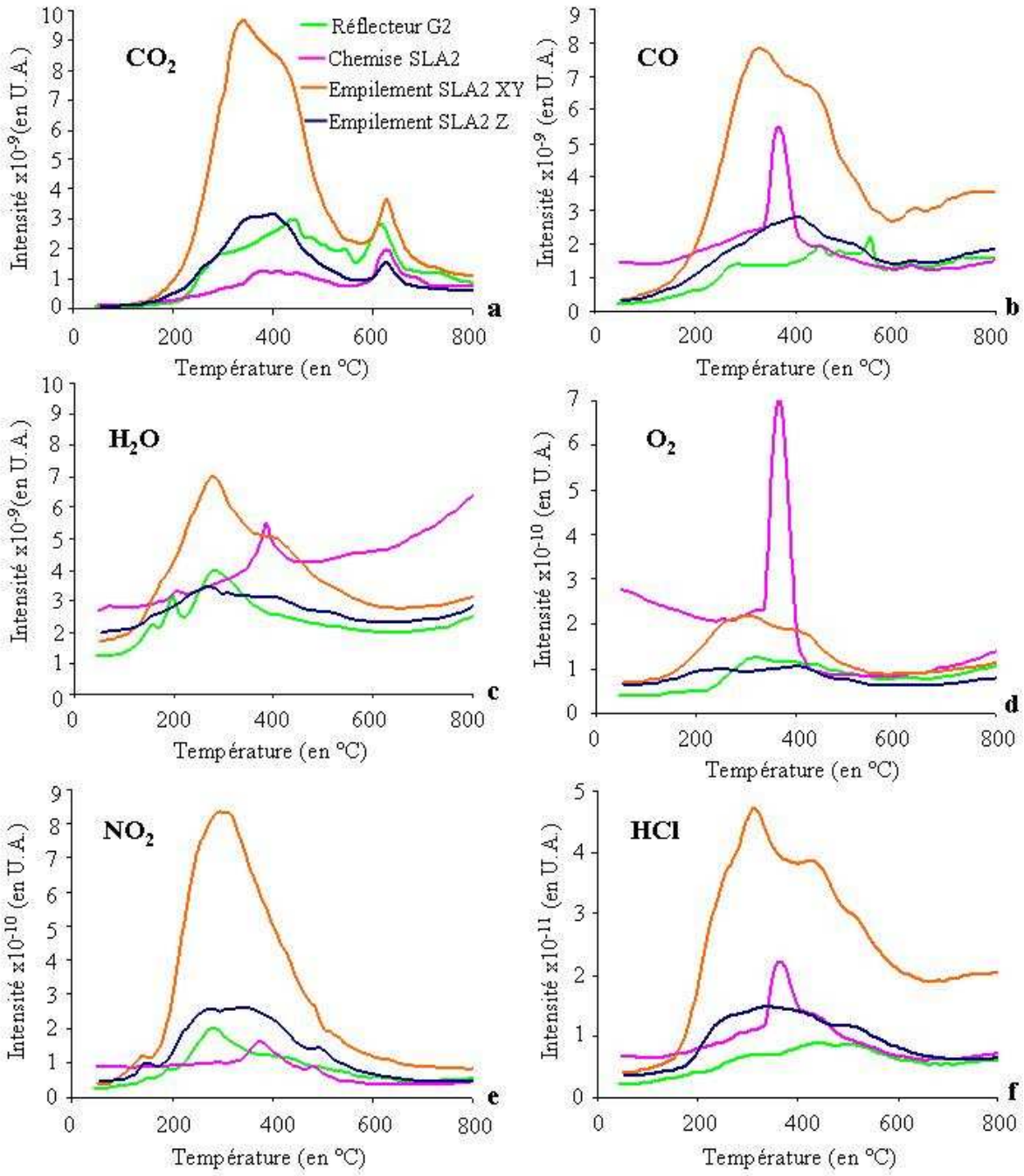

Figure 4-18 : Désorption (a) du CO_2, (b) du CO, (c) d'H_2O, (d) d'O_2, (e) du NO_2 et (f) d'HCl entre la température ambiante et 800 °C

Comme le montre la figure 4-18a, la désorption du CO_2 se déroule en deux étapes. De 150 à 550 °C, le CO_2 se désorbe sous forme d'un large pic. Puis à 625 °C, un pic fin correspond à la seconde étape de désorption. Cette désorption en deux étapes pourrait correspondre à deux localisations, d'accessibilités différentes, de l'oxygène dans le graphite nucléaire vierge.

La désorption du CO, présentée sur la figure 4-18b, se fait de manière différente en fonction des échantillons de graphite nucléaire étudiés. Dans le cas de la chemise de SLA2, elle a lieu dans une gamme de températures assez restreinte, centrée autour de 365 °C. Pour le réflecteur de G2 et l'empilement de SLA2, le CO se désorbe plus progressivement entre 150

et 600 °C. Cette différence est peut-être liée à des différences de porosité. En effet, le graphite de chemise est moins poreux que le graphite d'empilement. Or, nous avons précédemment mis en évidence le fait que la porosité de la matrice constitue un chemin préférentiel pour le relâchement du chlore [Chapitre 4.A.I.2).c)]. La différence de taux de porosité entre les graphites de chemise et d'empilement pourrait expliquer la différence observée sur les températures de désorption.

Comme l'illustre la figure 4-18c, l'H_2O se désorbe de façon relativement différente selon le type d'échantillon analysé. Dans le cas de la chemise de SLA2, l'H_2O se désorbe majoritairement à environ 400 °C. Pour le réflecteur de G2, trois pics de désorption de l'H_2O, situés entre 100 et 350 °C, sont repérables. Enfin, au sein de l'empilement de SLA2, la désorption d'H_2O se fait selon deux pics successifs à 300 et 400 °C. Il est difficile d'expliquer ces différences de températures de désorption. Néanmoins, il semble qu'elles soient directement liées à la nature du graphite (voir tableau 4-1). En effet, l'ensemble des graphites nucléaires a été synthétisé avec le même processus, mais à l'aide de matières premières de natures différentes (cokes, brais, agents épurants…) [Chapitre 2.I.2)].

La figure 4-18d présente la désorption de l'O_2 pour les trois types de graphites nucléaires étudiés. Comme nous l'avons observé pour le CO, dans le cas de la chemise de SLA2, la désorption de l'O_2 a lieu à environ 350 °C alors que pour le réflecteur de G2 et l'empilement de SLA2, celle-ci se déroule sur gamme de températures plus étendue, située entre 150 à 500°C. Comme précédemment, la différence de porosité entre le graphite de chemise et les graphites de réflecteur et d'empilement pourrait expliquer ces différences de températures de désorption.

La figure 4-18e présente la désorption du NO_2 qui se déroule entre 150 et 500 °C, pour l'ensemble des échantillons étudiés.

Comme le montre la figure 4-18f, l'HCl se désorbe entre 200 et 600°C, sous forme d'un pic situé à 350 °C, puis d'un épaulement à environ 450 °C. Cette désorption en deux étapes semble être la signature de l'existence de deux localisations du chlore, d'accessibilités différentes ou de deux formes chimiques de celui-ci. Des résultats semblables ont été obtenus par M.Takeda et son équipe lors d'une étude par TDP de différents charbons [M.Takeda et al. 2006]. La désorption en deux étapes de l'HCl a été interprétée par les auteurs comme la présence de deux formes chimiques du chlore dans les échantillons.

Pour l'ensemble des espèces oxygénées et chlorée détectées, la figure 4-18 montre que la désorption des gaz est influencée par l'orientation préférentielle de la structure du graphite. En effet, dans le cas de l'échantillon XY, la désorption des gaz débute à des températures plus basses que dans celui de l'échantillon Z. Or, les échantillons XY présentent plus de porosités accessibles que les échantillons Z [Chapitre 4.A.I.2).a)]. Une nouvelle fois, ces résultats montrent que les porosités de la matrice graphite constituent des chemins préférentiels de relâchement pour les gaz oxygénés et chloré.

B.II.2) Désorption de l'éthanol

La figure 4-19 présente la désorption de l'éthanol (CH_3CH_2OH) sous l'effet du traitement thermique.

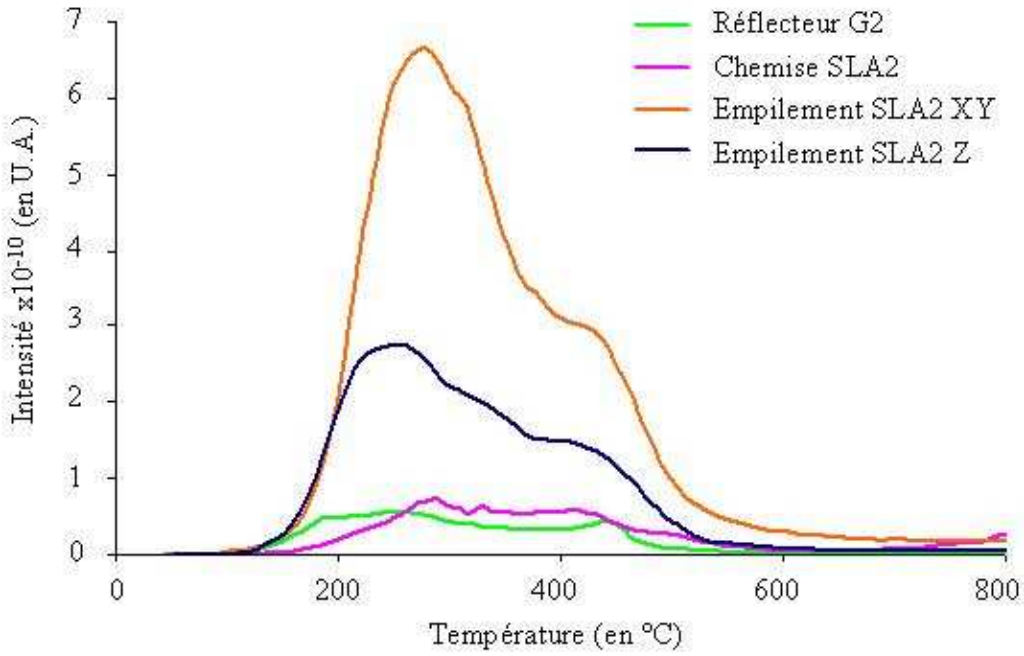

Figure 4-19 : Désorption du CH_3CH_2OH entre la température ambiante et 800 °C

Le CH_3CH_2OH se désorbe en deux étapes : sous forme d'un pic entre 150 et 350 °C, puis d'un épaulement centré à 450 °C.

Etant donné que le graphite nucléaire vierge ne contient pas d'éthanol et que ce solvant est utilisé lors de la découpe des échantillons, nous pouvons penser que ce produit est adsorbé à la surface de la matrice. Nous observons sur la figure 4-19 que, contrairement aux autres espèces gazeuses désorbées provenant du volume de l'échantillon, la désorption de l'éthanol n'est pas influencée par l'orientation préférentielle de la structure du graphite nucléaire. En effet, l'éthanol commence à être désorbé à la même température pour les échantillons XY et Z de SLA2.

B.II.3) Conclusion

Pour l'ensemble des échantillons de graphite nucléaire étudié par TDP, couplée à la spectrométrie de masse, sept espèces gazeuses ont été identifiées. Cette technique analytique n'étant pas quantitative dans notre cas, il est impossible de réaliser une comparaison inter-échantillons des quantités de gaz désorbées [Chapitre 3.II.2).a)]. Néanmoins, les quantités de gaz désorbées au sein d'un même échantillon peuvent être comparées. Le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone et l'eau sont les espèces désorbées dans les quantités les plus importantes. Le chlorure d'hydrogène est l'espèce désorbée dans la quantité la plus faible. En effet, pour un échantillon donné, il y a environ 150 fois moins d'espèces chlorées désorbées que de monoxyde ou de dioxyde de carbone.

De plus, nous avons mis en évidence le fait que la désorption de toutes les espèces gazeuses provenant de composés présents dans le volume du graphite est influencée par l'orientation préférentielle de la structure de la matrice. La désorption des gaz, dont les gaz

chlorés, semble donc se faire à travers les porosités du graphite. Ce résultat est en accord avec celui obtenu lors de l'étude du comportement thermique du chlore implanté dans le graphite nucléaire [Chapitre 4.A.I.2).c)]. En effet, les porosités du graphite nucléaire ont été identifiées comme les chemins préférentiels du relâchement du chlore implanté.

Enfin, une seule des espèces gazeuses détectées est chlorée : le chlorure d'hydrogène. Aucune désorption de dichlore n'a été observée. Le chlorure d'hydrogène se désorbe en deux étapes successives qui paraissent être la signature de l'existence de deux localisations, d'accessibilités différentes, du chlore ou de deux formes chimiques de celui-ci [M.Takeda et al. 2006]. Afin de tester ces hypothèses, des analyses XPS et XANES, présentées dans la suite de ce manuscrit, ont été effectuées.

B.III Evolutions de la densité squelette et de la masse du graphite nucléaire sous traitement thermique

Afin de vérifier que les expériences de TDP n'induisent pas d'oxydation des échantillons, et donc de perte de matière, nous avons suivi les évolutions de la densité squelette et de la masse du graphite nucléaire sous traitement thermique. Pour caractériser l'évolution de la densité squelette du graphite nucléaire, des mesures ont été réalisées par pycnométrie hélium, avant et après TDP [Chapitre 3.III.2).b)]. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4-7.

	Densité squelette avant TDP	Densité squelette après TDP
Chemise de SLA2	2,08 ± 0,02	1,98 ± 0,02
Réflecteur de G2	2,11 ± 0,02	1,76 ± 0,02
Empilement de SLA2	2,12 ± 0,02	1,91 ± 0,02

Tableau 4-7 : Densités squelettes de trois types d'échantillons de graphite nucléaire mesurées par pycnométrie hélium avant et après TDP

Pour l'ensemble des échantillons, nous avons observé que la densité squelette mesurée après TDP est légèrement plus faible que celle mesurée avant TDP. Cette diminution peut être expliquée par la désorption de nombreuses espèces gazeuses [Chapitre 4.II], et donc par une perte de matière, lors de l'expérience de TDP.

Afin de tester cette hypothèse, un suivi de l'évolution de la masse des échantillons de graphite nucléaire d'empilement de SLA2 sous traitement thermique et sous atmosphère inerte a été réalisé par TG [Chapitre 3.II.2).b)]. La figure 4-20 présente le thermogramme obtenu sous azote pour une poudre d'empilement de SLA2.

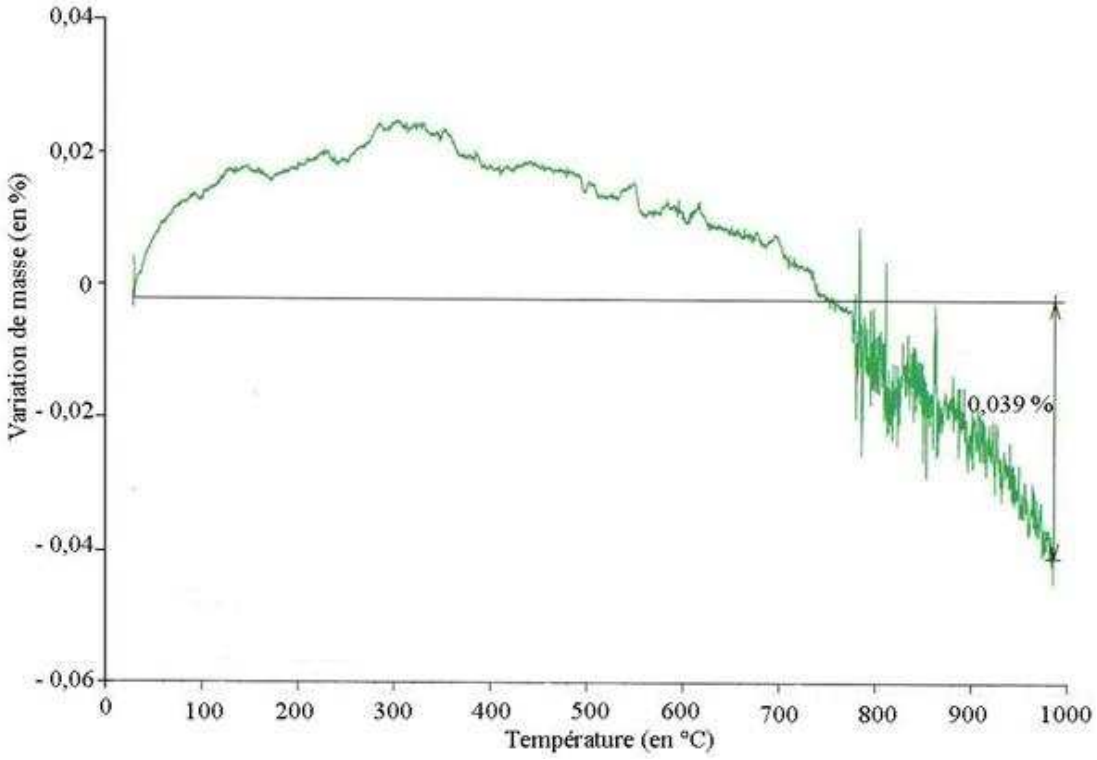

Figure 4-20 : Thermogramme d'une poudre de graphite nucléaire d'empilement de SLA2, réalisé sous azote entre la température ambiante et 1000 °C

Sous l'effet du traitement thermique et au sein d'une atmosphère azotée, une perte de masse très inférieure à 1 % a été mesurée. Ce résultat confirme la légère perte de matière observée précédemment par pycnométrie hélium.

B.IV Spéciations du carbone et du chlore constitutifs par spectroscopie de photoélectrons

Comme l'ont indiqué les expériences de TDP, la désorption du chlorure d'hydrogène se déroule en deux étapes. Afin de savoir si cette cinétique est liée l'existence de deux localisations du chlore, d'accessibilités différentes ou à la présence de deux formes chimiques de celui-ci, des analyses XPS ont été réalisées sur du graphite nucléaire d'empilement de SLA2 [Chapitre 3.III.3).a)]. Des échantillons vierges et recuits pendant 4 h à 200, 600 et 1000 °C ont été analysés. Les analyses XPS ont été réalisées sur des surfaces exemptes de toute pollution, puisque les échantillons ont été clivés sous vide juste avant analyse. Les résultats obtenus sont reproductibles. Ces analyses ont permis d'étudier l'évolution de la teneur de certaines impuretés du graphite nucléaire en fonction de la température. De plus, les spéciations du carbone de la matrice graphite et du chlore constitutif, ainsi que leur évolution sous l'effet du traitement thermique, ont été caractérisées. Dans la suite de ce paragraphe, pour chacun des échantillons, les spectres XPS de survol et les zooms sur les pics 1s du carbone et 2p du chlore seront exposés. Pour un échantillon donné et pour un point d'analyse par XPS, notons que les incertitudes sur l'aire des pics sont comprises entre 2 et 5 % selon la teneur de l'élément étudié. Plus précisément, dans le cas de l'aire des pics 1s du carbone et 2p du chlore, les incertitudes sont respectivement égales à 2 et 4,4 %.

B.IV.1) Caractérisation de certaines des impuretés du graphite nucléaire

Certaines des données disponibles dans la bibliographie et les analyses par activation neutronique du graphite nucléaire ont mis en évidence la présence de diverses impuretés [Chapitre 4.Introduction]. L'XPS permettant de réaliser des caractérisations élémentaires, nous avons utilisé cette technique d'analyse afin de compléter les résultats disponibles pour le graphite nucléaire vierge et pour obtenir des données sur l'évolution de la teneur des impuretés sous l'effet du traitement thermique.

B.IV.1).a) Cas du graphite nucléaire vierge

Le spectre XPS de survol d'un échantillon de graphite vierge est présenté figure 4-21.

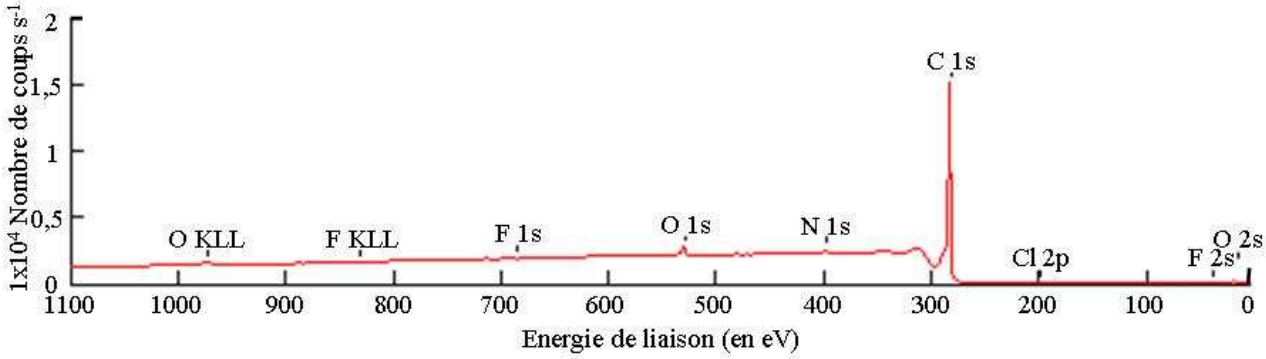

Figure 4-21 : Spectre XPS de survol d'un échantillon de graphite nucléaire vierge d'empilement de SLA2

L'échantillon étant majoritairement composé de carbone, le pic du C 1s, situé à une énergie de liaison de 284,6 ± 0,2 eV, représente 96,5 % atomique du graphite analysé. L'impureté la plus abondante est l'oxygène qui atteint une teneur de 2,5 % atomique. L'échantillon contient également de l'azote (environ 1 % atomique) et des halogènes, dont du fluor et du chlore. Ils sont présents respectivement à des teneurs de 0,1 et moins de 0,1 % atomique.

B.IV.1).b) Effet du traitement thermique

Des analyses XPS ont été effectuées sur des échantillons d'empilement de SLA2 recuits pendant 4 h, à 200 et 600°C sous atmosphère inerte et 1000 °C sous vide secondaire afin de suivre l'évolution de la teneur de certaines impuretés. Les résultats sont présentés sur la figure 4-22.

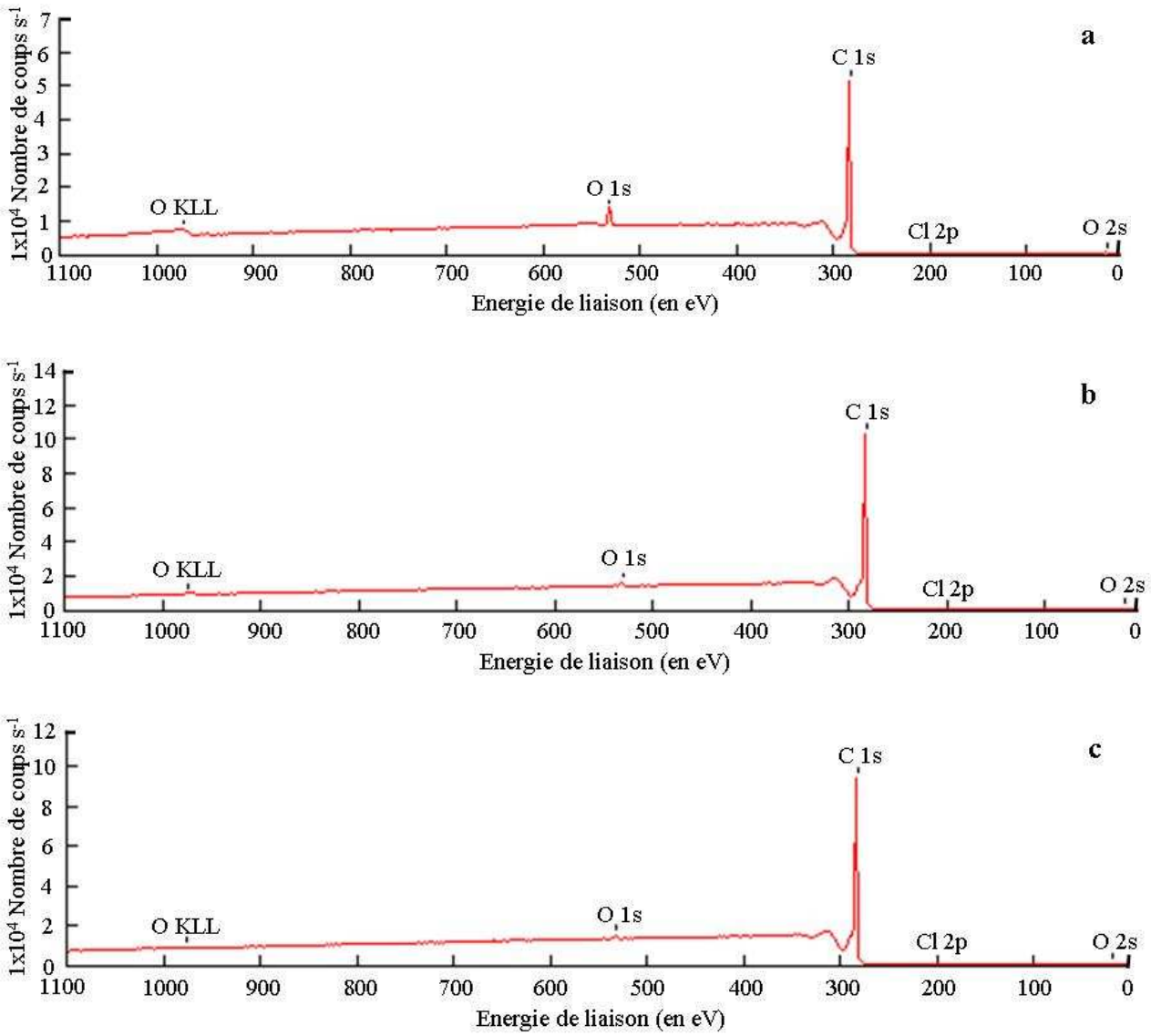

Figure 4-22 : Spectres XPS de survol d'un échantillon de graphite nucléaire d'empilement de SLA2 recuit 4 h (a) à 200, (b) à 600 et (c) à 1000 °C

La figure 4-22a montre que dès 200 °C, le spectre XPS de survol du graphite ne présente plus de contribution due à l'azote et au fluor. De plus, les teneurs en chlore et en oxygène diminuent. Les figures 4-22 b et c illustrent le fait qu'à 600 et 1000 °C, la teneur en chlore continue à décroitre en fonction de la température. A 1000 °C, l'échantillon contient environ 1 % atomique d'oxygène et 99 % atomique de carbone. Le recuit, qu'il soit effectué sous atmosphère inerte ou sous vide secondaire, a donc pour conséquence la diminution de la quantité des différentes impuretés du graphite.

B.IV.2) Spéciation du carbone dans le graphite nucléaire

Afin d'étudier la spéciation du carbone de la matrice graphite, nous nous sommes concentrés sur le pic 1s du carbone (voir figures 4-23 et 4-24), dont l'acquisition a nécessité un comptage d'une durée de 50 s.

B.IV.2).a) Cas du graphite nucléaire vierge

La figure 4-23 présente le spectre XPS du pic 1s du carbone obtenu pour le graphite nucléaire vierge d'empilement de SLA2.

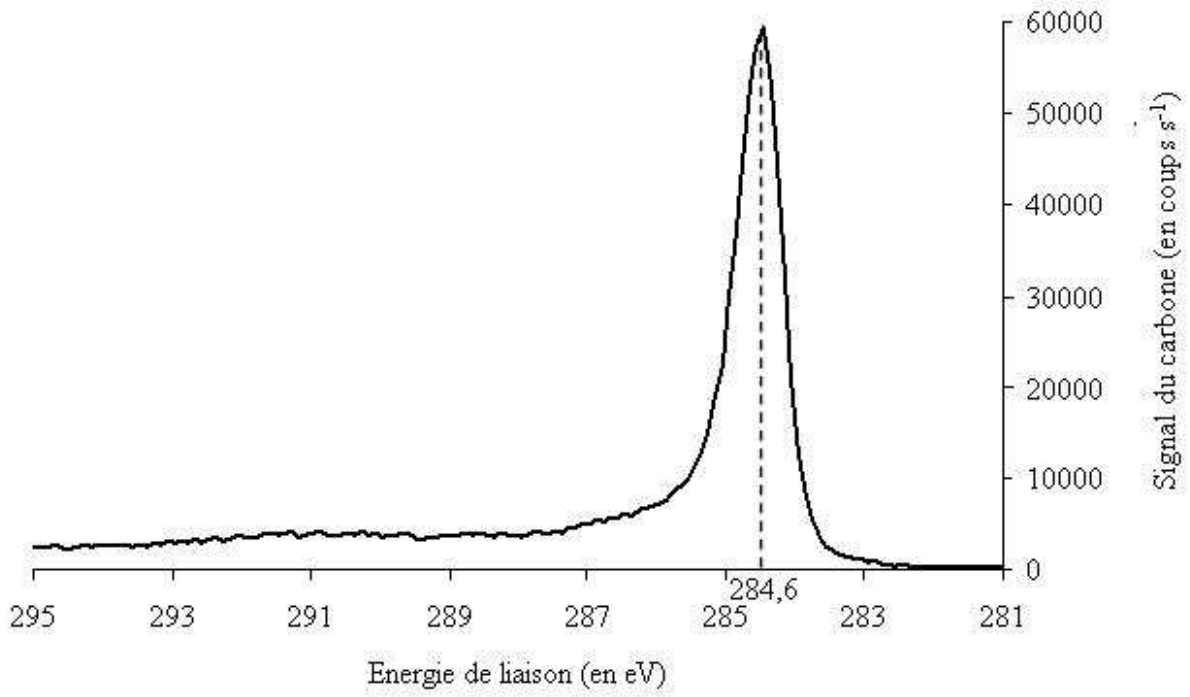

Figure 4-23 : Spectre XPS du pic 1s du carbone d'un échantillon de graphite nucléaire vierge d'empilement de SLA2

Ce spectre est caractéristique des matériaux carbonés. Le pic principal, situé à 284,6 ± 0,2 eV, correspond à la contribution des atomes de carbone hybridés sp^2 de cycle aromatique. Il présente une forme dissymétrique et son étalement en direction des énergies croissantes est lié à la neutralisation, par les électrons de conduction, des trous créés lors de la photoionisation. Ce pic dissymétrique est connu pour être représentatif du graphite pur [P.M.Th.M.van Attekum et G.K.Wertheim 1979 ; F.Sette et al. 1990 ; H.Estrade-Szwarckopf 2004]. Sa présence induit celle d'un pic satellite π-π*, situé entre 290 et 292 eV [H.Estrade-Szwarckopf 2004]. Aux environs de 286,5 eV, la ligne de base située à gauche du pic principal est caractérisée par une intensité élevée. Cela pourrait indiquer la présence d'atomes de carbone liés de façon covalente à des atomes d'oxygène [W.H.Lee et al. 2001 ; H.Estrade-Szwarckopf 2004 ; G.Speranza et al. 2007].

B.IV.2).b) Effet du traitement thermique

Pour évaluer l'évolution de la spéciation du carbone sous traitement thermique, des analyses XPS ont été effectuées sur des échantillons de graphite d'empilement de SLA2 recuits à 200 et 1000 °C pendant 4 h. Le pic 1s du carbone obtenu pour l'échantillon recuit à 1000 °C a été soustrait de celui obtenu pour l'échantillon recuit à 200 °C afin de supprimer l'importante contribution des atomes de carbone hybridés sp^2 de cycle aromatique. Cette procédure permet de faire ressortir les autres contributions. La figure 4-24 présente le spectre XPS obtenu.

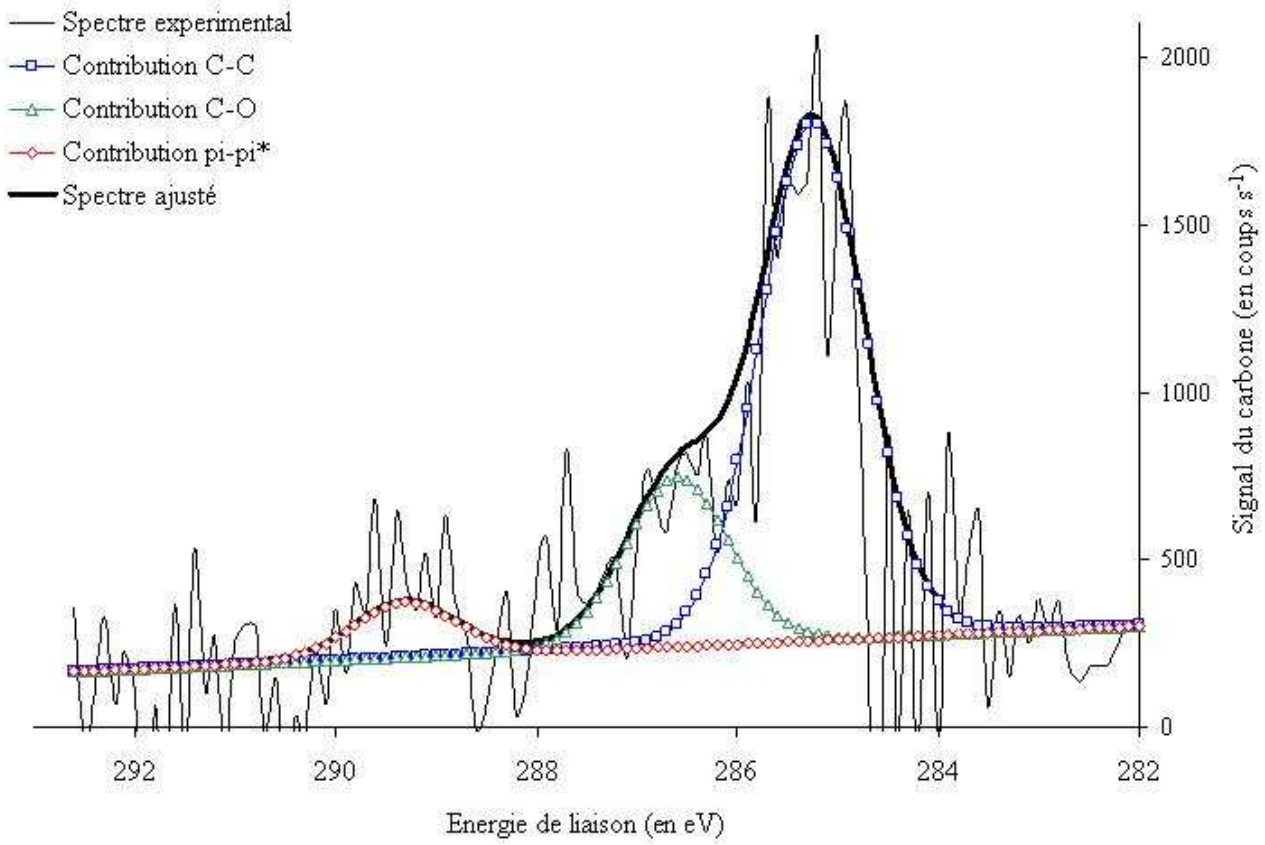

Figure 4-24 : Spectres XPS (expérimental et ajusté) résultants de la soustraction du pic 1s du carbone obtenu à 1000 °C à celui obtenu à 200 °C

Le pic 1s du carbone a été ajusté par trois contributions. L'énergie de liaison et l'aire relative correspondant à chacune d'entre elles sont présentées dans le tableau 4-8. L'incertitude sur l'aire du pic 1s du carbone prend en compte celles issues de la procédure d'ajustement et des analyses multiples.

Nature de la contribution	Energie de liaison (en eV)	Aire relative (en %)
C-C	285,4 ± 0,2	59 ± 4
C-O	286,5 ± 0,2	21 ± 4
π-π*	289,5 ± 0,2	20 ± 4

Tableau 4-8 : Nature des contributions, énergies de liaison et aires relatives du pic 1s du carbone résultant de la soustraction du spectre XPS obtenu à 1000 °C à celui obtenu à 200 °C

Les énergies de liaison des trois pics obtenus ont été attribuées aux contributions C-C, C-O et π-π*. La contribution C-C correspond à des liaisons covalentes entre des atomes de carbone hybridés sp^3 [G.Speranza et al. 2007]. La contribution C-O est liée à la présence de liaisons covalentes entre des atomes de carbone et d'oxygène [W.H.Lee et al. 2001 ; H.Estrade-Szwarckopf 2004 ; G.Speranza et al. 2007]. La dernière contribution π-π* correspond au pic satellite issu des transitions π-π* [H.Estrade-Szwarckopf 2004]. Les aires relatives des différentes contributions montrent que l'augmentation de température de 200 à 1000 °C induit une diminution de l'aire relative de la contribution C-C, ce qui correspond à la disparition

progressive des atomes de carbone hybridés sp^3. De même, le traitement thermique conduit à la rupture des liaisons covalentes entre les atomes de carbone et d'oxygène, ce qui a pour conséquence le relâchement des groupes oxygénés. Ce résultat est cohérent avec la détection, lors des expériences de TDP, de cinq espèces gazeuses oxygénées désorbées du graphite nucléaire entre la température ambiante et 800 °C [Chapitre 4.B.II.1)].

B.IV.3) Spéciation du chlore constitutif dans le graphite nucléaire

Afin d'étudier la spéciation de chlore constitutif du graphite nucléaire, nous nous sommes concentrés sur le pic 2p du chlore (voir figures 4-25 et 4-26), dont l'acquisition a nécessité un comptage d'une durée de 35 min. Comme dans le cas du carbone, l'incertitude sur l'aire du pic 2p du chlore prend en compte celles issues de la procédure d'ajustement et des analyses multiples.

B.IV.3).a) Cas du graphite nucléaire vierge

La figure 4-25 présente le spectre XPS du pic 2p du chlore obtenu pour le graphite nucléaire vierge d'empilement de SLA2.

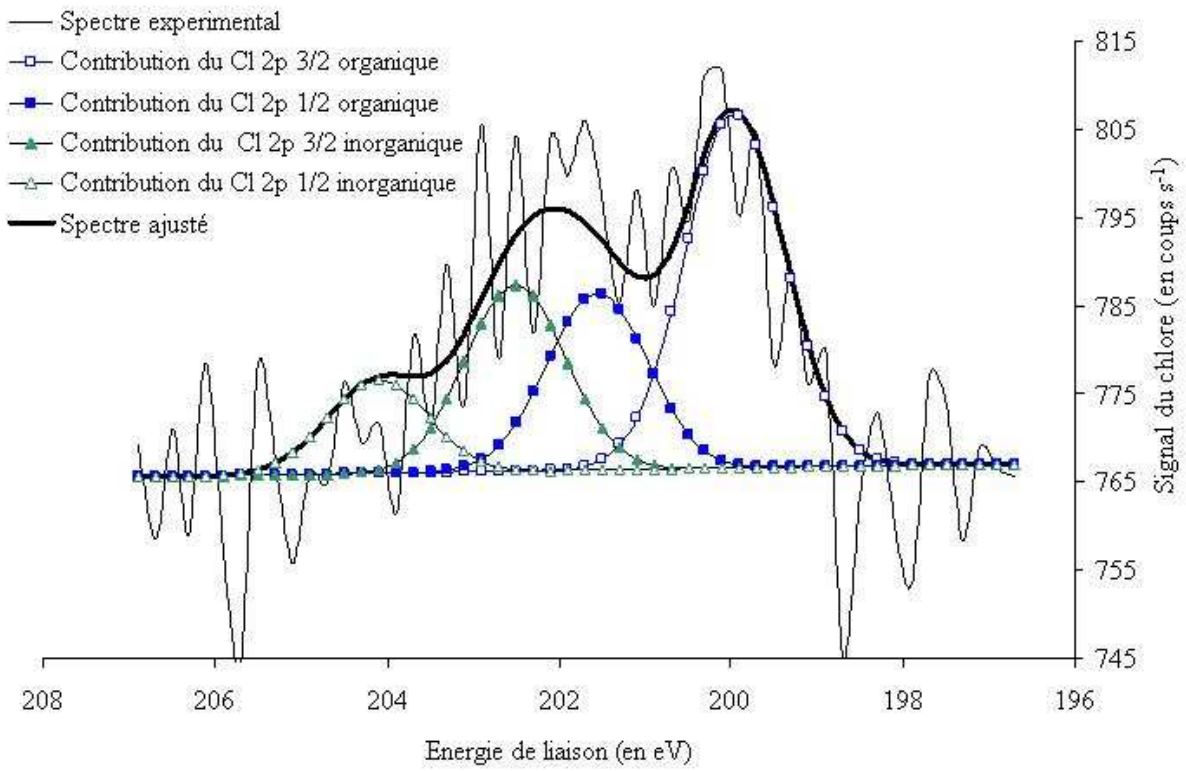

Figure 4-25 : Spectre XPS de pic 2p du chlore d'un échantillon de graphite nucléaire vierge d'empilement de SLA2

Le pic 2p du chlore a été ajusté par quatre contributions. La nature de chacune des contributions, leurs énergies de liaison et leurs aires relatives sont présentées dans le tableau 4-9.

Nature de la contribution		Energie de liaison (en eV)		Aire relative (en %)	
Chlore organique	$2p_{3/2}$	200,0 ± 0,2	199,9 ± 0,2	70 ± 9	45 ± 9
	$2p_{1/2}$		201,6 ± 0,2		23 ± 9
Chlore inorganique	$2p_{3/2}$	202,5 ± 0,2	202,5 ± 0,2	30 ± 9	21 ± 9
	$2p_{1/2}$		204,1 ± 0,2		11 ± 9

Tableau 4-9 : Nature des contributions, énergies de liaison et aires relatives du pic 2p du chlore pour un échantillon de graphite nucléaire vierge

Après déconvolution du pic Cl 2p [J.Moulder et al. 1992], nous en déduisons qu'il est constitué de deux contributions : celle du chlore organique et celle du chlore inorganique dont les énergies de liaison sont respectivement de 200 ± 0,2 et 202,5 ± 0,2 eV [E.Papirer et al. 1995]. Le chlore constitutif du graphite nucléaire vierge est à 70 ± 9 % organique et à 30 ± 9 % inorganique.

Rappelons que le chlore organique correspond aux atomes de chlore liés de façon covalente aux atomes de carbone hybridés sp^2 situés dans les cycles aromatiques [E.Papirer et al. 1995 ; W.H.Lee et al. 2001 ; A.F.Pérez-Cadenas et al. 2003]. La contribution du chlore organique est elle-même composée de deux pics que sont $Cl_{organique}$ $2p_{3/2}$ situé à 199,95 ± 0,2 eV et $Cl_{organique}$ $2p_{1/2}$ centré à 201,55 ± 0,2 eV. Dans notre cas, la différence d'énergie de liaison tabulée de 1,6 eV entre ces deux pics est bien respectée. D'autre part, l'aire du pic $Cl_{organique}$ $2p_{3/2}$ et celle du pic $Cl_{organique}$ $2p_{1/2}$ sont respectivement de 45 ± 9 et 23 ± 9 %. Ces pourcentages sont en accord avec les données théoriques selon lesquelles l'aire du pic Cl $2p_{3/2}$ est le double de celle du pic Cl $2p_{1/2}$ [A.Barrie et al. 1974].

Le chlore inorganique correspond à des espèces oxychlorures [E.Papirer et al. 1995]. Sa présence peut être expliquée par le fait que le graphite nucléaire vierge contient entre 1 et 15 ppm atomique de chlore [Chapitre 2.I.3).a).ii] et environ 2,5 % atomique d'oxygène [Chapitre 4.V.1).a)]. Comme dans le cas du chlore organique, la contribution du chlore inorganique est composée de deux pics : $Cl_{inorganique}$ $2p_{3/2}$ et $Cl_{inorganique}$ $2p_{1/2}$ situés respectivement à 202,5 ± 0,2 et 204,1 ± 0,2 eV. L'aire du pic $Cl_{inorganique}$ $2p_{3/2}$ est de 21 ± 9 % et celle du pic $Cl_{inorganique}$ $2p_{1/2}$ est de 11 ± 9 %. La différence d'énergie de liaison et le rapport des aires entre ces deux pics sont, comme dans le cas du chlore organique, en accord avec les données tabulées [A.Barrie et al. 1974].

B.IV.3).b) Effet du traitement thermique

Le pic 2p du chlore a été étudié pour des échantillons de graphite nucléaire recuits afin de suivre l'évolution de la spéciation de chlore sous l'effet du traitement thermique. La figure 4-26 présente les spectres XPS du pic 2p du chlore obtenus pour des échantillons de graphite nucléaire d'empilement de SLA2 recuits pendant 4 h à 200, 600 et 1000 °C.

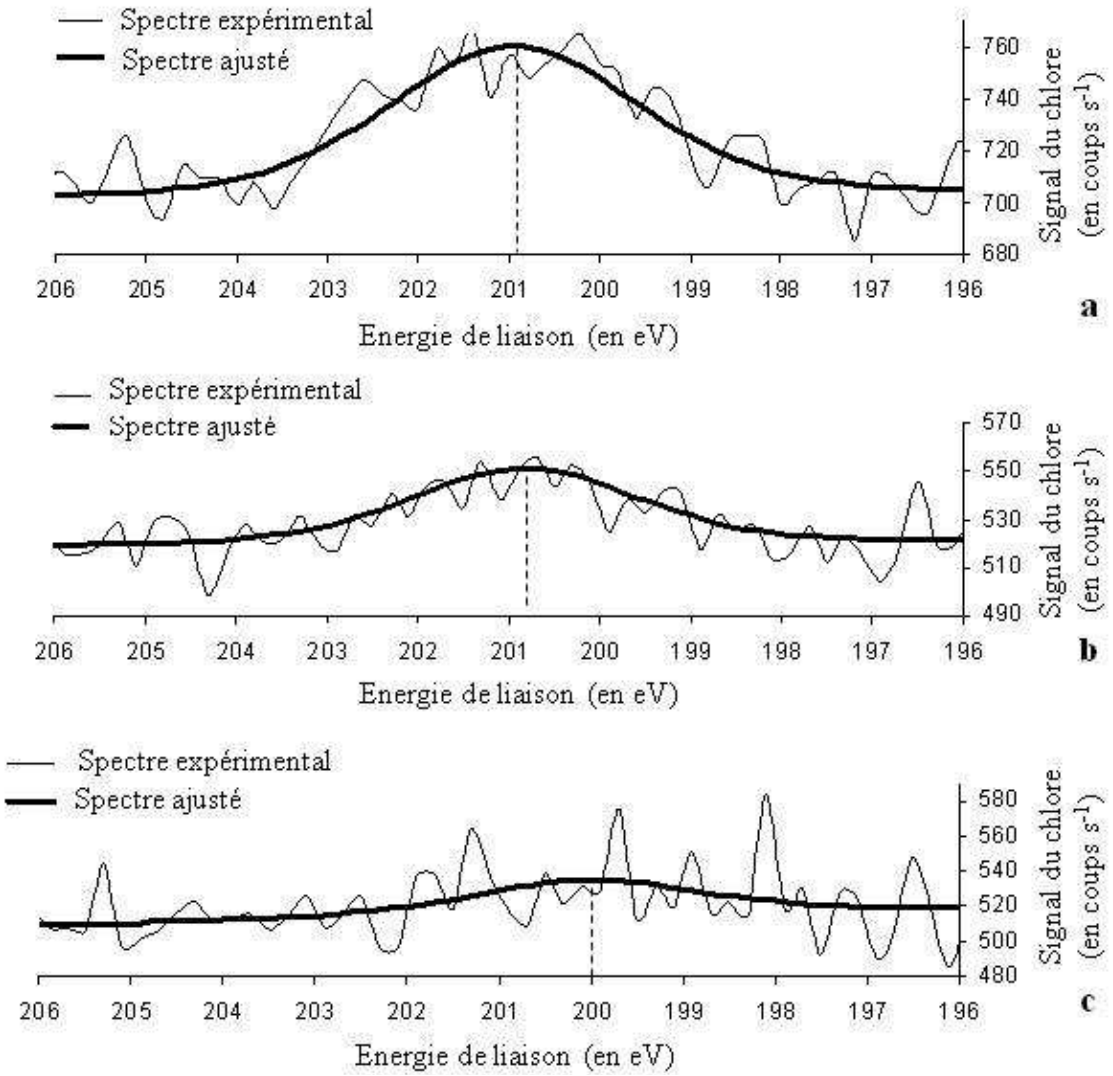

Figure 4-26 : Spectres XPS de pic 2p du chlore d'échantillons de graphite nucléaire d'empilement de SLA2 recuits pendant 4 h à (a) 200 °C, (b) 600 °C et (c) 1000 °C

Le tableau 4-10 rassemble les résultats concernant la quantité relative de chlore présente dans le graphite nucléaire et l'énergie de liaison mesurée pour le pic Cl 2p.

Echantillon	Energie de liaison (en eV)	Aire du pic Cl 2p (en nombre de coups s^{-1})
Vierge	200,0 ± 0,2 et 202,5 ± 0,2	115 ± 5
Recuit 200 °C 4h	200,9 ± 0,2	81 ± 12
Recuit 600 °C 4h	200,7 ± 0,2	62 ± 14
Recuit 1000 °C 4h	200,0 ± 0,2	< 30

Tableau 4-10 : Evolution du pic 2p du chlore (énergies de liaison et aires) suivie par XPS pour des échantillons de graphite nucléaire d'empilement de SLA2 avant et après traitement thermique

Nous observons que l'aire du pic Cl 2p diminue avec l'augmentation de la température de recuit (voir figure 4-26 et tableau 4-10), ce qui correspond à un relâchement du chlore. L'étude de l'évolution des énergies de liaison apporte des informations sur l'évolution de la spéciation du chlore. Comme nous l'avons dit précédemment, les échantillons vierges présentent deux énergies de liaison pour le pic Cl 2p : l'une est celle du chlore organique et l'autre celle du chlore inorganique. Entre 200 et 1000 °C, l'évolution de l'énergie de liaison du pic Cl 2p traduit la diminution progressive de la contribution du chlore inorganique. A 1000 °C, seule la contribution du chlore organique est observable : celle du chlore inorganique a totalement disparu.

Deux composés chlorés de stabilités thermiques différentes ont donc été détectés au sein du graphite nucléaire. Les oxychlorures plus labiles sont relâchés à une température plus basse que les groupes C-Cl. Le relâchement des oxychlorures à basse température est en accord avec celui des espèces oxygénées observé précédemment [Chapitre 4.B.II.1) et B.V.2).b)].

B.IV.4) Conclusion

Le graphite nucléaire vierge d'empilement de SLA2 contient 2,5 % atomique d'oxygène et présente certaines impuretés, dont le chlore. L'étude de la spéciation du carbone confirme que le graphite nucléaire est majoritairement composé d'atomes de carbone hybridés sp^2 de cycle aromatique. Néanmoins, il contient également des atomes de carbone hybridés sp^3. Deux spéciations du chlore, ayant des stabilités thermiques différentes, ont été observées : l'une, majoritaire, est organique (atome de chlore lié de façon covalente à un atome de carbone de cycle aromatique) et l'autre, minoritaire, est inorganique (oxychlorures).
L'ensemble des travaux montre que le traitement thermique, entre 200 et 1000 °C, induit la disparition des atomes de carbone hybridés sp^3, le relâchement des espèces oxygénées et du chlore inorganique. Par conséquent, celui-ci est plus labile thermiquement que le chlore organique.

B.V Spéciation du chlore constitutif par spectroscopie d'absorption X

Les analyses XPS ont mis en évidence la présence de deux formes chimiques du chlore, à 70 ± 9 % sous forme organique et à 30 ± 9 % sous forme inorganique, dans les échantillons de graphite nucléaire vierge d'empilement de SLA2. Après traitement thermique, le chlore est uniquement détecté sous forme organique. Afin de confirmer et de compléter ces résultats, nous avons caractérisé la spéciation et le degré d'oxydation du chlore constitutif du graphite nucléaire par spectroscopie d'absorption X. Les spectres XANES au seuil K du chlore ont été enregistrés pour six échantillons de graphite nucléaire. Quatre d'entre eux sont des échantillons de d'empilement de SLA2, vierge et recuits 4 h à 200 et 600 °C sous balayage d'argon et à 1000 °C sous vide secondaire. Les deux autres sont des échantillons d'empilement de G2, vierge et recuit 4 h à 1000 °C sous vide secondaire. Nous avons comparé ces spectres à ceux obtenus pour différents composés de référence afin d'identifier la spéciation et le degré d'oxydation du chlore constitutif du graphite nucléaire.

B.V.1) Composés de référence

Les résultats concernant la spéciation du chlore dans le graphite nucléaire vierge obtenus par XPS, nous ont amené à choisir deux types de composés de référence [Chapitre 3.III.3).b).ii]. Les premiers contiennent du chlore inorganique et les seconds du chlore organique.

B.V.1).a) Composés de références contenant du chlore inorganique

Nous avons déterminé l'énergie du seuil K du chlore pour chaque composé de référence contenant du chlore inorganique (perchlorate, chlorate, chlorite et chlorure de sodium) [Chapitre 3.III.3).b).ii]. Le tableau 4-11 regroupe l'ensemble des énergies de seuil.

Nom du composé	Formule chimique	Energie du seuil K du chlore
Perchlorate de sodium	$NaClO_4$	2834,0 ± 0,2
Chlorate de sodium	$NaClO_3$	2830,0 ± 0,2
Chlorite de sodium	$NaClO_2$	2826,0 ± 0,2
Chlorure de sodium	NaCl	2826,5 ± 0,2

Tableau 4-11 : Energies du seuil K du chlore pour les quatre composés de référence contenant du chlore inorganique

Les valeurs expérimentales obtenues sont en accord avec celles publiées précédemment par différentes équipes [A.Fillipponi et al. 1993 ; S.E.Shadle at al. 1994 ; F.E.Huggins et G.P.Huffman 1995 ; H.Konishi et al. 2004 ; Y.Pipon et al. 2007]. Les spectres XANES au seuil K du chlore, obtenus en un scan, pour le perchlorate, le chlorate, le chlorite et le chlorure de sodium sont présentés sur la figure 4-27.

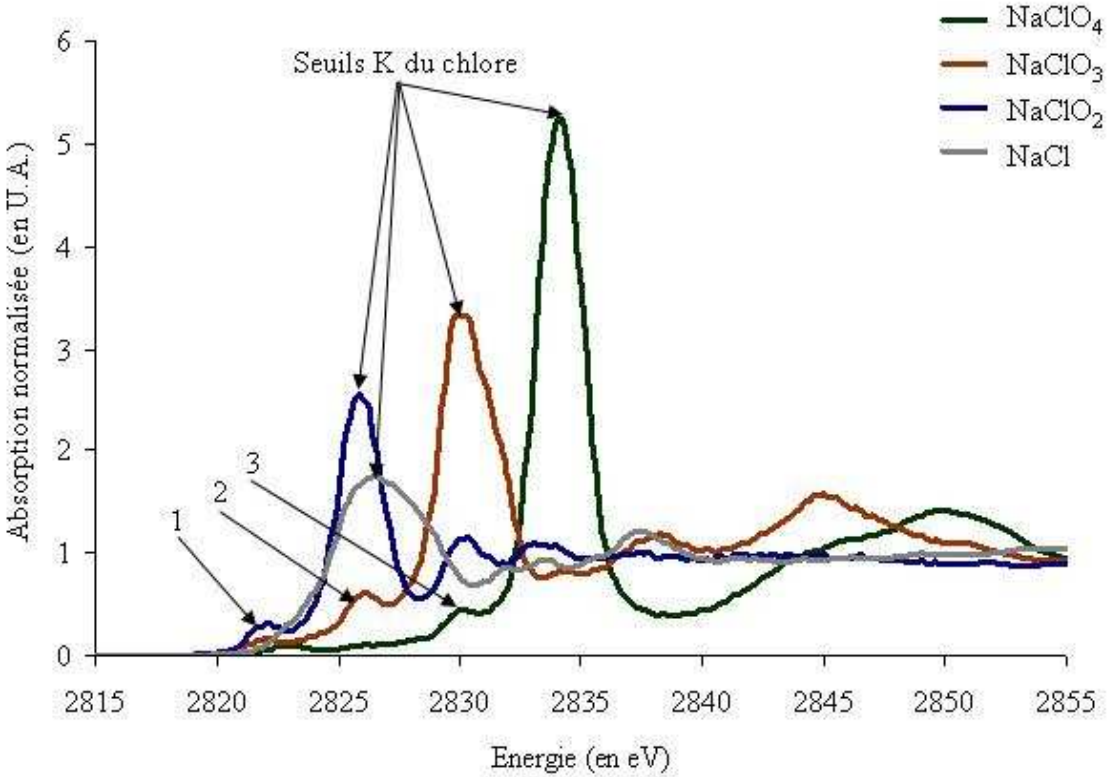

Figure 4-27 : Spectres XANES au seuil K du chlore des quatre composés de référence contenant du chlore inorganique

Le spectre du chlorure de sodium est caractérisé par un seuil d'absorption situé à 2826,5 ± 0,2 eV. Les spectres des trois composés oxychlorures ont un aspect similaire. En effet, ils présentent un pré-pic de faible intensité, un seuil et une première oscillation EXAFS. La position en énergie du seuil est comprise entre 2826,0 ± 0,2 eV pour le chlorite de sodium (Cl^{+III}) et 2834,0 ± 0,2 eV pour le perchlorate de sodium (Cl^{+VII}). Cette dépendance linéaire entre l'énergie du seuil et le degré d'oxydation du chlore a déjà été observée par S.E.Shadle et al. pour la série KCl, $KClO_3$ et $KClO_4$ [S.E.Shadle et al. 1994] et par Y.Pipon et al. pour la série NaCl, $NaClO_2$, $NaClO_3$ et $NaClO_4$ [Y.Pipon et al. 2007]. En nous basant sur ces travaux et à l'aide des énergies de seuil des composés oxychlorures déterminées au cours de notre étude, nous établissons la relation linéaire qui lie les énergies de seuil des anions du chlore et le degré d'oxydation de ces anions pour la série NaClO, $NaClO_2$, $NaClO_3$ et $NaClO_4$. L'équation obtenue pour réaliser cette modélisation est la suivante :

$$E_0 = 2\,q + 2820$$

avec l'énergie du seuil E_0 en eV et le degré d'oxydation du chlore q. La figure 4-28 présente l'évolution de la position en énergie du seuil en fonction du degré d'oxydation du chlore pour la série NaClO, $NaClO_2$, $NaClO_3$ et $NaClO_4$. Les valeurs de l'énergie de seuil du chlorite, chlorate et perchlorate de sodium ont été obtenues expérimentalement, celle de l'hypochlorite de sodium a été calculée.

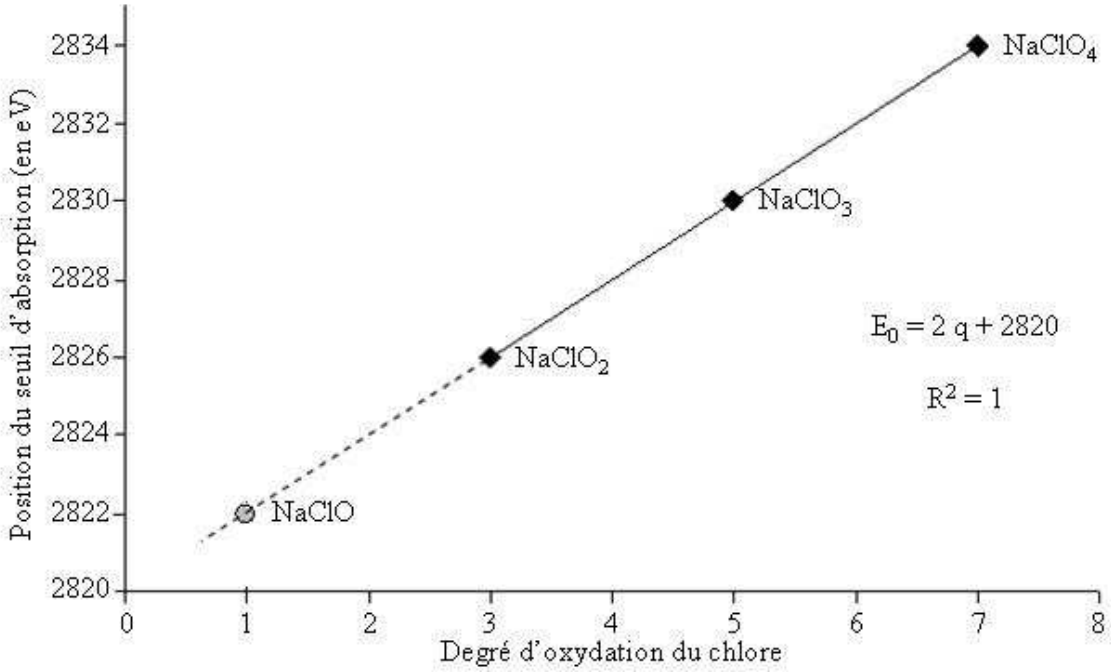

Figure 4-28 : Evolution de la position en énergie du seuil en fonction du dégrée d'oxydation du chlore

Cette évolution est expliquée par une diminution de la densité électronique autour du noyau de chlore [B.Ravel et M.Newville 2005]. En effet, l'accroissement du nombre d'atomes d'oxygène induit une augmentation de l'électronégativité des ligands.
Les spectres XANES de l'ensemble des composés oxychlorures présentent des pics de faible intensité, notés 1, 2 et 3, positionnés à une énergie plus faible que celles de leur seuil (voir figure 4-27). Ces pics de faible intensité ne peuvent pas correspondre à des pré-pics pour deux raisons principales : il n'existe ni d'effet de symétrie du site structural du chlore, ni de

transition énergétique particulière liée à la présence d'un ligand [C. Tarimci et al. 1976 ; S.C. Abrahams et al. 1977 ; R. Wartchow et al. 1978 ; S.E.Shadle et al. 1994]. Il semble que l'on puisse les attribuer à la présence d'un autre oxychlorure de la même série cationique en très faible quantité. Les composés oxychlorures de référence ne sont donc pas purs.

Une évolution sous faisceau des spectres du chlore pour les composés oxychlorures de référence a été observée. La figure 4-29 présente les spectres XANES au seuil K du chlore des composés de $NaClO_2$, $NaClO_3$ et $NaClO_4$, obtenus à l'issue de deux scans en un même point de chacune des pastilles.

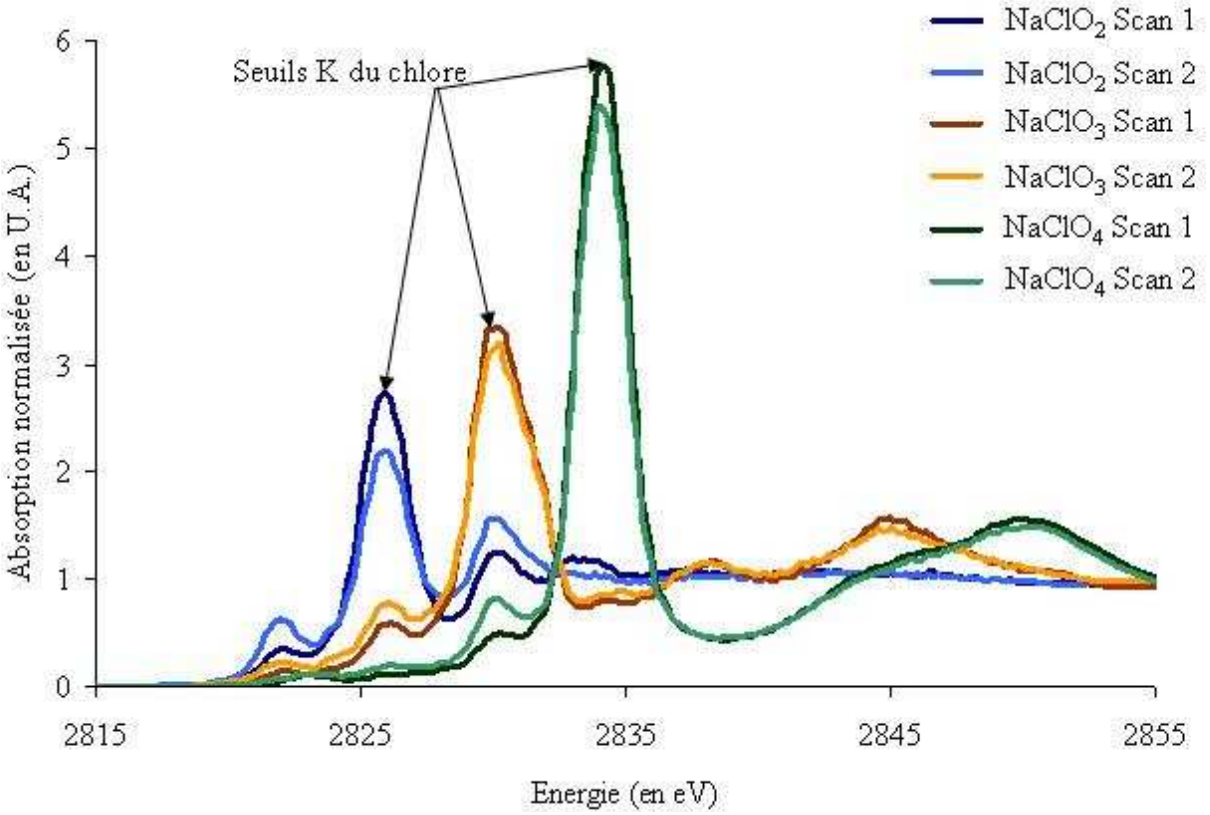

Figure 4-29 : Spectres XANES au seuil K du chlore des composés de $NaClO_2$, $NaClO_3$ et $NaClO_4$, obtenus à l'issue de deux scans réalisés en un même point de chacune des pastilles

Sous l'action du faisceau et pour l'ensemble des oxychlorures analysés, l'intensité du seuil diminue et celle du pic de faible intensité augmente. De plus, pour le $NaClO_2$, l'intensité de la première oscillation EXAFS, située 2830,0 ± 0,2 eV, augmente. Cette énergie correspond à celle du seuil pour le $NaClO_3$. L'action du faisceau induit donc une oxydation partielle du $NaClO_2$ en $NaClO_3$. De même, le $NaClO_3$ et le $NaClO_4$ sont partiellement réduits respectivement en $NaClO_2$ et en $NaClO_3$ sous l'action du faisceau.

L'ensemble des données obtenues concernant la stabilité des oxychlorures est en accord avec la littérature [G. Singh et al. 2004]. En effet, les composés oxychlorures sont connus pour leur sensibilité à l'air et/ou à l'eau et leur instabilité qui conduisent à des réactions d'oxydation, ou dans le cas du perchlorate de sodium, à des réactions exothermiques de dissociation.

B.V.1).b) Composés de référence contenant du chlore organique

Deux composés de références contenant du chlore organique, le chlorure de polyvinyle et le 2-chloroanthracène, ont été analysés [Chapitre 3.III.3).b).ii]. La figure 4-30 présente les spectres XANES au seuil K du chlore, obtenus en un scan, pour ces deux composés de référence. Pour plus de clarté, le spectre du 2-chloroanthracène a été translaté selon l'axe des ordonnées et les traits pointillés verticaux correspondent aux seuils K du chlore.

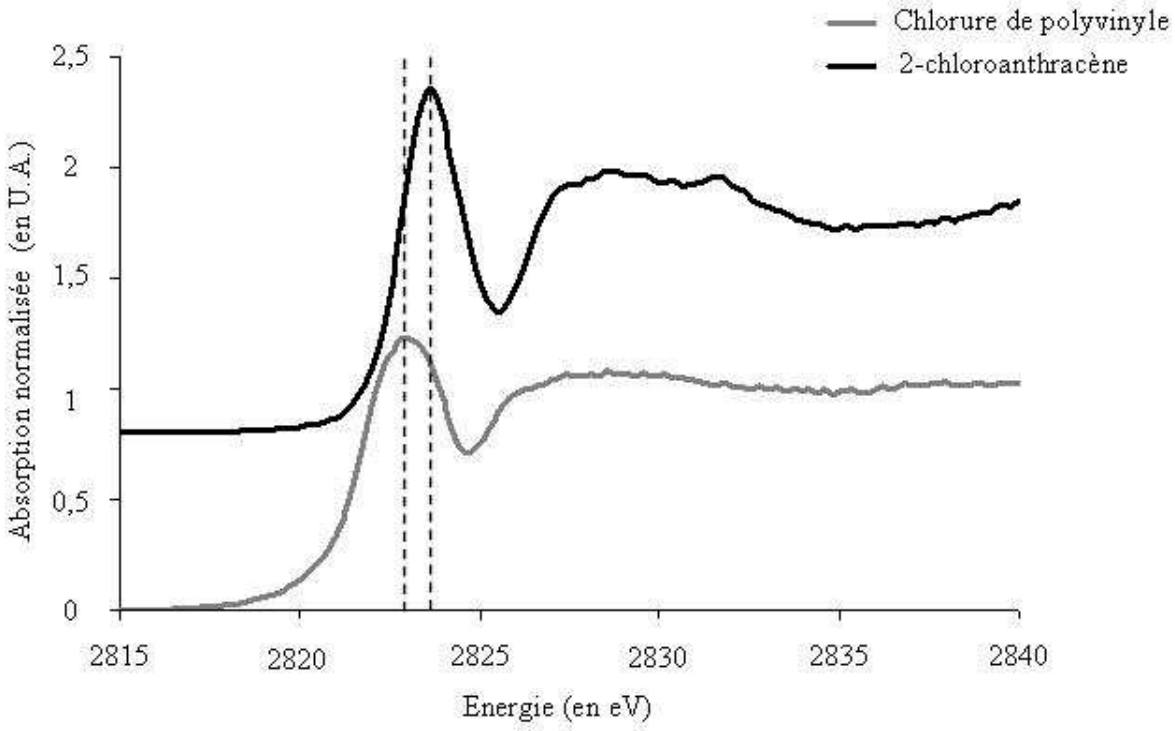

Figure 4-30 : Spectres XANES au seuil K du chlore des deux composés de référence contenant du chlore organique

Les deux spectres ont un aspect similaire. Ils sont caractérisés par un seuil d'absorption, localisé respectivement à 2823,0 ± 0,2 et à 2823,6 ± 0,2 eV pour le chlorure de polyvinyle et le 2-chloroanthracène, et par une première oscillation EXAFS comprise entre 2826 et 2831 eV. La position en énergie du seuil et son évolution en fonction de la structure carbonée à laquelle est liée le chlore sont en accord avec les données de la littérature [S.C. Abrahams et al. 1977 ; F.E. Huggins et G.P. Huffman 1995 ; S. Bucher et al. 2002 ; S.C.B. Myneni 2002 ; W. Klysubun et al. 2007]. En effet, l'énergie de seuil d'un atome de chlore lié à une chaîne aliphatique est inférieure à celle d'un atome de chlore lié à un cycle aromatique.

Afin de tester la stabilité, sous l'action du faisceau, des spectres du chlore pour les composés de référence contenant du chlore organique, deux scans ont été réalisés en un même point pour chacune des pastilles. La figure 4-31 présente ces spectres sur lesquels les traits pointillés verticaux correspondent aux seuils K du chlore.

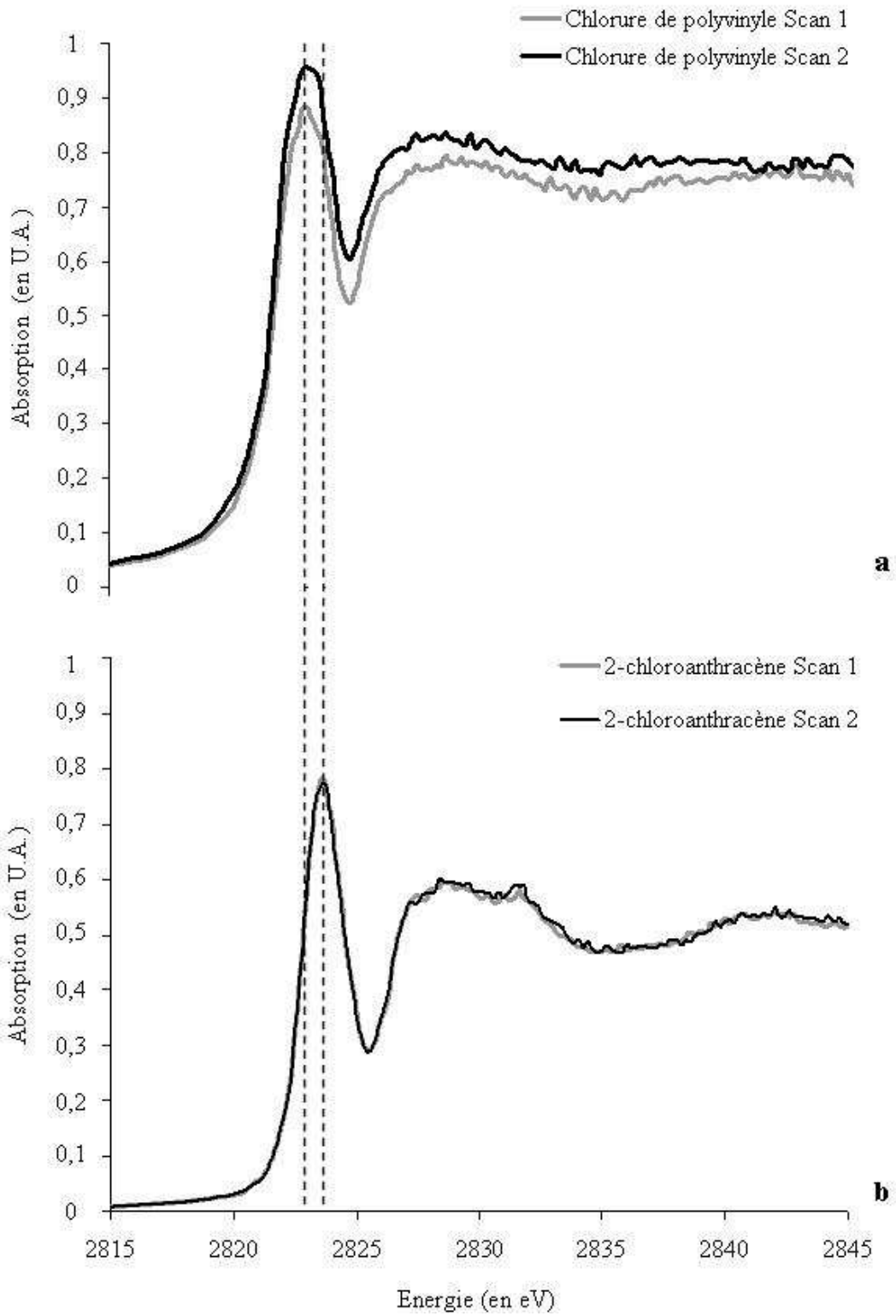

Figure 4-31 : Spectres XANES au seuil K du chlore (a) du chlorure de polyvinyle et (b) du 2-chloroanthracène, obtenus à l'issue de deux scans réalisés en un même point de chacune des pastilles

Pour le 2-chloroanthracène (voir figure 4-31b), les spectres XANES du chlore, obtenus à l'issue du premier et du second scans, sont parfaitement reproductibles. Ce composé est donc stable sous l'action du faisceau. Dans le cas du chlorure de polyvinyle (voir figure 4-31a), une

variation globale du spectre est observée entre les deux scans. L'action du faisceau semble donc modifier la structure de ce composé.

La majorité des composés de référence n'étant pas stable sous l'action du faisceau, nous nous sommes limités par la suite à l'utilisation de spectres XANES au seuil K du chlore, obtenus en un scan. Cette précaution permet de comparer les spectres des composés de référence à ceux des échantillons afin de caractériser la spéciation et la valence du chlore constitutif du graphite nucléaire sans risquer de biaiser les résultats.

B.V.2) Echantillons de graphite nucléaire

Des échantillons de graphite nucléaire d'empilements de SLA2 et de G2, vierges et recuits, ont été analysés.

B.V.2).a) Stabilité du chlore sous faisceau

Afin d'étudier la stabilité du chlore constitutif du graphite nucléaire sous l'action du faisceau, les spectres XANES, obtenus à l'issue de plusieurs scans en un même point de nos échantillons, ont été comparés. A titre d'exemple, la figure 4-32 présente les spectres XANES, obtenus à l'issue de cinq scans en un même point d'un échantillon d'empilement de SLA2 vierge.

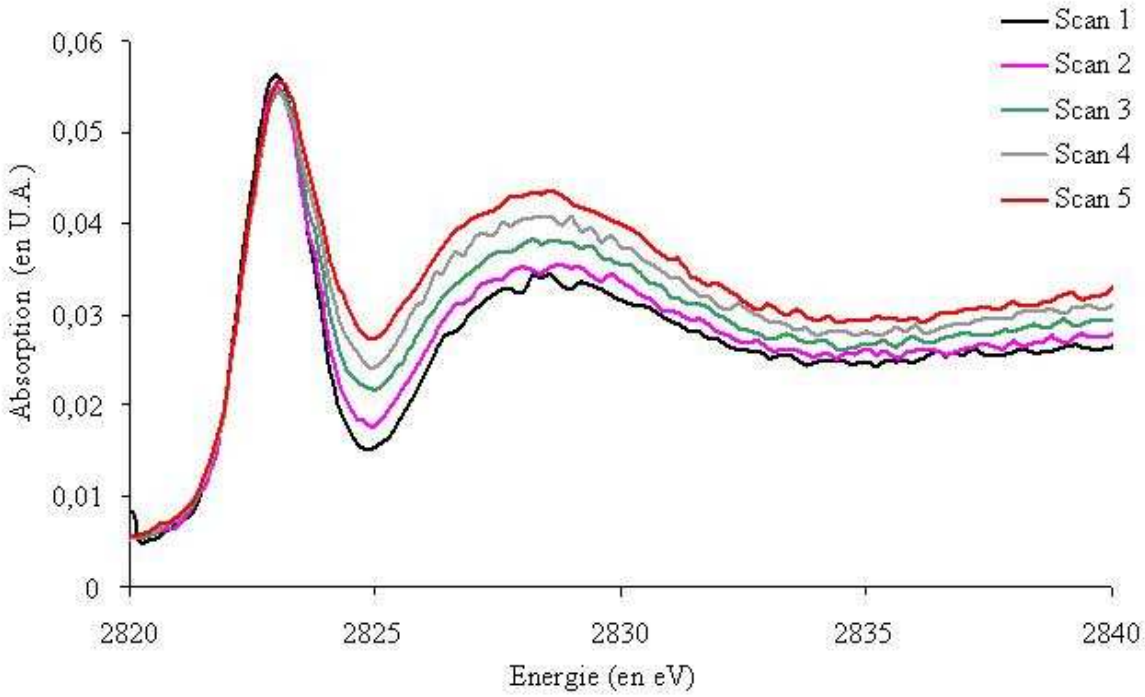

Figure 4-32 : Spectres XANES du chlore constitutif du graphite nucléaire vierge d'empilement de SLA2, obtenus à l'issue de cinq scans réalisés en un même point de l'échantillon

L'aspect, la position et l'intensité du seuil restent inchangés. Néanmoins, il existe une augmentation de l'intensité du spectre dans la région du post-seuil en fonction du temps d'exposition au faisceau de l'échantillon. Ce phénomène a été observé pour l'ensemble des échantillons de graphite nucléaire. Les conditions expérimentales mises en œuvre

(défocalisation du faisceau incident et température de – 220 °C) pour limiter l'échauffement des échantillons lors de l'analyse ne suffisent donc pas à garantir la stabilité du chlore sous faisceau. Par conséquent, comme pour les composés de référence, notre étude est basée sur l'analyse de spectres XANES au seuil K du chlore, obtenus en un scan.

B.V.2).b) Distribution du chlore

Pour caractériser la distribution du chlore constitutif du graphite nucléaire, plusieurs scans ont été enregistrés en différents points des échantillons. La figure 4-33 présente les spectres XANES au seuil K du chlore, obtenus en un scan pour deux points différents d'un échantillon d'empilement de SLA2 vierge.

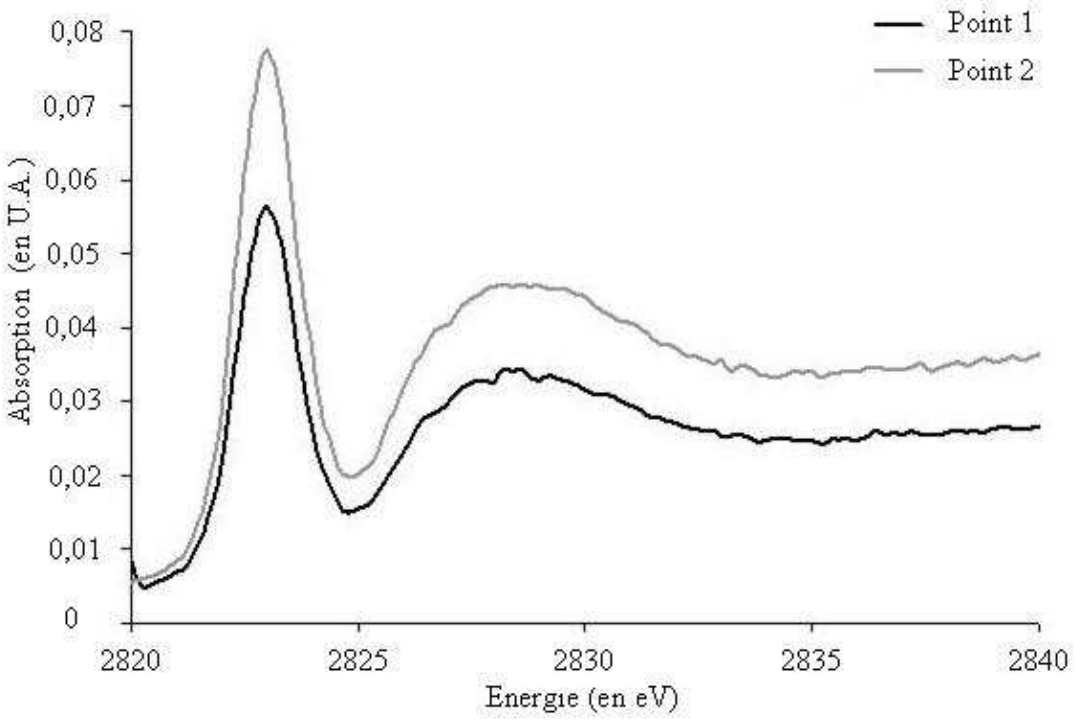

Figure 4-33 : Spectres XANES au seuil K du chlore d'un empilement de SLA2 vierge, obtenus en un scan pour deux points différents de l'échantillon

L'intensité du spectre est plus importante pour le point 2 que pour le point 1. Les conditions analytiques étant les mêmes pour les deux points, l'augmentation de l'intensité globale du spectre traduit une augmentation de la teneur en chlore. La distribution du chlore constitutif dans le graphite nucléaire vierge est donc hétérogène. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par analyse SIMS en mode imagerie [Chapitre 4.B.I]. En effet, la cartographie du ^{35}Cl d'un échantillon d'empilement de SLA2 vierge, présentée en figure 4-17, montre une distribution hétérogène du chlore. De plus, la forme de la première oscillation EXAFS est légèrement différente pour les deux points. Il semble donc que l'environnement du chlore puisse être légèrement différent selon sa localisation dans l'échantillon.

B.V.2).c) Cas du graphite nucléaire vierge

La figure 4-34 présente les spectres XANES au seuil K du chlore d'échantillons de graphite nucléaire vierge d'empilements de SLA2 et de G2. Pour plus de clarté, le spectre de

l'empilement de G2 a été translaté selon l'axe des ordonnées et le trait pointillé vertical correspond au seuil K du chlore.

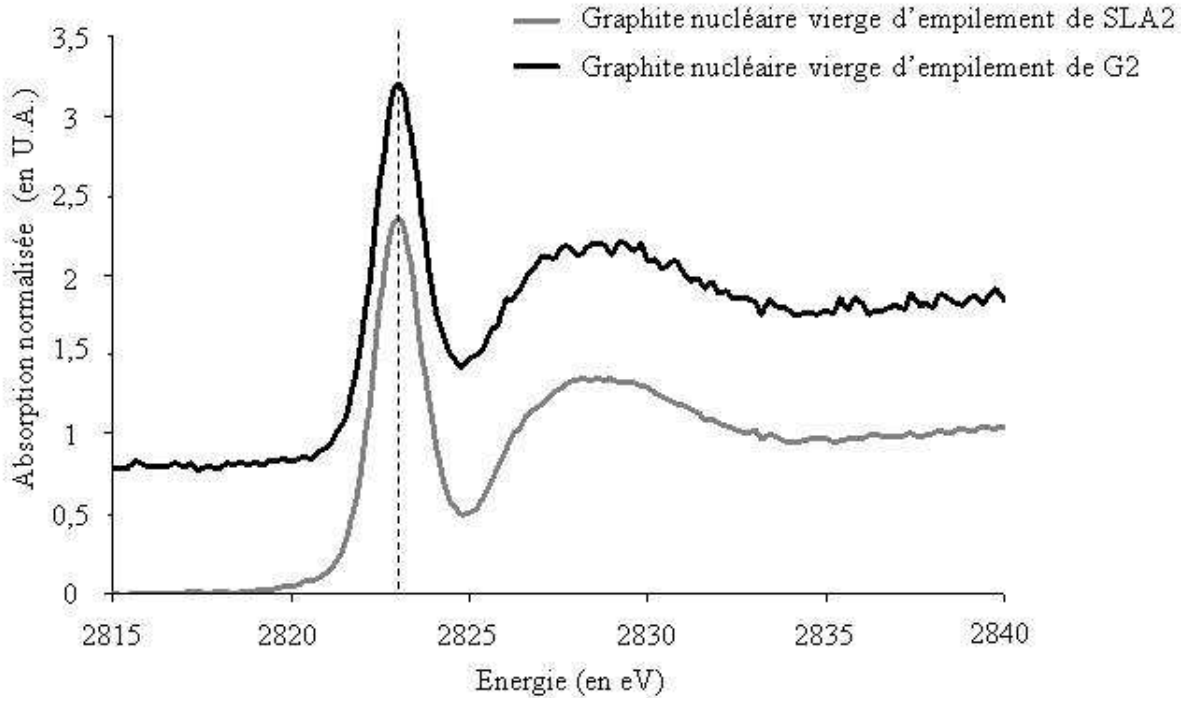

Figure 4-34 : Spectres XANES au seuil K du chlore de deux échantillons de graphite nucléaire vierge d'empilements de SLA2 et de G2

Les deux spectres ont un aspect similaire. Ils présentent un seuil d'absorption, situé à 2823,0 ± 0,2 eV et une première oscillation EXAFS, centrée à 2828,6 ± 0,2 eV. Nous avons comparé ces spectres à ceux des composés de référence.

- Pour l'ensemble des composés de référence contenant du chlore inorganique, la position en énergie du seuil d'absorption est supérieure ou égale à 2826,0 ± 0,2 eV. Les échantillons de graphite nucléaire vierge ne contiennent donc pas de chlore inorganique à un degré d'oxydation de – I, + III, + V et + VII.
- D'après F.E.Huggins et G.P.Huffman, dans le Cl_2 gazeux, la position en énergie du seuil d'absorption du chlore est égale à 2822,7 ± 0,2 eV [F.E.Huggins et G.P.Huffman 1995]. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue pour nos échantillons. Il semble donc que le graphite vierge ne présente pas de chlore gazeux à un degré d'oxydation égal à 0. Ce résultat est conforté par le fait qu'aucun flash intense, caractéristique de la présence de bulles de gaz, n'a été observé lors des analyses SIMS [Chapitre 4.B.I].
- La composition élémentaire du graphite (voir tableau 4-2) nous amène à envisager l'existence de liaisons entre le chlore et des impuretés métalliques comme le fer, le nickel ou le zinc. Ce type de liaison se traduit sur un spectre XANES au seuil K du chlore, par la présence d'un pré-pic centré à environ 2820 eV [C.Sugiura et T.Suzuki 1981 ; S.Muramatsu et C.Sugiura 1982; S.E.Shadle et al. 1995 ; H.Konishi et al. 2004]. L'absence de pré-pic sur les spectres XANES de nos échantillons dément la présence de complexes chlore/métaux dans le graphite nucléaire vierge.
- Enfin, les spectres des échantillons ont été comparés à ceux des composés de référence contenant du chlore organique. Les spectres ont un aspect semblable. La position en énergie du seuil d'absorption des échantillons est égale à celle du chlorure de

polyvinyle. Mais, l'énergie de la première oscillation EXAFS des échantillons est proche de celle du 2-chloroanthracène.

L'ensemble de ces résultats nous permet donc de conclure que le chlore constitutif du graphite nucléaire vierge possède une spéciation organique (le chlore est lié de façon covalente à une chaîne ou un cycle carboné) et présente un degré d'oxydation de – I.

B.V.2).d) Effet du traitement thermique

La figure 4-35 présente les spectres XANES au seuil K du chlore pour des échantillons d'empilements de SLA2 et de G2, vierges et recuits. Pour plus de clarté, les spectres ont été translatés selon l'axe des ordonnées et les traits pointillés verticaux correspondent aux seuils K du chlore.

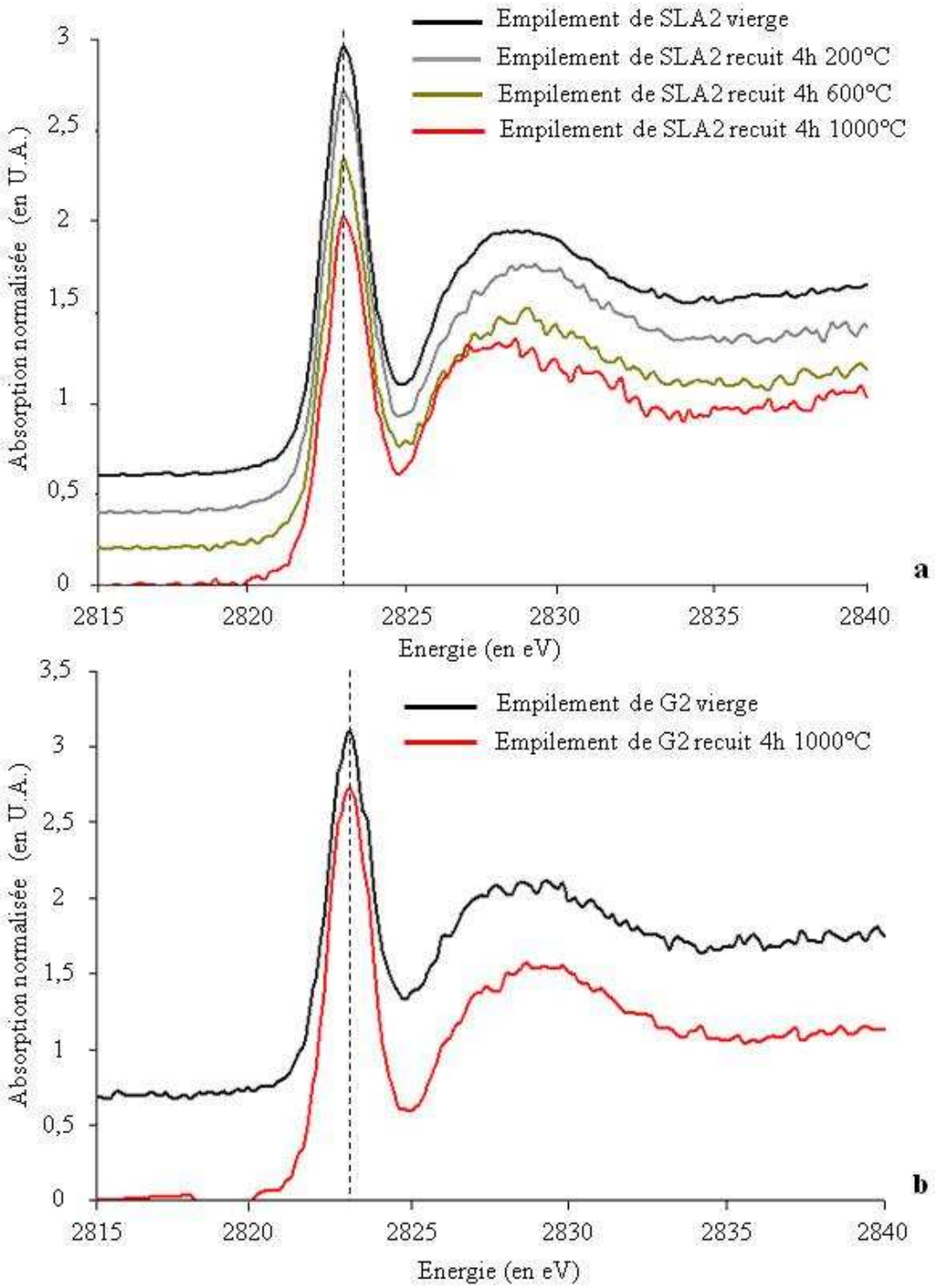

Figure 4-35 : Spectres XANES au seuil K du chlore d'empilements (a) de SLA2 vierge et recuits à 200, 600 et 1000 °C pendant 4 h et (b) de G2 vierge et recuit à 1000 °C pendant 4 h

Sous l'effet du traitement thermique, l'évolution des spectres XANES est semblable pour les deux types d'empilements. Le rapport signal sur bruit des spectres diminue en fonction de l'augmentation de la température de recuit. Cette diminution est la signature d'un relâchement du chlore sous l'effet du traitement thermique. Ce résultat est cohérent avec les données obtenues par SIMS et TDP, lors de nos études précédentes [Chapitre 4.A.I.1) et B.II.3)]. En effet, nous avons mis en évidence un relâchement du chlore dès 200 °C sous forme HCl. Le

traitement thermique n'induit, par contre, pas de changement de la position en énergie du seuil d'absorption. Il reste égal à 2823,0 ± 0,2 eV pour les empilements de SLA2 et de G2. De plus, aucune évolution de la forme du spectre n'est observée entre les échantillons vierges et recuits. Le traitement thermique ne semble donc pas induire de changement de la spéciation du chlore. Après traitement thermique, le chlore constitutif du graphite nucléaire présente une spéciation organique et possède un degré d'oxydation égal à - I.

B.V.3) Conclusion

Les analyses XANES du graphite nucléaire d'empilements de SLA2 et de G2 vierge, ont mis en évidence la spéciation organique et le degré d'oxydation – I du chlore constitutif. Néanmoins, à l'issue de cette expérience, il reste difficile de savoir si le chlore est lié de façon covalente à des chaînes linéaires ou à des cycles aromatiques carbonés. Pour trancher, il faudrait analyser un plus grand nombre de composés de référence contenant du chlore organique et en particulier, des composés d'intercalation chlorés. En effet, dans le graphite nucléaire, la distance entre les plans de graphène étant de 3,35 Å, le chlore négatif, de faible rayon anionique (1,81 Å), pourrait s'intercaler entre ces plans. De plus, même si cela nécessite un temps d'analyse important, exploiter la partie EXAFS des spectres permettrait de caractériser la distance des liaisons entre les atomes de chlore et leurs proches voisins complétant ainsi les informations sur la spéciation et le degré d'oxydation du chlore obtenues grâce aux spectres XANES.
Le traitement thermique induit une diminution de la teneur en chlore mais ne change ni sa spéciation, ni son degré d'oxydation. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par TDP qui montre la désorption d'HCl dans lequel le chlore est au degré d'oxydation de – I [Chapitre 4.B.II.3)].

La comparaison des résultats, obtenus par XPS et XANES, pour le graphite nucléaire vierge montre que la majorité du chlore constitutif est organique. Néanmoins, il existe une petite différence entre les données XPS et XANES. En effet, par XPS, nous avons détecté une majorité de chlore organique (70 ± 9 %) et une minorité de chlore inorganique (30 ± 9 %). Au cours des analyses XANES, nous avons mis en évidence du chlore organique, mais nous n'avons pas détecté de chlore inorganique. Au vue de la limite de détection de cette technique, la quantité de chlore inorganique présente dans le graphite nucléaire vierge est donc inférieure à 10 %. Cette légère différence pourrait être expliquée par le fait que pendant l'étape d'épuration du graphite, une partie du chlore puisse former des oxychlorures tapissant les surfaces internes de la matrice, c'est-à-dire les pores. Cette hypothèse permettrait d'expliquer l'écart des résultats obtenus par XPS et XANES. En effet, l'XPS sonde une profondeur équivalente à quelques nanomètres à la surface d'un échantillon présentant des pores ouverts. Elle est de ce fait particulièrement sensible aux oxychlorures qui tapissent les surfaces internes de ces pores. En revanche, le XANES sonde une profondeur de plusieurs dizaines de micromètres ce qui le rend plus sensible au chlore organique présent globalement dans la matrice. Le fait que cette technique n'ait pas permis de mettre en évidence la présence d'oxychlorures montre bien que l'épaisseur de ces films est certainement très faible, de l'ordre de quelques nanomètres.

B.VI Conclusion

Nous avons étudié le chlore constitutif du graphite nucléaire et son comportement thermique.

Dans le graphite nucléaire vierge, nous avons mis en évidence la distribution hétérogène du chlore constitutif. Des amas enrichis en chlore, d'un diamètre compris entre le nanomètre et le micromètre, ont été observés. Leur composition exacte n'est pas connue. Néanmoins, ils ne correspondent pas à l'accumulation d'oxydes puisque l'enrichissement en chlore n'est pas corrélé à l'enrichissement en oxygène. D'autre part, la spéciation du chlore a été étudiée par deux techniques analytiques : l'XPS et le XANES. Les résultats obtenus présentent une tendance similaire. Le chlore constitutif du graphite nucléaire vierge est majoritairement organique, c'est-à-dire qu'il est lié de façon covalente à un atome de carbone, et possède un degré d'oxydation égal à – I. Le chlore organique peut avoir deux provenances. D'une part, le graphite nucléaire est synthétisé à partir de coke de pétrole et de brai de houille. Ces matières premières carbonées sont proches du charbon. Or, d'après la littérature, ce matériau contient du chlore dont la spéciation est majoritairement organique [F.E.Huggins et G.P.Huffman 1995 ; F.E.Huggins et G.P.Huffman 1996]. Il est donc envisageable que le graphite nucléaire soit synthétisé à partir de matières carbonées contenant du chlore organique. D'autre part, au cours de la synthèse du graphite nucléaire, lors de l'étape d'épuration [Chapitre 2.I.2).d).iii], des atomes de chlore peuvent se substituer à certains atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de plans de graphène [Chapitre 2.II.4)].

Nous nous sommes également intéressés à l'effet du traitement thermique sur le comportement du chlore. Dès 200 °C, il est relâché, sous forme HCl, au travers des porosités du graphite nucléaire. Cette désorption se déroule en deux étapes, ce qui peut être la signature de deux localisations du chlore, d'accessibilités différentes ou de deux spéciations du chlore. Cette dernière hypothèse semble peu probable car dans le graphite vierge, la spéciation du chlore est majoritairement organique et son degré d'oxydation est inchangé après traitement thermique. Le graphite nucléaire étant un matériau poreux, il est envisageable que le chlore situé à proximité des porosités ouvertes soit plus labile thermiquement que celui localisé dans le volume.

En résumé

Dans les réacteurs UNGG, le graphite nucléaire est le modérateur. Lorsqu'il est introduit dans la centrale, il contient de nombreuses impuretés, dont du chlore présent à hauteur de quelques dizaines de ppm. Au cours de notre étude, la distribution hétérogène du chlore constitutif du graphite nucléaire vierge a été mise en évidence. Des concentrations ponctuelles, pouvant correspondre à des nanocristaux de chlorures ou à des amas de taille micrométrique contenant du chlore, ont été observées. Nous avons également identifié la spéciation et le degré d'oxydation du chlore. Il est majoritairement organique, c'est-à-dire qu'il est lié de façon covalente à un atome de carbone, et possède un degré d'oxydation égal à – I.

Pendant le fonctionnement du réacteur, le graphite subit les effets de la température. En effet, la modération des neutrons rapides et le contact avec le gaz caloporteur induisent un échauffement de la matrice graphite qui peut atteindre une température maximale de 500 °C. Nous nous sommes donc intéressés à l'effet du traitement thermique sur la matrice graphite et sur le comportement du chlore. Les recuits réalisés entre 200 et 1000 °C induisent une restructuration progressive et partielle du graphite nucléaire. En extrapolant ces résultats à l'évolution de la structure de la matrice en réacteur, il est probable que les actions conjointes du flux neutronique et de la température conduisent à l'obtention de graphite peu endommagé dans les parties basses et périphériques de l'empilement et très déstructuré dans les parties hautes et centrales de celui-ci. Nous avons également identifié le mécanisme principal de migration du chlore dans le graphite nucléaire sous l'effet du traitement thermique. Dès 200 °C, le chlore est relâché sous forme HCl, au travers des pores du graphite. Pour l'ensemble des échantillons étudiés, l'énergie d'activation de ce processus est très faible (0,50 eV), ce qui indique qu'il se produit de façon quasi athermique. Notons qu'à 500 °C, température maximale du graphite en réacteur, et pour des recuits de courtes durées (4 h), il existe un appauvrissement en chlore d'environ 20 %. Il semble donc qu'une quantité non négligeable de chlore soit relâchée dans le gaz caloporteur peu de temps après la mise en fonctionnement du réacteur. Enfin, la spéciation et le degré d'oxydation du chlore constitutif du graphite nucléaire sont inchangés (chlore organique dont le degré d'oxydation est égal à – I) sous l'effet du traitement thermique.

Chapitre 5 : Effets de l'oxydation thermique et de la corrosion radiolytique du graphite nucléaire sur la distribution et la spéciation du chlore

Dans ce chapitre, nous présenterons l'étude expérimentale des effets de l'oxydation thermique et de la corrosion radiolytique du graphite nucléaire sur la distribution et la spéciation du chlore constitutif. Afin d'identifier les effets respectifs de ces deux phénomènes, nous les avons étudiés séparément. Dans ce contexte, la première partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation des effets de l'oxydation thermique et la seconde est consacrée à celle des effets de la corrosion radiolytique.

L'ensemble des études présentées dans ce chapitre a été réalisé sur des échantillons de graphite nucléaire d'empilement de SLA2. Les caractéristiques de ce type de graphite et ses impuretés chimiques sont présentées dans les tableaux 4-1 et 4-2 du chapitre 4.

A. Effets de l'oxydation thermique du graphite nucléaire

Dans le cadre de cette étude, les échantillons utilisés sont des cylindres d'un diamètre de 1,2 cm et d'une longueur d'environ 2,5 cm. Nous les avons analysés par thermogravimétrie, couplée à la spectrométrie de masse, pour d'une part, quantifier la variation de masse du graphite et d'autre part, caractériser le comportement du chlore sous l'effet de l'oxydation thermique.

Afin d'être représentatif des effets de l'oxydation subis par le graphite nucléaire lors de son passage en réacteur, nous avons effectué, entre la température ambiante et 600 °C, une première expérience sous un flux gazeux constitué de CO_2 pur et une autre avec du CO_2 majoritaire qui contient également 25 000 ppm de monoxyde de carbone, 500 ppm de méthane, 100 ppm d'oxygène et 100 ppm d'hydrogène.

A.I Impact de l'oxydation thermique sur la matrice graphite

A.I.1) Expériences de thermogravimétrie à "blanc"

Nous avons d'abord réalisé un "blanc" afin d'identifier les variations de masse provenant du dispositif expérimental. Quelle que soit la nature du flux gazeux utilisé, les thermogrammes obtenus sont similaires. La figure 5-1 présente un thermogramme obtenu lors d'un "blanc" pour deux atmosphères de travail : CO_2 pur et CO_2 majoritaire.

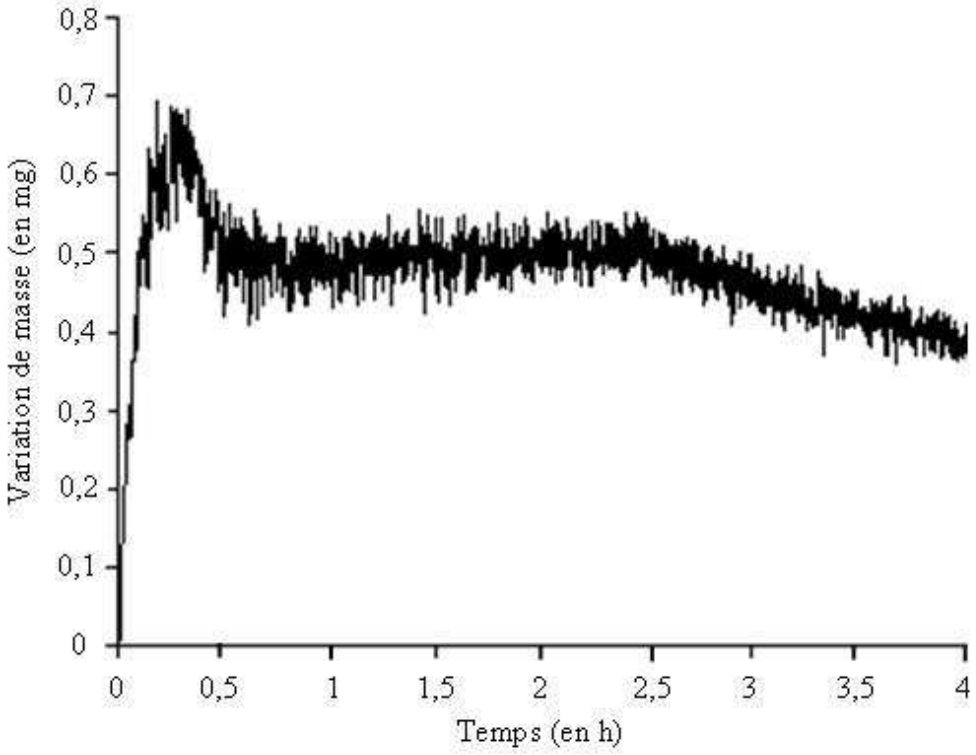

Figure 5-1 : Thermogramme obtenu lors d'un "blanc" pour deux atmosphères de travail : CO_2 pur et CO_2 majoritaire

- Nous observons que la première demi-heure d'expérience correspond à la montée en température du four de 25 à 600 °C. Nous mesurons une prise de masse de l'ordre de 0,70 mg, suivie d'une perte de masse d'environ 0,25 mg. Cette variation de masse est

en fait un artefact dû à l'évolution de la poussée d'Archimède qui s'exerce sur le montage expérimental.

- Entre 0,5 et 2,5 h, le four régule la température à 600 °C. Au cours de cette isotherme de 2 h, nous n'avons pas détecté de variation de masse.
- Enfin, à partir de 2,5 h d'expérience, le chauffage est stoppé et la phase de refroidissement débute. A ce moment, nous détectons une perte de masse provenant du dispositif expérimental.

Ce "blanc" met donc en évidence que seule la phase isotherme permet de suivre précisément la variation de masse d'un échantillon.

A.I.2) Expériences de thermogravimétrie réalisées sur du graphite nucléaire

Nous avons réalisé des expériences de TG avec du graphite d'empilement de SLA2. Comme dans le cas du "blanc", nous avons travaillé dans deux atmosphères gazeuses : CO_2 pur et CO_2 majoritaire. Ces expériences montrent que les thermogrammes obtenus sont identiques, nous avons donc choisi de n'en présenter qu'un sur la figure 5-2.

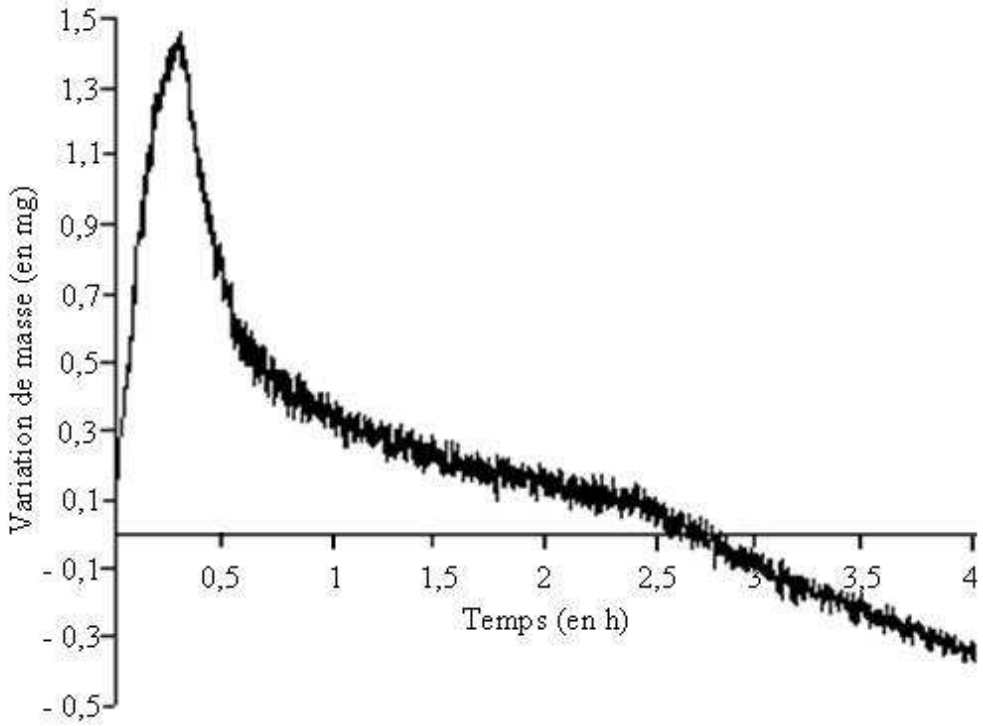

Figure 5-2 : Thermogramme obtenu lors d'une expérience de TG réalisée sur un échantillon de graphite d'empilement de SLA2 dans deux atmosphères gazeuses : CO_2 pur et CO_2 majoritaire

Comme précisé dans le paragraphe précédent, nous nous sommes intéressés à la phase isotherme. Entre 0,5 et 2,5 h, le dispositif expérimental est maintenu à 600 °C et la perte de masse détectée est celle de l'échantillon. Sous l'effet de l'oxydation thermique, à 600 °C et pour une durée de 2 h, les pertes de masse du graphite nucléaire sont respectivement égales à 0,01 et 0,005 % sous flux de CO_2 pur et de CO_2 majoritaire. Ces résultats montrent que certaines des molécules présentes dans le mélange gazeux majoritairement composé de CO_2 semblent donc inhiber partiellement l'oxydation thermique du graphite. Pour les deux atmosphères gazeuses, les pertes de masse sont tellement faibles que nous considérons

l’oxydation thermique comme négligeable. Ces résultats sont en accord avec ceux de la bibliographie qui montrent que l’oxydation thermique du graphite ne devient significative qu’à partir de 700 °C, c'est-à-dire à une température largement supérieure à celle atteinte par le gaz caloporteur [Chapitre 2.II.1).d)].

A.II Impact de l’oxydation thermique sur le comportement du chlore

Nous avons essayé de caractériser le comportement du chlore constitutif du graphite nucléaire sous l’effet de l’oxydation thermique. Pour ce faire, un piquage, relié au spectromètre de masse, a été placé au plus près de l’échantillon de graphite [Chapitre 3.II.2).b)]. Ce montage spécifique permet de recueillir les espèces gazeuses fraîchement désorbées, limitant ainsi leur dilution dans le flux gazeux qui constitue l’atmosphère de travail. Néanmoins, malgré ces conditions expérimentales, il n’a pas été possible de détecter les gaz chlorés. En effet, les quantités de gaz désorbées sont trop faibles (inférieures à quelques ppm).

A.III Conclusion

Nos résultats confirment que l’oxydation thermique du graphite nucléaire a un effet négligeable sur sa perte de masse, comme le laissait supposer les données bibliographiques [P.Campion 1980 ; C.J.Wood 1980] qui indiquent que dans le cas des réacteurs UNGG, le phénomène prédominant est probablement la corrosion radiolytique du graphite.

B. Effets de la corrosion radiolytique du graphite nucléaire

Afin de mesurer les effets de la corrosion radiolytique du graphite nucléaire sur l'évolution de la distribution et de la spéciation du chlore constitutif du graphite, nous avons utilisé le protocole expérimental suivant.
Nous avons réalisé des expériences d'irradiation du gaz placé au contact d'un échantillon de nickel qui est un métal modèle, dans un premier temps, puis de graphite nucléaire d'empilement de SLA2 non poli. Dans les deux cas, les échantillons ont été chauffés au cours de l'irradiation du gaz, mais ils n'ont pas été irradiés.
Afin de suivre l'évolution de la composition du mélange gazeux en fonction de la dose déposée, nous l'avons analysé ex-situ par micro chromatographie en phase gazeuse. Nous avons également quantifié les halogènes (dont le chlore), les nitrites, les nitrates et les sulfates présents dans le mélange gazeux, par chromatographie en phase liquide, pour identifier les impuretés du graphite éventuellement relâchées dans la phase gazeuse. Enfin, la distribution et la spéciation du chlore constitutif du graphite ont été caractérisées pour identifier les effets de la corrosion radiolytique sur leurs évolutions. La figure 5-3 présente de façon schématique le protocole expérimental utilisé.

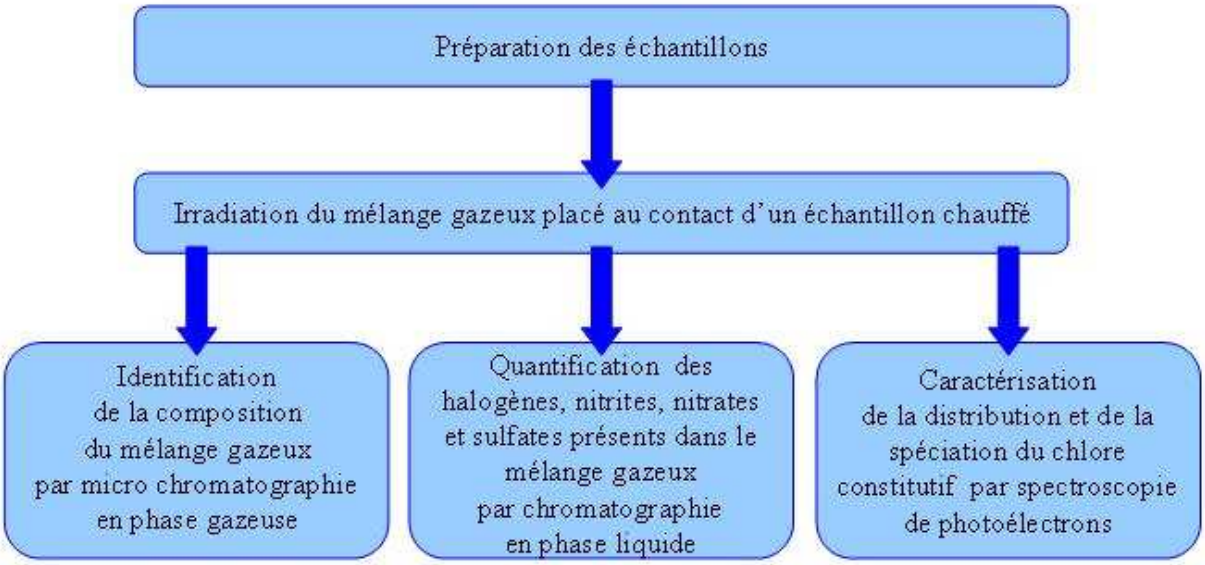

Figure 5-3 : Schéma du protocole expérimental mis en place pour étudier les effets de l'oxydation radiolytique du graphite sur la distribution et la spéciation du chlore constitutif

B.I Expériences réalisées sur le nickel

Notre objectif était de fabriquer des dépôts carboxydés et carboxyhydrogénés [Chapitre 2.II.3).a).ii]. Or, il est connu que certains métaux, comme le fer, le nickel et l'aluminium, catalysent la formation de ces dépôts dans des conditions similaires à celles de nos expériences. Nous avons choisi de réaliser l'ensemble des tests avec des feuilles de nickel de haute pureté, fabriquées par l'entreprise Goodfellow.

Le nickel a d'abord été placé, pendant 3 h, au contact de CO_2 pur irradié ou du mélange gazeux irradié, représentatif du gaz caloporteur des centrales UNGG. Pour rappel, l'irradiation des gaz est effectuée avec un faisceau de particules alphas d'une énergie de 4 MeV et d'une intensité de 45 nA. Dans cette configuration, le solide a été porté à 25, 300 et 500 °C au contact du CO_2 pur et à 500 °C au contact du mélange gazeux. Puis, à l'issue des

expériences d'irradiation, les échantillons de nickel ont été collectés et observés optiquement à l'œil et au microscope. Nous n'avons pas vu de dépôts. Néanmoins, les échantillons présentent des auréoles brunes et irisées. Le contact entre les gaz irradiés et le nickel chauffé induit donc une modification de sa surface. Afin de l'identifier, des analyses XPS des surfaces des échantillons ont été réalisées. La figure 5-4 présente l'ensemble des spectres XPS focalisés sur le pic 2p $_{1/2}$ du nickel.

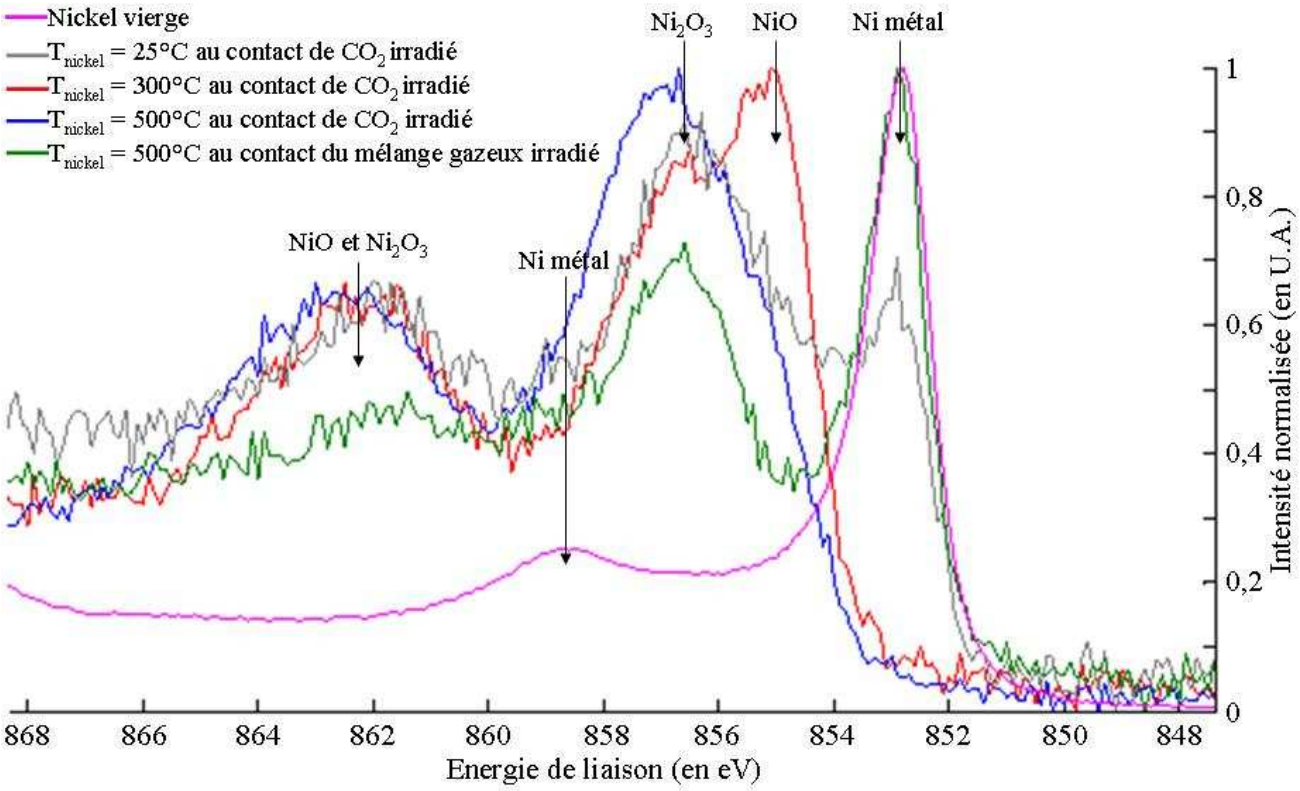

Figure 5-4 : Spectres XPS centrés sur le pic 2p $_{1/2}$ du nickel pour des échantillons de nickel vierge, chauffés ou non au contact de CO_2 irradié et chauffé à 500 °C au contact du mélange gazeux irradié

Nous observons la raie caractéristique du nickel vierge placée à 852,5 ± 0,2 eV et celles de deux oxydes de nickel, NiO et Ni_2O_3, situées respectivement à 854,0 ± 0,2 et à 856,0 ± 0,2 eV. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [K.S.Kim et R.E.Davis 1972 ; N.S.McIntyre et M.G.Cook 1975 ; P.Marcus et J.M.Grimal 1992 ; A.P.Grosvenor et al. 2006]. Le tableau 5-1 rassemble les énergies de liaisons des pics principaux et satellites du nickel métal et de deux de ses oxydes.

Composé	Energie de liaison du pic principal (en eV)	Energie de liaison du pic satellite (en eV)
Ni métal	852,5 ± 0,2	858,5 ± 0,2
NiO	854,0 ± 0,2	Fin à 855,8 ± 0,2 Large entre 860,6 ± 0,2 et 861,2 ± 0,2
Ni_2O_3	856,0 ± 0,2	Large et centré à 861,4 ± 0,2

Tableau 5-1 : Energies de liaisons des pics principaux et secondaires du nickel métal, du NiO et du Ni_2O_3

La figure 5-4 montre que l'échantillon de nickel maintenu à 25 °C présente à la fois la contribution du nickel vierge et celles de deux oxydes de nickel, NiO et Ni_2O_3, situés respectivement à 855,8 ± 0,2 et 856,0 ± 0,2 eV. Les spectres des échantillons chauffés à 300 et 500 °C au contact de CO_2 pur irradié sont caractérisés par l'absence totale de la contribution du nickel métal. De plus, l'échantillon porté à 300 °C présente deux pics fins et un pic satellite correspondant à la présence de NiO et de Ni_2O_3. Le spectre XPS de l'échantillon chauffé à 500 °C présente un pic principal et un pic satellite caractéristiques d'un seul oxyde du nickel : le Ni_2O_3. Le déplacement du pic principal vers les plus hautes énergies de liaison traduit le fait que cet échantillon est plus oxydé que celui porté à 300 °C. Comme nous pouvions nous y attendre, l'augmentation de la température de l'échantillon favorise donc son oxydation.

En revanche, le spectre XPS, obtenu pour l'échantillon chauffé à 500 °C et placé au contact du mélange gazeux irradié, présente un pic fin à 852,5 ± 0,2 eV et un pic satellite à 858,5 ± 0,2 eV qui sont caractéristiques du nickel métal. Ce spectre montre également la présence de Ni_2O_3 mais en quantité nettement plus faible que dans le cas du CO_2 pur. L'utilisation du mélange gazeux, et en particulier de deux de ses constituants, le monoxyde de carbone et le méthane, permet donc d'inhiber partiellement l'oxydation du solide. Ce résultat est en accord avec de nombreux travaux les présentant comme des inhibiteurs de la corrosion radiolytique [Chapitre 2.II.3).b)].

Notons qu'aucune expérience n'a été réalisée en chauffant hors irradiation, il n'est donc pas possible d'exclure totalement une éventuelle oxydation du nickel par l'oxygène présent dans le gaz.

En conclusion, les différents tests réalisés avec le nickel ont permis la mise en évidence de l'influence de la température de l'échantillon et de la nature du mélange gazeux sur le phénomène d'oxydation. Par contre, pour l'ensemble des expériences réalisées, aucune formation de dépôt n'a été observée ni optiquement, ni par analyse XPS. Nous nous sommes interrogés sur l'absence de dépôt, ce qui nous a conduits à étudier l'évolution de la composition du mélange gazeux sous l'effet de l'irradiation.

B.II Expériences réalisées sur le graphite nucléaire

Au cours de ces expériences, nous avons suivi l'évolution de la composition du mélange gazeux en fonction de la dose déposée. Notre objectif est d'étudier l'effet de la corrosion radiolytique du graphite nucléaire sur l'évolution de la teneur et de la spéciation du chlore constitutif. Dans ce but, un échantillon d'empilement de SLA2 chauffé à 500 °C a été placé au contact du mélange gazeux irradié. Nous allons d'abord présenter l'évolution de la composition du mélange gazeux en fonction de la dose déposée. Puis, nous présenterons les résultats liés à la caractérisation des halogènes, nitrites, nitrates et sulfates présents dans le mélange gazeux à l'issue des expériences d'irradiation. Enfin, nous nous intéresserons à l'évolution de la distribution et de la spéciation du chlore.

B.II.1) Evolution de la composition du mélange gazeux

Afin de caractériser l'évolution de la composition du mélange gazeux en fonction de la dose déposée, nous avons prélevé des échantillons gazeux à l'aide de conteneurs en inox, puis nous les avons analysés par µGC. Pour chaque expérience, ces analyses conduisent à l'obtention d'un chromatogramme spécifique par module analytique [Chapitre 3.IV.1).b)]. La figure 5-5 présente les chromatogrammes types obtenus avec les modules A (Figure 5-5a), B (Figure 5-5b), C (Figure 5-5c) et D (Figure 5-5d) pour le mélange gazeux initial et irradié.

Pour mémoire, nous rappelons que les modules A, B, C et D permettent d'analyser respectivement les gaz permanents, les composés organiques "légers", les composés polaires et les composés organiques "lourds". Notons qu'afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus, six analyses ont été effectuées pour chaque échantillon.

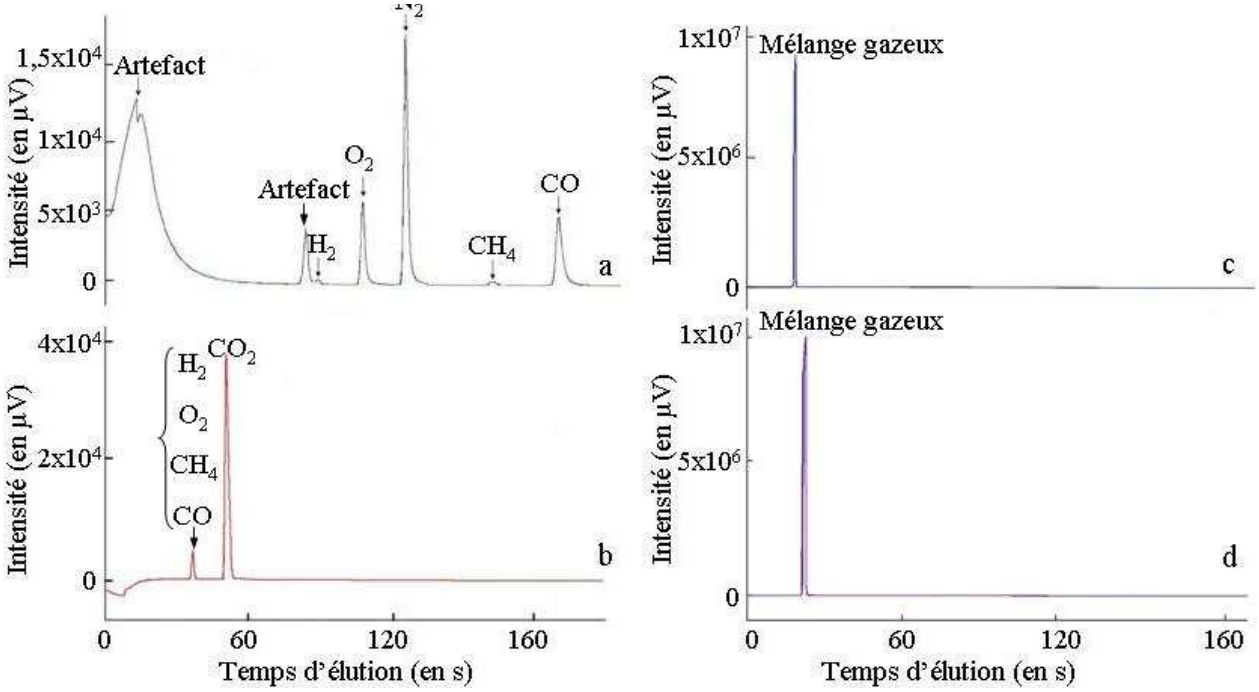

Figure 5-5 : Chromatogrammes types obtenus pour le mélange gazeux initial et irradié avec les modules (a) A, (b) B, (c) C et (d) D

La figure 5-5a présente sept pics d'élution. Les deux premiers pics, situés respectivement à 20 et 75 s, correspondent à des artefacts provenant de la µGC. Les cinq pics suivants sont caractéristiques des molécules présentes dans le mélange gazeux avant et après irradiation. Pour les identifier, il a été nécessaire de réaliser l'étalonnage du module A à l'aide de gaz purs. Cet étalonnage a permis l'identification d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de méthane et de monoxyde de carbone dont les temps d'élution respectifs sont égaux à 80, 100, 115, 150 et 175 s. Le chromatogramme obtenu avec le module B présente deux pics (figure 5-5b). Le premier pic correspond à l'hydrogène, à l'oxygène, au méthane et au monoxyde de carbone qui ne sont pas séparés sur une colonne de type PoraPLOT U. Le second pic, situé à 55 s, a été identifié par étalonnage externe du module B et correspond au dioxyde de carbone. Les figures 5-5c et d présentent chacune un unique pic d'élution qui correspond à l'ensemble des molécules du mélange gazeux. En effet, ces molécules ne sont pas séparées par des colonnes de type Stabilwax et OV-1. Sur les chromatogrammes issus de ces deux colonnes, aucun autre pic n'a été observé. Les mélanges gazeux initial et irradié ne contiennent donc pas d'alcool, d'acide carboxylique, d'amine et d'hydrocarbures "lourds". En plus de l'identification des molécules gazeuses, l'étude des chromatogrammes permet, à travers le calcul de l'aire des pics d'élution, de mesurer les proportions de chacune des molécules dans le mélange gazeux.

Dans notre cas l'analyse par µGC n'étant pas quantitative [Chapitre 3. IV.1).b)], nous nous intéressons donc pour chaque expérience, soit au rapport de la quantité d'une molécule sur une autre dans le mélange gazeux irradié d'une part et initial d'autre part, soit au rapport des quantités de molécules gazeuses mesurées après et avant irradiation. L'évolution de ces rapports pour les différentes molécules a été suivie en fonction de la dose déposée. La figure

5-6 présente l'évolution du rapport des quantités de monoxyde et de dioxyde de carbone mesurées dans le mélange gazeux après irradiation.

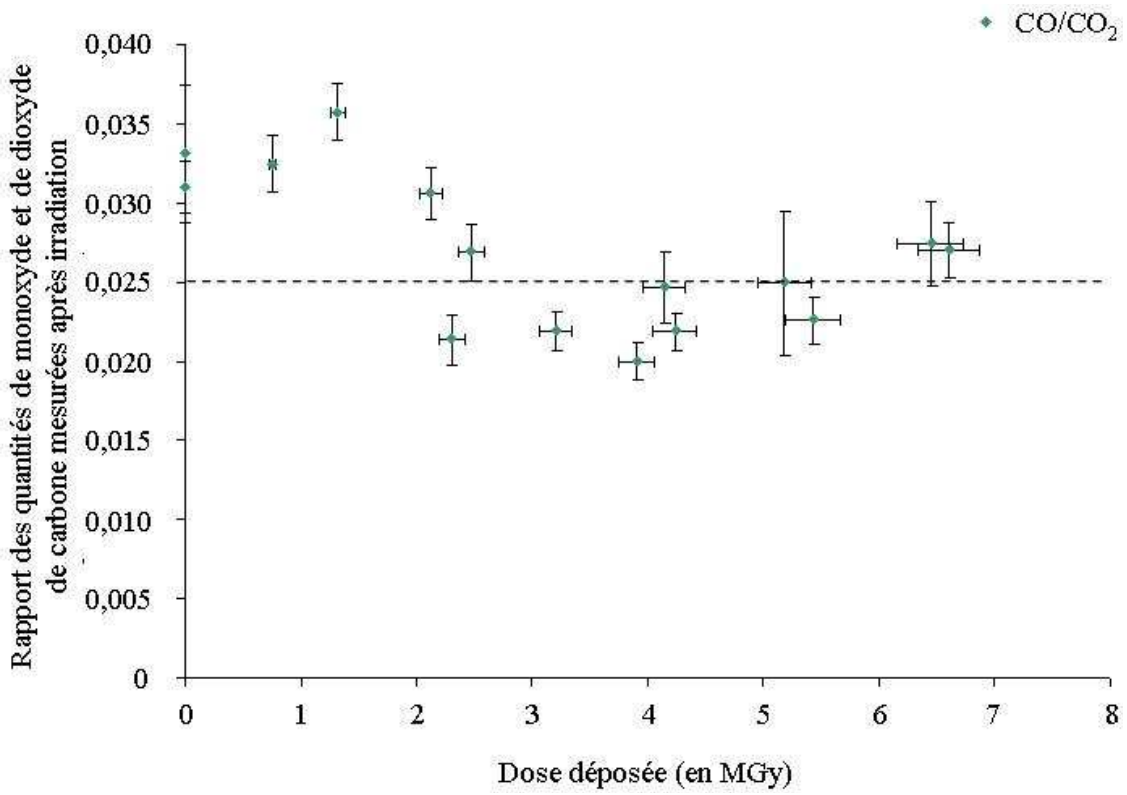

Figure 5-6 : Rapport des quantités de monoxyde et de dioxyde de carbone mesurées dans le mélange gazeux irradié en fonction de la dose déposée

La figure 5-6 montre une légère évolution du rapport des quantités de monoxyde et de dioxyde de carbone mesurées après irradiation en fonction de la dose déposée. Pour rappel, dans le mélange gazeux initial, ce rapport est égal à 0,025. Il semble donc que du monoxyde de carbone est produit entre 0 et 2 MGy. Puis, à partir de 2 MGy, le rapport CO/CO_2 est proche de celui du mélange gazeux initial.

La figure 5-7 présente l'évolution du rapport des quantités de méthane (figure 5-7a) et d'hydrogène (figure 5-7b) mesurées dans le mélange gazeux après et avant irradiation.

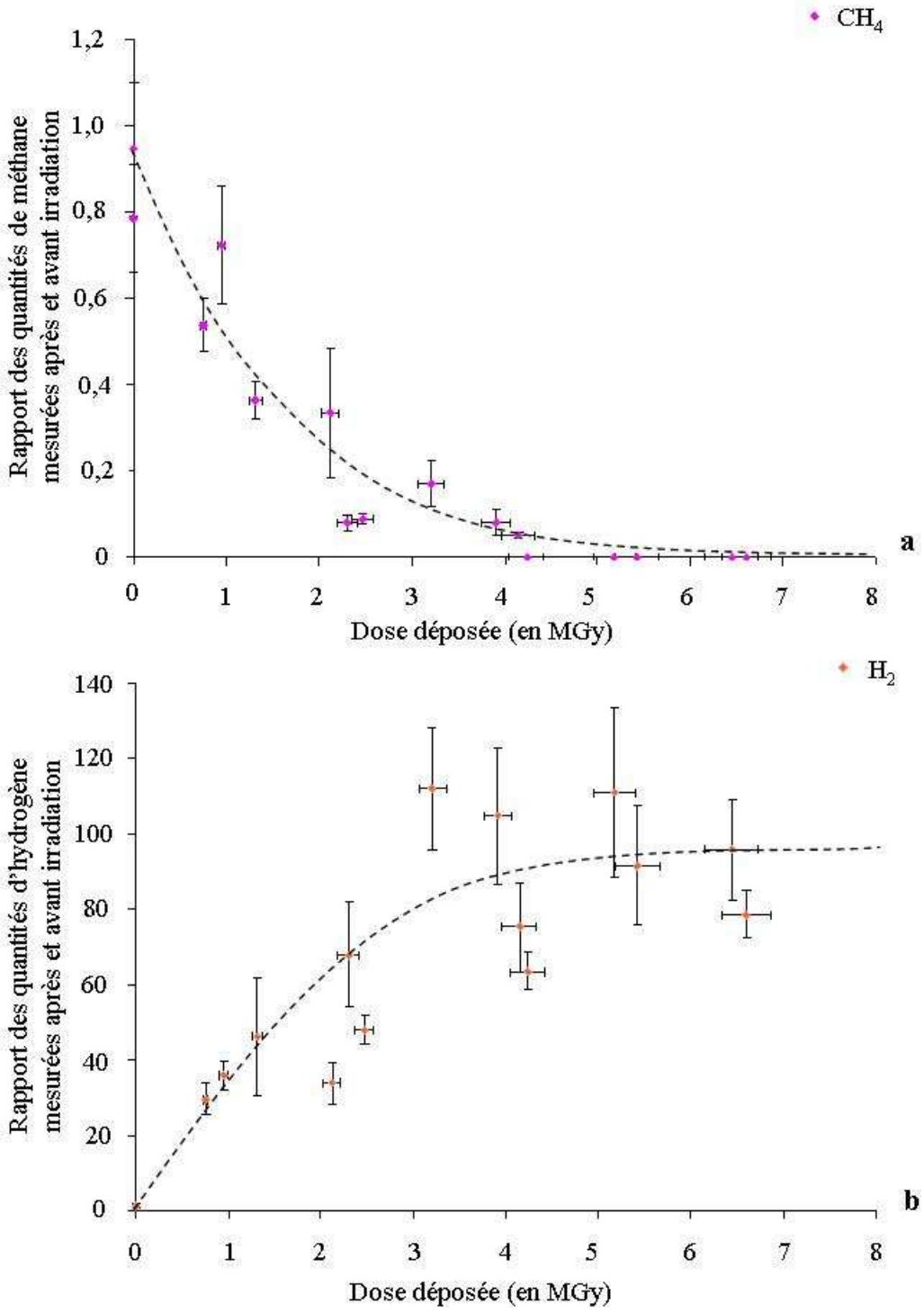

Figure 5-7 : Rapport des quantités (a) de méthane et (b) d'hydrogène mesurées dans le mélange gazeux après et avant irradiation

La figure 5-7a met en évidence une diminution du rapport de la quantité de CH_4 mesurée après et avant irradiation en fonction de la dose déposée. Le méthane est donc consommé au cours de l'irradiation, jusqu'à ne plus être détecté dans le mélange gazeux pour une dose déposée légèrement supérieure à 4 MGy. La figure 5-7b montre une augmentation du rapport de la quantité de H_2 mesurée après et avant irradiation. L'hydrogène est donc produit en fonction de la dose déposée. Au delà d'une dose déposée de l'ordre de 4 MGy, la quantité d'hydrogène produit atteint un plateau. Il existe une relation entre la consommation de

méthane et la production d'hydrogène. En effet, l'hydrogène est connu comme l'un des produits de la radiolyse du méthane pur [Chapitre 2.II.2).c)].

Nous allons, dès maintenant, proposer une interprétation des résultats concernant le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, le méthane et l'hydrogène. Les données sur l'évolution des quantités d'oxygène et d'azote en fonction de la dose déposée dans le mélange gazeux seront présentées par la suite.

Interprétation des résultats

L'évolution des rapports pour les différentes molécules gazeuses, observée sur les figures 5-6 et 5-7, peut être expliquée par deux réactions chimiques citées dans la bibliographie [Chapitre 2.II.2).a).ii et 3).b).ii].

En présence de méthane dans le mélange gazeux, c'est-à-dire pour une dose déposée inférieure à 4 MGy, les réactions chimiques suivantes se produisent [Chapitre 2.II.3).b).ii]:

$$3\ CO_2 + CH_4 \rightarrow 4\ CO + 2\ H_2O \qquad (1)$$

$$H_2O + CO \leftrightarrows H_2 + CO_2 \qquad (2)$$

Dans un premier temps (réaction 1), le dioxyde de carbone réagit avec le méthane pour former du monoxyde de carbone et de l'eau. Dans un second temps (réaction 2), l'eau réagit avec une partie du monoxyde de carbone, produit précédemment, pour former de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Dans notre cas, l'eau n'est pas détectée dans le mélange gazeux car elle est consommée immédiatement. La réaction (2) n'est donc pas équilibrée mais au contraire, elle est fortement déplacée vers la formation de H_2. En effet, notre mélange gazeux ne contient pas d'eau, contrairement au gaz caloporteur utilisé dans les centrales UNGG. L'eau présente dans le mélange gazeux provient donc de la désorption de l'eau constitutive du graphite nucléaire et de la réaction (1) entre le dioxyde de carbone et le méthane.
Notons que l'augmentation de la quantité de monoxyde de carbone, observée entre 0 et 2 MGy sur la figure 5-6, ne peut pas être due uniquement à sa production selon la réaction (1). En effet, la réaction entre le dioxyde de carbone et les 500 ppm de méthane induit une augmentation de 2 % de la quantité de monoxyde de carbone dans le mélange gazeux. Or, une variation de la quantité de monoxyde de carbone de cet ordre de grandeur n'est pas détectable avec notre méthode analytique. L'augmentation de la quantité de monoxyde de carbone provient donc majoritairement du relâchement de cette espèce gazeuse du graphite, sous l'effet de la température.

Dès qu'il n'y a plus de méthane dans le mélange gazeux, c'est-à-dire pour une dose déposée supérieure à 4 MGy (voir figure 5-7a), la réaction chimique (1) entre le monoxyde de carbone et le méthane ne peut plus se produire. La corrosion radiolytique du graphite est donc la réaction chimique prépondérante.

$$CO_2 \rightarrow CO + O^{\bullet} \qquad (3a)$$

$$\text{et } O^{\bullet} + C_{graphite} \rightarrow CO \qquad (3b)$$

$$\text{soit } CO_2 + C_{graphite} \rightarrow 2\ CO \qquad (3)$$

Sous l'effet de l'irradiation, le dioxyde de carbone est dissocié en monoxyde de carbone et en oxygène radicalaire (réaction 3a). Cette espèce, particulièrement instable, réagit avec le carbone du graphite formant ainsi du monoxyde de carbone (réaction 3b). La réaction de

corrosion radiolytique du graphite est caractérisée par la consommation du carbone de la matrice graphite (réaction 3). Si nous nous référons à la bibliographie, la concentration de monoxyde de carbone est inférieure à 1 % dans le gaz caloporteur neuf et atteint 1 à 3 % au cours du fonctionnement du réacteur [Note EDF 1967 ; Compte-rendu de réunion CEA/EDF 1975]. Nous devrions, de ce fait pour des doses déposées croissantes et supérieures à 7 MGy, observer la formation de monoxyde de carbone.

En conclusion, cette expérience d'irradiation nous a apporté des premiers résultats sur l'évolution des teneurs de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène présentes dans le mélange gazeux en fonction de la dose déposée. Néanmoins, les mélanges gazeux initial et irradié n'ayant pas été analysés en ligne, nous ne disposons pas de données quantitatives et il nous est impossible de conclure sur la cinétique des différentes réactions chimiques. Afin de compléter notre étude, il serait intéressant de réaliser des analyses en ligne par μGC du mélange gazeux initial et irradié. Ces expériences sont en cours de réalisation dans le cadre des stages de Master d'Antoine Blondel et de Gwennaëlle Silbermann.

En ce qui concerne l'absence de dépôts, celle-ci peut certainement être expliquée par le fait que d'une part, nous n'avons pas produit de monoxyde de carbone et que d'autre part, nous avons consommé la totalité du méthane. En effet, la radiolyse de ces deux molécules est à l'origine de la formation des dépôts [Chapitre 2.3).a).ii]. Former des dépôts, nécessite donc l'utilisation d'un mélange gazeux plus riche en monoxyde de carbone et en méthane.

Revenons sur l'évolution des rapports des quantités d'azote et d'oxygène mesurées après et avant irradiation en fonction de la dose déposée. Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'analyse de ces deux molécules s'avère plus délicate que celle des autres molécules d'intérêt car elles sont présentes à des teneurs élevées dans l'air [Chapitre 3.IV.1).b)]. Or, pour l'ensemble des analyses réalisées par μGC, que cela soit sur le mélange gazeux initial ou irradié, le rapport de l'aire du pic chromatographique de l'oxygène sur celui de l'azote est constant et égal à 0,32, ce qui est identique à la valeur obtenue pour l'air. Les analyses de l'oxygène et de l'azote du mélange gazeux sont donc faussées par les composants de l'air ambiant. Ce problème est dû à la présence d'une micro fuite à l'injection du mélange gazeux dans la μGC. Or, cette fuite ne peut être supprimée car il n'est pas possible d'ajouter un capteur de pression à l'entrée de l'appareil d'analyse pour détecter une éventuelle variation de pression. En effet, cela nécessiterait de disposer d'une quantité plus importante de gaz à analyser [Chapitre 3.IV.1).b)]. L'unique solution pour caractériser l'évolution des rapports des quantités d'oxygène et d'azote mesurées après et avant irradiation en fonction de la dose déposée est donc de réaliser une analyse en ligne par μGC. Comme dans le cas des autres composants du mélange gazeux, ces expériences sont en cours de réalisation.

B.II.2) Caractérisation des halogènes, nitrites, nitrates et sulfates présents dans le mélange gazeux

Pour identifier la présence du chlore et d'autres impuretés du graphite nucléaire, éventuellement relâchées dans le mélange gazeux pendant les expériences d'irradiation, nous les avons piégés sur une cartouche absorbante de silice greffée, puis analysés par chromatographie en phase liquide selon la méthode NIOSH 7903 [Chapitre 3.IV.2)]. Pour chaque expérience, cette analyse nous permet de connaître la masse de chacune de ces espèces dans le mélange gazeux irradié. Ces ions pouvant être présents dans l'air, nous avons réalisé

un prélèvement des halogènes, nitrites, nitrates et sulfates de l'atmosphère pendant une durée de 72 h. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5-2.

Nature de l'ion	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Masse (en g)	$1,1x10^{-6}$	$6,6x10^{-7}$	$6,3x10^{-7}$	$1,3x10^{-5}$

Tableau 5-2 : Nature et quantité des halogènes, nitrites, nitrates et sulfates présents dans l'atmosphère

Pour chaque irradiation, les résultats sont comparés avec les données obtenues pour l'échantillon d'air. Si les quantités d'halogènes, de nitrites, de nitrates et de sulfates, présentes dans le mélange gazeux irradié et piégées sur la cartouche, sont supérieures à celles détectées dans l'air alors nous considérons ces valeurs comme significatives. Dans ce cas, il est possible de calculer la teneur de ces ions relâchée par le graphite nucléaire d'empilement de SLA2 dans le mélange gazeux lors de l'expérience. Il suffit pour cela de faire le rapport de la masse de l'ion sur celle de l'échantillon de graphite. Le tableau 5-3 présente les résultats obtenus pour les différents échantillons en fonction de la dose déposée dans le mélange gazeux.

Dose déposée (en MGy)	Nature des anions détectés					
	Teneur Cl^- (en ppm)	Teneur Br^- (en ppm)	Teneur F^- (en ppm)	Teneur NO_2^- (en ppm)	Teneur NO_3^- (en ppm)	Teneur SO_4^{2-} (en ppm)
0	6,8	Non détecté	Non détecté	1,5	1,4	< témoin
0	2,6	Non détecté	Non détecté	< témoin	< témoin	< témoin
0,76	8,9	Non détecté	Non détecté	Non détecté	2,6	< témoin
1,19	6,2	Non détecté	Non détecté	4,0	1,4	< témoin
1,32	6,0	< 1,2	Non détecté	1,3	< témoin	< témoin
2,12	< témoin	4,5	Non détecté	1,8	< témoin	2,6
2,47	19,3	< 1,2	0,6	< témoin	11,1	< témoin
4,15	< témoin	2,2	Non détecté	< témoin	< témoin	< témoin
4,24	< témoin	< 1,1	Non détecté	< témoin	< témoin	< témoin
4,83	1,9	< 1,4	< 0,3	< témoin	< témoin	< témoin
5,43	1,9	< 1,4	< 0,3	< témoin	< témoin	< témoin
6,45	2,7	< 1,0	< 0,3	< témoin	< témoin	< témoin
6,60	2,2	< 1,4	< 0,5	< témoin	< témoin	< témoin

Tableau 5-3 : Nature et teneur des anions relâchés par le graphite nucléaire dans le mélange gazeux irradié en fonction de la dose déposée

Les résultats obtenus mettent en évidence la présence de chlorures, de bromures, de fluorures, de nitrites, de nitrates et de sulfates dans l'éluat de la cartouche. Or, aucune de ces impuretés n'est présente dans le mélange gazeux initial. Leur présence dans le mélange gazeux irradié témoigne donc du relâchement de certaines impuretés du graphite nucléaire, telles que le

chlore, le brome, le fluor, l'azote et le soufre [Chapitre 2.I.3).a).ii et Chapitre 4.Tableau 4-2]. Toutefois, étant donné que ces impuretés sont réparties de façon hétérogène dans le graphite nucléaire, il est impossible, en l'état actuel, d'établir un lien direct entre la dose déposée dans le mélange gazeux et les teneurs relâchées par le graphite nucléaire.

B.II.3) Evolution de la distribution et de la spéciation du chlore constitutif du graphite

Afin de caractériser l'évolution de la distribution et de la spéciation du chlore constitutif du graphite nucléaire sous l'effet de la corrosion radiolytique, nous avons analysé les échantillons d'empilement de SLA2 par XPS, à l'issue des différentes expériences d'irradiation.

La teneur relative du chlore constitutif du graphite nucléaire a été déterminée sur les deux faces de chaque échantillon, hors ou au contact du mélange gazeux irradié (voir figure 5-8).

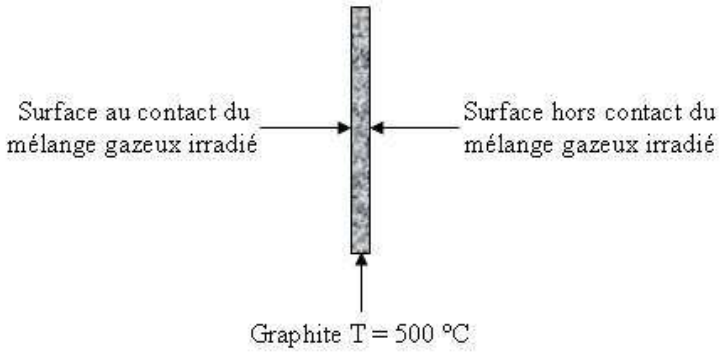

Figure 5-8 : Schéma de la localisation des analyses XPS des surfaces du graphite au et hors contact du mélange gazeux irradié, réalisées à l'issue des expériences d'irradiation

Le tableau 5-4 présente les résultats XPS obtenus sur le chlore et le carbone, pour les deux faces des échantillons, en fonction de la dose déposée.

Dose déposée (en MGy)	Rapport Cl/C x 1000	
	Face hors contact du mélange gazeux irradié	Face au contact du mélange gazeux irradié
0,84	Pas de chlore détecté	Pas de chlore détecté
1,33	Pas de chlore détecté	Pas de chlore détecté
2,57	3,72 ± 0,24	Pas de chlore détecté
2,76	2,08 ± 0,20	Pas de chlore détecté
3,49	1,52 ± 0,19	1,19 ± 0,23
3,59	Pas de chlore détecté	Pas de chlore détecté
4,36	0,70 ± 0,23	Pas de chlore détecté
5,83	Pas de chlore détecté	Pas de chlore détecté

Tableau 5-4 : Rapports de la quantité de chlore sur celle de carbone dans les échantillons de graphite nucléaire pour les faces hors contact et en contact avec le mélange gazeux irradié en fonction de la dose déposée

Nous observons que, quelle que soit la dose déposée, nous ne détectons pas, en général, de chlore sur la face du graphite au contact du mélange gazeux irradié. De plus, pour l'ensemble des échantillons analysés, les teneurs en chlore sont plus élevées pour les faces hors contact du mélange gazeux que pour celles qui sont au contact de celui-ci. Il semble donc que le contact entre le mélange gazeux irradié et le graphite chauffé à 500 °C favorise le relâchement du chlore. Néanmoins, il est impossible d'établir un lien direct entre la quantité de chlore détectée dans le graphite et la dose déposée dans le mélange gazeux. En effet, la distribution du chlore dans le graphite étant hétérogène, chaque échantillon présente une teneur initiale en chlore différente [Chapitre 4.I].

Dans un deuxième temps, la spéciation du chlore présent dans le graphite nucléaire à l'issue des expériences d'irradiation a été caractérisée. La figure 5-9 présente le spectre type du pic 2p du chlore, obtenu par analyse XPS, pour un échantillon clivé sous vide.

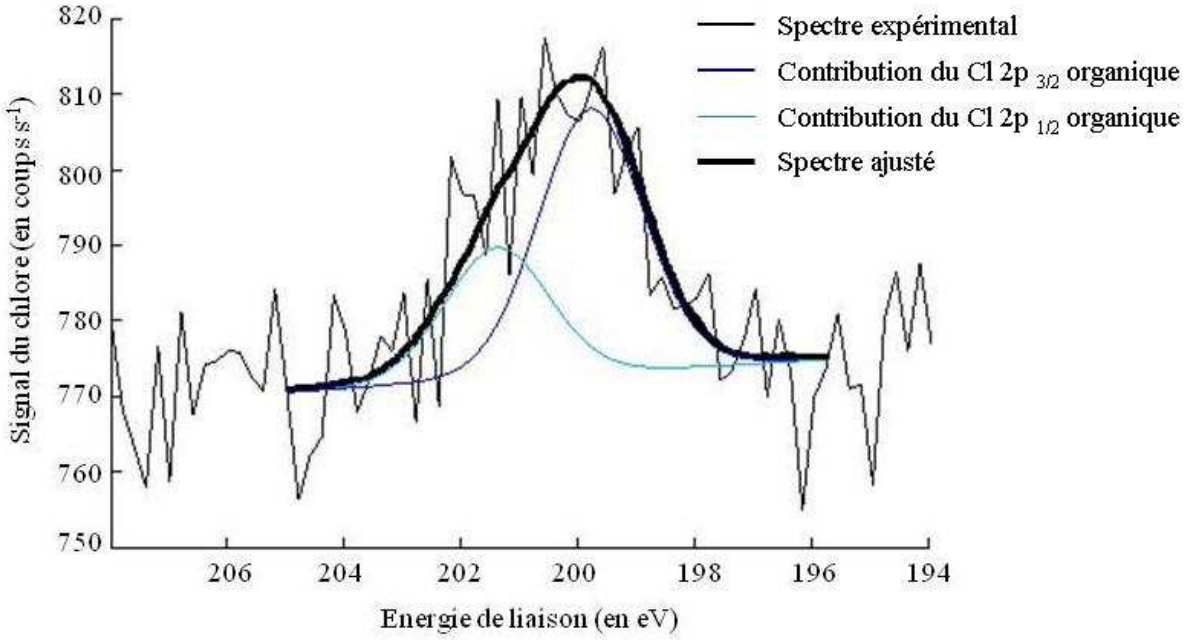

Figure 5-9 : Spectre type du pic 2p du chlore d'un échantillon de graphite nucléaire d'empilement de St Laurent A2 analysé par XPS à l'issue de l'expérience d'irradiation

Le pic 2p du chlore a été ajusté par deux contributions. Le tableau 5-5 présente leurs caractéristiques.

Nature de la contribution		Energie de liaison (en eV)		Aire relative (en %)	
Chlore organique	$2p_{3/2}$	200,0 ± 0,2	199,9 ± 0,2	100 ± 4	67 ± 4
	$2p_{1/2}$		201,6 ± 0,2		33 ± 4

Tableau 5-5 : Nature des contributions, énergies de liaison et aires relatives du pic 2p du chlore pour un échantillon de graphite nucléaire à l'issue de l'expérience d'irradiation

Le pic du 2p du chlore, centré à 200 ± 0,2 eV, met en évidence la présence de chlore organique [J.Moulder et al. 1992 ; E.Papirer et al. 1995]. Pour rappel, le chlore organique correspond aux atomes de chlore liés de façon covalente aux atomes de carbone, hybridés sp^2, de cycle aromatique. De plus, la contribution du chlore organique est elle-même composée des pics $Cl_{organique}$ $2p_{1/2}$ et $Cl_{organique}$ $2p_{3/2}$. La différence d'énergie de liaison et le rapport des aires entre ces deux pics sont en accord avec les données tabulées [A.Barrie et al. 1974]. La contribution du chlore inorganique, observée lors de l'analyse de graphite nucléaire d'empilement de SLA2 vierge [Chapitre 4.B.V.3).a)], n'a pas été détectée. Il semble donc que le contact entre le graphite chauffé et le mélange gazeux irradié induise le relâchement préférentiel du chlore inorganique

B.II.4) Conclusion

Les multiples analyses, réalisées à l'issue des expériences d'irradiation, ont permis de suivre l'évolution de la composition du mélange gazeux en fonction de la dose déposée, de mettre en évidence le relâchement de certaines des impuretés du graphite nucléaire (chlore, brome, fluor, azote et soufre) dans le mélange gazeux irradié et d'étudier la distribution et la spéciation du chlore présent dans le graphite. Nous avons mis en évidence les réactions chimiques qui se déroulent au sein du mélange gazeux en fonction de la dose déposée. De plus, le rôle du méthane comme inhibiteur partiel de la réaction de corrosion radiolytique du graphite a été démontré. En ce qui concerne le chlore, il est en partie relâché du graphite dans le mélange gazeux où il est détecté à la fin de l'expérience d'irradiation. De plus, pour l'ensemble des échantillons analysés, les teneurs en chlore sont plus élevées sur les faces hors contact du mélange gazeux que sur celles qui sont au contact de celui-ci. Il semble donc que le contact entre le graphite chauffé et le mélange gazeux irradié favorise le relâchement du chlore. L'étude de la spéciation du chlore restant dans l'échantillon, à l'issue de l'expérience d'irradiation, révèle qu'il possède une spéciation organique.

En résumé

En réacteur, l'irradiation du gaz caloporteur au contact du graphite nucléaire induit des phénomènes conjoints d'oxydation thermique et de corrosion radiolytique. Ces processus ont été étudiés séparément afin d'en mesurer les effets sur l'évolution de la composition du gaz caloporteur et sur celle du graphite.

Nous avons vérifié que les effets de l'oxydation thermique sont négligeables. Nous avons, de ce fait, centré notre travail sur les effets de la corrosion radiolytique. Pour réaliser cette étude, nous avons conçu une expérience d'irradiation qui permet de mettre en contact du graphite chauffé et un mélange gazeux irradié, représentatif du gaz caloporteur.

Les expériences réalisées ont permis de suivre l'évolution de la composition du mélange gazeux en fonction de la dose déposée, ainsi que celles de la distribution et de la spéciation du chlore constitutif.

Nous avons montré que deux réactions chimiques se déroulent au sein du mélange gazeux en fonction de la dose déposée. Lorsque celle-ci est inférieure à 4 MGy, les réactions chimiques suivantes sont prépondérantes.

$$3\ CO_2 + CH_4 \rightarrow 4\ CO + 2\ H_2O$$
$$H_2O + CO \leftrightarrows H_2 + CO_2$$

Elles confirment le rôle du méthane comme inhibiteur partiel de la réaction de corrosion radiolytique du graphite. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature, pour lesquelles une diminution de la consommation du graphite est observée après l'ajout de méthane dans le gaz caloporteur.

D'autre part, pour une dose déposée supérieure à 4 MGy, la totalité du méthane est consommée. La réaction de corrosion radiolytique du graphite devient prépondérante.

$$CO_2 + C_{graphite} \rightarrow 2\ CO$$

Elle est caractérisée par la consommation du carbone de la matrice qui est à l'origine de l'usure du graphite nucléaire lors de son passage en réacteur et par la production de monoxyde de carbone.

Nous n'avons pas formé de dépôts. Leur absence est certainement liée au fait que le mélange gazeux irradié ne contient pas assez de monoxyde de carbone et de méthane qui sont les deux précurseurs nécessaires à la formation des dépôts. La formation de dépôts nécessite d'utiliser un mélange gazeux riche en monoxyde de carbone et en méthane.

En ce qui concerne le chlore constitutif du graphite nucléaire, son relâchement semble favorisé par le contact entre la matrice et le mélange gazeux irradié. Quant à sa spéciation, elle reste organique, et donc inchangée, à l'issue de l'expérience d'irradiation.

Conclusion générale

Ce travail se situe dans le cadre des études sur la gestion des déchets graphites des centrales nucléaires Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) de première génération. La technologie des UNGG (9 réacteurs en opération de 1956 à 1994) a généré une grande quantité de déchets graphites (23000 tonnes) pour lesquels la loi du 28 juin 2006 prévoit un stockage de faible profondeur. La gestion à long terme de ces déchets nécessite de prendre en compte deux radionucléides principaux : le ^{14}C du fait de son abondance et le ^{36}Cl, principal contributeur de dose sur le long terme.

Afin de consolider les données sur l'inventaire de ces radionucléides et de prévoir leur comportement à long terme, notamment lors de la resaturation en eau du site de stockage, il est nécessaire de disposer de données liées à leur distribution et à leur spéciation dans le graphite avant stockage.

Ce travail a été centré sur l'étude du chlore. Il a eu pour objectif de retracer le comportement du ^{36}Cl dans le graphite nucléaire durant "sa vie" en réacteur et, en particulier d'étudier les effets de la température et de la corrosion radiolytique de manière découplée.

L'utilisation de l'implantation ionique pour introduire le chlore 37 dans le graphite a permis de simuler la présence de chlore 36 déplacé de son site structural à cause des effets de recul. Cette étude a clairement montré que le mécanisme de migration principal du chlore est le relâchement quasi-athermique au travers des porosités du graphite nucléaire. Ainsi, les effets thermiques conduisent au relâchement, dans le gaz caloporteur, d'environ 20 % du chlore du graphite, et cela très peu de temps après la mise en fonctionnement du réacteur. Nous pouvons ainsi émettre l'hypothèse de l'existence de deux cinétiques de relâchement distinctes. La première très rapide, caractérisée par une énergie d'activation très faible car inférieure à 0,5 eV, la seconde beaucoup plus lente, conduisant au relâchement de chlore tout au long du fonctionnement du réacteur. Il est intéressant de noter que nos résultats sont en accord avec des mesures faites par les anglais sur les réacteurs AGR, qui indiquent un relâchement rapide d'environ 30 % suivi par un relâchement d'environ 40 % du ^{36}Cl restant au cours de la vie du réacteur. Ces résultats confirment la présence de deux fractions distinctes de chlore correspondant à des formes chimiques différentes (n'ayant pas la même stabilité thermique) ou à deux localisations du chlore d'accessibilités différentes.

Parallèlement, nous avons étudié le comportement, la distribution et la spéciation du chlore constitutif du graphite. Les cartographies effectuées par microsonde ionique montrent que la distribution du chlore est hétérogène. Nous avons observé des amas enrichis en chlore, d'une dimension inférieure à 5 µm. L'enrichissement local en chlore n'étant pas associé à une surconcentration d'oxygène, nous en déduisons que ces amas ne correspondent pas à des oxychlorures. La spéciation du chlore a été suivie par XPS et EXAFS. Ces techniques ont permis de mettre en évidence la spéciation majoritairement organique du chlore et de déterminer son degré d'oxydation de –I. Une faible proportion d'oxychlorures a été détectée par XPS. Ces composés tapissent les parois des pores, sont très instables en température et sont de ce fait aisément relâchés au travers des porosités ouvertes. Par ailleurs, les expériences de thermodésorption ont montré que le chlore était relâché sous forme HCl.

L'étude des effets de la corrosion radiolytique du graphite nucléaire sur la distribution et la spéciation du chlore a nécessité la mise au point d'une cellule d'irradiation spécifique dans laquelle la radiolyse du gaz est induite par des particules alpha. Ce dispositif permet d'irradier un gaz choisi placé au contact d'un échantillon de graphite chauffé à 500 °C, celui-ci n'étant pas irradié. Les expériences effectuées sur un gaz modèle représentatif du gaz caloporteur d'une centrale UNGG (contenant majoritairement du CO_2 mais également caractérisé par la présence de 500 ppm de méthane) ont permis de confirmer l'effet inhibiteur du méthane vis-à-vis de la corrosion du graphite pour des doses inférieures à 4 MGy. Pour une dose déposée supérieure à 4 MGy, la totalité du méthane est consommée et la corrosion radiolytique du graphite devient alors la réaction chimique prépondérante.
L'analyse du graphite placé dans la cellule d'irradiation a révélé un appauvrissement en chlore plus marqué de la face placée au contact direct du gaz radiolysé comparativement à l'autre face. Cette observation indique que le contact avec le gaz radiolysé semble promouvoir le relâchement du chlore et cela quelle que soit la dose d'irradiation. La forme chimique et la spéciation du chlore résiduel demeurent inchangées.

Si l'on considère les calculs d'inventaire en ^{36}Cl réalisés par EDF/CIDEN sur des graphites irradiés, conduisant à une estimation des teneurs en ^{36}Cl dans certains cas 1000 fois inférieures à celles mesurées dans le graphite vierge, il semble difficile d'expliquer cet appauvrissement par les effets thermiques seuls. Il est probable que cet appauvrissement important soit induit par les effets conjoints de la radiolyse du caloporteur et de l'irradiation du graphite tout au long de sa vie en réacteur. Nos premières expériences ont ainsi montré que quelques heures de contact entre le graphite et le gaz radiolysé suffisent à promouvoir le relâchement du chlore.

A ce stade, il est intéressant de confronter nos résultats à ceux obtenus au CEA/LARC de Cadarache à partir d'expériences de lixiviation de graphites irradiés en réacteur. En effet, les résultats du LARC font apparaître deux types de chlore correspondant respectivement à deux fractions de ^{36}Cl lixiviées avec des cinétiques très différentes. Une fraction élevée (environ 80 %), peu liée au graphite, qui est lixiviée rapidement et une fraction complémentaire, présentant des liaisons plus fortes avec le graphite, étant de ce fait lixiviée plus lentement. L'une, pourrait être partiellement attribuée à la faible proportion d'oxychlorures que nous avons identifiés, qui tapissent les porosités et sont aisément lixiviables. Pour l'essentiel, cette fraction pourrait correspondre à du chlore organique situé dans les porosités ouvertes ce qui le rend plus accessible aux solutions. L'autre fraction pourrait correspondre à du chlore organique, plus fortement lié à la matrice ou situé dans des infraporosités moins accessibles aux solutions. De plus, les résultats du LARC montrent également que les fractions de chlore relâché en solution sont très disparates puisqu'elles varient entre 10 et 90 % et dépendent de la position de l'échantillon dans le réacteur. D'une manière générale, l'équipe du LARC montre que les échantillons provenant des zones plus chaudes et/ou moins irradiées (et donc mieux structurées) du réacteur relâchent moins de chlore en solution. En revanche, les échantillons provenant de zones plus froides et/ou plus irradiées relâchent plus de chlore en solution. Ces zones plus déstructurées, dans lesquelles le nanoporosités et porosités fermées s'ouvrent, sont de ce fait plus aisément lixiviables. Ces résultats sont à rapprocher de nos observations et de celles de M-R.Ammar, J-N.Rouzaud et L.Gosmain, effectuées par microspectroscopie Raman et par MET, respectivement sur des échantillons de graphite nucléaire implantés puis recuits et sur des échantillons de graphite nucléaire irradiés en réacteur. Ces analyses, mettent en évidence la restructuration progressive du graphite, après implantation ou irradiation neutronique, en fonction de la température. Ainsi, nous imaginons aisément que dans les zones plus chaudes et/ou moins irradiées de

l'empilement, le graphite est plus structuré que dans les zones plus froides et/ou plus irradiées. Ceci a pour conséquence de diminuer l'accessibilité du chlore restant, après dégazage en réacteur, et se traduit par un taux de relâchement en solution plus bas comparativement aux zones plus froides et plus intensément déstructurées par l'irradiation dans lesquelles les pores s'ouvrent.

Quelques pistes, qui font déjà l'objet du travail de thèse d'Antoine Blondel, permettront de compléter et d'affiner les différents points de notre étude :

- des recuits thermiques de longues durées (30, 40 ou 50h) devraient permettre de déterminer l'énergie d'activation de l'étape cinétique lente et de quantifier la perte en chlore au cours de la vie du graphite en réacteur.

- la poursuite des expériences d'irradiation avec l'analyse en ligne des gaz irradiés et l'irradiation conjointe du graphite devrait permettre d'apporter des précisions sur les aspects cinétiques et sur les effets de l'irradiation du solide. Par ailleurs, les résultats mettant en jeu l'irradiation alpha devront être confrontés à ceux issus d'expériences d'irradiation avec des photons gamma afin de se rapprocher des conditions réacteurs.

- finalement, nous ne sommes pas parvenus à former des dépôts carboxydés ou carboxyhydrogénés au cours de ce travail. Or, ces dépôts sont susceptibles de retenir le chlore. Afin d'accélérer leur formation, il serait intéressant d'enrichir le mélange gazeux initial en monoxyde de carbone et en méthane qui sont les précurseurs indispensables à leur formation.

Liste des figures

FIGURE 1-1 : SCHEMA DE FONCTIONNEMENT D'UN REACTEUR UNGG ---------- 13
FIGURE 1-2 : EMPILEMENT DE BRIQUES DE GRAPHITE NUCLEAIRE PRIS EN PHOTOGRAPHIE LORS DE LA CONSTRUCTION DU CŒUR DE CHINON A3 EN 1965 [PHOTOTHEQUE EDF] ---------- 15
FIGURE 1-3 : VUE EN COUPE D'UN CANAL DE COMBUSTIBLE ---------- 15
FIGURE 1-4 : CHEMISE EN GRAPHITE ET GAINE A CHEVRONS [PHOTOTHEQUE EDF]---------- 16
FIGURE 1-5 : EVOLUTION DE L'ACTIVITE DES PRINCIPAUX RADIONUCLEIDES PRESENTS DANS L'ENSEMBLE DES DECHETS GRAPHITES [ANDRA 2008]---------- 19
FIGURE 1-6 : SCENARIO DE L'EVOLUTION DES COLIS DE COMBUSTIBLE USE EN FONCTION DU TEMPS D'ENTREPOSAGE OU DE STOCKAGE, SANS INCIDENT [PRECCI 2001]---------- 20
FIGURE 1-7 : SCHEMAS DES TROIS SYSTEMES ENVISAGES LORS DE L'ENTREPOSAGE ET DU STOCKAGE [D'APRES PRECCI 2001]---------- 21
FIGURE 2-1 : STRUCTURE DU GRAPHITE [J-P.BONAL ET J-C.ROBIN 2006] ---------- 25
FIGURE 2-2 : MICROSTRUCTURES (A) DU COKE A AIGUILLES ET (B) DU COKE ISOTROPE [P.CORNAULT 1981] ----- 26
FIGURE 2-3 : SYNTHESE DU GRAPHITE NUCLEAIRE [D'APRES J-P.BONAL ET J-C.ROBIN 2006] ---------- 28
FIGURE 2-4 : EVOLUTION DE LA STRUCTURE DU CARBONE AU COURS DE LA CUISSON ET DE LA GRAPHITATION [J.N.ROUZAUD ET A.OBERLIN 1989]---------- 30
FIGURE 2-5 : VARIATION RELATIVE DU MODULE D'YOUNG E_0 D'UN GRAPHITE POLYCRISTALLIN QUASI-ISOTROPE EN FONCTION DE LA FLUENCE NEUTRONIQUE POUR DIFFERENTES TEMPERATURES D'IRRADIATION [J-P.BONAL ET J-C.ROBIN 2006]---------- 32
FIGURE 2-6 : VARIATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE K D'UN GRAPHITE POLYCRISTALLIN QUASI-ISOTROPE EN FONCTION DE LA FLUENCE NEUTRONIQUE POUR DIFFERENTES TEMPERATURES D'IRRADIATION [J-P.BONAL ET J-C.ROBIN 2006]---------- 33
FIGURE 2-7 : CINETIQUE D'OXYDATION DU GRAPHITE PAR O_2 MESUREE PAR THERMOGRAVIMETRIE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'OXYDATION [J-P.BONAL ET J-C.ROBIN 2006]---------- 39
FIGURE 2-8 : SCHEMA DU POUVOIR D'ARRET D'UN PROTON DANS UN MILIEU EN FONCTION DE SON ENERGIE [C.BOURGEOIS 1998] ---------- 41
FIGURE 2-9 : EVOLUTION DU TEL DANS LE CO_2 GAZEUX EN FONCTION DE L'ENERGIE DE LA PARTICULE POUR DES ALPHAS ET DES PROTONS ---------- 41
FIGURE 2-10 : STRUCTURE DES DEPOTS FORMES SUR UN METAL EN FONCTION DE LA TEMPERATURE [D'APRES R.T.K.BAKER 1980] ---------- 45
FIGURE 2-11 : PHOTOGRAPHIE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET) DE DEPOTS FILAMENTAIRES CONTENANT DES PARTICULES METALLIQUES A LEURS EXTREMITES [R.T.K.BAKER 1980]- 46
FIGURE 2-12 : G (-C) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN METHANE A T = 350 °C [R.BLANCHARD ET AL. 1971] ---------- 48
FIGURE 2-13 : TAUX D'OXYDATION DU GRAPHITE EN FONCTION DE LA TENEUR EN METHANE POUR DIFFERENTS POURCENTAGES DE MONOXYDE DE CARBONE [A.BLANCHARD 2000] ---------- 49
FIGURE 2-14 : CONSOMMATION DE CARBONE G (-C) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE EN PRESENCE DE 700 VPM DE METHANE [R.BLANCHARD ET AL.1971]---------- 50
FIGURE 2-15 : RAYON IONIQUE R DES ESPECES IMPLANTEES DANS LE GRAPHITE A UNE FLUENCE DE $1x10^{15}$ IONS CM^{-2} EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE RECUIT A LAQUELLE LA TOTALITE DE L'ESPECE IMPLANTEE EST RELACHEE [B.S.ELMAN ET AL. 1985] ---------- 54
FIGURE 2-16 : SCHEMA DU MODELE DE DIFFUSION DE L'HYDROGENE DANS LE GRAPHITE PROPOSE PAR H.ATSUMI [H.ATSUMI ET AL. 2003] ---------- 56
FIGURE 3-1 : PROFILS (A) DE ^{37}CL ET (B) DES DEFAUTS CREES LORS D'UNE IMPLANTATION A UNE FLUENCE DE $5x10^{13}$ AT CM^{-2} AVEC UNE ENERGIE DE 250 KEV DANS UNE MATRICE DE CARBONE DE MASSE VOLUMIQUE 2,2 G CM^{-3}, OBTENUS A PARTIR D'UNE SIMULATION PAR SRIM-2008 ---------- 64
FIGURE 3-2 : DISPOSITIF DE RECUIT COMPRENANT LE FOUR TUBULAIRE DE MARQUE THERMOLYNE ---------- 65
FIGURE 3-3 : DISPOSITIF DE RECUIT COMPRENANT LE FOUR TUBULAIRE PEKLY [Y.PIPON 2006]---------- 66
FIGURE 3-4 : DISPOSITIF DE THERMODESORPTION PROGRAMMEE---------- 67
FIGURE 3-5 : DISPOSITIF DE THERMOGRAVIMETRIE DE MARQUES (A) TA INSTRUMENTS ET (B) SETARAM --------- 68
FIGURE 3-6 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN SIMS IMS 6F---------- 70
FIGURE 3-7 : PHOTOGRAPHIE EN MICROSCOPIE OPTIQUE DE DEUX CRATERES REALISES PAR ABRASION SIMS SUR UN ECHANTILLON DE GRAPHITE NUCLEAIRE ---------- 71
FIGURE 3-8 : ACQUISITION PAR SIMS, AVEC UNE SOURCE Cs^+, DES SIGNAUX DE $^{12}C^-$, DE $^{16}O^-$, DE $^{35}CL^-$ ET DE $^{37}CL^-$ SUR UN ECHANTILLON DE GRAPHITE ---------- 72

FIGURE 3-9 : VISUALISATION EN 2D, A L'AIDE DU LOGICIEL MOUNTAIN, DE LA SURFACE D'UN ECHANTILLON DE GRAPHITE NUCLEAIRE PRESENTANT UN CRATERE ---------- 73
FIGURE 3-10 : PROFIL MOYEN D'UN CRATERE ---------- 73
FIGURE 3-11 : SCHEMA DE LA SUPERPOSITION DES PROFILS SIMS ET SRIM ---------- 74
FIGURE 3-12 : VUE AERIENNE DU SYNCHROTRON SOLEIL ET DISPOSITION DES VOIES AUTOUR DE L'ANNEAU ------ 77
FIGURE 3-13 : SCHEMA DE LA VOIE DE FAISCEAU EXTRAIT DE L'ACCELERATEUR VAN DE GRAAFF DE L'IPNL---- 83
FIGURE 3-14 : PHOTOGRAPHIE DE L'ELEMENT CHAUFFANT MINIATURISE ---------- 84
FIGURE 3-15 : SCHEMA DE LA CELLULE D'IRRADIATION EN LAITON DORE. POUR PLUS DE CLARTE, CERTAINS JOINTS TORIQUES, L'ALIMENTATION ELECTRIQUE DE L'ELEMENT CHAUFFANT ET LE THERMOCOUPLE N'ONT PAS ETE REPRESENTES---------- 85
FIGURE 3-16 : PHOTOGRAPHIE DE L'ENSEMBLE DU DISPOSITIF D'IRRADIATION ---------- 86
FIGURE 4-1 : SCHEMA DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL MIS EN PLACE POUR ETUDIER LE COMPORTEMENT THERMIQUE DU CHLORE IMPLANTE DANS LE GRAPHITE ---------- 92
FIGURE 4-2 : PROFILS DE CONCENTRATION EN ^{37}CL, OBTENUS PAR SIMS, POUR DES ECHANTILLONS DE GRAPHITE NUCLEAIRE (A) DE CHEMISE DE SLA2 TEL QU'IMPLANTE ET RECUITS 2 H A 200, 400 ET 800 °C, (B) DE REFLECTEUR DE G2 TEL QU'IMPLANTE ET RECUITS 2 H A 200 ET 800 °C, ET (C) D'EMPILEMENT DE SLA2 TEL QU'IMPLANTE ET RECUITS 4 H A 600 ET 800 °C---------- 94
FIGURE 4-3 : EVOLUTION DU LOGARITHME DU RAPPORT C_T/C_0 EN FONCTION DE LA DUREE DES RECUITS A UNE TEMPERATURE DE 1100 °C POUR UN ECHANTILLON DE CHEMISE DE SLA2 ---------- 96
FIGURE 4-4 : DIAGRAMME D'ARRHENIUS DU RELACHEMENT DU CHLORE POUR DES ECHANTILLONS DE GRAPHITE NUCLEAIRE (A) DE CHEMISE DE SLA2, (B) DE REFLECTEUR DE G2 ET (C) D'EMPILEMENT DE SLA2 ---------- 98
FIGURE 4-5 : CARTOGRAPHIE SIMS DU ^{37}CL POUR UN ECHANTILLON DE GRAPHITE NUCLEAIRE DE REFLECTEUR DE G2 RECUIT A 800 °C PENDANT 2 H---------- 99
FIGURE 4-6 : SCHEMA PRESENTANT LES GRAINS DES ECHANTILLONS DE GRAPHITE D'EMPILEMENT DE SLA2 ORIENTATIONS XY ET Z, AINSI QUE LEUR IMPLANTATION EN ^{37}CL ----------100
FIGURE 4-7 : PROFILS DE ^{37}CL TEL QU'IMPLANTE POUR DES ECHANTILLONS XY ET Z ----------101
FIGURE 4-8 : PERTE EN ^{37}CL, APRES 4 H DE RECUIT, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DES ECHANTILLONS XY ET Z----------101
FIGURE 4-9 : DIAGRAMME D'ARRHENIUS DU RELACHEMENT EN ^{37}CL POUR DES ECHANTILLONS XY ET Z --------102
FIGURE 4-10 : SCHEMA PRESENTANT LES PLANS DE GRAPHENE DES ECHANTILLONS D'HOPG ORIENTATIONS XY' ET Z', AINSI QUE LA DIRECTION DE L'IMPLANTATION EN ^{37}CL ----------103
FIGURE 4-11 : IMAGE MEB D'UN ECHANTILLON D'HOPG Z' ----------103
FIGURE 4-12 : PERTE EN ^{37}CL, APRES 4 H DE RECUIT, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DES ECHANTILLONS D'HOPG XY' ----------104
FIGURE 4-13 : SPECTRES RAMAN (A) DE CHEMISE DE SLA2, (B) DE REFLECTEUR DE G2 ET (C) D'EMPILEMENT DE SLA2 REALISES A L'ISSUE DE CHACUN DES DIFFERENTES ETAPES DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL----------105
FIGURE 4-14 : SPECTRE RAMAN D'HOPG REALISE A L'ISSUE DE CHACUN DES DIFFERENTES ETAPES DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL ----------106
FIGURE 4-15 : PROFILS DU ^{12}C, OBTENU PAR SIMS, (A) POUR DEUX ECHANTILLONS D'EMPILEMENT DE SLA2 : L'UN POLI, L'AUTRE POLI ET PRE-RECUIT A 1000 °C PENDANT 8 H ET (B) POUR DEUX ECHANTILLONS D'HOPG : L'UN VIERGE, L'AUTRE PRE-RECUIT A 1000 °C PENDANT 8 H ----------107
FIGURE 4-16 : SCHEMA DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL MIS EN PLACE POUR ETUDIER LE COMPORTEMENT THERMIQUE DU CHLORE CONSTITUTIF DU GRAPHITE NUCLEAIRE ----------112
FIGURE 4-17 : CARTOGRAPHIE SIMS DU ^{16}O ET DU ^{35}CL AVEC L'IMAGE OPTIQUE CORRESPONDANTE, DELIMITEE PAR UN CARRE NOIR, POUR DES ECHANTILLONS DE GRAPHITE NUCLEAIRE VIERGE (A) DE REFLECTEUR DE G2 ET (B) D'EMPILEMENT DE SLA2----------114
FIGURE 4-18 : DESORPTION (A) DU CO_2, (B) DU CO, (C) D'H_2O, (D) D'O_2, (E) DU NO_2 ET (F) D'HCL ENTRE LA TEMPERATURE AMBIANTE ET 800 °C----------116
FIGURE 4-19 : DESORPTION DU CH_3CH_2OH ENTRE LA TEMPERATURE AMBIANTE ET 800 °C----------118
FIGURE 4-20 : THERMOGRAMME D'UNE POUDRE DE GRAPHITE NUCLEAIRE D'EMPILEMENT DE SLA2, REALISE SOUS AZOTE ENTRE LA TEMPERATURE AMBIANTE ET 1000 °C ----------120
FIGURE 4-21 : SPECTRE XPS DE SURVOL D'UN ECHANTILLON DE GRAPHITE NUCLEAIRE VIERGE D'EMPILEMENT DE SLA2 ----------121
FIGURE 4-22 : SPECTRES XPS DE SURVOL D'UN ECHANTILLON DE GRAPHITE NUCLEAIRE D'EMPILEMENT DE SLA2 RECUIT 4 H (A) A 200, (B) A 600 ET (C) A 1000 °C ----------122
FIGURE 4-23 : SPECTRE XPS DU PIC 1S DU CARBONE D'UN ECHANTILLON DE GRAPHITE NUCLEAIRE VIERGE D'EMPILEMENT DE SLA2----------123
FIGURE 4-24 : SPECTRES XPS (EXPERIMENTAL ET AJUSTE) RESULTANTS DE LA SOUSTRACTION DU PIC 1S DU CARBONE OBTENU A 1000 °C A CELUI OBTENU A 200 °C ----------124

FIGURE 4-25 : SPECTRE XPS DE PIC 2P DU CHLORE D'UN ECHANTILLON DE GRAPHITE NUCLEAIRE VIERGE D'EMPILEMENT DE SLA2----------125
FIGURE 4-26 : SPECTRES XPS DE PIC 2P DU CHLORE D'ECHANTILLONS DE GRAPHITE NUCLEAIRE D'EMPILEMENT DE SLA2 RECUITS PENDANT 4 H A (A) 200 °C, (B) 600 °C ET (C) 1000 °C ----------127
FIGURE 4-27 : SPECTRES XANES AU SEUIL K DU CHLORE DES QUATRE COMPOSES DE REFERENCE CONTENANT DU CHLORE INORGANIQUE ----------129
FIGURE 4-28 : EVOLUTION DE LA POSITION EN ENERGIE DU SEUIL EN FONCTION DU DEGREE D'OXYDATION DU CHLORE ----------130
FIGURE 4-29 : SPECTRES XANES AU SEUIL K DU CHLORE DES COMPOSES DE $NaClO_2$, $NaClO_3$ ET $NaClO_4$, OBTENUS A L'ISSUE DE DEUX SCANS REALISES EN UN MEME POINT DE CHACUNE DES PASTILLES ----------131
FIGURE 4-30 : SPECTRES XANES AU SEUIL K DU CHLORE DES DEUX COMPOSES DE REFERENCE CONTENANT DU CHLORE ORGANIQUE ----------132
FIGURE 4-31 : SPECTRES XANES AU SEUIL K DU CHLORE (A) DU CHLORURE DE POLYVINYLE ET (B) DU 2-CHLOROANTHRACENE, OBTENUS A L'ISSUE DE DEUX SCANS REALISES EN UN MEME POINT DE CHACUNE DES PASTILLES----------133
FIGURE 4-32 : SPECTRES XANES DU CHLORE CONSTITUTIF DU GRAPHITE NUCLEAIRE VIERGE D'EMPILEMENT DE SLA2, OBTENUS A L'ISSUE DE CINQ SCANS REALISES EN UN MEME POINT DE L'ECHANTILLON ----------134
FIGURE 4-33 : SPECTRES XANES AU SEUIL K DU CHLORE D'UN EMPILEMENT DE SLA2 VIERGE, OBTENUS EN UN SCAN POUR DEUX POINTS DIFFERENTS DE L'ECHANTILLON ----------135
FIGURE 4-34 : SPECTRES XANES AU SEUIL K DU CHLORE DE DEUX ECHANTILLONS DE GRAPHITE NUCLEAIRE VIERGE D'EMPILEMENTS DE SLA2 ET DE G2----------136
FIGURE 4-35 : SPECTRES XANES AU SEUIL K DU CHLORE D'EMPILEMENTS (A) DE SLA2 VIERGE ET RECUITS A 200, 600 ET 1000 °C PENDANT 4 H ET (B) DE G2 VIERGE ET RECUIT A 1000 °C PENDANT 4 H----------138
FIGURE 5-1 : THERMOGRAMME OBTENU LORS D'UN "BLANC" POUR DEUX ATMOSPHERES DE TRAVAIL : CO_2 PUR ET CO_2 MAJORITAIRE ----------143
FIGURE 5-2 : THERMOGRAMME OBTENU LORS D'UNE EXPERIENCE DE TG REALISEE SUR UN ECHANTILLON DE GRAPHITE D'EMPILEMENT DE SLA2 DANS DEUX ATMOSPHERES GAZEUSES : CO_2 PUR ET CO_2 MAJORITAIRE ----------144
FIGURE 5-3 : SCHEMA DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL MIS EN PLACE POUR ETUDIER LES EFFETS DE L'OXYDATION RADIOLYTIQUE DU GRAPHITE SUR LA DISTRIBUTION ET LA SPECIATION DU CHLORE CONSTITUTIF----------146
FIGURE 5-4 : SPECTRES XPS CENTRES SUR LE PIC $2P_{1/2}$ DU NICKEL POUR DES ECHANTILLONS DE NICKEL VIERGE, CHAUFFES OU NON AU CONTACT DE CO_2 IRRADIE ET CHAUFFE A 500 °C AU CONTACT DU MELANGE GAZEUX IRRADIE ----------147
FIGURE 5-5 : CHROMATOGRAMMES TYPES OBTENUS POUR LE MELANGE GAZEUX INITIAL ET IRRADIE AVEC LES MODULES (A) A, (B) B, (C) C ET (D) D----------149
FIGURE 5-6 : RAPPORT DES QUANTITES DE MONOXYDE ET DE DIOXYDE DE CARBONE MESUREES DANS LE MELANGE GAZEUX IRRADIE EN FONCTION DE LA DOSE DEPOSEE ----------150
FIGURE 5-7 : RAPPORT DES QUANTITES (A) DE METHANE ET (B) D'HYDROGENE MESUREES DANS LE MELANGE GAZEUX APRES ET AVANT IRRADIATION ----------151
FIGURE 5-8 : SCHEMA DE LA LOCALISATION DES ANALYSES XPS DES SURFACES DU GRAPHITE AU ET HORS CONTACT DU MELANGE GAZEUX IRRADIE, REALISEES A L'ISSUE DES EXPERIENCES D'IRRADIATION---------155
FIGURE 5-9 : SPECTRE TYPE DU PIC 2P DU CHLORE D'UN ECHANTILLON DE GRAPHITE NUCLEAIRE D'EMPILEMENT DE ST LAURENT A2 ANALYSE PAR XPS A L'ISSUE DE L'EXPERIENCE D'IRRADIATION ----------156

Liste des tableaux

TABLEAU 1-1 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU PARC DE CENTRALES UNGG EDF [I.BRESARD ET J-P.BONAL 2000] ---------- 12
TABLEAU 1-2 : CLASSIFICATION ET MODE DE GESTION A LONG TERME ACTUELLEMENT PRATIQUES OU ENVISAGES EN FRANCE SELON LES CATEGORIES DE DECHETS RADIOACTIFS [ANDRA ; CEA 2006 ; EDF ; IRSN ; LA RADIOACTIVITE.COM ; M.TRIBET 2007] ---------- 18
TABLEAU 2-1 : CARACTERISTIQUES DU GRAPHITE NUCLEAIRE ET DU GRAPHITE D'ACIERIE [P.CORNUAULT 1981] 31
TABLEAU 2-2 : COEFFICIENTS DE DILATATION THERMIQUE POUR DEUX TYPES DE GRAPHITE NUCLEAIRE [D'APRES P.CORNUAULT 1981] ---------- 32
TABLEAU 2-3 : IMPURETES CHIMIQUES DANS LES GRAPHITES VIERGES D'EMPILEMENT DES REACTEURS UNGG EDF [D'APRES I.BRESARD ET J-P.BONAL 2000] ---------- 34
TABLEAU 2-4 : IMPURETES CHIMIQUES DANS LES GRAPHITES VIERGES DE CHEMISE DE REACTEURS UNGG EDF [D'APRES I.BRESARD ET J-P.BONAL 2000] ---------- 35
TABLEAU 2-5 : TEMPERATURES CORRESPONDANT AU RELACHEMENT TOTAL DES IONS ARSENIC, SILICIUM, BISMUTH ET ETAIN IMPLANTES DANS DU HOPG ---------- 54
TABLEAU 3-1 : DESCRIPTION DES DIFFERENTES ETAPES DU PROTOCOLE DE POLISSAGE DES ECHANTILLONS ------- 60
TABLEAU 3-2 : PROBABILITE D'EMISSION DE PHOTONS ISSUS DE LA REACTION ^{35}CL (N, Γ) ^{36}CL ET ENERGIE DE RECUL DE L'ATOME DE ^{36}CL CORRESPONDANT A CHAQUE GAMMA [G.L.MOLNAR ET AL.2004] ---------- 63
TABLEAU 3-3 : CONDITIONS EXPERIMENTALES UTILISEES LORS DES ANALYSES SIMS EN MODE PROFILOMETRIE- 70
TABLEAU 3-4 : INTERVALLES DEFINIS POUR L'ACQUISITION DES SPECTRES XAS ---------- 78
TABLEAU 3-5 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES (FORMULE CHIMIQUE, SPECIATION ET DEGRE D'OXYDATION DU CHLORE) DES ECHANTILLONS DE REFERENCE ---------- 78
TABLEAU 3-6 : CARACTERISTIQUES DU MICRO CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE ET CONDITIONS ANALYTIQUES ---------- 80
TABLEAU 3-7 : VALEURS DE TEL DANS L'EAU POUR DIFFERENTS RAYONNEMENTS ET PARTICULES [C.FERRADINI ET AL. 1999] ---------- 81
TABLEAU 4-1 : MATIERES PREMIERES, AGENTS EPURANTS ET CARACTERISTIQUES PROPRES AUX GRAPHITES NUCLEAIRES DE CHEMISE ET D'EMPILEMENT DE SLA2, DE REFLECTEUR ET D'EMPILEMENT DE G2 ---------- 89
TABLEAU 4-2 : NATURE ET CONCENTRATION DES PRINCIPALES IMPURITES DU GRAPHITE D'EMPILEMENTS DE G2 ET DE SLA2 DETERMINEES PAR ACTIVATION NETRONIQUE. ---------- 91
TABLEAU 4-3 : LARGEUR A MI-HAUTEUR (FWHM) ET PARCOURS PROJETE (RP) DES PROFILS DE ^{37}CL POUR DES ECHANTILLONS D'EMPILEMENT DE SLA2 TEL QU'IMPLANTE ET RECUITS 4 H ENTRE 200 ET 1000 °C -------- 95
TABLEAU 4-4 : PERTES EN ^{37}CL EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE RECUIT ET POUR UNE DUREE DE 4 H, DANS LE CAS D'ECHANTILLONS D'EMPILEMENT DE SLA2 ---------- 97
TABLEAU 4-5: QUANTITE D'OXYGENE CONTENUE DANS LES ECHANTILLONS DE CHEMISE DE SLA2 A L'ISSUE DES DIFFERENTS TRAITEMENTS SUBIS PAR CEUX-CI ----------109
TABLEAU 4-6: QUANTITE D'OXYGENE CONTENUE DANS LES ECHANTILLONS D'EMPILEMENT DE SLA2 A L'ISSUE DES DIFFERENTS TRAITEMENTS SUBIS PAR CEUX-CI----------109
TABLEAU 4-7 : DENSITES SQUELETTES DE TROIS TYPES D'ECHANTILLONS DE GRAPHITE NUCLEAIRE MESUREES PAR PYCNOMETRIE HELIUM AVANT ET APRES TDP----------119
TABLEAU 4-8 : NATURE DES CONTRIBUTIONS, ENERGIES DE LIAISON ET AIRES RELATIVES DU PIC 1S DU CARBONE RESULTANT DE LA SOUSTRACTION DU SPECTRE XPS OBTENU A 1000 °C A CELUI OBTENU A 200 °C--------124
TABLEAU 4-9 : NATURE DES CONTRIBUTIONS, ENERGIES DE LIAISON ET AIRES RELATIVES DU PIC 2P DU CHLORE POUR UN ECHANTILLON DE GRAPHITE NUCLEAIRE VIERGE ----------126
TABLEAU 4-10 : EVOLUTION DU PIC 2P DU CHLORE (ENERGIES DE LIAISON ET AIRES) SUIVIE PAR XPS POUR DES ECHANTILLONS DE GRAPHITE NUCLEAIRE D'EMPILEMENT DE SLA2 AVANT ET APRES TRAITEMENT THERMIQUE----------127
TABLEAU 4-11 : ENERGIES DU SEUIL K DU CHLORE POUR LES QUATRE COMPOSES DE REFERENCE CONTENANT DU CHLORE INORGANIQUE ----------129
TABLEAU 5-1 : ENERGIES DE LIAISONS DES PICS PRINCIPAUX ET SECONDAIRES DU NICKEL METAL, DU NIO ET DU NI_2O_3 ----------147
TABLEAU 5-2 : NATURE ET QUANTITE DES HALOGENES, NITRITES, NITRATES ET SULFATES PRESENTS DANS L'ATMOSPHERE ----------154
TABLEAU 5-3 : NATURE ET TENEUR DES ANIONS RELACHES PAR LE GRAPHITE NUCLEAIRE DANS LE MELANGE GAZEUX IRRADIE EN FONCTION DE LA DOSE DEPOSEE ----------154

TABLEAU 5-4 : RAPPORTS DE LA QUANTITE DE CHLORE SUR CELLE DE CARBONE DANS LES ECHANTILLONS DE GRAPHITE NUCLEAIRE POUR LES FACES HORS CONTACT ET EN CONTACT AVEC LE MELANGE GAZEUX IRRADIE EN FONCTION DE LA DOSE DEPOSEE----------155
TABLEAU 5-5 : NATURE DES CONTRIBUTIONS, ENERGIES DE LIAISON ET AIRES RELATIVES DU PIC 2P DU CHLORE POUR UN ECHANTILLON DE GRAPHITE NUCLEAIRE A L'ISSUE DE L'EXPERIENCE D'IRRADIATION ----------156

Annexe 1 Simulation des profils d'atomes tel qu'implantés et des défauts crées par l'implantation

Le logiciel SRIM-2008 permet, par une méthode de calcul de type "Monte-Carlo", de simuler la distribution et la profondeur de l'espèce implantée, ainsi que la distribution des défauts consécutifs à l'implantation. Il considère toutefois des solides amorphes et plans. De plus, l'ensemble des simulations est réalisé pour une température de 0 K. Le code SRIM nécessite l'entrée de différents paramètres tels que la nature de l'atome implanté, l'énergie d'implantation, la nature de la matrice et sa masse volumique. Les simulations ont été réalisées pour l'atome de ^{37}Cl dans du graphite. La masse volumique choisie pour la matrice est celle d'un grain de carbone, soit 2,2 g cm^{-3}, ce qui permet de s'affranchir de la porosité. Un exemple de simulation SRIM (a) du profil de ^{37}Cl implanté dans le graphite et (b) des dommages créés par l'implantation, pour une énergie d'implantation de 250 keV, est présenté sur la figure A1-1.

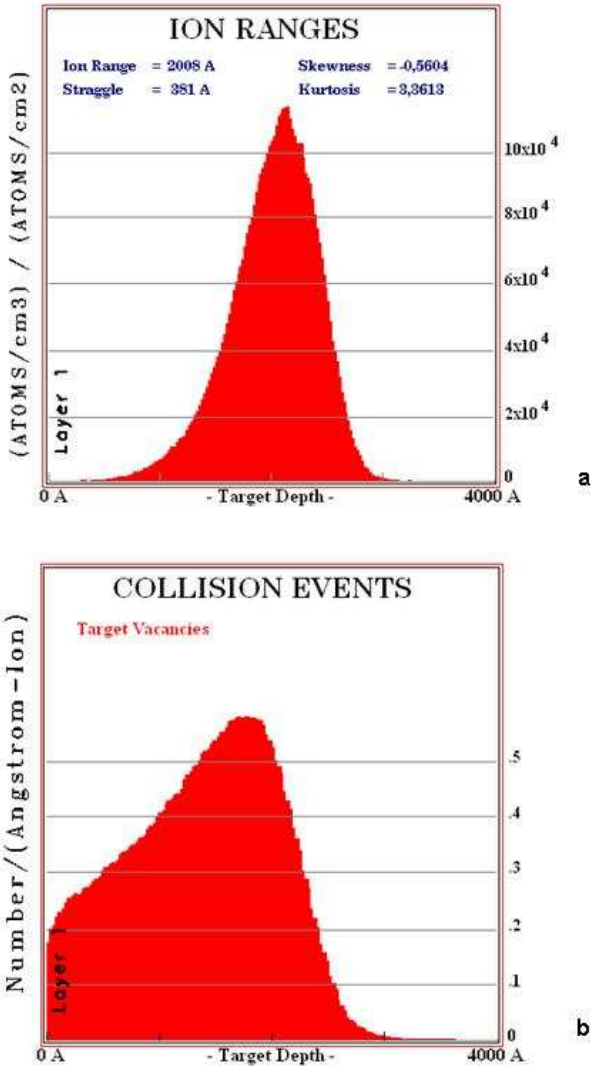

Figure A1-1: Simulation par SRIM-2008, dans une matrice de carbone de masse volumique 2,2 g cm^{-3}, (a) du profil de ^{37}Cl implanté à 250 keV et (b) du profil de défauts induit par cette implantation

Le profil de concentration de ^{37}Cl implanté (voir figure A1-1) est, en première approximation, une gaussienne caractérisée par la position du maximum d'implantation, nommé parcours projeté (Rp). Les défauts (voir figure A1-2), créés lors de l'implantation, sont présents dès la surface et le maximum de leur profil, noté $R_{D,}$ est décalé vers la surface d'environ 40 nm par rapport à celui des ions implantés.

Le logiciel SRIM-2008 fournit, indépendamment de la fluence d'implantation, la concentration de l'atome implanté en (atomes implantés / cm^3) / (atomes implantés / cm^2) et la concentration de défauts en (lacunes / Å / ion incident).

Pour une fluence d'implantation donnée, la relation (1) permet d'exprimer la concentration atomique locale d'ions implantés.

$$c = \left(\frac{C \cdot \phi}{C \cdot \phi + \left(X \cdot \rho_{graphite} \cdot N_A \right) / M} \right) \times 10^6 \quad (1)$$

avec la concentration locale de l'élément implanté c en ppm, la concentration locale simulée par SRIM-2008 C en (atomes implantés / cm^3) / (atomes implantés / cm^2), la fluence d'implantation ϕ en at cm^{-2}, la fraction atomique de la matrice X (avec X = 1 dans le cas du graphite), la masse volumique du graphite $\rho_{graphite}$ en g cm^{-3}, le nombre d'Avogadro $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ at mol^{-1} et la masse molaire du graphite M = 12 g mol^{-1}.

Pour une fluence d'implantation donnée, le nombre local de défauts créés s'exprime grâce à l'équation (2).

$$N = \frac{C' \cdot \phi}{X \cdot \rho_{graphite} \cdot N_A / M \times 10^8} \quad (2)$$

avec le nombre de lacunes créées par ion incident N en dpa et la concentration locale simulée par SRIM-2008 C'en (lacunes / Å / ion incident).

A l'aide des relations (1) et (2), nous avons donc déterminé la concentration de l'atome implanté en parties par million (ppm) et celle des défauts en déplacements par atome (dpa).

Annexe 2 : Effet de la pulvérisation

Lors de l'implantation du graphite en ^{37}Cl, le bombardement des échantillons par des ions énergétiques peut conduire à une pulvérisation de la surface liée à l'éjection d'atomes constitutifs de la matrice.

Afin de calculer la profondeur abrasée par la pulvérisation, nous avons simulé, grâce au logiciel SRIM-2008, son effet, du à l'implantation ionique en ^{37}Cl, dans les différents types de graphite étudiés et pour des énergies incidentes de 200 et 250 keV. La figure A2-1 illustre ces résultats pour un type de graphite et à une énergie d'implantation donnée.

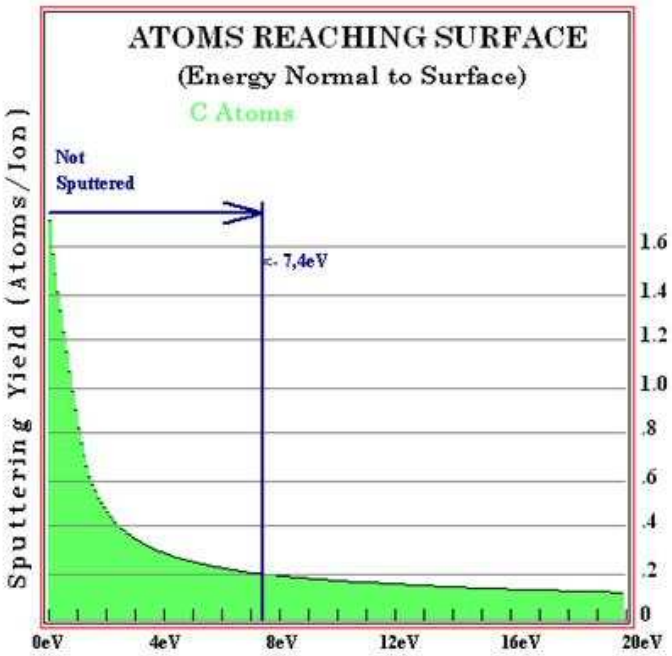

Figure A2-1 : Pulvérisation de la surface d'un graphite de masse volumique 1,68 g cm^{-3} provoquée par l'implantation ionique de ^{37}Cl avec une énergie incidente de 250 keV

Cette simulation permet l'obtention de l'énergie de liaison en surface qui représente l'énergie minimale nécessaire pour déplacer un atome de surface hors de son site. Dans le cas de l'implantation ionique de ^{37}Cl dans une matrice graphite, cette énergie est de 7,4 eV.

Dans le cas d'un bombardement avec une énergie de 200 keV dans un graphite de masse volumique 1,68 g cm^{-3}, nous calculons avec SRIM que chaque ion Cl^+ implanté éjecte un nombre N_i = 0,214 atome de carbone. Pour un bombardement à une énergie de 250 keV dans un graphite de masse volumique semblable au précédent, N_i = 0,182 atome de carbone est éjecté par un ion Cl^+.

La relation (1) permet de calculer le nombre d'atomes de carbone présents dans la matrice graphite par unité de volume.

$$N = \frac{X.\rho_{graphite}.N_A}{M} \quad (1)$$

avec le nombre d'atomes de carbone présents par unité de volume N en at cm^{-3}, la fraction atomique de la matrice X (avec X = 1 dans le cas du graphite), la masse volumique du

graphite $\rho_{graphite}$ en g cm^{-3}, le nombre d'Avogadro N_A = 6,02x10^{23} at mol^{-1} et la masse molaire du graphite M = 12 g mol^{-1}.
A partir des données obtenues grâce au logiciel de simulation SRIM et grâce à la relation (2), nous avons déterminé la profondeur de graphite abrasée lors d'une implantation ionique en $^{37}Cl^{+}$.

$$p = \frac{\phi . N_i}{N} \quad (2)$$

avec la profondeur abrasée p en cm, la fluence d'implantation ϕ en at cm^{-2} et le nombre d'atomes de carbone déplacés par un ion incident N_i.
Le tableau A2-1 présente la profondeur abrasée en fonction de l'énergie d'implantation pour une fluence de 5x10^{13} at cm^{-2} et un graphite de masse volumique 1,68 g cm^{-3}.

Profondeur abrasée pour une énergie d'implantation de 200 keV (en nm)	Profondeur abrasée pour une énergie d'implantation de 250 keV (en nm)
1x10^{-3}	1,2x10^{-3}

Tableau A2-1 : Profondeur abrasée en fonction de l'énergie d'implantation pour une fluence de 5x10^{13} at cm^{-2} et un graphite de masse volumique 1,68 g cm^{-3}

La pulvérisation est donc négligeable à la fluence et aux énergies d'implantation auxquelles nous travaillons.

Annexe 3 : Principe de fonctionnement d'un accélérateur Van de Graaff

Un accélérateur Van de Graaff permet la production de hautes tensions continues, à des intensités faibles, de façon entièrement électrostatique. La figure A3-1 présente les éléments principaux de ce type d'accélérateur.

Au bas de la colonne accélératrice, une courroie isolante est chargée par ionisation en passant devant un peigne métallique relié une alimentation de 40 kV. Les charges sont alors transportées par l'intermédiaire de la courroie, entrainée par un moteur, jusqu'à l'extrémité supérieure de la colonne accélératrice. Une peigne métallique, relié au dôme, collecte les charges jusqu'à atteindre la différence de potentiel maximale possible entre le dôme et la Terre. Dans le cas de l'accélérateur de l'IPNL, la différence de potentiel maximale est de 4 MeV. Afin d'éviter les claquages, l'ensemble du dispositif est placé dans une cuve d'acier remplie d'une mélange d'azote et de dioxyde de carbone à une pression de 2 MPa. La source d'ions est installée sur une plateforme à l'intérieur du dôme et portée à la même tension que celui-ci. Les particules sont accélérées au sein de la colonne à l'aide d'une tension repartie le long d'un empilement de disques métalliques et isolants. Le faisceau se déplace alors dans un vide de 10^{-4} Pa. A sa sortie du tube accélérateur, il traverse un électroaimant qui permet de sélectionner les ions accélérés en fonction de leur vitesse et de leur charge. Des pointes Corona permettent l'écoulement d'une partie des charges apportées par la courroie. Leur mouvement est asservi à la mesure du courant en sortie de l'aimant, afin de contrôler la tension d'accélération et d'obtenir une résolution en énergie de 1/1000.

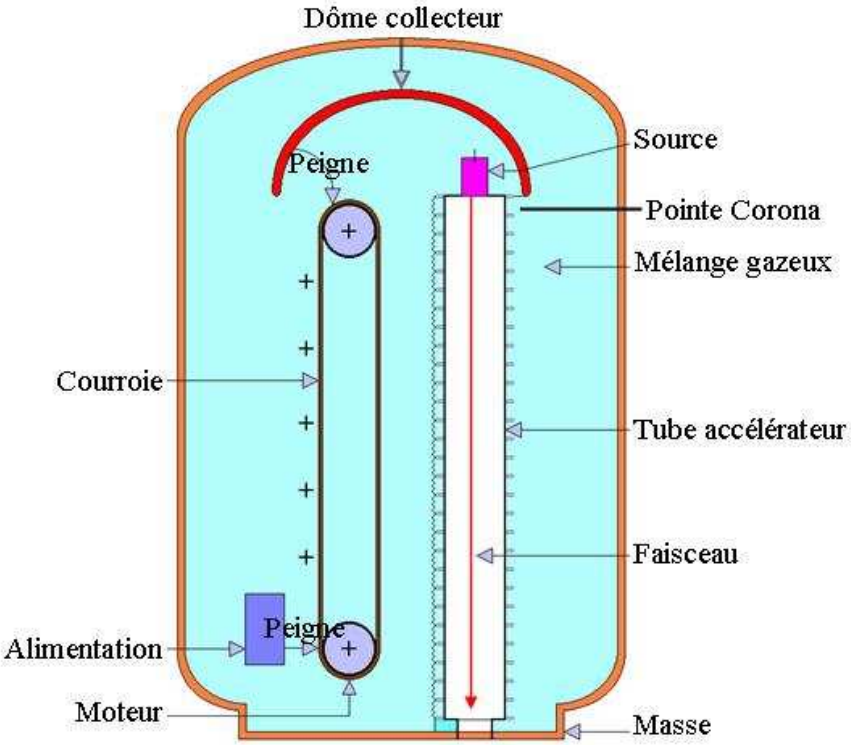

Figure A3-1 : Schéma d'un accélérateur Van de Graaff

Annexe 4 : Caractéristiques des grilles micro-perforées

I Description

Le moule des grilles micro-perforées a été mis au point en Suède par la société SILEX. Les grilles ont été fabriquées par P.Kleimann du Laboratoire d'Electronique NAnotechnologies Capteurs (LENAC) de Lyon. Elles sont en silicium pur et se présentent sous forme de pavés d'une surface de 625 mm^2 et d'une épaisseur de 500 µm. La partie micro-perforée, située au centre de la grille, est un carré de 15 mm de côté. Cette zone est constituée de micropores carrés de 117,5 µm, séparés par des "murs" de 51 µm de large. Les dimensions des trous et des "murs" ont été contrôlées au microscope optique avec un grossissement de 200. La figure A4-1 présente la géométrie d'une grille micro-perforée.

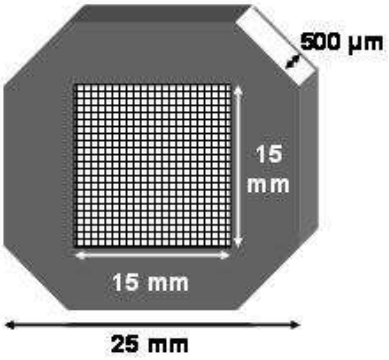

Figure A4-1: Géométrie de la grille micro-perforée [M.Tribet 2007]

II Mesure de transparence

La grille micro-perforée est placée à l'interface entre la voie de faisceau extrait et la cellule d'irradiation. Il est donc nécessaire, pour quantifier l'énergie déposée dans le mélange gazeux lors de l'irradiation, de connaître la transparence de la grille.

- Calcul de la transparence géométrique

Sur une largeur de 15 mm, nous avons observé, au microscope optique, une succession de 89 motifs en entier. Chacun est composé d'un "mur" d'une largeur de 51 µm et d'un trou d'une largeur de 117,5 µm. L'ensemble de la grille présente donc 7921 motifs correspondant à une surface totale de 225 mm^2 et à une surface percée de 109,4 mm^2. Il en résulte une transparence géométrique théorique de 48,6 %.

- Mesure expérimentale de la transparence

Les mesures expérimentales de transparence de grille ont été réalisées grâce à une analyse par réaction nucléaire. Notre choix s'est porté sur la réaction nucléaire ^{15}N (p, αγ) ^{12}C car celle-ci présente une résonance fine, avec une section efficace élevée de 300 mb, à une énergie de 897 keV. Cette technique permet donc de déterminer avec précision la concentration d'azote 15 d'un échantillon en comptant le nombre de gammas de 4,43 MeV émis par la réaction nucléaire ^{15}N (p, αγ) ^{12}C.

L'échantillon analysé est un acier poli, implanté en ^{15}N à une fluence de $2x10^{17}$ at cm^{-2} avec une énergie de 50 keV. Afin de se placer au maximum d'implantation de l'échantillon pour effectuer l'analyse, nous avons réalisé un balayage en énergie entre 900 et 920 keV avec un pas de 5 keV. L'énergie adéquate s'est avérée être de 915 keV.
Dans un premier temps, le nombre de gammas, issus de la réaction nucléaire citée ci-dessus, a été compté sans grille. Puis dans un deuxième temps, le comptage du nombre de gammas a été effectué après passage de ceux-ci au travers de la grille. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau A4-1.

	Sans grille	Avec grille	Transparence de la grille (en %)
Nbre de γ détectés	169041	57125	33,8

Tableau A4-1: Résultat expérimental de transparence de grille

La transparence mesurée expérimentalement, égale à 33,8 %, est inférieure à la transparence géométrique théorique. En effet, le faisceau n'étant pas strictement parallèle aux "murs" de la grille, il est probable qu'une partie de celui-ci soit absorbée par les "murs".

Annexe 5 : Géométrie du corps de la cellule d'irradiation et traitement du dispositif

Cette annexe détaille la conception de la géométrie du corps de la cellule et le traitement du dispositif.

I Géométrie du corps de la cellule d'irradiation

Afin de maximiser la dose déposée dans le mélange gazeux, le volume de la cellule doit être le plus restreint possible. Nous l'avons estimé à l'aide du logiciel SRIM-2008 [J.F.Ziegler et al. 1985]. La figure A5-1 présente la trajectoire du faisceau d'alphas de 4 MeV dans du CO_2 à une pression de 1,5 bar.

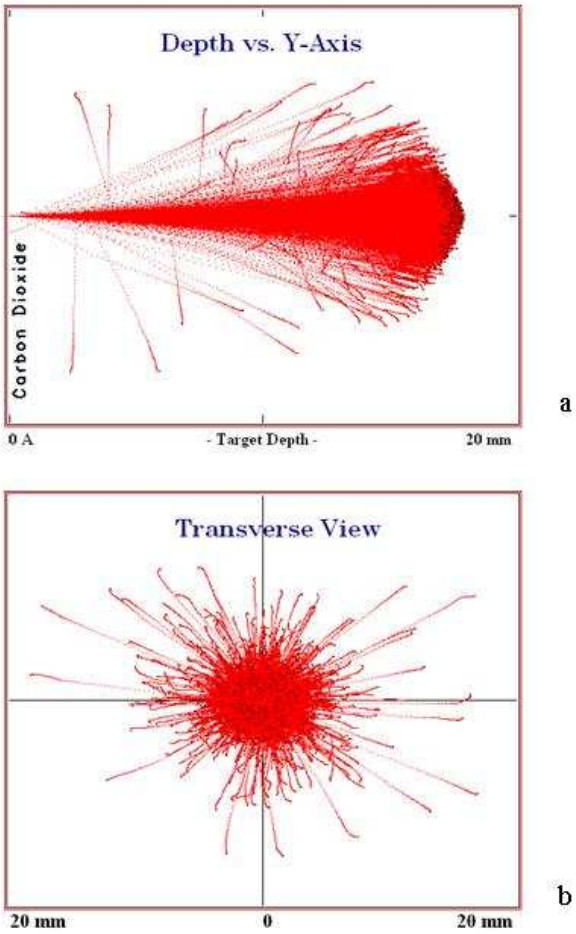

Figure A5-1: Simulation par SRIM-2008, dans du CO_2 pur à une pression de 1,5 bar, des distances (a) longitudinale et (b) radiale parcourues par des particules alphas d'une énergie de 4 MeV

Dans du CO_2 pur à une pression de 1,5 bar, les particules alphas d'une énergie de 4 MeV parcourent une distance longitudinale (voir figure A5-1a) et radiale (voir figure A5-1b) de 1,8 cm. Pour limiter tout contact entre le faisceau et les parois internes de la cellule, et pour permettre la mise en place du solide en bout de cellule, le dimensionnement suivant a été

choisi : longueur de 4 cm et rayon de 2 cm. Ainsi un faible volume de gaz, de l'ordre de 50 cm^3, est irradié.

II Traitement du dispositif expérimental

Il est nécessaire que le dispositif expérimental soit le plus inerte possible chimiquement pour éviter toute réaction entre l'intérieur de la cellule d'irradiation et le gaz, et pour privilégier les réactions à l'interface entre le gaz et le solide. La cellule a donc été fabriquée en laiton. En effet, cet alliage est majoritairement constitué de cuivre qui semble être un inhibiteur des éventuelles réactions chimiques pouvant se produire à l'interface entre le gaz et la cellule [Chapitre 2.II.3).a).ii]. Enfin, les parois internes de la cellule et la fenêtre de Havar ont été dorées pour s'assurer de l'inertie chimique du dispositif expérimental [Chapitre 2.II.3).a).ii]. Le dépôt d'or sur la cellule, d'une épaisseur de l'ordre de 10 µm, a été réalisé par électrodéposition. En ce qui concerne la fenêtre de Havar, le dépôt d'or est extrêmement fin pour minimiser la perte d'énergie des alphas au cours de leur extraction de la voie de faisceau. La métallisation a donc été effectuée par pulvérisation cathodique, ce qui a conduit à l'obtention d'une épaisseur d'or de l'ordre de 10 nm.

Annexe 6 : Interprétation des phénomènes migratoires dans les spectres SIMS

La diffusion est une mise en mouvement de particules d'une espèce donnée, due à la présence d'un gradient de concentration. Il s'établit alors un flux de particules proportionnel au gradient de concentration et dans le sens descendant de celui-ci [J.Philibert 1985; Y.Pipon 2006].

La concentration des particules à une profondeur x et à un temps t est notée C(x, t). Dans le cas d'un système unidirectionnel et en régime permanent, le phénomène de diffusion est formalisé par la première loi de Fick :

$$J = -D.\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (1)$$

avec la densité de flux (nommé communément flux) J en nombre de particules ou de moles traversant l'unité d'aire par unité de temps, le coefficient de diffusion D en m² s^{-1} et le gradient de concentration $\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$. Le signe "–" traduit le fait que la diffusion des particules s'opère des zones à forte concentration vers les zones à faible concentration.

L'équation de conservation traduit l'évolution temporelle de la concentration des particules :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \quad (2)$$

Il est alors possible de déterminer la deuxième loi de Fick (relation 3) en combinant les équations (1) et (2).

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D.\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (3)$$

En fait, la mise en mouvement des particules dans le cas des solides est très rarement définie par la deuxième loi de Fick seule. La présence de forces d'entraînement supplémentaires rend nécessaire un ajustement du modèle.

La force de transport induit un déplacement des particules à une vitesse moyenne <v>. Ce terme se superpose à la diffusion et se traduit par le déplacement des profils de concentration dans le sens de la force $\vec{F}$.

Le terme de perte k se superpose aux phénomènes de diffusion et de transport. Il traduit un relâchement des particules considérées qui se fait à une vitesse supposée constante et est directement proportionnel à la concentration des particules.

En ajoutant la force de transport et le terme de perte à la deuxième loi de Fick (relation 3), on obtient l'équation générale de transport. Dans le cas d'un système unidirectionnel, définit ici selon l'axe Ox, et en régime permanent, l'équation générale de transport est décrite selon la relation :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D.\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - < v_x > .\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} - k.C(x,t) \quad (4)$$

avec la concentration des particules C(x,t), le coefficient de diffusion apparent D en $cm^2\ s^{-1}$, la vitesse moyenne de transport $<v_x>$ en cm s^{-1} et la constante caractéristique de la cinétique de perte k en s^{-1}.

Les trois paramètres D, <v> et k traduisent un phénomène physique observable expérimentalement. Chacun de ces trois phénomènes physiques est schématisé, par la figure A6-1, en prenant pour hypothèse commune que la distribution élémentaire de départ dans la matrice est une gaussienne.
La diffusion présentée sur la figure A6-1a se traduit par un élargissement du profil initial et une conservation de l'aire sous le pic.
Le transport illustré par la figure A6-1b est caractérisé par un déplacement de l'ensemble du profil et une conservation de l'aire sous le pic.
Le relâchement ou perte représentée sur la figure A6-1c se traduit par une diminution de l'aire de la gaussienne.

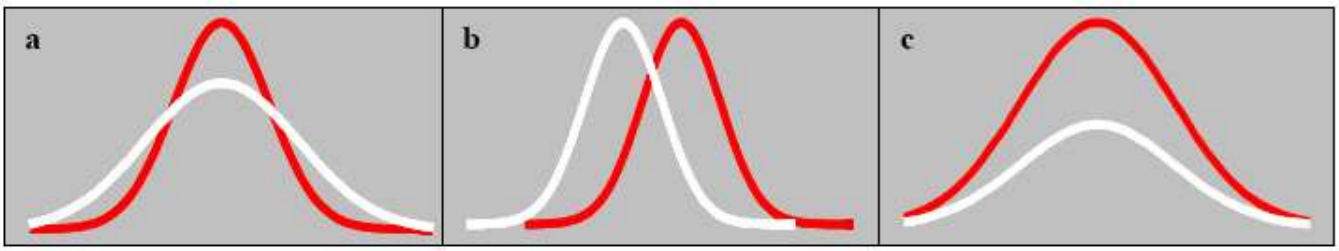

Figure A6-1 : Schématisation des phénomènes de diffusion : (a) Diffusion, (b) Transport et (c) Relâchement ou perte. Les tracés rouge et blanc représentent respectivement le profil de concentration initiale et finale [Y.Pipon 2006]

Annexe 7 : Calcul et composition des incertitudes

I Incertitude sur l'ordonnée

Soit R une fonction de plusieurs variables (x_i). Chaque variable est affectée d'une incertitude e_i. L'incertitude sur R, notée e_R, est donnée par la formule générale suivante:

$$e_R = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial R}{\partial x_i}\right)^2 e_i^{\,2}} \quad (1)$$

- Calcul de l'incertitude sur la concentration atomique en ^{37}Cl en chaque point

$$\text{Soit } {}^{37}Cl_{corrigée} = \frac{{}^{37}Cl_{mesurée} - 0{,}33\left({}^{35}Cl_{mesurée}\right)}{{}^{12}C_{mesurée}} \quad (2)$$

avec la concentration en chlore 37 corrigée du chlore 37 constitutif $^{37}Cl_{corrigée}$, la concentration en chlore 37 mesurée par SIMS $^{37}Cl_{mesurée}$, la concentration en chlore 35 mesurée par SIMS $^{35}Cl_{mesurée}$ et la concentration en carbone 12 mesurée par SIMS $^{12}C_{mesurée}$.
Nous posons R = $^{37}Cl_{corrigée}$, x = $^{37}Cl_{mesurée}$, y = $^{35}Cl_{mesurée}$ et z = $^{12}C_{mesurée}$.

$$\text{Donc } R = \frac{x - 0{,}33y}{z} \quad (3)$$

Calcul de l'incertitude sur R

$$e_R = \sqrt{\left(\frac{1}{z}\right)^2 e_x^{\,2} + \left(\frac{-0{,}33}{z}\right)^2 e_y^{\,2} + \left(\frac{-x + 0{,}33y}{z^2}\right)^2 e_z^{\,2}} \quad (4)$$

Or, les incertitudes sur les variables x, y et z correspondent pour l'analyse SIMS à des incertitudes de comptages. Donc $e_x = \sqrt{x}$, $e_y = \sqrt{y}$ et $e_z = \sqrt{z}$. En injectant ces incertitudes dans l'équation (4), on obtient:

$$e_R = \sqrt{\left(\frac{1}{z}\right)^2 \sqrt{x}^2 + \left(\frac{-0{,}33}{z}\right)^2 \sqrt{y}^2 + \left(\frac{-x + 0{,}33y}{z}\right)^2 \sqrt{z}^2}$$

$$e_R = \sqrt{\left(\frac{1}{z}\right)^2 x + \left(\frac{-0{,}33}{z}\right)^2 y + \left(\frac{-x + 0{,}33y}{z}\right)^2 z}$$

Les deux termes liés aux incertitudes sur y et z sont négligeables devant l'incertitude liée à x.

$$\text{Donc } e_R = \sqrt{\left(\frac{1}{z}\right)^2 x} \quad (5)$$

II Incertitude sur l'abscisse

- Calcul de l'incertitude sur la profondeur en chaque point

$$\text{Soit } v = \frac{\partial f}{t_f} \qquad (6)$$

avec la vitesse d'abrasion v en nm s^{-1}, la profondeur totale ducratère ∂f en nm et le temps total d'abrasion t_f en s. L'incertitude sur la vitesse d'abrasion est exprimée selon l'équation suivante :

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta \partial f}{\partial f} + \frac{\Delta t_f}{t_f} \qquad (7)$$

avec l'incertitude sur la vitesse d'abrasion Δv, l'incertitude sur la profondeur totale du cratère $\Delta\partial$f et l'incertitude sur le temps total d'abrasion Δt_f. Or, l'incertitude sur le temps total d'abrasion est négligeable.

$$\text{Donc } \Delta v = \frac{v}{\partial f} \Delta \partial f \qquad (8)$$

La profondeur abrasée au point i (en nm) est définie selon l'équation suivante:

$$\partial i = v \times t_i \qquad (9)$$

avec la vitesse d'abrasion supposée constante v en nm s^{-1} et le temps d'abrasion au point i t_i en s. L'incertitude sur la profondeur d'abrasion au point i est définie par la relation suivante:

$$\Delta \partial i = \partial i \left(\frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta t_i}{t_i} \right) \qquad (10)$$

avec l'incertitude sur la profondeur abrasée au point i $\Delta\partial$i. Or, l'incertitude sur le temps d'abrasion au point i est négligeable. L'équation (10) se simplifie donc de la façon suivante:

$$\Delta \partial i = \partial i \left(\frac{\Delta v}{v} \right) \qquad (11)$$

En combinant les équations (8) et (11), l'incertitude sur la profondeur du cratère au point i est calculée selon l'expression suivante:

$$\Delta \partial i = \frac{\partial i}{\partial f} \Delta \partial f \qquad (12)$$

avec $\Delta\partial$f égale à 50 nm.

Références bibliographiques

Notre étude ayant été réalisée en étroite collaboration avec l'industrie, une partie des références bibliographiques ne sont pas en libre accès.

A.

[ANDRA] : site web www.andra.fr

[ANDRA 2005] : "Dossier argile : Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse", *Dossier ANDRA*, 2005

[ANDRA 2008] : "Rapport d'étape préalable à la recherche de site. Projet de stockage des déchets de faible activité à vie longue", *Note technique ANDRA*, F.NT.APRG.07.0040.A, 2008

[ANDRA 2009] : "Déchets de faible activité à vie longue. Le projet de centre de stockage à faible profondeur", *Brochure ANDRA*, numéro 347, DCAI-CO.09.0018, 2009

[B.D.Amiro et al. 1996]: B.D.Amiro et al., "Burning radionuclide question: What happens to iodine, cesium and chlorine in biomass fires?", *The Science of the Total Environment*, Vol 187, 93-103, 1996

[H.Atsumi et al. 1992]: H.Atsumi et al., "Hydrogen solubility and diffusivity in neutron-irradiated graphite", Journal *of Nuclear Materials*, Vol 191-194, 368-372, 1992

[H.Atsumi et al. 1996]: H.Atsumi et al., "Hydrogen behavior in carbon-based materials and its neutron irradiation effect", *Journal of Nuclear Materials*, Vol 233-237, 1128-1132, 1996

[H.Atsumi 2002]: H.Atsumi, "Hydrogen bulk retention in graphite and kinetics of diffusion", *Journal of Nuclear Materials*, Vol 307-311, 1466-1470, 2002

[H.Atsumi et K.Tauchi 2003]: H.Atsumi et K.Tauchi, "Hydrogen absorption and transport in graphite materials", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 356 et 357, 705-709, 2003

B.

[L-J.Babout et al. 2004] : L-J.Babout et al., "The use of X-ray microtomography to determine relationships between microstructure and mechanical behavior of nuclear graphite", *2nd International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology Beijini Chine*, E23, 1-10, 22/10/2004 au 24/10/2004

[L-J.Babout et al. 2005]: L-J.Babout et al., "The effect of thermal oxidation on polycrystalline graphite studied by X-ray microtomography", *Carbon*, Vol 43, 765-774, 2005

[T.Baird et al. 1980]: T.Baird et al., "Carbon Deposition on Metals", *Proceeding 4 of Salford*, 34-39, 1980

[D.E.Baker 1970]: D.E.Baker, "Graphite as a neutron moderator and reflector material", *Nuclear Engineering and Design*, Vol 14, 413-444, 1970

[R.T.K.Baker et al. 1972]: R.T.K.Baker et al., "Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene", *Journal of Catalysis*, Vol 26, 51-62, 1972

[D.Bastien 2000]: D.Bastien, "Réacteurs RBMK", *Dossier Techniques de l'Ingénieur*, 2000

[M.C.Bataille 1997]: M.C.Bataille, "L'évolution de la recherche sur la gestion des déchets nucléaires à haute activité. Les déchets militaires", *Rapport de l'Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques*, 17/12/1997

[M.C.Bataille et R.Galley 1998]: M.C.Bataille et R.Galley, "L'aval du cycle nucléaire", *Rapport de l'Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques*, 11/06/1998

[F.Bérenger 2007] : F.Bérenger, “Projet graphite-Document de base-Connaissance générale des réacteurs”, *Note de synthèse EDF/CIDEN*, ELIER0700644/A/BPE, 1-37, 2007
[N.Bérerd et al. 2006]: N.Bérerd et al., “Study of the zirconium oxidation under heavy ion irradiation”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol 249, 513-516, 2006
[A.Blanchard et P.Campion 1986]: A.Blanchard et P.Campion, “Carbon deposition on 20/25/Nb steel using an electrically heated AGR fuel pin”, *Proceeding 11 of Salford*, 90-97, 1980
[A.Blanchard 2000]: A.Blanchard, “Appendix 1: Radiolytic oxidation in graphite”et “Appendix 2: The thermal oxydation of graphite dans le rapport Irradiation damage in graphite due to fast neutrons in fission and fusion systems”, *IAEA*, septembre 2000
[R.Blanchard et al. 1969] : R.Blanchard et al., “ Etude des dépôts par oxydation thermique différentielle et par dégazage”, *CEA Département de Physico-Chimie Service de Physico-Chimie Appliquée* , DPC/PCA/70-15/PL/ES, Rapport numéro 734, 15/01/1970
[R.Blanchard et al. 1971] : R.Blanchard et al., “Corrosion du graphite et dépôts hydrogénés dans le réacteur Bugey”, CEA *Département de physique des réacteurs et de mathématiques appliquées Service d’Etudes de Réacteurs et de Mathématiques Appliquées et Département de métallurgie de Grenoble Service d’Elaboration et de Radio-Métallurgie*, CEA/DEDR/Rapport SERMA/D.R/N°15/71 et CEA/DMECN/Rapport DMG/D.R/N°37/71, 01/01/1971
[S.Blow 1971]: S.Blow, “The effect of the neutron energy spectrum on neutron displacement damage in niobium”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol 4, 1107-1113, 1971
[J-P.Bonal 2001] : J-P.Bonal, “Le graphite dans les réacteurs à haute température. 1ère partie : le graphite avant irradiation”, *Rapport CEA*, DMN/SEMI/LM2E/RT/01-041, 15/10/2001
[J-P.Bonal 2002] : J-P.Bonal et al., “Caractérisation du graphite des réacteurs de la filière UNGG”, *Matériaux*, 2002
[J-P.Bonal et L.Rahmani 2006] : J-P.Bonal et L.Rahmani, “Graphite Ageing in French Reactors”, *EPRI International Decommissioning and Radioactive Waste Workshop*, Session Graphite, Cumbria (Royaume-Uni), 31/10/2006 au 02/11/2006
[J-P.Bonal et J-C.Robin 2006] : J-P.Bonal et J-C.Robin, “Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz”, *CEA*, Paris, 27-32, 2006
[J-P.Bonal 2007] : J.P.Bonal, “Le graphite des réacteurs UNGG. Eléments pour la compréhension du comportement du chlore dans le graphite”, *Réunion du GT « R&D graphite » sur le chlore36*, Chatenay-Malabry, 06/03/2007
[C.Bourgeois 1998] : C.Bourgeois, “Interaction particules-matière. Théorie”, *Techniques de l’ingénieur*, Dossier AF3530, 1998
[M.Bourgeois 2000] : M.Bourgeois, “Retraitement du combustible. Principales opérations”, BN 3650, Ed: Techniques de l’Ingénieur, 1-29, 2000
[I.Bresard et J-P.Bonal 2000] : I.Bresard et J-P.Bonal, “Caractérisations mécanique, chimique et radiologique du graphite des réacteurs de la filière UNGG”, *CEA/DMT/SERMA et CEA/DMT/SEMI*, 01/01/2000
[J.Brisbois and C.Fiche 1967]: J.Brisbois and C.Fiche, “Bilans énergétiques, corrosion du graphite dans Bugey 1”, *Note CEA*, CEA-N-828, 1967
[F.J.Brown et al. 1999]: F.J.Brown et al., “Derivation of a radionuclide inventory for irradiated graphite-chlorine-36 inventory determination”, *Nuclear Graphite Waste Management IAEA*, Technical Committee meeting held in Manchester United Kingdom, Proceeding 14, 1-10, 18/10/1999 au 20/10/1999

C.

[P.Campion 1980]: P.Campion, “Carbon formation processes revelant to advanced carbon dioxide-cooled reactors”, *Proceeding 7 of Salford*, 53-66, 1980

[Compte-rendu de réunion CEA/EDF 1975] : Compte-rendu de réunion CEA/EDF, "Dosimétrie et corrosion du graphite", *CEA et EDF Centrale du Bugey*, C 54-23, 21/03/1975
[CEA 2006] : site internet www.cea.fr , "Les grands chantiers de démantèlement au CEA", *CEA Voyage de presse*, 25/10/2006 et 26/10/2006
[CEA eDEN 2006] : B.Barré et B.Bonin, "Monographie Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz", ISBN 2-281-11317-5, Ed: CEA, Paris, 21-25, 2006
[A.Chevarier et al. 1988] : A.Chevarier et al., "Carbon and oxygen profiles by alpha backscattering", *Journal of Trace and Micropobe Tecniques*, Vol 6, 1-16 ,1988
[C.Colle et C.Adam 2002] : site internet www.irsn.fr , C.Colle et C.Adam, "Fiche radionucléide : Cl36 et environnement", IRSN Direction de l'environnement et de l'intervention Service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes, 2002
[R.R.Coltman et al. 1962]: R.R.Coltman et al., "Reactor Damage in Pure Metals", *Journal of Applied Physics*, Vol 33, Issue 12, 3509-3522, 1962
[Commission Nationale d'Evaluation 2007]: Commission Nationale d'Evaluation, "Des recherches et études relatives à la gestion des matières et déchets radioactifs", *Rapport d'évaluation n°1*, Chapitre 2, 15, 2007
[J.Comte 2006] : J.Comte, "Lixiviation des poudres d'empilements de graphite de Bugey", *Note technique SA3C/LARC 2004/0329*, 2008
[P.Cornuault 1981] : P.Cornuault, "Génie nucléaire, Modérateurs", Graphite, Centre de Recherche du Graphite, Société des Electrodes et Réfractaires Savoie, Archives B 3 680, 01/01/1981

D.

[A.Dyer et G.E.Moorse 1977] : A.Dyer et G.E.Moorse, "The radiolysis of simple gas mixtures_I. Rates of production and destruction of methane in mixtures with carbon dioxide as a mojor constituant", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol 20, Issue 5-6, 315-321, 1977

E.

[EDF] : site internet www.edf.fr
[Note EDF 1967] : Note EDF, "Corrosion radiolytique du graphite. Interprétation des résultats d'analyses du gaz caloporteur dans les centrales EDF 1 et EDF 2", *EDF Service d'études générales nucléaires*, C 34-04, 16/03/1967
[Photothèque EDF] : Photothèque EDF
[B.S.Elman et al. 1985]: B.S.Elman et al., "Retention of impurities in ion implanted graphite", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol 7 et 8, 493-496, Mars 1985

F.

[R.L.Faircloth et al. 1980]: R.L.Faircloth et al., "Coolant chemistry of the advanced carbon dioxide cooled reactor", *Specialists meeting on coolant chemistry, plate-out and decontamination in gas-cooled reactors Juelich, Federal Republic of Germany IAEA*, B 9-06,125-131, 02/12/1980
[M.Faraggi 1958] : M.Faraggi, "Effet des électrons sur la réaction graphite-gaz carbonique", *CEA Département de Physico-Chimie Service de Chimie-Physique*, CEA/CP/58-587/MF/MLL, Octobre 1958

G.

[M.Gauthron 1986] : M.Gauthron, “Introduction au génie nucléaire. Tome 1: Neutronique et matériaux.”, *INSTN et CEA*, 279-289,1986

[J.Gonzalez et al. 1999]: J.Gonzalez et al., “Oxidation of carbons in the presence of chlorine”, *Carbon*, Vol 37, 1979-1988, 1999

[C.Guy et al. 2007] : C.Guy et al., “Lixiviation des empilements graphite de G2, comportement des radio-nucléides”, *Note technique SA3C/LARC 07-02*, 2007

H.

[H.Hering 1965]: H.Hering, “Génie atomique Tome V: Elaboration des matériaux nucléaires de base. Elaboration et utilisation des éléments artificiels. Chapitre XIII : Production des graphites pour usages nucléaires”, *INSTN*, 437-466, 1965

[F.E.Huggins et al. 1995]: F.E.Huggins et G.P.Huffman, “Chlorine in coal: an XAFS spectroscopic investigation”, *Fuel*, Vol 74, 556-569, 1995

[F.E.Huggins et al. 1996]: F.E.Huggins et G.P.Huffman, “Modes of occurrence of trace elements in coal from XAFS spectroscopy”, *International Journal of Coal Geology*, Vol 32, 31-53, 1996

I.

[IRSN]: site web www.irsn.fr

J.

[J.Panabière 2002] : J.Panabière, Rapport de DESS “Inventaire, caractérisation et conditionnement des déchets graphite issus de l’exploitation de la filière UNGG”, 2002

K.

[C.W.Keep et al. 1977]: C.W.Keep et al., “Origin of Filamentous Carbon formation from the Reaction of Propane over Nickel”, *Journal of Catalysis*, Vol 47, 232-238, 1977

[C.W.Keep et al. 1980]: C.W.Keep et al., “The effect of surface pretreatment on the growth of carbon onto stainless steel from the decomposition of propane”, *Proceeding 5 of Salford*, 40-44, 1980

[E.S.Kim 2006]: E.S.Kim, “Experimental study on the oxidation of nuclear graphite and development of an oxidation model”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol 349, 182-194, 2006

[E.S.Kim 2006]: E.S.Kim, “Experimental study on the reaction between nuclear graphite IG-110 and carbone dioxide”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol 350, 96-100, 2006

[G.H.Kinchin et R.S.Pease 1955a]: G.H.Kinchin et R.S.Pease, “The mechanism of the irradiation disordering of alloys”, *Journal of Nuclear Energy*, Vol 1, 200-202, 1955

[G.H.Kinchin et R.S.Pease 1955b]: G.H.Kinchin et R.S.Pease, “The displacement of atoms in solids by radiation”, *Reports on Progress in Physics*, Vol 18, 1-51, 1955

[B.Krusche et al. 1982]: B.Krusche et al., “Gamma ray energies and ^{36}Cl level scheme from the reaction ^{35}Cl (n, γ)”, *Nuclear Physics A*, Vol 386, 245-268, 1982

L.

[F.M.Lang et al. 1968] : F.M.Lang et al., “Dégazages thermiques sous vide du graphite nucléaire après oxydation radiolytique. Comparaison avec l’oxydation thermique”, *Carbon*, Vol 6, 817-826, 1968

[F.M.Lang et al. 1968] : F.M.Lang et al., "Evolution de la microporosité du graphite nucléaire purifié au cours des oxydations thermiques et radiolytiques", *Carbon*, Vol 6, 827-840, 1968
[La radioactivité.com] : site internet www.laradioactivite.com
[Lejeune et al. 1974] : Lejeune et al., "Dépôts sur gaine Chinon 2", *Compte rendu de réunion tenue à Chinon*, C 135-01, 1-5, 26/11/1974
[Lejeune et al. 1975] : Lejeune et al., "Dépôts sur gaine Chinon 2", *Compte rendu de réunion tenue à Chinon*, CEA/DEDR/CRG/75-073/BB/YR, 1-8, 28/02/1975
[Loi n°2006-739 2006] : site internet www.légifrance.gouv.fr, "Loi n°2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs", *Texte de loi*, Titre 1er, Article 4, 1, 2006
[C.Loussot et al. 2006]: C.Loussot et al., "Trapping of radiolytic hydrogen by amorphous cobalt oxysulfide", *Journal of Nuclear Materials*, Vol 359, 238-246, 2006

M.

[J.Maire 1984]: J.Maire, "Les graphites artificiels", *Journal de chimie physique*, Vol 81, Numéro 11 et 12, 769-778, 1984
[B.McEnaney et R.D.Mehew 1976]: B.McEnaney et R.D.Mehew, "Transport of cesium through a nuclear graphite. Part I. Microgravimetric studies and electron probe microanalysis", *Journal of Nuclear Materials*, Vol 60, 177-184, 1976
[P.C.Minshall 1995]: P.C.Minshall, "Radiolytic graphite oxidation revisited", *Specialists meeting on graphite moderator lifecycle behaviour IAEA*, TECDOC 901, 181-191, 24/09/1995 au 27/09/1995
[G.L.Molnar et al. 2004]: G.L.Molnar et al., "Accurate absolute intensities for the ^{35}Cl (n, γ) reaction gamma-ray standard", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol 213, 32-35, 2004

N.

[T.Nakajima et T.Tamura 1995] : T.Nakajima et T.Tamura, "The c-axis structures of stage 1 and 2 fluorine-graphite intercalation compounds prepared from highly oriented pyrolytic graphite and natural graphite flake", *Synthetic Metals*, Vol 73, 63-67, 1995
[G.B.Neighbour 1999]: G.B.Neighbour, "Modelling Dimensional Change With Radiolytic Oxidation in AGR Moderator Graphite", *Ageing Studies and Lifetime Extension of Materials*, Ed: L.G.Mallison, Kluwer Academic Press, London, 1-15, 27/09/1999
[D.J.Norfolk et al. 1980a]: D.J.Norfolk et al., "Mechanisms involved in radiolytic carbon deposition from $CO_2/CO/CH_4$", *Proceeding 8 of Salford*, 67-74, 1980
[D.J.Norfolk et al. 1980b]: D.J.Norfolk et al., "Carbonaceous deposition during irradiation of CO2 containing small quantities of CH4 and CO", *Carbon Conference de Baden-Bden*, 263-266, 01/01/1980
[D.J.Norfolk et al. 1983]: D.J.Norfolk et al., "Hydrocarbon chemistry in irradiated $CO_2/CO/CH_4/H_2O/H_2$ Mixtures_1. A survey of the initial reactions", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol 21, Issue 3, 307-319, 1983

P.

[J.Panabière 2002]: J.Panabière, "Inventaire, caractérisation et conditionnement des déchets graphite issus de l'exploitation de la filière UNGG", *Rapport de stage de DESS Gestion scientifique et technologique des déchets radioactifs*, 2002

[D.M.Pasquevich 1989]: D.M.Pasquevich, “A thermogravimetric analyser for corrosive atmospheres and its application to the chlorination of ZrO_2-C mixtures”, *Thermochimica Acta*, Vol 156, 275-283, 1989
[D.M.Pasquevich 1990]: D.M.Pasquevich, “Mass effects on the surface reaction of chlorine with carbon”, *Thermochimica Acta*, Vol 167, 91-98, 1990
[A.Petit, C.Phalippou et M.Brié 1991]: A.Petit, C.Phalippou et M.Brié, “Radiolytic corrosion of graphite surveillance and lessons drawn from the operation of the Bugey-1 reactor”, *IAEA-TECDOC-690 Proceedings of a Specialists Meeting held in Tokai-mura Japon*, 265-272, 09/09/1991
[C.Pichon 2006] : C.Pichon, “Inhibition de la production d’hydrogène radiolytique dans les déchets nucléaires de type enrobes bitumineux : étude de l’interaction entre l’hydrogène et l’hydroxosulfure de cobalt. Chapitre 1: Mise au point de la voie de faisceau extrait: radiolyse des hydrocarbures ”, *Thèse Génie des Procédés*, 14-37, 2006
[C.Pichon 2008] : C.Pichon, “Comportement des radionucléides dans les graphites UNGG en milieux aqueux”, *Note technique SA3C/LARC*, 2008
[Y.Pipon 2006] : Y.Pipon, “Diffusion thermique et sous irradiation du chlore dans le dioxyde d’uranium”, *Thèse Spécialité Physique des Matériaux*, 2006
[Y.Pipon et al. 2006]: Y.Pipon et al., “Thermal diffusion of chlorine in uranium dioxide”, *Radiochimica Acta*, Vol 94, 705-711, 2006
[Y.Pipon et al. 2007a]: Y.Pipon et al., “Chlorine diffusion in uranium dioxide under heavy ion irradiation”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Vol B257, 527-531, 2007
[Y.Pipon et al. 2007b]: Y.Pipon et al., “Thermal diffusion of chlorine in uranium dioxide studied by Secondary Ion Mass Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy”, *Chemical Engineering Science*, Vol 62, Issue 11, 3068-3082, 2007
[PRECCI 2001] : “PRECCI : Programme de Recherche sur l'Evolution à long terme des Colis de Combustibles Irradiés”, *Rapport CEA*, R-5958 (E), Vol 1, 168, 2001

R.

[B.Ravel et al. 2005]: B.Ravel et M.Newville, “ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT”, *J. Synch. Rad.*, Vol 12, 537-541, 2005
[J.N.Rouzaud et A.Oberlin 1989]: J.N.Rouzaud et A.Oberlin, “Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons”, *Carbon.*, Vol 27, Issue 4, 517-529, 1989

S.

[M.Schmidt 1964]: M.Schmidt, “Polymérisation thermique et sous rayonnement du sous-oxyde de carbone”, *Thèse en chimie tinctoriale*, Mars 1964
[R.Schwörer et al. 1993]: R.Schwörer et al., “Dynamics of B sublimation from boron doped graphite USB15”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Vol 80-81, 1468-1471, 1993
[S.C.Sheppard et al. 1996]: S.C.Sheppard et al., “Chlorine-36 in nuclear waste disposal-1. Assessment results for used fuel with comparison to ^{129}I and ^{14}C”, *Waste Management*, Vol 16, Issue 17, 607-614, 1996
[J.Standring et al. 1965]: J.Standring et al., “The effect of radiolytic oxidation by carbon dioxide on the porosity of graphite”, *Carbon*, Vol 3, Issue 2, 157-165, Octobre 1965
[I.Suarez-Martinez et al. 2007]: I.Suarez-Martinez et al., “First-Principles Simulations of Boron Diffusion in Graphite”, *Physical Review Letters*, Vol 98, Issue 015501, 1-4, 2007

T.

[T.Tanabe et al. 1995]: T.Tanabe et al., “Radiation damage of graphite: degradation of material parameters and defect structures”, *Fusion Engineering and Design*, Vol 29, 428-434, 1995

[R.H.Telling et al. 2003]: R.H.Telling, “Wigner defects bridge the graphite gap”, *Nature materials*, 1-5, 2003

[M.Tribet 2007] : M.Tribet, “Etude de l’effet de la radiolyse de l’eau sur la lixiviation de la zirconolite. Chapitre II: Etude bibliographique”, *Thèse spécialité Physique des Matériaux*, 2007

U.

[K.Urita et al. 2005]: K.Urita et al., “*In Situ* Observation of Thermal Relaxation of Intrsticial-Vacancy Pair Defects in a Graphite Gap”, *Physical Review Letters*, Vol 94, Issue 155502, 1-4, 2005

[U.S.Departement of Energy 1993]: U.S.Departement of Energy, “DOE Fundamentals Handbook. Thermal and displacement spikes due to irradiation”, *Material Science DOE-HDBK-1017/2-93*, Vol 2, 36-39, 1993

W.

[A.J.Wickham et al. 1977]: A.J.Wickham et al., “Recent advances in the theories of carbon dioxide radiolysis and radiolytic graphite corrosion”, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol 10, 107-117, 1977

[R.G.Wilson et al. 1989]: R.G.Wilson et al., “Secondary Ion Mass Spectrometry: A practical handbook for depth profiling”, *Wiley*, New York, 1989

[C.J.Wood 1980]: C.J.Wood, “Coolant chemistry in CEGB reactors”, *Proceeding 1 of Salford*, 1-17, 1980

[J.Wright 1980]: J.Wright, “Historical introduction to gas chemistry in nuclear reactors”, *Introduction of Salford*, 1-5, 1980

X.

[L.Xiaowei et al. 2004]: L.Xiaowei et al., “Effect of temperature on graphite oxidation behavior”, *Nuclear Engineering and Design*, Vol 227, 173-280, 2004

Y.

[M.Yvars et al. 1973] : M.Yvars et al., “Caractéristiques physico-chimique des dépôts carbonés obtenus par radiolyse de l’oxyde de carbone. Oxydation des dépôts”, *CEA Département de technologie Service de Physico-Chimie des Matériaux*, D.TECH/SPCM/73-225/MY/ES, Note technique numéro 904, 10/04/1973

Z.

[J.F.Ziegler et al. 1985]: J.F.Ziegler et al., “The Stopping and Range of Ions in Solids”, *Pergamon Press*, New York, 1985

NOM : VAUDEY (avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant) Prénoms : Claire-Emilie	DATE de SOUTENANCE 1er octobre 2010

TITRE : Effets de la température et de la corrosion radiolytique sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire : conséquences pour le stockage des graphites irradiés des réacteurs UNGG

Numéro d'ordre : 177-2010

DIPLOME DE DOCT.	DOCTEUR-INGENIEUR	DOCTORAT D'ETAT	DOCTORAT DE 3e CYCLE	Spécialité : Physico-Chimie
X	☐	☐	☐	

Cote B.I.U. – Lyon : T 50/210/19 / et bis	CLASSE :

RESUME :

Ce travail se situe dans le cadre des études sur la gestion des déchets graphites des centrales nucléaires Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) de première génération. Leur fonctionnement a généré 23000 tonnes de déchets graphites pour lesquels la loi du 28 juin 2006 prévoit un stockage dédié. La gestion à long terme de ces déchets nécessite de prendre en compte deux radionucléides principaux : le ^{14}C et le ^{36}Cl, principaux contributeurs de dose sur le long terme. Afin de consolider les données sur l'inventaire de ces radionucléides et de prévoir leur comportement lors de la resaturation en eau du site de stockage, il est nécessaire de disposer de données liées à leur distribution et à leur spéciation dans le graphite avant stockage. Ce travail a été centré sur l'étude du chlore. Il a eu pour objectif de retracer le comportement du ^{36}Cl dans le graphite nucléaire durant "sa vie" en réacteur et, en particulier d'étudier les effets de la température et de la corrosion radiolytique de manière découplée. Nos résultats permettent de déduire qu'il se produit un relâchement rapide du ^{36}Cl d'environ 20% dès les premières heures de fonctionnement du réacteur. Celui-ci est suivi par un relâchement beaucoup plus lent tout au long de la vie du réacteur. Nous avons identifié la présence de deux fractions distinctes de chlore correspondant à des formes chimiques différentes (n'ayant pas la même stabilité thermique) ou à deux localisations du chlore d'accessibilités différentes. Notre etude montre également que la corrosion radiolytique semble promouvoir le relâchement du chlore et cela quelle que soit la dose d'irradiation. La forme chimique du chlore est majoritairement organique.

MOTS-CLES : chlore 36 – graphite nucléaire – réacteurs UNGG – déchets nucléaires – stockage – spéciation – température – corrosion radiolytique

Directeurs de recherches : Nathalie Moncoffre – Nelly Toulhoat

Président du jury : C. Dujardin Composition du jury : B. Grambow – E. Balanzat – L. Petit – S. Schumacher – J.-N. Rouzaud – J.-P. Bonal	186 pages