



Etude d'un procédé de décontamination du ^{14}C par carboxy-gazéification des déchets de graphite nucléaire

Justin Pageot

► To cite this version:

Justin Pageot. Etude d'un procédé de décontamination du ^{14}C par carboxy-gazéification des déchets de graphite nucléaire. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112423 . tel-01137038

HAL Id: tel-01137038

<https://theses.hal.science/tel-01137038>

Submitted on 30 Mar 2015

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

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

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 534 :
MODÉLISATION ET INSTRUMENTATION EN PHYSIQUE, ÉNERGIES, GÉOSCIENCES
ET ENVIRONNEMENT

Laboratoire de Géologie de l'ENS (UMR CNRS 8538)
Laboratoire de Caractérisation Physico-Chimiques des Matériaux Irradiés (CEA Saclay)

THÈSE DE DOCTORAT

PHYSIQUE - MATERIAUX

par

Justin PAGEOT

Etude d'un procédé de décontamination du ^{14}C
des déchets de graphite nucléaire par carboxy-gazéification

Date de soutenance : 18/12/2014

Composition du jury :

Directeur de thèse :	Jean-Noël ROUZAUD	Directeur de recherche CNRS (LG-ENS, Paris)
Co-directeur de thèse :	Lionel GOSMAIN	Ingénieur-chercheur (CEA, Saclay)
Rapporteurs :	Thomas PINO	Chargé de recherche CNRS (ISMO, Orsay)
	Gérard L. VIGNOLES	Professeur (LCTS, Bordeaux)
Examineurs :	Roger GADIOU	Professeur (IS2M, Mulhouse)
	Patrick LANDAIS	Directeur scientifique (BRGM, Orléans)
	Maurice PAGEL	Professeur (IDES, Orsay)
	Nelly TOULHOAT	Ingénieur-chercheur CEA (IPNL, Lyon)
Membres invités :	Laurence PETIT	Ingénieur-chercheur (Andra, Châtenay-Malabry)
	Laurent PETIT	Ingénieur-chercheur (EDF R&D, Moret-sur-Loing)

Remerciements

Une thèse n'est pas un travail réalisé en solitaire. En effet, j'ai été aidé et accompagné par un grand nombre de personnes (d'où la longueur nécessaire de ces remerciements). En général, de bonnes relations humaines favorisent l'aboutissement d'un projet et au-delà du travail accompli, ces trois ans m'ont permis de faire de belles rencontres. Par ailleurs, j'ai également eu la chance d'être très bien entouré par ma famille, mes proches et mes amis. Je tiens donc à rendre hommage à toutes ces personnes qui m'ont permis de passer trois formidables années.

Evidemment, je souhaite chaleureusement remercier mon directeur de thèse, Jean-Noël ROUZAUD, qui est à la base du projet, pour la confiance totale qu'il m'a accordée, le soutien quotidien ainsi que les connaissances transmises sur les matériaux carbonés. Mais ce que je retiens en priorité est la relation amicale instaurée avec Jean-Noël, avec qui j'ai aimé (et c'est toujours le cas) partager et échanger des idées, des anecdotes ainsi que beaucoup de bons moments que cela soit au Jardin des Plantes ou bien à Rio! Merci également pour ton beau discours le jour de la soutenance et de m'avoir fait l'honneur d'être ton « ultime » thésard. J'espère donc avoir été à la hauteur. Je n'oublie pas Jocelyne qui nous a accompagnés lors de nos aventures brésilienne, coréenne voire solgnote.

Pour des raisons similaires, je suis très reconnaissant envers mon co-directeur de thèse, Lionel GOSMAIN qui, en plus d'avoir contribué à mon recrutement en thèse, m'a permis de prendre mes marques au CEA Saclay et transmis une partie de son savoir. Au-delà, j'ai eu un grand plaisir à côtoyer quotidiennement Lionel, pour qui j'ai été le premier thésard et qui est également devenu un ami. Je le remercie grandement d'avoir été aussi disponible et présent au cours de ces trois ans, tant au niveau professionnel, personnel que pratique. Merci aussi pour ces très bons épisodes belge « une fois » et « do Brasil » en marge de ces quelques congrès passés ensemble.

Ensuite, je voudrais remercier de manière générale l'Andra, dont j'ai été un salarié, pour avoir cofinancé ce projet et qui m'a notamment permis de réaliser de belles missions (Brésil, Corée du Sud, Cadarache, etc.). Je tiens également à remercier les organismes partenaires qui nous ont fait confiance à savoir le CEA, le CNRS, EDF et l'ENS. Merci également à l'Université de Paris XI (Orsay) et à l'école doctorale MIPEGE de m'avoir accueilli comme doctorant.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers Laurence PETIT (Andra) et Laurent PETIT (EDF) qui font partie des personnes à m'avoir fait confiance lors de mon recrutement et qui m'ont apporté beaucoup de conseils pendant ces trois ans. Plus tard, c'est Stéphane CATHERIN qui m'a également aidé pendant une bonne moitié de cette thèse et je l'en remercie grandement. Je tiens également à remercier Véronique ENSERGUEIX, qui m'a toujours facilité les tâches administratives du côté de l'Andra avec beaucoup de gentillesse ainsi que Stephan SCHUMACHER et Guillaume LE ROUZO.

De même, je remercie sincèrement Christian CHOPIN et Christophe VIGNY du laboratoire de Géologie de l'ENS, Pascal YVON du Département des Matériaux pour le Nucléaire du CEA, Christine LAMOUROUX et Nadège CARON en charge du projet relatif aux graphites nucléaires, Christophe POUSSARD, Chantal CAPPELAERE, Guy-Marc DECROIX, Amel PETITRENAUD, Philippe BOSSIS, Pierre GAVOILLE, Lionel GOSMAIN et Aurore MICHAUX du Service d'Etudes des Matériaux Irradiés du CEA pour m'avoir accueilli et permis de travailler dans leurs structures.

Merci également aux membres du jury de cette thèse qui m'ont honoré de leur présence pour le « dernier round » qu'est la soutenance, qui sont, outre mes co-directeurs de thèse, Thomas PINO, Gérard VIGNOLES, Roger GADIOU, Nelly TOULHOAT, Maurice PAGEL, Patrick LANDAIS, Laurence PETIT et Laurent PETIT. Merci d'avoir consacré du temps à la lecture du manuscrit et d'avoir animé cette ultime discussion qui fût très intéressante.

Parmi mes proches collaborateurs, un grand merci à mon ami Damien « Damiano » DELDICQUE pour ses précieuses connaissances en MEB, MET et Raman ainsi que pour les diverses aventures au Brésil, à Hongdae ou dans le 5^{ème} arrondissement de Paris! Je tiens également à remercier mes collègues du laboratoire de géologie de l'ENS pour les services rendus et les bons moments passés avec eux (Dominique JANOTS, Yves PINQUIER, Christian CHOPIN, Françoise LARINCQ, Micheline RIALET, Isabelle LAVALEIX, Bruce VELDE, Pierre BARRE, François PASSELEGUE, Audrey BONNELYE, Thomas FERRAND, Sarah INCEL entre autres ainsi que tous les autres membres du laboratoire). Je voudrais également remercier Claire AUPART, qui a réalisé un très bon stage au sein de l'équipe durant l'été 2014 et Emeline CHARON pour son aide spontanée, sa gentillesse et les bons moments passés au GFEC, étant elle-même une ancienne thésarde de la « team Carbone » du LG-ENS. J'ai également une pensée pour mon prédécesseur Ramzi AMMAR qui m'a laissé un bel héritage sur le sujet et avec qui j'ai toujours d'intéressantes discussions.

Du côté du SEMI au CEA Saclay, je souhaite grandement remercier des collègues que j'apprécie et que je côtoie au quotidien. Outre Lionel GOSMAIN, il y a donc Lionel SEJOURNE, avec qui j'ai passé beaucoup de temps sur la boîte à gants et qui m'a énormément aidé et appris, ainsi que Patrick BOTTIN, Luc BELIN et Dominique CURY pour les mêmes raisons et qui m'ont permis de lancer des manipulations importantes. Je remercie également et grandement Catherine DESSEROUER et Bénédicte VERHAEGHE qui m'ont aidé pendant plusieurs dizaines d'heures sur la préparation d'échantillons. Il y a également tout le personnel du LECI (Patrice BLANCHET, Christian POULIES, Daniel DUBUT, le personnel de radioprotection, Philippe, Martine, Sébastien, Anthony, etc.), qui m'a été d'une grande aide pendant ces trois ans. Je n'oublie pas le normand/picard Laurent VEILLER qui m'a grandement aidé d'un point de vue informatique ainsi que Catherine ALLENOU, Gaëlle GARNIEL, Sylvie PADOIS et Catherine PAYET pour leur gentillesse et la partie administrative. Merci également à Marc TUPIN pour l'organisation de réunions dédiées aux thésards ainsi qu'à tous les participants (Mickaël JUBLOT, Oliver RABOUILLE, Pierre GAVOILLE, Philippe BOSSIS, etc.) pour le temps consacré et les précieux conseils. Merci également à mes collègues du laboratoire Jannus-Saclay et notamment à Yves SERRUYS, Lucile BECK, Frédéric LEPRETRE, Éric BORDAS, Hervé MARTIN et Sylvain VAUBAILLON pour m'avoir permis d'obtenir des échantillons implantés au carbone 13 ainsi que pour leur excellent accueil.

Par ailleurs, je dois énormément à mes collègues du CEA Cadarache et en particulier à Jérôme COMTE et Julien MOINOT pour les précieuses et essentielles analyses ^{14}C ainsi qu'à Anne DUHART-BARONE, Sylvie LUTZLER et Dominique CARRE (entre autres) qui ont très grandement contribué à la réalisation des traitements de déchets de graphite. De plus, ces personnes se sont occupées de moi avec bienveillance et j'ai eu un très grand plaisir (et c'est toujours le cas) à travailler et à converser avec eux. Sans ces personnes, nous n'aurions pas pu aborder le cœur du problème de cette thèse. De plus, ce détachement m'a permis de faire de belles rencontres et je remercie tout le personnel du LARC et du LECD qui m'a très bien accueilli pendant ces quelques mois.

J'aimerais également remercier grandement mes collègues de l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse, à savoir Mouhamad ALI AHMAD, Roger GADIOU et Joseph DENTZER (entre autres) pour l'accueil reçu en Alsace ainsi que pour leur très précieuse aide et le temps consacré pour ce projet de thèse (fabrication des graphites broyés et essais thermogravimétriques). Ce partenariat sur les graphites broyés, en plus d'avoir abouti à une publication, a été très riche en discussions intéressantes, tant au niveau scientifique que général. D'autre part, cela m'a permis de découvrir de nouvelles spécialités culinaires et le marché de Noël de Mulhouse!

Je suis également très reconnaissant envers Patricia BEAUNIER, Dalil BROURI, Sandra CASALE de « Jussieu » et Fabienne WARMONT et Sylvie BONNAMY du CRMD pour nous avoir permis de réaliser régulièrement des séances de microscopie et pour les moments passés avec eux. De même, merci à David TROADEC de l'IEMN à Lille pour la réalisation de coupes FIB qui ont été d'une grande utilité.

Je tiens aussi à remercier les membres du « GT Graphite » pour les discussions intéressantes sur nos préoccupations scientifiques, ainsi que pour le bon esprit régnant entre les différents interlocuteurs. Outre les personnes déjà citées, je pense notamment aux collègues de l'IPNL, (Nelly TOULHOAT et Nathalie MONCOFFRE dites « les copines de Lyon », Maël LE GUILLOU, Gwenaëlle SILBERMANN, Antoine BLONDEL, Nicolas BERERD, Nicolas GALY...), d'EDF (Philippe BARANEK, Maria-Vita DI GIANDOMENICO, Jeremy BUTIN...) ainsi que du CEA (Alain CHARTIER, Laurent VAN BRUTZEL...).

Egalement, je remercie le personnel de l'école doctorale MIPEGE, et particulièrement Xavier QUIDELLEUR et Kim HO qui ont toujours été très disponibles ainsi que mes collègues thésards pour les moments passés pendant les séminaires ou les JDD!

Avant de me lancer dans ce projet de thèse, il faut également savoir que j'ai eu la chance d'effectuer mon stage de M2 avec Carine MANSOUR et Laurence VU-DO (EDF R&D MMC) qui m'ont accueilli et accordé leur confiance. Je leur en suis très reconnaissant, car ce stage m'a laissé de très bons souvenirs, m'a donné l'envie de continuer dans la voie de la recherche et donc de réaliser une thèse.

Par ailleurs, si j'ai passé trois superbes années, c'est aussi grâce à mes collègues du CEA Saclay au SEMI, où j'ai passé (et où je passe toujours) une bonne partie de mon temps. Je tiens donc à remercier (dans un ordre aléatoire) tous les collègues du rez-de-chaussée du bâtiment 625P, à savoir Lionel GOSMAIN, Lionel « le patron » SEJOURNE, « Miko » JUBLOT, Catherine ALLENOU, Romain « le Chti » VERLET, le grand Charles « Passigrimo » PASGRIMAUD, Alex « l'infâme » MESGUEN, Fabien « la soupape de Mondétour » JOUAEN (et sa 106 s16), Marco « Le dosi témoin » TUPIN, Florence « de Fretin et fan de Clément Grenier » JACQUES, Emilie « l'infecte » EMMANUEL, Guillaume « LAN » ZUMPICCHIAT, Caroline « body-bagarre » BISOR, Nicolas MULLER intérimaire, « Kim » COLAS, Pierre GAVOILLE, « Lolo » VEILLER, Philippe « Nantais et spécialiste du MMS d'après victoire » BOSSIS, Justine MOUSSAOUI, Hicham NGADI, Diana NABHAN, Bénédicte KAPUSTA, Bénédicte VERHAEGHE, Christophe POUSSARD, Aurore MICHAUX, Chantal CAPPELAERE, Catherine DESSEROUER, Pierre BILLAUD, Oliver « Triple champion de pétanque en doublette mais éliminé en quart en 2014 » RABOUILLE, Robin SOCIE, Elodie REMY, Annabelle LEGRAND-LOPEZ, Antonio, Luc MOITRELLE, Jean-Paul « guide du routard » GOZLAN, Damien SCHILDKNECHT, Luc BELIN, Marc SONNAERT, Claire VAILLE, Patrick BOTTIN, Dominique CURY, Catherine RABOURG, Fabienne CHAMBIOT, Carien NOTHNAGEL, Marc « moustache » BAGUENIER DESORMEAUX, Lucie MATEUS-FREIRE, Roger LIMON, Guillaume, Nicolas (stagiaires du Chti), Adrien, Claire, Akihito, Minyi, ainsi que toutes les autres personnes passées par ce couloir que je n'ai pas citées. Merci également à l'équipe de football/footing du SEMI composée notamment de Abden « coach » EL OUARITE, Rudy « fan du PSG d'avant 2011 » BOUSSEMARD, Thibault « green » GAY-PEILLER, Stéphane « Drogba » ALLEGRE, Tristan « frappe coup du pied » JEZEQUEL, Vincent MACDONALD, Yannick ROBERT, Mika « Jean-Marie DOUGOU » KOUNTCHOU, Sébastien MAROT, le Chti, l'infâme MESGUEN, Coraline HOSSEPIED et son short du RC Lens, Luc et José pour les plus assidus!

Si ces trois années ont été très bonnes, c'est aussi grâce à mes ami(e)s de plus ou moins longue date qui n'ont pas un grand lien avec cette thèse, mais qui me permettent régulièrement un « back to basics » ou tout simplement de me « ressourcer ». Ainsi j'ai une grande pensée pour tous « mes gars sûrs » du « 2-4 » (autrement appelé « Dirty South », « Pays Gore » ou encore Dordogne) rencontrés au primaire/collège/lycée/football ou en « prépalol » à B2B ainsi qu'aux collègues venant de toutes contrées que j'ai connu en « BZH » à l'ENSCR, à Montpellier ou au Brésil. La liste étant assez longue, ces personnes se reconnaîtront facilement si un jour elles se lancent le challenge de lire ce manuscrit (ce dont je doute). Je tiens néanmoins à nommer et à remercier spécialement Expédite qui m'a supporté chacun de ces jours (ou presque) pendant ces trois ans et j'avais donc envie de lui témoigner mon « respect » pour cette performance.

A noter que des personnalités et des lieux m'ont grandement inspiré pendant ces trois ans de thèse. Je voudrais donc citer le grand architecte qu'était Auguste PERRET, inventeur du concept « poteau-poutre-dalle » et à qui on doit le CEA Saclay et la reconstruction de la ville du Havre, l'incroyable Cheick DIABATE des girondins de Bordeaux, DUNGA et Diego FORLAN (célèbres joueurs de football rencontrés ou aperçus lors du congrès Carbon à Rio de Janeiro) ou encore Claudy FAUCAN de l'abattoir d'Anderlecht. Pour ce qui est des lieux mythiques que j'ai pu découvrir pendant ces trois ans, il y a eu le Nord et sa grande braderie de Lille ainsi que le Phalempin, le bar « le River » avec sa pinte à 3€, le RER B, Massy (9-1) qui a été mon lieu de vie durant ces trois ans, le bar « Chez Rogé » et la « Balnèlol » qui sont les lieux incontournables de la vallée du Louron, la Porte de Clichy mais aussi Copacabana ou Séoul pour les destinations plus exotiques!

Pour terminer ces remerciements, je souhaite rendre le plus grand hommage possible à ma mère Martine, mon père Éric et ma petite sœur Charline car cet aboutissement de trois ans est aussi le leur. Je leur dédie donc cette thèse.

Merci.

Table des matières

Remerciements	3
Liste des figures	10
Liste des tableaux	17
Résumé	18
Introduction et contexte de la thèse	20
Chapitre I : Introduction au graphite et aux matériaux carbonés	24
I.1 Graphite cristallin et industriel.....	24
I.1.1 Structure du graphite idéal.....	24
I.1.2 Graphite réel.....	25
I.1.3 Organisations multi-échelles des graphites industriels – cas des graphites nucléaires	25
I.1.4 Définition de la nanostructure.....	27
I.1.5 Graphitisation et carbones « graphitisables ».....	29
I.1.6 Carbones non « graphitisables »	29
I.2 Principes et théories des techniques classiques de caractérisation des carbones	30
I.2.1 La diffraction par rayons X (DRX)	30
I.2.2 La microspectrométrie Raman	31
I.2.3 La microscopie électronique par transmission (MET).....	33
I.2.4 La microscopie électronique par balayage	36
I.3 Conclusion : notions des sciences des carbones utiles à cette étude	36
Chapitre II : Le graphite nucléaire	38
II.1 Les réacteurs Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) et le graphite	38
II.2 Procédé de fabrication des graphites nucléaires	39
II.3 L'irradiation neutronique en réacteur.....	41
II.3.1 Généralités.....	41
II.3.2 Origines possibles du ^{14}C dans les graphites nucléaires irradiés	43
II.4 Réactivité C – CO ₂	50
II.4.1 Réaction de Boudouard	50
II.4.2 Gazéification du carbone : effets des conditions expérimentales	54
II.4.3 Carboxy-gazéification des carbones : influence de l'organisation multi-échelle.....	58
II.4.4 Effet du CO.....	63
II.4.5 Influence du type de réacteur de gazéification	64
II.5 Etat de l'art sur le traitement de déchets de graphite.....	64
II.6 Conclusion et apports de cette bibliographie	65
Chapitre III : Matériels et méthodes	66
III.1 Présentation des réacteurs G2 et SLA2	66
III.1.1 Données générales des réacteurs G2 et SLA2.....	66
III.2 Présentation des graphites vierges des réacteurs G2 et SLA2	67
III.3 Caractéristiques des échantillons irradiés prélevés en réacteur	70
III.3.1 Données d'irradiation des graphites irradiés	70
III.3.2 Données de DRX et de porosité	71
III.4 Moyens de caractérisations et méthodes d'analyse.....	72
III.4.1 Préparation des échantillons.....	73
III.4.2 Principaux outils de caractérisation utilisés dans ce travail	74
III.4.3 Couplage MET/Raman.....	75
III.4.4 Scintillation liquide bêta (mesure de concentration en ^{14}C)	76
III.4.5 Mesure de réactivité par thermogravimétrie	76
III.4.6 Particularité des manipulations sur des matériaux radioactifs.....	77
III.5 Conclusions sur les moyens et méthodes mis en œuvre	77
Chapitre IV : Contribution à la caractérisation des graphites irradiés	78

IV.1	Visualisation de l'organisation multi-échelle des graphites irradiés par MET	78
IV.1.1	<i>Observations complémentaires des graphites irradiés en mode fond clair et haute résolution.....</i>	78
IV.1.2	<i>Observations complémentaires des graphites irradiés en mode fond noir</i>	85
IV.2	Statistiques Raman	87
IV.2.1	<i>Graphites G2 irradiés.....</i>	87
IV.2.2	<i>Graphites SLA2 irradiés.....</i>	89
IV.2.3	<i>Interprétations et différences entre G2 et SLA2</i>	92
IV.3	Couplage MET/Raman	92
IV.3.1	<i>Couplage MET/Raman sur une particule de SLA2-53.....</i>	93
IV.3.2	<i>Cartographie Raman sur une particule micrométrique du graphite G2-27</i>	98
IV.4	Lien entre fluence, nanostructure et ^{14}C	103
IV.5	Conclusion	106
Chapitre V	Caractérisations de graphites implantés au ^{13}C	108
V.1	Implantation au ^{13}C	108
V.2	Caractérisations structurales et morphologiques des graphites implantés.....	110
V.2.1	<i>Visualisation MEB de l'état de surface après implantation (HOPG).....</i>	111
V.2.2	<i>Etude de l'effet de la fluence sur la structure</i>	112
V.2.3	<i>Représentativité du graphite implanté comme analogue du déchet de graphite.....</i>	114
V.3	Observations de coupes FIB de graphites implantés	115
V.3.1	<i>HOPG vierge (non implanté).....</i>	115
V.3.2	<i>HOPG implanté.....</i>	118
V.3.3	<i>Comparaison SLA2/HOPG implanté</i>	121
V.3.4	<i>Implantation SLA2 : effets de l'augmentation de la fluence et de l'orientation des cristallites</i>	124
V.4	Interprétations	131
V.4.1	<i>Interprétations de l'effet de l'orientation des cristallites par rapport au faisceau d'implantation ionique</i>	131
V.4.2	<i>Interprétations de l'effet de la fluence d'implantation en température (625 °C)</i>	132
V.4.3	<i>Proposition d'explication à l'hétérogénéité des dommages des déchets de graphite</i>	133
V.5	Réactivité des graphites implantés	133
V.6	Conclusion sur l'étude des graphites implantés.....	133
Chapitre VI	Carboxy-gazéification de graphites broyés.....	135
VI.1	Fabrication et validation des analogues : caractérisations MET et Raman.....	135
VI.2	Dispositif de gazéification et méthode d'analyse des résidus	138
VI.3	Effet thermique	138
VI.4	Carboxy-gazéification du graphite broyé	139
VI.4.1	<i>Perte de masse</i>	139
VI.4.2	<i>Effet de la température de gazéification.....</i>	141
VI.4.3	<i>Effet de la durée de gazéification</i>	146
VI.5	Interprétations et conséquences sur le procédé de décontamination des graphites nucléaires	150
VI.6	Limites de l'analogie.....	151
VI.7	Conclusion	151
Chapitre VII	Carboxy-gazéification de déchets de graphite concentrés en ^{14}C.....	152
VII.1	Dispositifs et méthodes.....	152
VII.1.1	<i>Echantillons choisis pour l'expérience de traitement</i>	152
VII.1.2	<i>Méthode analytique globale</i>	152
VII.1.3	<i>Déroulement du traitement.....</i>	154
VII.2	Effet thermique	156
VII.3	Réactivité au CO_2 du graphite irradié	156
VII.3.1	<i>Méthode de mesure et erreur sur la mesure</i>	156

VII.3.2	<i>Perte de masse relative lors de la carboxy-gazéification de G2-27</i>	156
VII.3.3	<i>Perte de masse relative lors de la carboxy-gazéification de SLA2-53</i>	158
VII.3.4	<i>Comparaison de la réactivité de SLA2/G2 irradié et vierge</i>	160
VII.3.5	<i>Mesures de concentration de gaz</i>	161
VII.3.6	<i>Résumé de l'influence des phénomènes de transport</i>	161
VII.4	<i>Diminution de la concentration en ^{14}C et corrélation avec la perte de masse</i>	161
VII.4.1	<i>Diminution de la concentration en ^{14}C dans G2-27</i>	162
VII.4.2	<i>Diminution de la concentration en ^{14}C dans SLA2-53</i>	165
VII.4.3	<i>Interprétations</i>	168
VII.4.4	<i>Perspectives d'amélioration du rendement d'extraction du ^{14}C</i>	169
VII.5	<i>Conclusion sur la pertinence du traitement par carboxy-gazéification et applications du procédé</i>	170
Chapitre VIII : Discussion générale		171
VIII.1	<i>Qu'est devenu le graphite après irradiation neutronique ?</i>	172
VIII.1.1	<i>Une nouvelle vision de l'organisation multi-échelle des graphites irradiés aux neutrons : prise en compte de la nanostructure</i>	172
VIII.1.2	<i>Origines possibles de l'hétérogénéité des dommages</i>	173
VIII.1.3	<i>Origines et localisation du ^{14}C</i>	175
VIII.2	<i>La carboxy-gazéification est-elle un moyen d'éliminer sélectivement les zones les plus dégradées des matériaux carbonés ?</i>	177
VIII.3	<i>Le procédé de décontamination par carboxy-gazéification est-il véritablement efficace pour extraire le ^{14}C des déchets de graphite ?</i>	178
VIII.4	<i>Comment pourrait être mis en œuvre ce procédé ?</i>	180
Conclusion générale		181
Bibliographie		183
Annexes		190
Annexe 1 : Prélèvements des échantillons.....		190
Annexe 2 : Simulation SRIM pour l'implantation du graphite		191
Annexe 3 : Différents types de gazéifications des matériaux carbonés.....		192
Annexe 4 : Compétition entre réactivité chimique et diffusion poreuse.....		194
Annexe 5 : Transferts de matières et propriétés de diffusion dans les milieux poreux		195
Annexe 6 : Catalyse de la carboxy-gazéification		197
Annexe 7 : Schéma de la thermogravimétrie		200
Annexe 8 : Choix de l'analogue de graphite broyé.....		201

Liste des figures

Figure 1 : Structure du graphite, maille hexagonale.	24
Figure 2 : Graphite réel, polycristallin, résultant de l'assemblage en parallèle de cristallites de graphite (Oberlin, 1984).	25
Figure 3 : Organisation multi-échelle du graphite nucléaire (Bonat & Robin 2006).	26
Figure 4 : Profils des plans de graphène dans un graphite « parfait » (à gauche) et un carbone turbostratique (à droite), (Oberlin, 1989).	27
Figure 5 : Modèle de microtexture (de nanostructure) dite en « papier froissé » (Villey et al. 1979 ; Oberlin 1984). Une USB nanométrique est cerclée en rouge, un domaine formé d'USB orientées en parallèle est cerclé en vert. La nanostructure poreuse résulte du désordre de ces domaines. Ce modèle correspond assez bien à un coke de saccharose obtenu par pyrolyse de saccharose à 1000 °C.	28
Figure 6 : Graphitisation de films minces de carbone graphitisable (Rouzaud, 1984 ; Rouzaud & Oberlin, 1989).	29
Figure 7 : Traitement thermique à 3000°C de carbones non graphitisables, riches en hétéroatomes. La zone rouge représente un petit domaine, dans lequel quelques feuillets sont plus ou moins empilés.	30
Figure 8 : Mode de vibration E_{2g} des cycles aromatiques responsable de la bande Raman G (Ferrari & Robertson 2000).	32
Figure 9 : Mode de respiration A_{1g} des cycles aromatiques. L'arrêt de la propagation des phonons au bord des cristallites provoque l'apparition de la bande de défauts D_1 (Ferrari & Robertson 2000).	32
Figure 10 : Interactions faisceau d'électrons – matière.	34
Figure 11 : Trajectoire du faisceau d'électrons dans une lentille mince (OL). (O) représente l'objet, (A) le plan focal image (G) le plan image.	35
Figure 12 : Obtention des franges de Moiré par superposition de cristallites posées à plat et légèrement désorientées.	36
Figure 13 : Vue d'artiste d'une centrale UNGG de type EDF. Il est à noter que les réacteurs.	38
Figure 14 : Pièce d'assemblage de l'empilement de graphite (à gauche), schéma d'un UNGG et de la géométrie de l'empilement de graphite (au centre) et chemise de graphite contenant l'assemblage gaine-combustible (à droite). Photos Andra.	39
Figure 15 : Schéma de fabrication du graphite nucléaire (Bonat & Robin 2006).	40
Figure 16 : Schéma de la cascade de déplacement d'atome (Simmons, 1965).	41
Figure 17 : Défauts de structure dans le graphite dus à l'irradiation (Kelly, 1982).	42
Figure 18 : Diffractogrammes de graphites irradiés en fonction de la fluence neutronique. Profils de réflexions 002 (à gauche), 100 et 101 (au centre) et 110 (à droite) de graphites irradiés G2 en fonction de la fluence neutronique (Ammar 2010, Gosmain et al. 2010).	44
Figure 19 : Spectres Raman de graphites du réacteur G2 de Marcoule, vierge de et irradié.	45
Figure 20 : Influence de la température d'implantation à faible fluence (5.10^{13} ions/cm ²) sur les dégâts structuraux du graphite nucléaire SLA2 implanté étudiés en microspectrométrie Raman. Implantations réalisées à l'IPNL et travaux faisant partie du Rapport Andra – ENS.	46
Figure 21 : Influence de la température d'implantation à très forte fluence (1.10^{16} ions/cm ²) sur les dégâts structuraux du graphite nucléaire SLA2 implanté étudiés en microspectrométrie Raman. Implantations réalisées à l'IPNL et travaux faisant partie du Rapport Andra – ENS.	47

Figure 22 : Modèle structural de graphite irradié déduit des seules données de DRX (Kelly repris par Bonal et Gosmain). Ce modèle « classique » correspond à un graphite dont la structure est dégradée suite à la présence de défauts (lacunes, interstitiels).	48
Figure 23 : Image MET HR d'un graphite vierge. Des plans de graphène « parfaits » sont visibles présentant une nanostructure lamellaire (Rapport Andra – ENS).	48
Figure 24 : Image MET HR d'une zone très dégradée du graphite irradié G2-27 (Ammar, Rouzaud, 2010).	49
Figure 25 : Etapes de la gazéification des matériaux carbonés par le dioxyde de carbone. Les disques rouges et noirs représentent respectivement le CO ₂ et le CO.	53
Figure 26 : Régimes de gazéification d'un carbone selon la température : représentations du logarithme de la vitesse de gazéification, en fonction de l'inverse de la température de réaction (en haut) et évolution du profil de concentration en gaz Cg dans l'épaisseur du solide en fonction de l'inverse de la température (en bas). Les efficacités η et énergies d'activations sont spécifiées pour chaque régime de gazéification. (Walker et al. 1959).	55
Figure 27 : Influence de la température et de la pression partielle en dioxyde de carbone lors de la carboxy-gazéification du graphite (Turkdogan et al. 1968).	57
Figure 28 : Carboxy-réactivité de différents carbones à 980 °C pendant 2 heures (Monéger, 1998). .	60
Figure 29 : Modèle de l'évolution temporelle de la réactivité réelle du carbone avec les gaz oxydant en prenant en compte la réactivité potentielle (densité de sites actifs) et l'accessibilité aux sites actifs en fonction de la taille des domaines d'orientation, et donc des pores. Rouzaud, Leroy, Duval (1991).	62
Figure 30 : Spectres Raman de HOPG (rouge), G2 vierge (vert) et SLA2 vierge (rouge).	68
Figure 31 : Image MET G2 vierge. Visualisation d'une plaquette de graphite et de franges de Moiré formées par la superposition de deux cristallites.	69
Figure 32 : Image MET Haute Résolution. Visualisation des plans de graphène sur le graphite G2 vierge.	69
Figure 33 : Méthode d'analyse multi-échelle couplée et reliée au ¹⁴ C.	72
Figure 34 : Visualisation en MET à petit grandissement de particules du graphite irradié G2-27. A noter que ces particules apparaissent, à cette échelle, plus ou moins fortement froissées.	79
Figure 35 : Visualisation MET G2-27 et mise en évidence de l'effet des neutrons sur la nanostructure.	79
Figure 36 : Particule de G2-27 très endommagée : les feuillets sont extrêmement froissés et la nanostructure est maintenant poreuse.	80
Figure 37 : Grandissement haute résolution dans une zone très désordonnée d'une particule d'aspect « froissée » de G2-27 présentant une nanostructure totalement nanoporeuse.	81
Figure 38 : Visualisation de la nanostructure de SLA2-122 dans une zone partiellement dégradée. ...	82
Figure 39 : particule de G2-27 qui présente une zone partiellement dégradée.	82
Figure 40 : Grandissement haute résolution dans une zone de « faisceaux » d'une particule partiellement dégradée de G2-27 présentant une structure lamellaire.	83
Figure 41 : Image METHR du graphite SLA2-139 d'une zone très dégradée.	84
Figure 42 : Image METHR du graphite SLA2-139 d'une zone peu dégradée.	85
Figure 43 : Particule micrométrique de G2-27, mode fond noir 11.0.	86
Figure 44 : Particule micrométrique de G2-27, mode fond noir 002. Mise en évidence des hétérogénéités.	87

Figure 45 : Représentation du paramètre de largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction du rapport d'intensité I_{D1}/I_G sur plusieurs microparticules de G2-27 et G2-46. (*) La mesure de G2-42 est tirée des travaux d'Ammar (Rapport Andra – ENS, 2010).	88
Figure 46 : Représentation de l'évolution du paramètre I_{D1}/I_G en fonction de la fluence neutronique reçue.	89
Figure 47 : Représentation du paramètre de largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction du rapport d'intensité I_{D1}/I_G sur plusieurs microparticules de SLA2-53, SLA2-139, SLA2-129 et SLA2-122.	90
Figure 48 : Graphites irradiés de SLA2. Représentation de l'évolution du paramètre I_{D1}/I_G en fonction de la fluence neutronique reçue.	91
Figure 49 : Graphites irradiés de SLA2. Représentation de l'évolution du paramètre I_{D1}/I_G en fonction de la température d'irradiation.	91
Figure 50 : Imagerie MEB d'une particule lamellaire de SLA2-53.	93
Figure 51 : Microparticules du graphite irradié SLA 53 déposé sur une grille « lacey » de MET.	94
Figure 52 : Spectre Raman d'une particule conservée de SLA2-53.	94
Figure 53 : Image METHR d'une particule de SLA2-53 où la nanostructure lamellaire a été conservée.	95
Figure 54 : Image MEB d'une particule dégradée et « plissée » de SLA2-53.	96
Figure 55 : Image de microscope optique de la particule très dégradée de graphite sélectionnée. Le cercle rouge représente la zone analysée en spectrométrie Raman.	96
Figure 56 : Spectre Raman d'une particule très dégradée de SLA2-53.	97
Figure 57 : Imagerie METHR d'une particule très dégradée de SLA2-53. A noter la faible dimension des feuillets de graphène et des empilements qu'ils forment désormais. La désorientation de ces derniers est responsable d'une nanostructure nanoporeuse.	98
Figure 58 : Cartographie Raman obtenue d'une particule micrométrique de G2-27.	99
Figure 59 : Zone dégradée du G2-27. Nanostructure nanoporeuse repérée dans la zone rouge de la cartographie Raman qui correspond à une valeur élevée de $FWHM_G$ (55 cm^{-1}).	100
Figure 60 : Zone conservée sur la particule de G2-27. Nanostructure lamellaire repérée dans la zone orange de la cartographie Raman qui correspond à une valeur de $FWHM_G$ de 44 cm^{-1} .	100
Figure 61 : Corrélation entre le rapport des intensités I_{D1}/I_G et la largeur à mi-hauteur de la bande G (cm^{-1}) pour une particule de G2-27.	101
Figure 62 : Lien entre fluence et concentration en ^{14}C (mesures réalisées au LARC au CEA Cadarache par scintillation liquide).	103
Figure 63 : Caractérisation par DRX de la raie (002) du graphite G2-27	104
Figure 64 : Concentration en ^{14}C et rapport I_{D1}/I_G médian (cf. statistiques Raman) en fonction de la fluence neutronique. Mise en évidence de profils de courbes similaires pour l'évolution de ces deux paramètres en fonction de la fluence neutronique.	104
Figure 65 : Evolution de la morphologie des particules et ^{14}C à l'échelle sub-micrométrique.	105
Figure 66 : Dégradation croissante de la structure et de la nanostructure avec l'irradiation neutronique sur G2-27. Lien entre hétérogénéités et ^{14}C .	106
Figure 67 : Influence de la fluence sur les valeurs maximales de déplacements par atome et de concentration en ^{13}C lors de l'implantation du graphite (données SRIM).	109
Figure 68 : Profils d'implantation du ^{13}C et des dpa sur HOPG en fonction de la profondeur (Å).	110
Figure 69: Profils d'implantation du ^{13}C et des dpa sur SLA2 en fonction de la profondeur (Å).	110
Figure 70 : Etat de surface de l'HOPG vierge visualisé par MEB.	111

Figure 71 : Etat de surface de l'HOPG implanté en ^{13}C visualisé par MEB à l'échelle micrométrique.	111
Figure 72 : Grandissement sur les fissures (à gauche) et taches (à droite) dues à l'implantation ^{13}C sur du HOPG visualisées par MEB.	112
Figure 73 : Spectres Raman de graphites HOPG implantés par du ^{13}C à différentes fluences.....	112
Figure 74 : Spectres Raman de graphites SLA2 implantés par du ^{13}C à différentes fluences.	113
Figure 75 : Représentation de la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction du rapport d'intensité I_{D1}/I_G . Les mesures des graphites SLA2 irradiés aux neutrons proviennent des valeurs médianes de statistiques enregistrées sur ces graphites.....	114
Figure 76 : Coupe FIB d'un échantillon de HOPG vierge (non implanté).	116
Figure 77 : Image haute résolution d'une zone « blanche » inter-cristallite du HOPG.....	117
Figure 78 : Image haute résolution d'une zone intra-cristallite du HOPG, montrant la perfection des empilements des feuillets de graphène.	117
Figure 79 : Coupe FIB de l'échantillon de HOPG implanté.....	118
Figure 80 : Zone post-implantation (400 nm). Quelques défauts structuraux sont néanmoins visibles dans cette zone théoriquement épargnée par l'implantation.....	119
Figure 81 : Zone implantée (800 nm). Visualisation d'une structure clairement dégradée. La nanostructure est restée lamellaire.	119
Figure 82 : Fin de la zone d'implantation (1 μm). La structure n'est quasiment plus endommagée, mais des défauts, tels que des décohésions, à plus grandes échelles, sont parfois visibles.	120
Figure 83 : Zone vierge non atteinte (au-delà de 1 μm). L'organisation du HOPG se retrouve avec des cristallites parfaitement structurées et des joints de grain formant des bandes plus claires.	120
Figure 84 : Coupe FIB SLA2 implanté. A l'échelle micrométrique, des zones a priori peu dégradées (persistance de franges de Bragg, zone cerclée en vert) et très dégradées (zone grise cerclée en rouge) coexistent à une profondeur d'implantation équivalente.	121
Figure 85 : Grandissement zone en vert, SLA2 implanté (450 nm). Zone lamellaire peu endommagée pouvant s'apparenter à la zone post-implantation.....	122
Figure 86 : Grandissement zone en rouge, SLA2 implanté (400 nm). Zone partiellement dégradée structuralement avec des changements de nanostructure dans les zones les plus dégradées.	123
Figure 87 : Grandissement zone en orange, SLA2 implanté (1,2 μm). Zone dégradée avec un changement de nanostructure (bas de l'image) et zone lamellaire peu dégradée (haut de l'image).123	
Figure 88 : Grandissement carré bleu, SLA2 implanté (400nm). Zone proche de la porosité micrométrique et très endommagée (structure) avec une nanostructure nanoporeuse.	124
Figure 89 : Coupe FIB de SLA2 implanté (fluence de $1,1 \cdot 10^{17}$ ions/ cm^2 , 625 °C). Cas « parallèle »....	125
Figure 90 : Grandissement photo précédente. Zone implantée située à plus d'un μm de profondeur.	126
Figure 91 : Zone post-implantation juste avant la zone d'implantation : début de la dégradation structurale.	126
Figure 92 : Zone implantée. La structure a été très dégradée par l'implantation mais la nanostructure est restée plutôt lamellaire.	127
Figure 93 : Fin de l'implantation. Au-delà de la profondeur d'implantation (haut de la photo), retour à une structure ordonnée.	127
Figure 94 : Coupe FIB de SLA2 implanté (fluence de $1,1 \cdot 10^{17}$ ions/ cm^2 , 625 °C). Cas « perpendiculaire ».	128
Figure 95 : Grandissement photo précédente. Zone implantée se trouvant à moins d'un μm de profondeur.	129

Figure 96 : Zone post-implantation : structure et nanostructure du graphite conservées.	129
Figure 97 : Zone implantée très dégradée, avec un changement de nanostructure qui est devenue très nanoporeuse (feuillets de petites dimensions aléatoirement orientés).	130
Figure 98 : Zone juste après l'implantation au-delà de la partie implantée : la structure et la nanostructure du graphite sont globalement conservées.	130
Figure 99 : Schéma de l'effet de l'irradiation par un faisceau d'ions ionique sur deux types de graphites (HOPG et SLA2) mettant en évidence le rôle majeur de l'orientation des « cristallites », sur les dégradations structurale et nanostructurale, et pouvant expliquer l'hétérogénéité des graphites irradiés aux échelles micrométriques.	132
Figure 100 : Image MET, à faible grandissement, pour visualiser à l'échelle micrométrique l'hétérogénéité nanostructurale globale du graphite broyé. Comme dans le graphite irradié, des « plis », des zones froissées et des plaquettes sont visibles dans ces particules.	136
Figure 101 : Image MET Haute Résolution visualisant à l'échelle nanométrique l'hétérogénéité nanostructurale locale du graphite broyé, avec des plans bien empilés (haut de la photo) et des feuillets très courts orientés aléatoirement (bas de la photo).	136
Figure 102 : Spectres Raman du graphite broyé. En rouge, le spectre qui présente un ratio I_D/I_G maximum et en vert le spectre qui présente le ratio minimum. Toutes les valeurs de ratios peuvent être mesurées entre ce maximum et ce minimum dans les graphites broyés.	137
Figure 103 : Comparaisons MEB (a et b) et HRTEM (d et c) de la morphologie, de la structure et de la nanostructure avant (a et c) et après (b et d) traitement thermique à 1050 °C.	139
Figure 104 : Pertes de masse relative du graphite broyé et du graphite initial SLX-50 pendant 1 et/ou 3 heures de gazéification et dans les mêmes conditions ($m = 50$ mg, pression = 0,1 MPa de CO_2)... ..	140
Figure 105 : Perte de masse relative, statistiques (bleues) et valeurs médianes (rouges) des rapports Raman I_{D1}/I_G des résidus en fonction de la température de gazéification pour 1 heure de traitement. Pour le graphite broyé non traité, le rapport I_{D1}/I_G est compris entre 0 et 1 et a une valeur médiane et moyenne autour de 0,64.	141
Figure 106 : Particule caractérisée par une morphologie très froissée, prouvant que ces particules n'ont pas été éliminées par une carboxy-gazéification à 900 °C pendant 1 heure.	143
Figure 107 : Zone nanoporeuse d'un graphite broyé gazéifié à 900 °C au CO_2 . Après 1 heure à cette température, même les carbones a priori les plus réactifs résistent à la carboxy-gazéification.	143
Figure 108 : Image d'une particule lamelle plane. Le graphite broyé gazéifié 950 °C contient très majoritairement ce type de lamelles, prouvant que les particules nanoporeuses (très froissées) ont été quasiment toutes éliminées par une carboxy-gazéification à 950 °C pendant 1 heure.	144
Figure 109 : Zone lamellaire d'une particule traitée à 950 °C au CO_2 . Les zones lamellaires sont restées intactes, seuls les quelques bords de feuillets dégradés ont réagi.	144
Figure 110 : Morphologie des particules des résidus de gazéification visualisée par MEB des graphites broyés gazéifiés à 850 et 1000 °C.	145
Figure 111 : Perte de masse relative, statistiques (bleues) et valeurs médianes (rouges) de rapports Raman I_{D1}/I_G des résidus en fonction de la température de gazéification pour 3 heures de traitement. Pour le graphite broyé non traité, le rapport I_{D1}/I_G est compris entre 0 et 1 et a des valeurs médiane et moyenne autour de 0,64.	146
Figure 112 : Image MET montrant l'état morphologique encore « froissé » d'un résidu de gazéification après un traitement pendant 3 heures à 900 °C.	147
Figure 113 : Image HRTEM montrant la nanostructure nanoporeuse d'un résidu de gazéification pendant 3 heures à 900 °C.	148

Figure 114 : Image MET montrant la morphologie des résidues de gazéification après 3 heures de traitement à 950 °C. La composante lamellaire commence à réagir.....	148
Figure 115 : Image HRTEM montrant des plans de graphène parfaitement empilés d'un résidu de gazéification après 3heures de traitement à 950 °C.	149
Figure 116 : Méthode analytique pour mesurer la décontamination.....	154
Figure 117 : Etapes de la carboxy-gazéification dans la thermobalance.	155
Figure 118 : Enregistrements thermogravimétriques des manipulations sur G2-27 en fonction du temps.....	157
Figure 119 : Zoom sur les premières heures de la carboxy-gazéification de G2-27.	158
Figure 120 : Enregistrements thermogravimétriques des manipulations sur SLA2-53 en fonction du temps.....	159
Figure 121 : Zoom sur les premières heures de la carboxy-gazéification de SLA2-53.	159
Figure 122 : Pertes de masse relative horaires de G2-27, SLA2-53 et G2 vierge en fonction de la température. Les vitesses de G2-27 et SLA2-53 sont moyennées sur 6h de carboxy-gazéification pour prendre en compte les effets de diffusion sur le long terme importants pour ce type de nanostructure.....	160
Figure 123 : Mesures de concentration en ^{14}C réalisées après carboxy-gazéification sur l'échantillon G2-27.	162
Figure 124 : Diminution de la concentration en ^{14}C en fonction de la perte de masse relative pour les expériences sur G2-27.	163
Figure 125 : Ratios de décontamination de G2-27 en fonction de la température et de la durée de la carboxy-gazéification.....	164
Figure 126 : Mesures de concentration en ^{14}C réalisées après carboxy-gazéification sur l'échantillon SLA2-53.....	165
Figure 127 : Diminution de la concentration en ^{14}C en fonction de la perte de masse relative pour les expériences sur SLA2-53.....	166
Figure 128 : Ratios entre la diminution en concentration de ^{14}C et la perte de masse relative pour la décontamination de SLA2-53 en fonction de la température.	167
Figure 129 : Ratios entre la diminution en concentration de ^{14}C et la perte de masse relative pour la décontamination de SLA2-53 en fonction du temps pour une température de 1000 °C.	167
Figure 130 : Différences d'organisation multi-échelle entre un graphite polycristallin « idéal » de type HOPG (à gauche) et un graphite nucléaire poly-granulaire.	171
Figure 131 : Schéma de l'organisation multi-échelles des graphites irradiés.	173
Figure 132 : Projections de la structure du graphite parallèlement et perpendiculairement aux plans de graphène.	174
Figure 133 : Schéma proposant une explication à l'hétérogénéité des dégâts constatée dans les graphites irradiés. Un effet de l'orientation des cristallites est possible en considérant un flux de particules orienté préférentiellement.....	175
Figure 134 : Lien entre concentration en ^{14}C , structure et nanostructure. Mise en évidence de phénomènes liés se produisant à partir d'une fluence dite critique. Cette observation est valable pour le réacteur G2, dont les températures d'irradiation sont comprises entre 240 et 310 °C.	176
Figure 135 : Carboxy-gazéification d'une particule millimétrique à micrométrique en conditions de « basse » température en fonction du temps. Les zones nanoporeuses ne sont pas complètement consommées et la nanoporosité ne s'ouvre pas.....	179

Figure 136 : Carboxy-gazéification d'une particule millimétrique à micrométrique en condition de « haute » température en fonction du temps. Les zones nanoporeuses sont complètement consommées, ce qui permet un accès à de nouvelles zones nanoporeuses. En revanche, la quantité de matériau consommée est élevée du fait d'une gazéification significative des zones lamellaires.	179
Figure 137 : Plan de prélèvement des échantillons de G2.....	190
Figure 138 : Plan de prélèvement des échantillons de SLA2.....	190
Figure 139 : Cycle catalytique de la carboxy-gazéification catalysée par les métaux de transitions..	197
Figure 140 : Cycle catalytique de la carboxy-gazéification catalysée par les métaux alcalino-terreux.	198
Figure 141 : Représentation thermobalance Setsys SETERAM (source SETERAM).	200
Figure 142 : Spectres Raman du graphite broyé sous NO. Particules dégradée (rouge), conservée (vert) et médiane (bleu).	202
Figure 143 : Observation, à très faible grandissement, de la forme des particules de graphite broyé sous NO.	203
Figure 144 : Image Haute résolution du graphite broyé sous NO.....	203
Figure 145 : Spectres Raman du graphite broyé sous CO ₂ . Particules dégradée (rouge), conservée (vert) et médiane (bleu).	204
Figure 146 : Observation, à très faible grandissement, de la forme des particules de graphite broyé sous CO ₂	205
Figure 147 : Faible grandissement. Mise en évidence de l'hétérogénéité des dommages.	205
Figure 148 : Image METHR du graphite broyé sous CO ₂ . Structure et nanostructure conservée.	206
Figure 149 : Image METHR du graphite broyé sous CO ₂ . Structure et nanostructure dégradée.....	206
Figure 150 : Spectres Raman du graphite broyé sous O ₂ pendant un cycle de 3 heures. Particules dégradée (rouge), conservée (vert) et médiane (bleu).	207
Figure 151 : Observation, à très faible grandissement, de la forme des particules de graphite broyé sous O ₂ pendant un cycle de 3 heures.	208
Figure 152 : Particule de graphite broyé sous O ₂ 1 fois 3 heures possédant les deux types de nanostructures.	209
Figure 153 : Zone conservée par le broyage avec une nanostructure lamellaire.	209
Figure 154 : Zone dégradée par le broyage avec une nanostructure nanoporeuse.	210
Figure 155 : Spectres Raman du graphite broyé sous O ₂ pendant 6 cycles de 3heures. Particules dégradée (rouge), conservée (vert) et médiane (bleu).	211
Figure 156 : Observation, à très faible grandissement, de la forme des particules de graphite broyé sous O ₂ pendant six cycles de 3 heures.	212
Figure 157 : Particule de graphite broyé sous O ₂ 6 fois 3 heures possédant les deux types de nanostructures.	212
Figure 158 : Zone dégradée par le broyage avec une nanostructure nanoporeuse.	213
Figure 159 : Zone conservée du broyage avec une nanostructure lamellaire.	213
Figure 160 : Images d'une particule de taille moyenne (1 µm), possédant des hétérogénéités au sein de sa nanostructure (Image réalisée au Centre de Recherche sur la Matière Divisée - CRMD).	214
Figure 161 : Image en fond noir (110) d'une particule conservée du broyage ; cristallite faisant plus de 200 nm en haut à gauche (Image réalisée au CRMD).	214
Figure 162 : Fond noir 110, révélateur de zones conservées (cristallites faisant jusqu'à 200 nm environ) de la particule de la figure 160 (Image CRMD).	215
Figure 163 : Fond noir 002, révélateur de zones froissées de la particule de la figure 160.	215

Liste des tableaux

Tableau 1 : Energies d'activation empiriques pour les réactions mises en jeu lors de la carboxy-gazéification du graphite en régime chimique.....	53
Tableau 2 : Régimes de la carboxy-gazéification en fonction de la granulométrie des particules sphériques de graphite et de la température de réaction (Turkdogan et al. 1968).	58
Tableau 3 : Lien entre microtexture et vapo-réactivité de cokes de pétrole à 950 °C (Duval, 1989)...	59
Tableau 4 : Caractéristiques générales liées au fonctionnement des réacteurs des graphites G2 et SLA2 (Données CEA).	66
Tableau 5 : Caractéristiques générales physico-chimiques des graphites G2 et SLA2 vierges	67
Tableau 6 : Données de spectroscopie Raman G2 vierge.	68
Tableau 7 : Caractéristiques des échantillons irradiés issus du réacteur G2 (Données CEA).	70
Tableau 8 : Caractéristiques des échantillons irradiés issus du réacteur SLA2 (Données CEA).	71
Tableau 9 : Exploitation des données DRX des graphites irradiés de G2 (source CEA).	71
Tableau 10 : Exploitation des données DRX des graphites irradiés de SLA2 (source CEA).	71
Tableau 11 : Données Raman d'une particule conservée de SLA2-53.	95
Tableau 12 : Données Raman particule très dégradée de SLA2-53.	97
Tableau 13 : Quantification des dégâts structuraux dans les différentes zones d'une particule micrométrique de G2-27 et attributions des niveaux de gris des pixels en fonction de la largeur à mi-hauteur de la bande G (cm^{-1}).	99
Tableau 14 : Conditions expérimentales et théoriques de l'implantation.....	108
Tableau 15 : Programme d'implantation à 500 KeV à 625 °C.	109
Tableau 16 : Données Raman de graphites implantés.....	113
Tableau 17 : Récapitulatif des expériences de carboxy-gazéification effectuées sur G2-27 et pertes de masse relative associées en fonction de la température et de la durée du palier.	157
Tableau 18 : Récapitulatif des expériences de carboxy-gazéification effectuées sur SLA2-53 et pertes de masse relative associées en fonction de la température et de la durée du palier.	158
Tableau 19 : Tableau comparatif des gaz oxydants pour la gazéification des carbones.....	193
Tableau 20 : Expressions des vitesses, des valeurs ϕ et η en régime de diffusion interne pour la réaction graphite – CO_2	194
Tableau 21: Energies d'activation de carboxy-gazéification catalysées de charbons actifs (950 °C, 1 atm en CO_2). E_{al} a été déterminée par thermogravimétrie et E_{all} par étude cinétique de la réaction. (Carabineiro, 2001).	198
Tableau 22 : Données structurales déduites des spectres Raman relatives à la figure 142.	202
Tableau 23 : Données Raman relatives à la figure 145.	204
Tableau 24 : Données Raman relatives à la figure 150.	208
Tableau 25 : Données Raman relatives à la figure 155.	211

Résumé

Le démantèlement des réacteurs Uranium Naturel Graphite-Gaz (UNGG), tous arrêtés depuis 1994, génèrera 23 000 tonnes de déchets de graphite de Faible Activité et Vie Longue (FAVL), contenant notamment du ^{14}C . Le but de ce travail de thèse est d'étudier un procédé original d'extraction sélective de ce radionucléide par carboxy-gazéification.

L'organisation multi-échelle des graphites vierge et irradié a été étudiée par un couplage entre microspectrométrie Raman et microscopie électronique à transmission. Avec la fluence neutronique, la structure se dégrade et la nanostructure peut être fortement modifiée. Dans les cas extrêmes, la nanostructure lamellaire du graphite nucléaire est devenue nanoporeuse. En outre, ces dégâts sont systématiquement hétérogènes. Un effet d'orientation des « cristallites », mis en évidence expérimentalement par implantation ionique, pourrait être une cause de ces hétérogénéités.

Cette étude a également montré qu'à partir d'une certaine fluence, l'apparition importante de zones nanoporeuses coïncide avec une augmentation spectaculaire de la concentration en ^{14}C . Ce radionucléide pourrait donc être préférentiellement concentré dans ces zones nanoporeuses qui sont potentiellement plus réactives que les zones restées lamellaires et *a priori* moins riches en ^{14}C .

Ce procédé par carboxy-gazéification a d'abord été testé sur des matériaux « analogues » non radioactifs (graphites broyés mécaniquement). Ces essais ont confirmé, pour des températures entre 950 et 1000 °C, l'élimination sélective et complète des zones nanoporeuses.

Des tests ont alors été réalisés sur des déchets de graphite provenant des réacteurs Saint-Laurent-des-Eaux A2 et G2. Les résultats sont prometteurs avec notamment un quart du ^{14}C extrait pour seulement quelques pourcents de perte de masse. Jusqu'à 68 % du ^{14}C a pu être extrait, mais au prix d'une gazéification plus importante. Ce traitement permettrait donc d'extraire sélectivement une part du ^{14}C (mobile ou lié à des zones nanoporeuses) et d'imaginer des scénarios alternatifs de gestion de ces déchets de graphite.

Mots clés : déchets de graphite nucléaire, réacteur UNGG, carbone 14, caractérisations, structure, nanostructure, gazéification, traitement.

Abstract

The decommissioning of French gas cooled nuclear reactors (UNGG), all arrested since 1994, will generate 23,000 tons of graphite waste classified Low Level and Long Lived and notably containing ^{14}C . The aim of this thesis is to study a new method for selective extraction of this radionuclide by CO_2 gasification.

The multiscale organization of virgin and irradiated graphite has been studied by a coupling between microspectrometry Raman and transmission electron microscopy. With the neutron fluence, the structure degrades and the nanostructure can be greatly changed. In extreme cases, the lamellar nanostructure nuclear graphite has become nanoporous. Furthermore, these damages are systematically heterogeneous. An orientation effect of "crystallites", shown experimentally by ion implantation, could be a cause of these heterogeneities.

This study also showed that from a specific fluence, there is an important development of nanoporous zones coinciding with a dramatic ^{14}C concentration increase. This radionuclide could be preferentially concentrated in the nanoporous areas which are potentially more reactive than the remaining laminar areas which could be less rich in ^{14}C .

This process by CO_2 gasification was firstly tested on "analogous" non-radioactive materials (mechanically milled graphite). These tests confirmed, for temperatures between 950 and 1000 °C, the selective and complete elimination of nanoporous areas.

Tests were then carried out on graphite waste from Saint-Laurent-des-Eaux A2 and G2 reactors. The results are promising with notably the quarter of ^{14}C inventory extracted for a weight loss of only few percent. Up to 68 % of ^{14}C inventory was extracted, but with an important gasification. Thus, this treatment could allow extracting selectively a share of ^{14}C inventory (mobile or linked to nanoporous areas) and allows imagining alternative scenarios for graphite waste managing.

Keywords: nuclear graphite waste, gas-cooled reactors (UNGG), carbon 14, characterizations, nanostructure, gasification, treatment.

Introduction et contexte de la thèse

Ce présent travail de thèse a pour but d'étudier un procédé original de décontamination des déchets de graphite, dans le cadre de leur gestion à long terme par l'Agence Nationale des Déchets Radioactifs (Andra).

Le graphite a été utilisé entre 1956 et 1994 comme modérateur de neutrons dans les réacteurs nucléaires français de première génération de la filière Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG). En effet, ce matériau possède, avec un haut niveau de pureté, de bonnes propriétés mécaniques et thermiques dans les conditions de fonctionnement des réacteurs nucléaires, absorbe peu les neutrons et permet de les ralentir efficacement afin d'entretenir la réaction nucléaire en chaîne avec de l'uranium naturel (0,7 % d'uranium 235). En France, trois réacteurs de type UNGG (réacteurs G1, G2 et G3) du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) de Marcoule ont tout d'abord fonctionné de 1956 à 1984 pour des besoins militaires. A partir de 1963, six réacteurs UNGG d'Electricité De France (EDF), situés à Chinon, Saint-Laurent-des-Eaux et Bugey, ont produit de l'électricité jusqu'en 1994.

Cependant, dans les années 1970, la filière des réacteurs à eau pressurisée (REP) s'est développée en France grâce aux connaissances acquises sur l'enrichissement de l'uranium. Cette nouvelle technologie plus compacte et permettant d'atteindre des puissances de production plus élevées a rapidement supplanté la filière UNGG. Les réacteurs de première génération ont donc progressivement été arrêtés de 1974 (Chinon A1) à 1994 (Bugey A1). Aujourd'hui, tous les réacteurs UNGG français sont à l'arrêt et en cours de démantèlement, ce qui générera d'importantes quantités de déchets radioactifs, dont environ 23 000 tonnes de graphite irradié. Ils contiennent en particulier deux radionucléides à vie longue importants dans l'optique d'une gestion à long terme : le ^{14}C et le ^{36}Cl . En France, ces déchets sont classés comme déchets de Faible Activité et à Vie Longue (FAVL). A l'échelle mondiale, le graphite nucléaire a été utilisé et l'est encore actuellement dans plusieurs types de réacteurs nucléaires. La quantité de déchets de graphite produite mondialement lors du futur démantèlement de ces installations est évaluée à 250 000 tonnes.

Plus précisément, le ^{14}C représentera la plus grande contribution à l'activité de ces déchets après 1000 ans de décroissance radioactive. Des recherches se sont spécialement intéressées à la localisation et à la spéciation de ce radionucléide dans les déchets de graphite, ainsi qu'à la caractérisation de ces derniers. Ces travaux sont menés dans le cadre du « Groupe Technique (GT) Graphite » qui rassemble les compétences du CEA, d'EDF, de l'Andra et de quelques équipes universitaires et du CNRS (Institut de Physique Nucléaire de Lyon, Laboratoire de géologie de l'ENS Paris, Subatech Nantes) afin d'étudier les solutions possibles pour la gestion de ces déchets.

- Les scénarios de gestion des déchets de graphite (Andra 2012)

Dans le cadre de la loi de programme du 28 juin 2006, l'Andra s'est vue confier par l'Etat la mission de trouver des solutions de gestion de ces déchets de graphite. L'inventaire radiologique actuel en tritium, ^{14}C et ^{36}Cl ne permet pas le stockage direct en surface de ces déchets. Ainsi, le concept de stockage en profondeur (entre 100 et 200 mètres) est devenu la solution de référence pour gérer ces déchets à long terme. Toutefois, depuis 2010, face aux difficultés rencontrées par l'Andra pour implanter un tel site pour ce stockage, l'Etat lui a demandé d'étudier, en collaboration avec les principaux producteurs de déchets (EDF, CEA, Areva), des solutions alternatives pour la gestion de ces déchets. Actuellement, outre la solution de référence précédemment mentionnée, deux scénarios sont à l'étude :

- Le tri : l'objectif de ce scénario serait de trier les déchets de graphite en fonction de leur inventaire radiologique afin de pouvoir stocker à faible profondeur (environ 15 mètres) la part des déchets de graphite la moins concentrée en radionucléides à vie longue. Les graphites présentant un inventaire important seraient destinés au site de stockage « Cigéo » à 500 mètres de profondeur.
- Un traitement de décontamination préalable au stockage : Dans ce scénario, il serait question de traiter thermiquement et/ou sous atmosphère oxydante les déchets de graphite afin d'abaisser la concentration en ^{14}C , voire en ^{36}Cl et ^3H . Après conditionnement, ces déchets partiellement décontaminés pourraient être directement stockés à faible profondeur. Les radionucléides extraits pourraient ensuite être conditionnés dans une matrice insoluble et compacte (faible volume) pour être stockés dans le site « Cigéo ».

C'est dans le cadre de ce dernier scénario que le présent travail de thèse s'inscrit : son objectif est de tester la pertinence d'un procédé de gazéification partielle des déchets de graphite afin d'en extraire en partie ou totalement le ^{14}C .

- Principe de la décontamination des déchets de graphite par carboxy-gazéification

Des travaux précurseurs dédiés à la caractérisation de l'organisation multi-échelle des graphites irradiés, ont été effectués dans le cadre de « Carbowaste » et du « GT Graphite » (Ammar 2010). L'observation directe de l'organisation de ces « graphites » a montré la présence de dommages structuraux mais aussi « nanostructuraux » induits par l'irradiation neutronique pouvant conduire à la formation, dans les cas extrêmes, de carbones très désordonnés et nanoporeux. Ces matériaux ne sont désormais plus des graphites. Cette vision de l'organisation multi-échelle est donc différente de la théorie communément admise du graphite irradié présentant plus ou moins de défauts ponctuels à l'échelle atomique, tout en gardant l'organisation initiale du graphite nucléaire.

De plus, cette désorganisation semblerait se produire de façon hétérogène, même à l'échelle sub-micrométrique. Des zones peu dégradées ont gardé la nanostructure lamellaire du graphite et coexistent avec des zones fortement dégradées dites « nanoporeuses ». Les premières analyses ont montré une corrélation qualitative entre degré de désorganisation et fluence neutronique.

D'autre part, il est également possible que la concentration en ^{14}C soit directement reliée à la fluence neutronique. Ce radionucléide pourrait ainsi être plus concentré dans les zones les plus dégradées.

Un procédé de décontamination du ^{14}C par gazéification sélective des zones les plus dégradées et donc, *a priori*, les plus « contaminées » en ^{14}C a été proposé à partir de ces observations (Rouzaud et al. 2011). Ce procédé est directement inspiré du fonctionnement d'un haut-fourneau où le coke (matériau carboné plus ou moins désordonné et hétérogène) est gazéifié par du CO_2 pour produire le CO nécessaire à la réduction des oxydes de fer.

La réactivité entre les matériaux carbonés et les gaz oxydants tel que le dioxyde de carbone est assez bien connue depuis des dizaines d'années. De plus, de nombreuses études ont montré les liens qui existent entre la nanostructure « nanoporeuse » des matériaux carbonés et leur grande réactivité potentielle au dioxyde de carbone, en comparaison avec ceux ayant une nanostructure lamellaire.

Concernant les déchets de graphite, en adoptant l'hypothèse qui confère aux zones les plus dégradées (et donc nanoporeuses) une plus grande concentration en ^{14}C , un procédé de gazéification partielle permettrait d'extraire sélectivement le ^{14}C par rapport aux autres isotopes du carbone, en éliminant préférentiellement les zones les plus nanoporeuses. Cela aurait pour conséquence de

diminuer l'activité en ^{14}C des déchets de graphite, tout en évitant une consommation excessive de la « matrice » du matériau carboné, essentiellement composée de ^{12}C .

Le dioxyde de carbone a été choisi comme gaz oxydant. En effet, il permet une bonne sélectivité sur les carbones hétérogènes *via* une gazéification plus lente et maîtrisable. C'est également le cas de la vapeur d'eau, mais la carboxy-gazéification présente l'avantage de ne produire que du monoxyde de carbone gazeux, tandis que la vapo-gazéification produit aussi de l'hydrogène, et potentiellement des sous-produits (méthane, hydrocarbures) plus difficiles à gérer dans une éventuelle adaptation industrielle. La gazéification à l'oxygène a quant à elle été écartée, cette réaction étant trop rapide et totale. Ainsi aucune gazéification sélective des zones les plus désordonnées ne peut être espérée.

Les principes fondateurs de ce procédé de décontamination de déchets de graphite étant rappelés, les objectifs scientifiques de cette thèse et la démarche mise en œuvre vont être précisés.

- Objectifs et volets de la thèse

Du point de vue de l'application recherchée, l'objectif principal de cette thèse est donc d'abaisser l'inventaire en ^{14}C du déchet de graphite avec la plus faible perte de masse possible. Pour atteindre cet objectif, plusieurs questions d'ordre scientifique ont été examinées :

- Qu'est devenu le graphite après l'irradiation neutronique et où se trouve le ^{14}C ? Il est en effet indispensable de confirmer les résultats des travaux antérieurs, et ce avec des données plus quantitatives.
- La carboxy-gazéification est-elle bien un moyen d'éliminer sélectivement les zones les plus dégradées des matériaux carbonés ?
- Le procédé de décontamination par carboxy-gazéification est-il véritablement efficace pour extraire le ^{14}C ?
- Comment peut être utilisé ce potentiel procédé de décontamination ?

Avant de répondre à ces questions, deux chapitres bibliographiques utiles à la compréhension du manuscrit sur quelques notions des sciences des carbones ainsi que sur le graphite nucléaire dans les UNGG seront présentés. Un chapitre concernera les échantillons, le matériel et les méthodes innovantes de caractérisation utilisés pour ce travail de thèse. Enfin, pour tenter de résoudre les problématiques exposées, les principaux volets de la thèse traiteront de :

- La compréhension des dégâts de l'irradiation neutronique sur la structure et la « nanostructure », c'est-à-dire à l'échelle des empilements de feuillets de graphite du graphite nucléaire. Ces phénomènes seront ensuite reliés à la concentration en ^{14}C *via* des caractérisations couplées entre la microspectrométrie Raman et la microscopie électronique à transmission. Cette étude préliminaire au procédé est en effet indispensable pour préciser la localisation du ^{14}C dans la matrice du graphite irradié, et pour comprendre la réactivité en carboxy-gazéification des matériaux carbonés hétérogènes.
- L'étude de la carboxy-gazéification sur des matériaux « analogues » non-radioactifs du graphite irradié aux neutrons. Ce travail, préalable à l'étude sur des déchets radioactifs qui s'opèrera dans des conditions contraignantes, est indispensable. Les matériaux fabriqués, simulant le graphite irradié aux neutrons, seront les graphites implantés au ^{13}C et les graphites broyés mécaniquement. Des études antérieures de notre équipe ont en effet montré que ces matériaux carbonés présentaient de grandes similitudes avec les graphites

irradiés aux neutrons. Ces études permettront de définir un domaine de température optimal pour l'élimination sélective des zones les plus désordonnées d'un matériau carboné.

- L'étude du traitement par carboxy-gazéification des déchets de graphite radioactifs provenant des réacteurs G2 (CEA Marcoule) et Saint-Laurent-des-Eaux A2 (EDF). Cette étape finale permettra de déterminer, de manière qualitative et semi-quantitative, l'efficacité du procédé sur des déchets réels et d'envisager des perspectives d'amélioration.

Pour clore ce manuscrit, un chapitre de discussion sur les problématiques posées précédemment fera une synthèse des réponses apportées par ce travail de thèse.

Chapitre I : Introduction au graphite et aux matériaux carbonés

Ce premier chapitre s'attachera à présenter quelques bases bibliographiques et concepts importants en science des carbonés pour comprendre ce qu'est un « graphite » nucléaire.

I.1 Graphite cristallin et industriel

I.1.1 Structure du graphite idéal

Le graphite est une forme allotropique cristallisée du carbone, uniquement formée de carbonés hybridés sp^2 . Le cristal de graphite est constitué d'un empilement compact de plans de graphène, suivant une séquence de type AB, à l'origine d'un ordre tripériodique et d'une symétrie hexagonale.

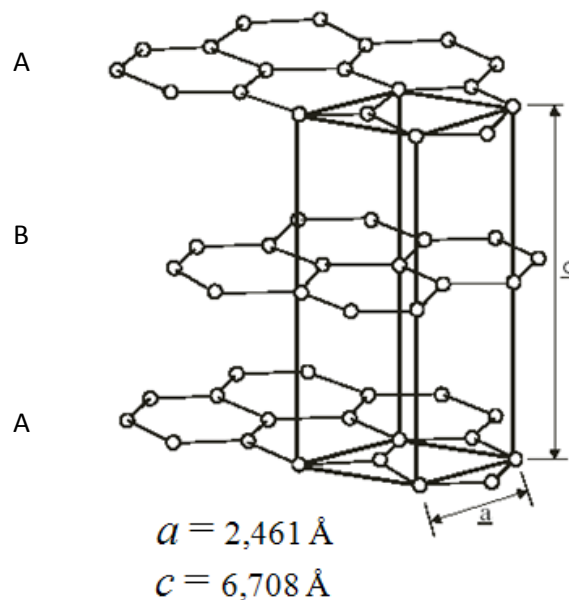


Figure 1 : Structure du graphite, maille hexagonale.

A l'échelle de la structure cristalline, la maille élémentaire du graphite (figure 1) est définie par un parallélépipède rectangle¹ :

- De côté « a » qui est l'arête de la base de cette maille. La distance entre deux atomes voisins de carbone d'un cycle aromatique du plan de graphène est de 0,142 nm. Ces liaisons covalentes sont très fortes.
- De hauteur « c » qui représente la distance entre deux feuillets A de l'ordre tripériodique AB. Les liaisons entre les plans sont de type Van der Waals et donc très faibles.

L'existence d'un empilement tripériodique est nécessaire pour qu'il s'agisse d'un cristal de graphite au sens cristallographique du terme. Ainsi, dans cette configuration, l'empilement d'atomes de carbone est le plus compact possible avec une distance inter-feuillets ($c/2$) minimale de 0,3354 nm. Théoriquement, la densité du cristal de graphite est ainsi de 2,26.

¹ Angle de 120° entre les arêtes a et b , et angles de 90° entre les arêtes c et a , et les arêtes c et b , avec $a=b$.

La structure du graphite est particulièrement anisotrope. Ceci est dû à la très grande différence de densité d'atomes de carbone selon la direction cristallographique considérée. En effet, cette densité est très forte dans les plans de graphène, tandis qu'elle est faible perpendiculairement à ces plans. Les valeurs des propriétés mécaniques, électriques, thermiques et optiques du graphite seront également significativement différentes selon la direction par rapport aux plans de graphène considérée (parallèle ou perpendiculaire). Par exemple, la résistance mécanique est très forte dans les plans de graphène alors qu'elle est très faible d'un plan à l'autre (forces de Van der Waals), ce qui explique les propriétés lubrifiantes du graphite.

1.1.2 Graphite réel

Qu'il soit d'origine naturelle ou anthropique, le graphite réel résulte de l'assemblage de monocristaux², tous les axes c étant parallèles, à un angle de quelques degrés près appelé mosaïcité.

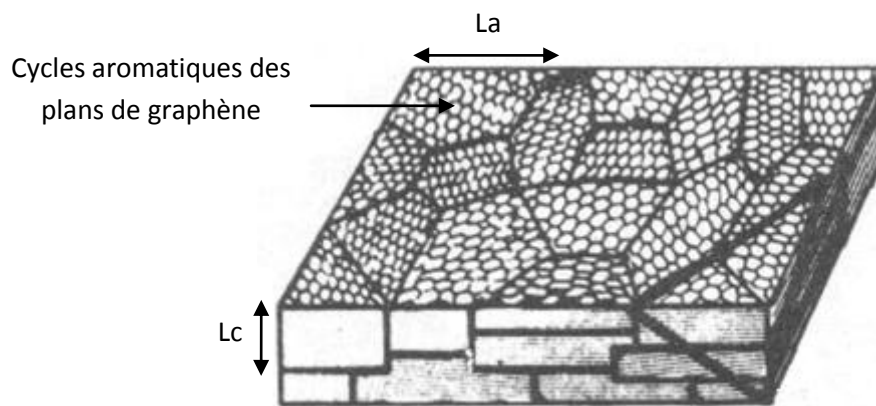


Figure 2 : Graphite réel, polycristallin, résultant de l'assemblage en parallèle de cristallites de graphite (Oberlin, 1984).

Dans les graphites naturels et certains graphites synthétiques de haute qualité (tel que le HOPG – Highly Oriented Pyrolytic Graphite), la taille des cristallites peut atteindre un micromètre et la mosaïcité est inférieure à 1° . Alors que le graphite naturel se présente sous la forme de paillettes de dimension généralement millimétrique, le HOPG peut être fabriqué sous forme de plaquettes de plusieurs centimètres carrés.

1.1.3 Organisations multi-échelles des graphites industriels – cas des graphites nucléaires

Les monocristaux de graphite de dimension métrique n'existent pas naturellement et sont impossibles à synthétiser. Ainsi dans l'industrie, des composites granulaires carbone-carbone sont fabriqués pour obtenir des « graphites » de grande dimension. Ces matériaux résultent de l'assemblage de grains de coke fortement graphitisés, « collés » par un liant (généralement du brai), lui-même fortement graphitisé lors de la fabrication de ce composite. Notons que ces grains de coke, même fortement graphitisés, ne sont pas du graphite au sens cristallographique du terme. L'ordre n'est que partiellement tripériodique et la distance inter-feuillets est supérieure à 0,3354 nm.

Par ailleurs, l'orientation des « cristallites » (ou des domaines cohérents) au sein des grains de coke ainsi que l'orientation mutuelle de ces grains peuvent être plus ou moins contrôlées. Ce désordre est

² Volume au sein duquel la maille élémentaire se répète par translation et sans défauts. Le terme « cristallite » est également utilisé. Le diamètre d'une cristallite est noté L_a , et sa hauteur L_c .

responsable de l'organisation multi-échelle des graphites industriels. Dans le cas des électrodes en graphite, la meilleure orientation possible est recherchée afin d'obtenir une conductivité électrique maximale et une réactivité à l'oxydation minimale. En revanche, pour les graphites nucléaires, un matériau globalement isotrope est souhaité particulièrement en raison des variations dimensionnelles sous irradiation. Pour cela, des grains de coke avec des cristallites non parfaitement orientées sont utilisés. De plus, ces grains doivent avoir des orientations mutuelles aléatoires.

La structure ne suffit donc pas à définir le graphite industriel qui est un matériau composite polycristallin multi-échelle (figure 3). Pour comprendre, voire prévoir l'évolution de certaines propriétés, il est nécessaire de connaître les différentes organisations depuis l'échelle de la structure (nanomètre) jusqu'à celle du matériau fini (Bonal & Robin 2006).

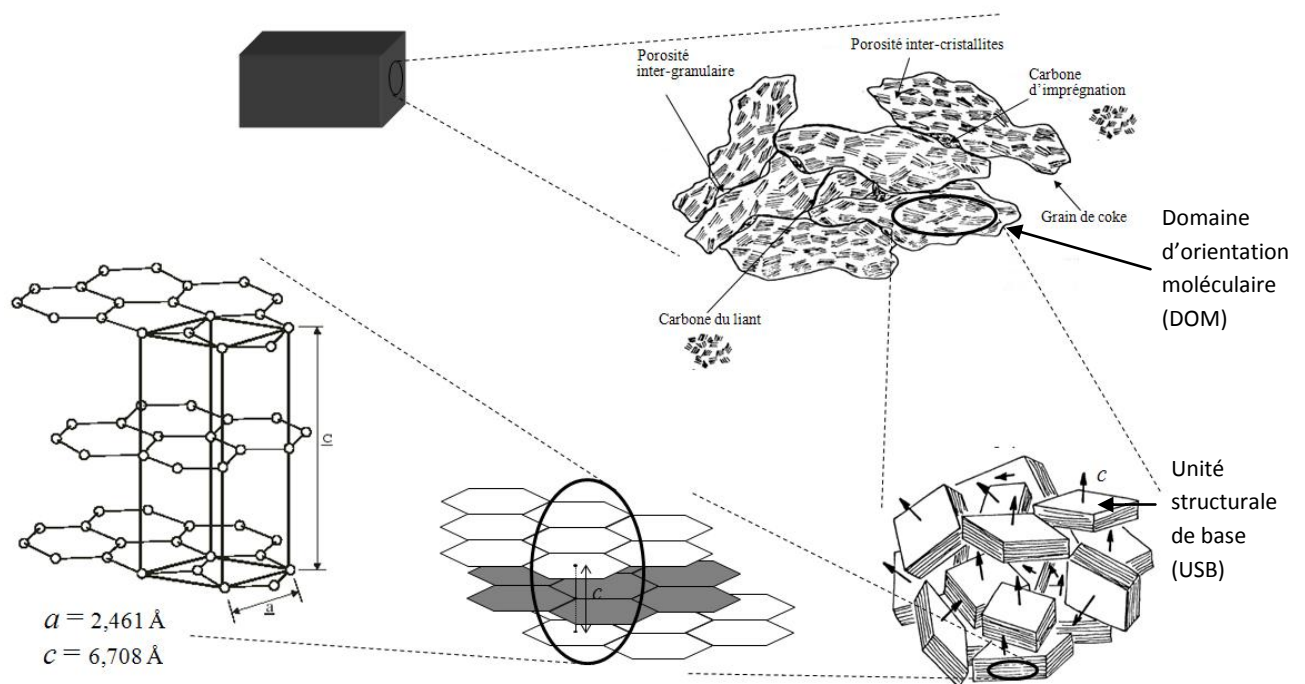


Figure 3 : Organisation multi-échelle du graphite nucléaire (Bonal & Robin 2006).
La maille cristalline du graphite apparaît en bas à gauche de cette figure.

A l'échelle atomique, la structure est proche de celle du graphite, du moins pour les coques les plus graphitisables. Théoriquement, des cristallites de diamètre L_a et de hauteur L_c sont donc définissables. Cependant, si l'ordre n'est plus parfaitement tripériodique (plans de graphène non empilés suivant la séquence AB), il peut devenir difficile de définir une maille élémentaire, et donc des cristallites résultant de la répétition sans défauts d'une telle maille élémentaire. Il est préférable de parler de « domaines cohérents » ou d'« Unités Structurales de Base » (USB)³ (Villey et al. 1979) pour ces matériaux. Le diamètre L_a et la hauteur L_c représentent donc les dimensions moyennes des domaines cohérents, selon l'axe a ou c .

L'agencement plus ou moins aléatoire de ces unités structurales au sein du grain est responsable d'une porosité (de l'ordre du micromètre) improprement appelée « porosité inter-cristallites »,

³ Les cristallographes, et notamment les utilisateurs de diffraction des rayons X préfèrent généralement le terme de domaines cohérents, tandis que les microscopistes, à la suite de l'Ecole de Madame A. Oberlin, celui d'Unité Structurale de Base. Ce dernier correspond à l'empilement de quelques feuillets de graphène, souvent de dimension nanométrique, sans préjuger de l'existence d'un ordre tripériodique, ni même d'un parallélisme parfait de feuillets (qui peuvent eux-mêmes être plus ou moins ondulés).

tandis que l'agencement des grains est responsable d'une porosité de plus grande dimension (micrométrique à millimétrique) dite « inter-granulaire ». Il est à noter, et cela est important pour une bonne compréhension de ce travail, que dans le cas des « graphites » les plus irradiés, le mauvais empilement des feuillets de graphène au sein d'une USB couplé à la désorientation des USB voisines peut être à l'origine de vides de dimensions nanométriques. Les termes nanopores et nanoporosité seront donc utilisés.

1.1.4 Définition de la nanostructure

Lorsque l'empilement est imparfait (succession aléatoire d'empilements AB ou AA), ou lorsqu'il y a des défauts structuraux (hétéroatomes, pentagones, carbones sp^3 , etc.) qui empêchent le parallélisme des plans, l'ordre n'est plus que bipériodique. Le matériau carboné n'est plus du graphite et est alors qualifié de turbostratique.

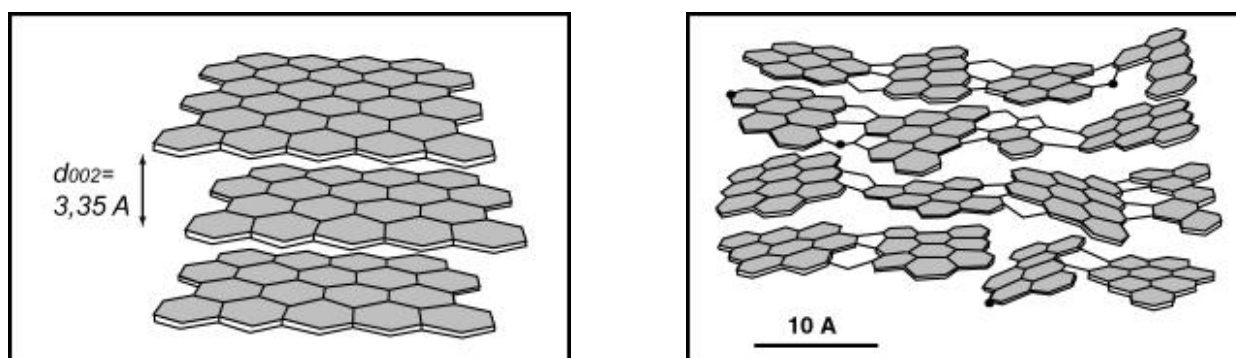


Figure 4 : Profils des plans de graphène dans un graphite « parfait » (à gauche) et un carbone turbostratique (à droite), (Oberlin, 1989).

Le terme « nanostructure » est utilisé pour définir cet agencement mutuel de plans de graphène et des cristallites à une échelle qui se situe entre le micromètre et le nanomètre⁴.

Lorsque les feuillets de graphène sont préférentiellement orientés parallèlement les uns aux autres à l'échelle de la particule, la nanostructure est qualifiée de lamellaire. C'est le cas pour le graphite, mais aussi pour les coques dits « graphitisables » où les USB de dimension nanométrique sont orientées en parallèle au sein de grands volumes de dimensions micrométriques appelés domaines (ou domaine d'orientation moléculaire – DOM).

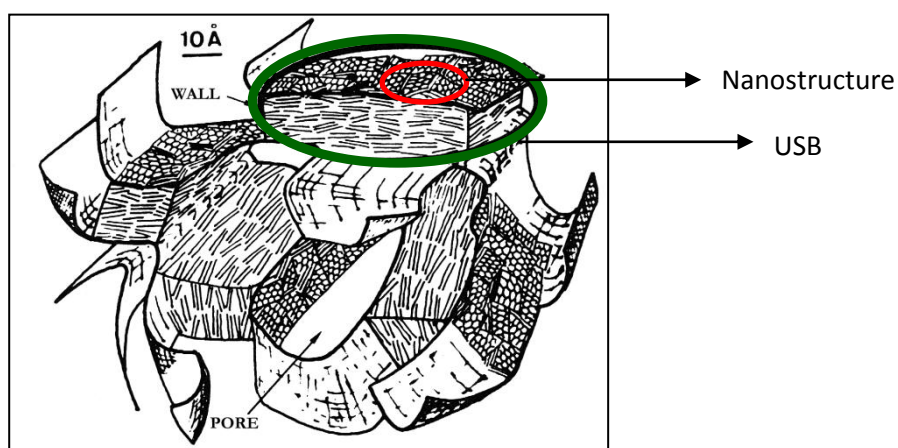
En revanche, quand les USB sont orientées de façon aléatoire (comme c'est le cas des coques non graphitisables), leur désordre engendre une porosité de dimension nanométrique. On parle ainsi de « nanostructure nanoporeuse ».

En réalité, entre ces deux extrêmes, les matériaux carbonés peuvent présenter des nanostructures poreuses intermédiaires dont la taille des pores est gouvernée par la composition chimique des précurseurs organiques (Rouzaud & Oberlin 1989). Selon la nature des précurseurs, des domaines de moins de 5 nm à plusieurs centaines de micromètres sont obtenus donnant des coques poreux dont les tailles des pores varient dans cette même gamme dimensionnelle.

⁴ Dans les publications des années 70-80 du siècle précédent, l'Ecole Oberlin parlait de « microtexture », tandis que les métallurgistes parlent de microstructure. Tous ces mots recouvrent la même réalité physique. Il conviendrait sans doute d'adopter le terme de « nanotexture » (Raynal et al. 2014) qui semble être le plus exact mais qui a le grand désavantage d'ajouter un nouveau terme à tous ceux existants.

La figure 5 illustre la nanostructure d'un de ces cokes : le coke de saccharose. Les USB de dimension nanométrique sont orientées en parallèle au sein de petits domaines dont la taille est de l'ordre de 10 nm, tandis que le désordre d'un domaine à l'autre est responsable de la nanostructure dite en « papier froissé ». Deux types de pores en résultent : des nanopores entre USB et des pores plus grands (de l'ordre de 10 nm) entre domaines.

Dans le cas des cokes de pétrole, les domaines sont très grands (micrométriques) et la nanostructure de ces cokes poreux est donc lamellaire.



Microtexture en « papier froissé »

Figure 5 : Modèle de microtexture (de nanostructure) dite en « papier froissé » (Villey et al. 1979 ; Oberlin 1984). Une USB nanométrique est cerclée en rouge, un domaine formé d'USB orientées en parallèle est cerclé en vert. La nanostructure poreuse résulte du désordre de ces domaines. Ce modèle correspond assez bien à un coke de saccharose obtenu par pyrolyse de saccharose à 1000 °C.

De très nombreuses autres nanostructures de carbone (concentrique, fibreuse, tubulaire, etc.) existent et concernent d'autres domaines que le graphite nucléaire et ne seront donc pas mentionnées dans ce manuscrit.

A l'échelle supérieure, le terme de texture est généralement utilisé pour décrire les observations effectuées au microscope optique, c'est-à-dire à une échelle d'observation supérieure au micromètre. Le terme de morphologie n'a aucune signification directe en termes de structure ou de nanostructure, même si des particules lamellaires correspondent généralement à des nanostructures lamellaires.

Dans cette thèse, il sera constaté que les irradiations du graphite (ainsi que le broyage) provoquent un froissement des feuillets de graphène, responsable de la dégradation de la nanostructure lamellaire du graphite et aboutissant, dans les cas extrêmes, à des nanostructures nanoporeuses.

I.1.5 Graphitisation et carbones « graphitisables »

Pour obtenir du graphite par « graphitisation », c'est-à-dire par traitement thermique à pression ambiante, deux conditions essentielles sont requises :

- Utiliser comme précurseur un coke dit graphitisable, c'est-à-dire dans lequel les USB sont orientées en parallèle au sein de domaines de dimensions au moins micrométriques. La nanostructure de ces coques est donc lamellaire.
- Une température de traitement de l'ordre de 2800 – 3000 °C.

Le modèle représenté ci-dessous de graphitisation thermique de carbones graphitisables (Rouzaud 1984; Rouzaud & Oberlin 1989) résulte de l'observation des différentes étapes de réarrangement des USB pour obtenir des empilements des feuillets parfaitement plans et parallèles. Ceci se produit autour de 2000 °C. Ce n'est qu'à partir de ce stade, que les feuillets peuvent s'empiler selon la séquence AB du graphite, acquérir un ordre tripériodique et que le terme « cristallite » est alors réellement approprié.

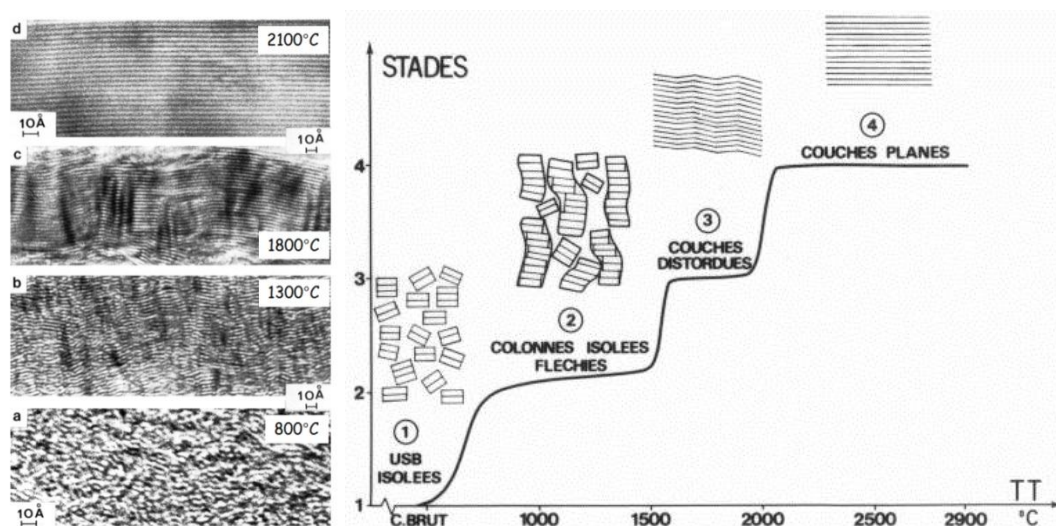


Figure 6 : Graphitisation de films minces de carbone graphitisable (Rouzaud, 1984 ; Rouzaud & Oberlin, 1989).

Ce sont uniquement les méthodes de diffraction (rayons X, électrons) qui permettent de suivre quantitativement le passage de l'ordre bipériodique (dit turbostratique) à l'ordre tripériodique du graphite. Il est à noter que la distance inter-feuillets moyenne décroît alors d'environ 0,344 à 0,336 nm. La notion de degré de graphitisation est alors utilisée et traduit la probabilité de trouver deux plans de graphène successifs dans l'ordre AB du graphite.

I.1.6 Carbones non « graphitisables »

Lorsque les domaines sont très petits (< 10 nm), les empilements de feuillets plans sont obtenus uniquement au sein de ces domaines après le traitement thermique à 3000 °C. Un carbone poreux et turbostratique est obtenu, car ces petits feuillets, fortement réticulés, ne peuvent se réarranger pour adopter la séquence AB du graphite. La distance inter-feuillets ne décroît pas en dessous de 0,341 nm. Ces matériaux carbonés sont dits non graphitisables : leur degré de graphitisation reste nul, même à 3000 °C (Rouzaud & Oberlin 1989).

Ces carbones non graphitisables sont utilisés pour la fabrication de carbones vitreux. Cependant l'organisation de ces carbones, certes très désordonnée, est entièrement polyaromatique (tous les atomes de carbones forment ainsi des feuillets de graphène), ce qui est incomparable avec l'organisation d'un carbone amorphe, ce dernier résultant d'une distribution parfaitement aléatoire d'atomes de carbone, sans cycle aromatique.

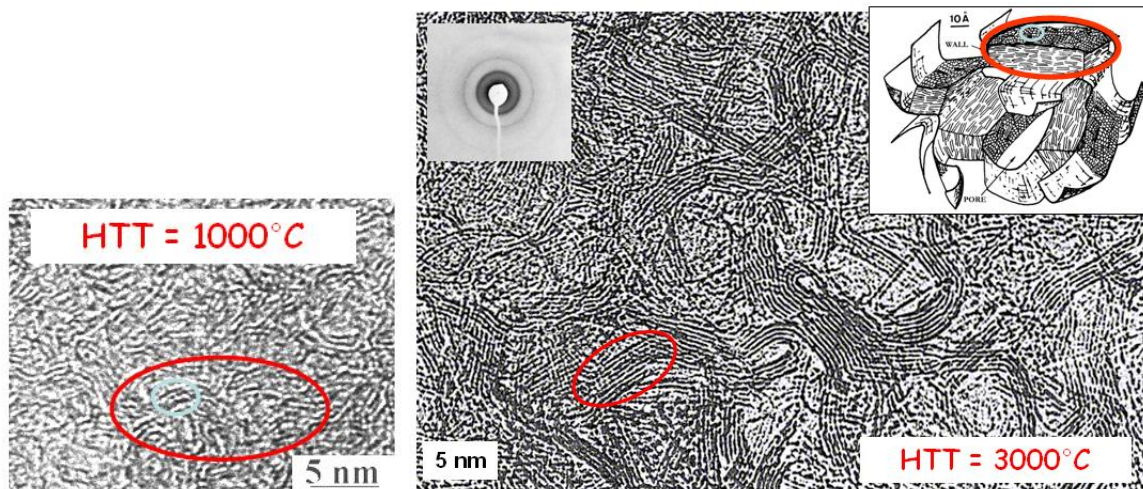


Figure 7 : Traitement thermique à 3000°C de carbones non graphitisables, riches en hétéroatomes. La zone rouge représente un petit domaine, dans lequel quelques feuillets sont plus ou moins empilés.

Il est à noter que les cokes formés de domaines de tailles intermédiaires (10 nm - 1 µm) sont partiellement graphitisés après traitement thermique à 3000 °C (leur distance inter-feuillets moyenne décroît de 0,341 nm à moins de 0,336 nm).

I.2 Principes et théories des techniques classiques de caractérisation des carbones

Pour décrire cette organisation multi-échelle, différentes techniques de caractérisation et d'observation sont requises et peuvent être couplées. Dans cette partie, seront donc présentées les principales techniques de caractérisations utilisées sur les matériaux carbonés.

I.2.1 La diffraction par rayons X (DRX)

La diffraction par rayons X est la technique de référence pour obtenir des informations moyennées sur la structure représentée par les paramètres de maille et les longueurs caractéristiques des domaines cohérents formés d'empilements de feuillets de graphène. Dans le cas du graphite, c'est une méthode qui permet notamment de connaître la distance d_{002} (correspondant à $c/2$) entre les plans 002 qui matérialisent les feuillets de graphène, ainsi que la hauteur L_c et, dans une moindre mesure, le diamètre L_a des domaines cohérents.

Le principe de cette méthode est d'éclairer le matériau par des rayons X qui vont être diffractés par le réseau cristallin. En se basant sur la loi de Bragg, la mesure de l'angle de diffraction θ des rayons X incidents avec une famille de plans hkl permet d'accéder à la distance inter-feuillets d_{hkl} :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Avec : θ l'angle de diffraction, n l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du rayon X, et d_{hkl} la distance inter-réticulaire entre deux plans (h , k et l étant les indices Miller ou de direction permettant de définir le plan concerné dans la maille cristalline).

D'autre part, la relation de Scherrer permet de calculer des valeurs L_a (plans 110) et L_c (plans 002) :

$$L_{a/c} = K\lambda / \beta \cos \theta_{110/002}$$

Avec K , une constante égale à 0,89 pour les plans 002 et égale à 1,84 pour les plans 110 (Warren, 1941), λ la longueur d'onde des rayons X, β la largeur à mi-hauteur du pic correspondant mesurée en radians et θ l'angle de diffraction.

Il est à noter que la DRX est une méthode d'analyse structurale mais globale, les résultats étant moyennés sur de larges volumes (de 1 mm³ à plus d'1 cm³) de matériau. Basée sur un phénomène de diffraction, la DRX est particulièrement sensible aux phases les plus cristallisées qui donnent des raies fines et intenses. En revanche, les phases mal cristallisées donnent des raies peu intenses et très larges, souvent difficiles à distinguer du bruit de fond de la mesure. La DRX classique n'est donc pas une méthode très pertinente pour mettre en évidence les phases dégradées des matériaux carbonés.

1.2.2 La microspectrométrie Raman

La microspectrométrie Raman est une technique non destructive qui permet de caractériser un matériau « en surface » (profondeur de pénétration du laser de quelques centaines de nanomètres selon le matériau et la longueur d'onde utilisée) et avec une résolution spatiale élevée, de l'ordre du micromètre.

Le principe de cette méthode est d'exciter un matériau à l'aide d'une source lumineuse monochromatique de type laser ($\lambda = 514,5$ nm pour ces travaux de thèse) et d'analyser en fréquence la lumière rétrodiffusée par le matériau : ce phénomène de diffusion inélastique des photons est l'effet Raman.

L'analyse montre que cette lumière réémise comporte deux composantes :

- Une composante sans changement d'énergie (diffusion élastique de Rayleigh).
- Une composante avec un changement d'énergie due à une diffusion inélastique (diffusion Raman) et à de l'énergie que les photons cèdent (radiations de Stokes) ou absorbent (radiations anti-stokes) au matériau sous forme de phonons. Cette variation d'énergie renseigne sur les états de transition et sur les énergies de rotation et de vibration des molécules du matériau. La microspectrométrie Raman est donc une technique de spectrométrie vibrationnelle.

Après analyse, un spectre en fonction de l'énergie est converti en nombre d'onde, avec différents pics visibles qui par leurs positions, leurs largeurs à mi-hauteur et leurs intensités relatives renseignent sur la composition chimique et la structure du matériau.

Pour le graphite, la bande G (1581 cm⁻¹) et les bandes de défauts, D₁ (1350 cm⁻¹), D₂ ($\approx$ 1625 cm⁻¹) et D₃ ($\approx$ 1500 cm⁻¹), sont observées pour des spectres du premier ordre (Tuinstra & Koenig 1970; Rouzaud et al. 1983; Ferrari & Robertson 2000; Sadezky et al. 2005).

- La bande G est la bande caractéristique du graphite et est liée au mode de vibration E_{2g} des carbones sp^2 dans un cycle aromatique (Tuinstra & Koenig 1970; Ferrari & Robertson 2000).

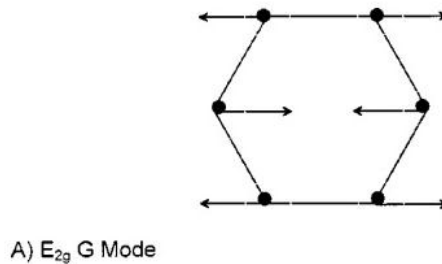


Figure 8 : Mode de vibration E_{2g} des cycles aromatiques responsable de la bande Raman G (Ferrari & Robertson 2000).

- La bande de défauts D_1 est associée au phénomène dit de « double résonance » via le mode de respiration A_{1g} des cycles aromatiques (Ferrari & Robertson 2000). Cette bande traduit la présence de défauts qui arrêtent la propagation des phonons dans les plans de graphène et délimitent les « cristallites » (Tuinstra & Koenig 1970; Cançado 2006).

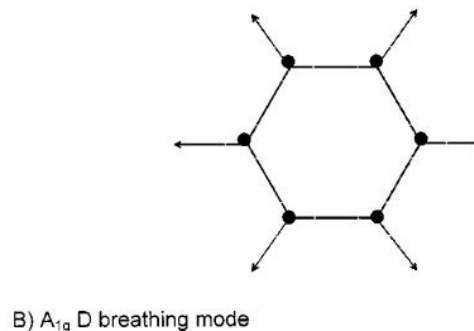


Figure 9 : Mode de respiration A_{1g} des cycles aromatiques. L'arrêt de la propagation des phonons au bord des cristallites provoque l'apparition de la bande de défauts D_1 (Ferrari & Robertson 2000).

- La bande de défauts D_2 est un épaulement à 1625 cm^{-1} à la bande G et sa présence pourrait être interprétée comme une irrégularité de l'espacement entre les plans de graphène dans le volume analysé (Rouzaud et al. 1983). L'interprétation physique de cette bande est encore discutée.
- La bande de défauts D_3 pourrait être associée à la présence de liaisons de type sp^3 entre les plans de graphène. Ces carbones tétraédriques forment ainsi des défauts ponctuels qui limitent l'étendue du feuillet aromatique (Rouzaud et al. 1983).

Dans un graphite « parfait » (le HOPG en étant assez proche), seule une bande G très intense et fine (largeur à mi-hauteur, $FWHM_G$, inférieure à 20 cm^{-1}) est présente dans le spectre du premier ordre. En général, plus un matériau carboné est bien « graphitisé », plus sa bande G est relativement fine et intense par rapport aux bandes D (Bernard et al. 2010; Maslova et al. 2012; Rouzaud et al. 1983).

Pour évaluer le diamètre L_a des « cristallites » ou le diamètre moyen des empilements, le rapport I_{D1}/I_G est généralement utilisé *via* la formule de Tuinstra et Koenig (1970) :

$$\frac{I_{D1}}{I_G} = \frac{C(\lambda_L)}{L_a}$$

Avec $C(\lambda_L)$ un facteur qui dépend de la longueur d'onde du laser. Selon Tuinstra et Koenig, ce facteur serait égal à 4,4 nm pour une longueur d'onde de 514,5 nm.

Plus récemment, Cançado et al. (2006) ont proposé une corrélation basée sur un couplage entre des mesures de DRX (rayonnements synchrotron) et de microspectrométrie Raman sur des films de carbone, en fonction de la longueur d'onde du laser :

$$L_a = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda_L^4 \left(\frac{I_{D1}}{I_G} \right)^{-1}$$

En comparaison, avec la formule de Tuinstra et Koenig, le facteur $C(\lambda_L)$ est égale à 16,6 pour une longueur d'onde de 514,5 nm.

En considérant ces études et à l'aide d'une approche sur plusieurs types de matériaux carbonés non polis (coke de pétrole, graphite naturels, gilsonites entre autres) Maslova et al. (2012), ont calculé un facteur $C(\lambda_L)$ de 12,26 pour $\lambda_L = 514,5$ nm. C'est cette valeur qui sera utilisée dans ce manuscrit.

Ce moyen reste une méthode simpliste pour estimer le diamètre des empilements de plans de graphène, l'important étant de comparer ces estimations entre elles suivant les paramètres étudiés. Des droites de corrélations seront également établies entre la largeur à mi-hauteur de la bande G ($FWHM_G$) et le rapport d'intensité I_{D1}/I_G pour étudier certains matériaux carbonés. Par exemple, dans le cas d'échantillons polis, cela peut s'avérer utile car le polissage introduit une augmentation de la bande de défaut D_1 mais n'affecte pas la bande G (Ammar 2010; Ammar et al. 2010).

1.2.3 La microscopie électronique par transmission (MET)

La microscopie électronique par transmission est la seule technique qui permet de visualiser la nanostructure d'un matériau et sa structure dans son mode haute résolution.

Considérons tout d'abord les interactions électrons – matière telles qu'elles se produisent dans un microscope électronique. Selon la nature du matériau (cristallisé ou non) et l'épaisseur de l'échantillon, le faisceau d'électrons peut avoir différentes interactions avec la matière.

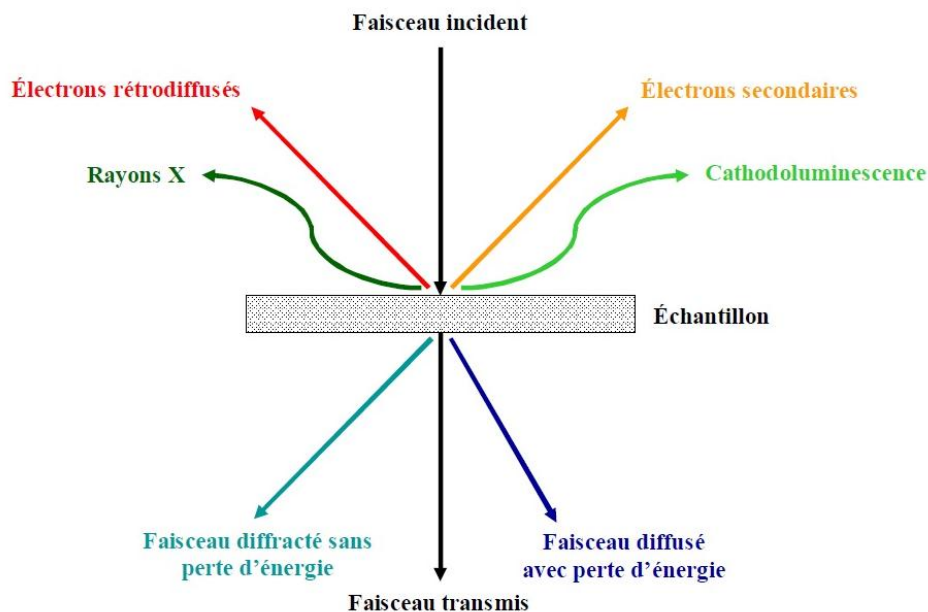


Figure 10 : Interactions faisceau d'électrons – matière.

Le faisceau d'électrons peut :

- Traverser l'échantillon s'il est suffisamment mince. Le faisceau d'électrons est alors diffracté si le matériau est cristallisé (sans perte d'énergie) ou diffusé dans les autres cas (perte d'énergie). Ce sont ces faisceaux qui servent à former l'image de l'échantillon en MET.
- Être réfléchi si l'échantillon est trop épais pour être traversé par les électrons (cette épaisseur est de l'ordre du micromètre pour les carbones). Ces électrons sont dits rétrodiffusés (chocs élastiques sans perte d'énergie) ou diffusés (électrons dits secondaires lors de chocs inélastiques avec perte d'énergie). Ces faisceaux réfléchis sont utilisés en microscopie électronique par balayage (MEB).
- Créer des rayons X ou des phénomènes de cathodoluminescence : sous l'effet des électrons, les atomes du matériau sont excités lors de l'interaction électrons – matière et émettent des rayons X lors de leur retour à l'état fondamental. Les énergies de ces rayons X dépendant des niveaux d'énergie sont caractéristiques de l'élément chimique considéré. L'analyse de la distribution en énergie de ces rayons X par une diode permet d'effectuer une analyse élémentaire du matériau limitée spatialement par la portion de l'objet excitée par le faisceau d'électron (de l'ordre de quelques μm^3 dans un MEB, moins de $10^{-3} \mu\text{m}^3$ dans un MET).

Lorsqu'un faisceau d'électrons entre en interaction avec de la matière, quel que soit son état cristallin, il y aura des faisceaux d'électrons diffusés. Pour qu'un faisceau d'électrons soit diffracté (sans perte d'énergie), la matière doit posséder un ordre cristallin, au moins partiel et local, tel qu'un empilement de feuillets nanométriques. L'existence d'un faisceau diffracté est régie par la loi de Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$). Elle dépend donc de la périodicité du matériau considérée d , de l'angle θ (dit de Bragg) entre le faisceau incident et la périodicité considérée (une famille de plans réticulaires par exemple) ainsi que de la longueur d'onde du faisceau d'électrons. C'est ce faisceau diffracté qui, en ré-interférant avec le faisceau transmis (mode « franges de réseau »), permet d'obtenir une image du profil des plans atomiques et d'accéder à une résolution quasi-atomique (MET Haute Résolution ou METHR). Du fait de la très courte longueur d'onde (0,00254 nm) associée aux électrons accélérés sous 200 kV (cas des MET utilisés pour cette présente thèse), les angles de Bragg sont tous moins de

1° et les plans atomiques visualisés sont ainsi tous orientés quasiment parallèlement au faisceau incident.

De plus, un faisceau d'électrons suit les lois classiques de l'optique, à ceci près que ce dernier n'est pas dévié par des lentilles de verre, mais par des lentilles électromagnétiques (solénoïdes créant des champs magnétiques qui dévient les électrons). La figure 11 résume le trajet des électrons et le principe de formation de l'image en MET.

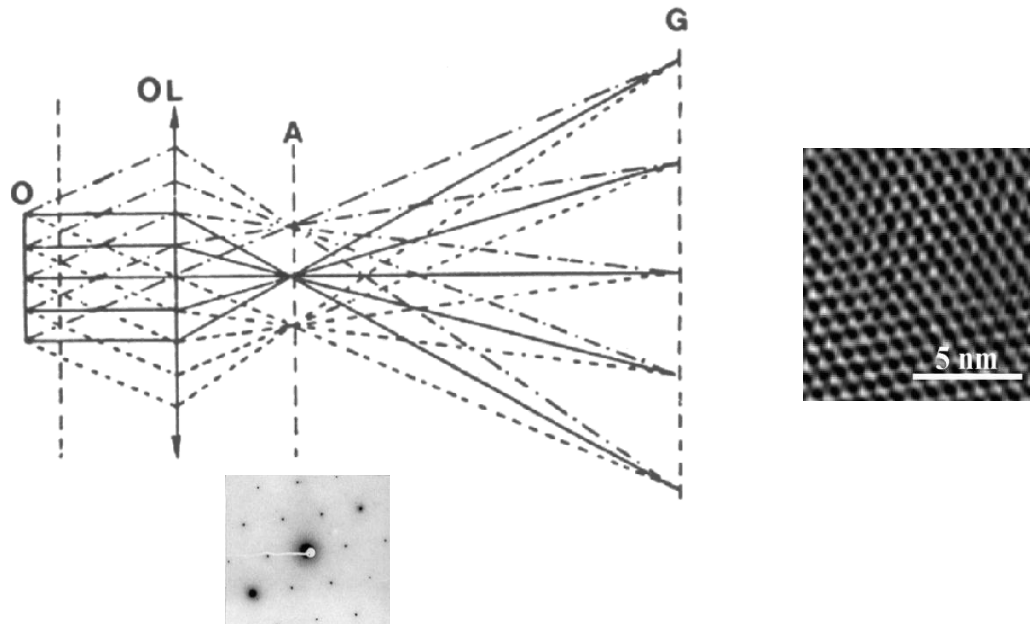


Figure 11 : Trajectoire du faisceau d'électrons dans une lentille mince (OL). (O) représente l'objet, (A) le plan focal image (G) le plan image.

En pratique, le microscope électronique par transmission est composé d'une source émettrice d'électrons, d'un système condenseur, de l'objet, de la lentille objectif, du plan focal, du plan image, de lentilles projecteurs et de l'écran.

Différents modes d'imagerie sont possibles selon les faisceaux utilisés pour former les images. Ces faisceaux sont sélectionnés à l'aide de petits diaphragmes placés sur le diagramme de diffraction qui se forme dans le plan focal de la lentille objectif :

- Le mode fond clair (tous les faisceaux transmis, diffusés et diffractés sont focalisés pour former l'image).
- Le mode fond clair contrasté (sélection de la contribution 000 du faisceau diffracté pour former une image).
- Le mode « franges de réseau » quelque peu abusivement appelé « haute résolution » et consistant à faire ré-interférer les faisceaux diffractés hkl avec le faisceau transmis 000 afin de visualiser le profil de ces plans hkl. Dans le cas des carbonés, les faisceaux 002 formés par les empilements de feuillets de graphène sont utilisés pour visualiser ces derniers.
- Le mode fond noir (sélection d'une tâche de diffraction). Par exemple, la contribution 002 du faisceau diffracté pour mettre en évidence les plans de graphène.

En plus de pouvoir imager les empilements de feuillets de graphène, les franges de Moiré peuvent également être utilisées pour imager les cristallites et en mesurer le diamètre. Ces franges sont la résultante de la superposition de cristallites posées à plat et mutuellement désorientées comme le montre la figure suivante. A noter que ce mode sous-estime la mesure du L_a .

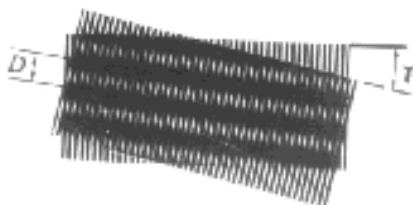


Figure 12 : Obtention des franges de Moiré par superposition de cristallites posées à plat et légèrement désorientées.

Outre les modes d'imagerie, le mode de « diffraction électronique » est utilisable en visualisant le diagramme de diffraction électronique qui se forme dans le plan focal de la lentille objectif. Tout comme la diffraction des rayons X, la diffraction électronique permet d'accéder aux paramètres de maille d'objets cristallisés. Cependant l'avantage de la MET est de pouvoir sélectionner de petites portions de l'objet à l'aide de diaphragmes placés dans le plan image de la lentille objectif. Les diagrammes de diffraction électronique à aires sélectionnées (DEAS) ainsi obtenus permettent d'obtenir des diagrammes de diffraction sur de très petits volumes ($< 0,1 \mu\text{m}^3$) et de « dé-moyenner » les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X. Cependant le mode de diffraction est mal adapté à l'étude de matériaux désordonnés, voire très désordonnés comme le sont les matériaux carbonés étudiés dans cette thèse.

1.2.4 La microscopie électronique par balayage

La microscopie électronique par balayage est une technique qui permet de visualiser la morphologie et l'état de surface d'une particule sur une grille de microscopie ou d'un matériau massif. Comme spécifié précédemment, les électrons secondaires et rétrodiffusés sont utilisés pour former l'image en MEB et permettent l'observation suivant les modes suivants :

- Le mode « électrons secondaires » qui permet de visualiser l'échantillon avec un effet de relief.
- Le mode « électrons rétrodiffusés » qui permet une image contrastée en fonction du numéro atomique des atomes de l'objet.

L'énergie des électrons incidents sera modulée en fonction l'objectif de l'analyse par MEB. Une faible énergie (3 à 5 KeV) permet une mise en valeur du relief d'une particule, alors qu'une énergie plus importante permet une meilleure représentativité du volume analysé.

Cette technique peut également être couplée avec une analyse d'énergie dispersive des rayons X (EDS – EDX) pour connaître les éléments présents dans le matériau observé.

1.3 Conclusion : notions des sciences des carbones utiles à cette étude

Il est essentiel de considérer les graphites industriels et les matériaux carbonés en général comme des matériaux organisés sur plusieurs échelles, et ce d'une manière qui peut être très éloignée du monocristal de graphite. Cette organisation multi-échelle n'est accessible qu'en couplant différentes méthodes d'investigation et notamment la diffraction des rayons X et la microspectrométrie Raman

pour accéder à la structure moyenne, et la microscopie électronique par transmission pour visualiser la structure, la nanostructure et les hétérogénéités éventuelles de ces matériaux carbonés.

Ce n'est qu'en étudiant soigneusement les différentes échelles d'organisation qu'il est éventuellement possible de mieux comprendre ce qu'est le graphite nucléaire et ce qu'il est devenu après irradiation, ainsi que d'appréhender, en ce qui concerne ce travail de thèse, la réactivité au dioxyde de carbone des déchets de graphite.

La structure et la nanostructure sont des paramètres clés de cette étude. D'une part, la structure, c'est-à-dire l'organisation à l'échelle atomique, reste une notion essentielle, même lorsqu'elle est très éloignée de la structure cristalline du graphite idéal. En effet, la densité de sites actifs est un paramètre très important dans le cadre de la gazéification des graphites irradiés. D'autre part, la nanostructure, c'est-à-dire l'agencement mutuel des unités structurales de base, est responsable d'une porosité qui a un rôle majeur pour l'accessibilité des gaz oxydants aux sites actifs.

Chapitre II : Le graphite nucléaire

II.1 Les réacteurs Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) et le graphite

La filière Uranium Naturel Graphite-Gaz, appelée UNGG, a été la première génération de centrales nucléaires françaises. Le principe de cette technologie était de produire de l'énergie via une réaction nucléaire en chaîne à partir d'uranium naturel sous forme métallique (0,7 % de ^{235}U).

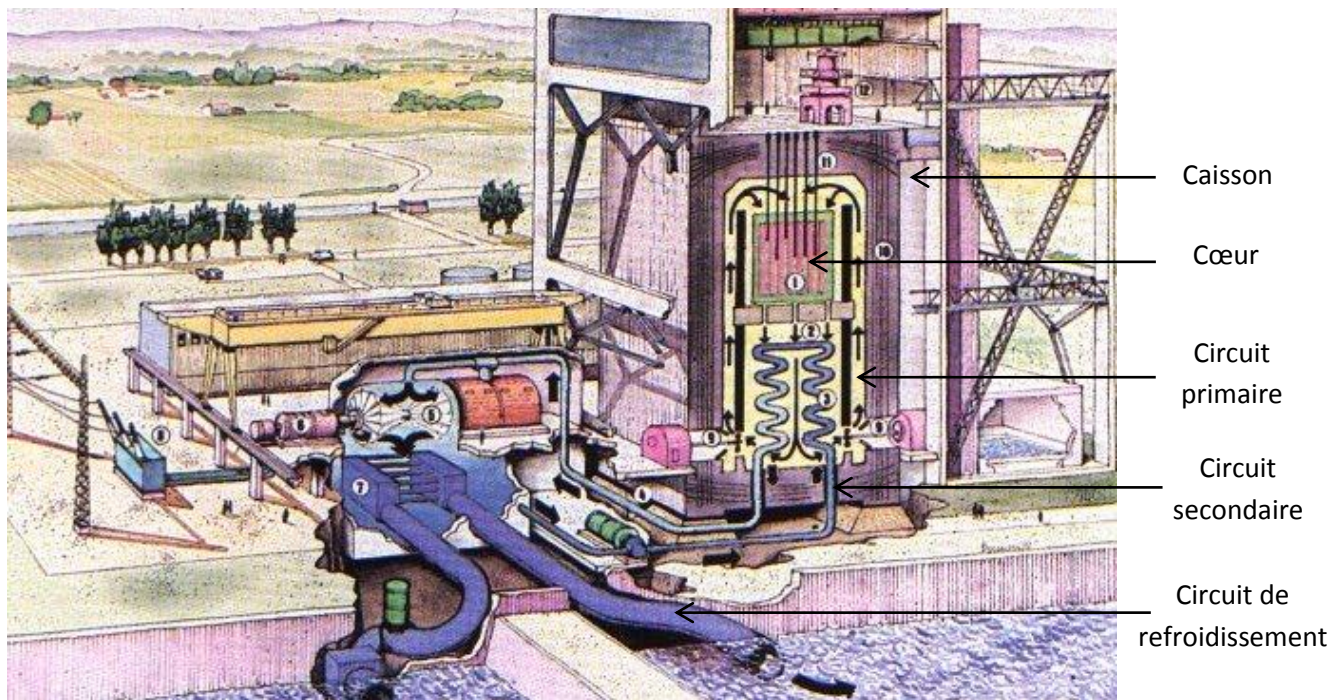


Figure 13 : Vue d'artiste d'une centrale UNGG de type EDF. Il est à noter que les réacteurs G1, G2 et G3 ont la particularité d'être orientés à l'horizontal (Source Encarta 99).

Le réacteur UNGG (figure 13) est principalement constitué de quatre éléments :

- Le cœur du réacteur (à droite et en rouge sur la figure) qui contient le combustible, le modérateur de neutrons en graphite et les barres de contrôle.
- Le circuit primaire (à droite et en jaune sur la figure) qui contient le gaz caloporteur essentiellement constitué de dioxyde de carbone. Le rôle du gaz caloporteur est de transporter la chaleur produite par la réaction en chaîne vers l'échangeur thermique placé entre les circuits primaire et secondaire. Ces deux premiers éléments sont confinés dans un édifice en béton appelé « caisson ».
- Le circuit secondaire contient l'eau qui permet d'entraîner le mouvement des turbines. L'eau est chauffée et transformée en vapeur dans l'échangeur thermique en contact avec le circuit primaire. La vapeur est ensuite utilisée pour entraîner la turbine reliée à l'alternateur, lequel permet la production d'électricité.
- Enfin la vapeur d'eau du circuit secondaire est refroidie par un circuit de refroidissement relié à une source d'eau froide, qui peut par exemple être un fleuve.

Dans le cœur d'un réacteur nucléaire UNGG, une réaction de fission nucléaire se produit sur l'uranium 235. Celle-ci a pour conséquence de créer deux fragments de fission qui sont éjectés à une grande vitesse, et qui vont échauffer localement la matrice de combustible. C'est cette énergie qui est récupérée à l'échelle globale du réacteur pour être transformée en l'électricité. Dans la réaction de fission nucléaire de l'uranium 235, en moyenne 2,3 nouveaux neutrons de haute énergie (2,1 MeV en moyenne) sont également produits et vont à leur tour à interagir avec d'autres isotopes d'uranium 235 pour entretenir la réaction en chaîne. Un phénomène parallèle d'activation de l'uranium 238 était également utilisé dans certains réacteurs pour des applications militaires. En cas d'emballement de la réaction en chaîne, le flux de neutrons est maîtrisé grâce à des barres de contrôle qui peuvent absorber les neutrons. Les nouveaux neutrons créés par la fission nucléaire sont très énergétiques. Un modérateur de neutrons est ainsi nécessaire dans le but de ralentir les neutrons et d'abaisser leur énergie. En effet la fission nucléaire de l'uranium 235 est largement favorisée dans le domaine de basse énergie des neutrons dits « thermiques » et optimale pour une énergie de 0,025 eV.

Le graphite a été choisi comme modérateur neutronique afin d'abaisser cette énergie des neutrons. « L'empilement graphite » se présentait sous la forme d'un réseau de pièces de graphite formant une « ruche » pouvant accueillir le combustible et sa gaine. Le graphite était également utilisé comme chemise de combustible notamment pour maintenir l'assemblage gaine-combustible.



Figure 14 : Pièce d'assemblage de l'empilement de graphite (à gauche), schéma d'un UNGG et de la géométrie de l'empilement de graphite (au centre) et chemise de graphite contenant l'assemblage gaine-combustible (à droite). Photos Andra.

II.2 Procédé de fabrication des graphites nucléaires

Il n'existe pas naturellement de bloc de graphite cristallin de grande dimension. Pour obtenir des matériaux de grandes dimensions dont la structure locale corresponde à celle du graphite, il est nécessaire d'assembler des grains de matériaux carbonés dit « graphitisables ». Pour cela, des composites carbonés sont synthétisés avec des grains de coke de pétrole agglomérés à l'aide d'un liant (généralement un brai de houille) qui se transformera lui-aussi en graphite lors d'une cuisson à 2800 – 3000 °C.

Pour être un bon modérateur neutronique, le graphite doit atteindre un haut niveau de pureté pour limiter la perte de neutrons par absorption ou l'activation d'impuretés, mais aussi être « isotrope » pour des raisons de variations dimensionnelles sous irradiation (Gosmain & Bonal, 2003).

Du fait de la structure cristalline très anisotrope du graphite, une orientation aléatoire des cristallites sera recherchée pendant la fabrication. Cependant le graphite nucléaire polycristallin, résultant généralement d'une extrusion de la pâte coke-brai, reste un matériau plutôt anisotrope (orientation statistique des plaquettes de coke parallèlement à la direction d'extrusion).

Techniquement, le graphite nucléaire synthétique est donc fabriqué à partir de grains de cokes fortement « graphitisables » à l'aide du procédé représenté schématiquement sur la figure 15 :

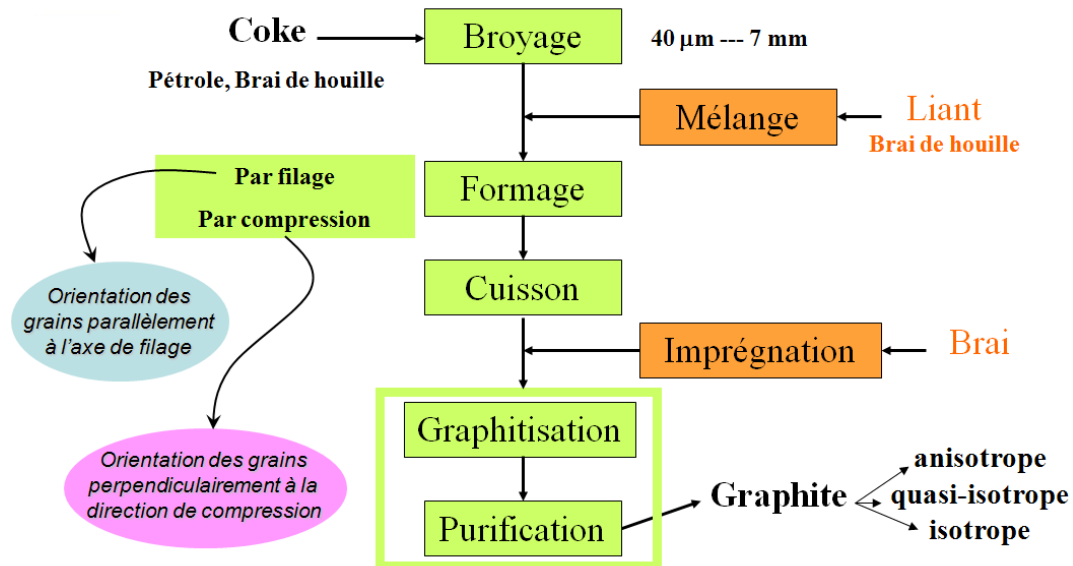


Figure 15 : Schéma de fabrication du graphite nucléaire (Bonal & Robin 2006).

Les principales étapes de la fabrication du graphite nucléaire sont :

- Le broyage-mélange : Les cokes (cokes de pétrole) sont broyés puis mélangés à un liant (brai de houille).
- Le formage : Le mélange est extrudé. Cette étape de formage a une influence sur l'orientation des grains au sein du matériau, tout comme la nature du coke précurseur. Ainsi, le caractère plus ou moins isotrope du graphite est partiellement maîtrisable (l'isotropie parfaite étant localement impossible du fait de la structure cristalline très anisotrope du graphite).
- La cuisson (cokéfaction) : Ce mélange est ensuite cuit aux alentours de 1000 °C, pour cokéfier le liant. Cette opération produit beaucoup de matières volatiles (perte de masse importante du liant) et une porosité importante du coke « ex-liant ».
- L'imprégnation : Le mélange cokéfié est imprégné une ou deux fois par du brai de pétrole graphitisable dans le but d'augmenter la densité du composite en comblant la porosité ouverte formée lors de la cuisson du brai. Les propriétés mécaniques sont améliorées par ce processus.
- La graphitisation (ou graphitation) : Pour graphitiser (ou graphiter) ce mélange, il faut alors appliquer un traitement thermique à 2800 – 3000 °C, qui va avoir pour conséquence d'obtenir des cristallites de graphite et donc des empilements tripériodiques de plans de graphène de plus en plus grands.
- Le traitement de purification : Enfin, pour obtenir un graphite dit de qualité nucléaire, il faut éliminer les impuretés du graphite (bore, métaux, soufre, etc.). Ceci est effectué à l'aide d'un agent d'épuration (MgF₂, NaF, Cl₂,...). Il peut être réalisé pendant ou après la graphitisation selon les producteurs.

Ce mode de fabrication conduit logiquement à un matériau polycristallin organisé sur plusieurs échelles, du mètre à l'angström comme vu dans le chapitre précédent. En général, la densité apparente du graphite nucléaire est d'environ 1,7 avec une porosité autour de 25 % (Bonal 2001; Bonal & Robin 2006).

II.3 L'irradiation neutronique en réacteur

II.3.1 Généralités

Lors de la réaction en chaîne de l'uranium naturel, des neutrons sont émis, et donnent lieu à des interactions entre les neutrons et les atomes de carbone, ce qui conduit à endommager le graphite.

Lors d'une collision entre un neutron et un atome de carbone de la matrice graphite, deux cas sont envisageables :

- Un choc élastique se produit avec ou sans perte d'énergie. Ce processus a pour effet de ralentir les neutrons, ce qui est le but d'un modérateur. Dans le cas où le neutron cède une énergie suffisante à un atome de carbone, ce dernier peut être éjecté et engendrer à son tour une cascade de chocs successifs au sein de la matrice de graphite. Le neutron est, quant à lui, dévié et ralenti et peut à nouveau entrer en interaction avec un atome de carbone.
- Un choc inélastique se produit : le neutron est absorbé par un atome de carbone et il y a une possibilité de formation de ^{14}C . Cet atome peut ensuite être éjecté suivant l'énergie incidente du neutron et l'énergie de recul de l'atome de carbone. Il peut également ainsi créer une cascade de chocs successifs au sein de la matrice.

Des atomes de carbone peuvent donc être éjectés des cycles aromatiques et provoquer une cascade de déplacements au sein du matériau qui font d'importants dégâts. Des lacunes sont créées et des atomes de carbone peuvent se retrouver en position interstitielle (visions « classiques » de Simmons, 1965 et Kelly, 1982).

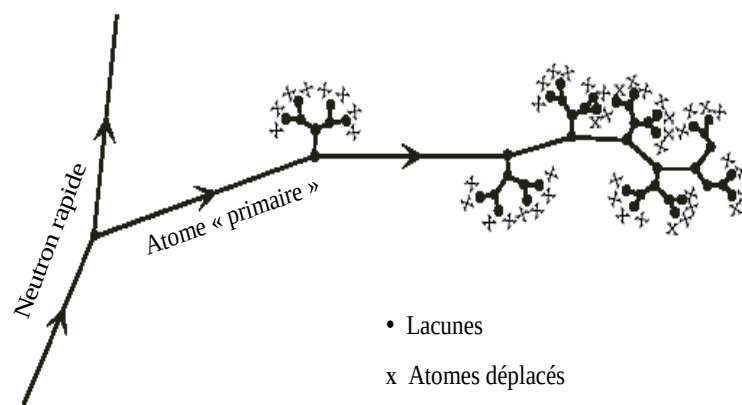


Figure 16 : Schéma de la cascade de déplacement d'atome (Simmons, 1965).

Le graphite, lorsqu'il est soumis à un flux de neutrons, enregistre donc des déplacements d'atomes de carbone qui formaient initialement la maille cristalline. Finalement, cela conduit à des défauts plus ou moins étendus voire, dans les cas extrêmes, à une destruction presque complète de la maille et donc de la structure du graphite.

D'une manière générale, plus la fluence neutronique est élevée, plus les dégâts sont logiquement importants. Pour une relativement haute température d'irradiation ($T > 400\text{ °C}$, Burchell et al. 2011), une « guérison » partielle des défauts s'effectue et diminue donc la concentration en défauts (quantifiée par la notion de « déplacements par atome », noté dpa).

Plusieurs auteurs ont étudié les défauts de structure induits par l'irradiation neutronique (Kelly 1982; Heggie 1992; Heggie et al. 2011) ainsi que les énergies mises en jeu (Thrower & Loader 1969; Thrower & Mayer 1978) dans ces processus d'irradiation neutronique. Ils classent les défauts en deux grandes catégories : les interstitiels et les lacunes. D'après ces auteurs, cette « guérison » (aussi nommée « recuit ») peut être la cause, partiellement et dans une certaine mesure, de la formation de nouveaux plans de graphène à partir des atomes de carbone déplacés et « condensés » en position interstitielle entre deux feuillets de graphène existants (Wallace 1966; Kelly 1982).

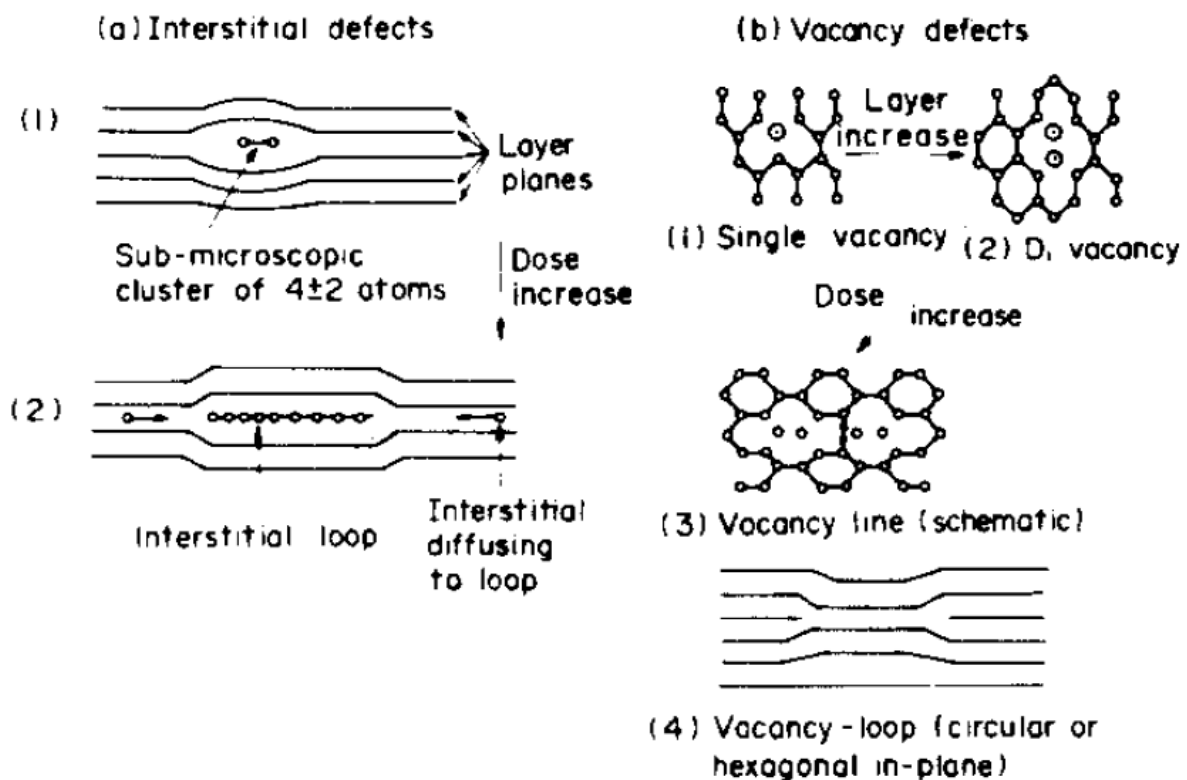


Figure 17 : Défauts de structure dans le graphite dus à l'irradiation (Kelly, 1982).

En conséquence, les dimensions de la maille sont modifiées, et l'empilement n'est plus tripériodique. Cette vision reste idéaliste car très locale et considère que le matériau graphite garde son organisation multi-échelle après l'irradiation neutronique, ce qui n'est en réalité souvent plus le cas.

Par ailleurs, durant le fonctionnement des réacteurs UNGG, le graphite subit des phénomènes de corrosion radiolytique (Wickham et al. 1977; Kelly 1985). En effet, les émissions gamma ionisent le gaz caloporteur et forment des radicaux très réactifs. Ces radicaux vont soit se recombiner dans la porosité ouverte de grande dimension ou alors corroder le graphite dans la porosité ouverte de petite dimension, à cause de leur très grande réactivité. Cette matière consommée pourrait ensuite se condenser sous la forme d'un « dépôt carboné dit radiolytique ».

La corrosion radiolytique est un des facteurs principaux de la baisse de densité du graphite après l'irradiation neutronique, par un mécanisme d'érosion de la porosité ouverte. Elle dépend également des conditions d'irradiation, à savoir la température, la pression et le flux neutronique.

II.3.2 Origines possibles du ^{14}C dans les graphites nucléaires irradiés

En parallèle de la dégradation du graphite par l'irradiation, du ^{14}C est formé dans l'empilement de graphite. En raison de sa teneur élevée et de sa longue demi-vie (5730 ans), c'est ce radionucléide contenu dans ces déchets FAVL qui sera la cible du traitement de décontamination.

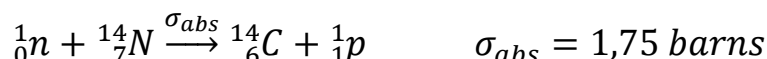
L'origine du ^{14}C contenu dans ces déchets nucléaires est discutée au sein de la communauté scientifique et dépend essentiellement du type de réacteur et des conditions d'irradiation.

Dans le cas des UNGG, le ^{14}C :

- peut provenir d'une capture neutronique du ^{13}C (1,07 % d'abondance isotopique) :



- ou bien d'une transmutation du ^{14}N (azote lié chimiquement à la matrice) :



σ_{abs} représente la section efficace de capture des neutrons et s'exprime en barns. Elle est largement plus élevée dans le cas de l'azote mais la concentration en azote (principalement physisorbé) dans le graphite nucléaire français est estimée entre quelques et 50 ppm (Gosmain & Bonal 2003).

Les calculs d'activation montrent que si la concentration en impuretés de ^{14}N lié au graphite est de 4 ppm, alors le ^{14}C serait produit à 70 % à partir du ^{13}C (Bonal et al. 2002) en raison de la forte abondance isotopique de ce dernier. Cependant, du ^{14}N est contenu dans le gaz caloporteur. Ainsi, la majorité du ^{14}N du graphite nucléaire a été apportée au système sous forme d'impuretés qui se sont accumulées en « surface » du matériau et qui ont ainsi pu s'activer en ^{14}C .

Néanmoins, la corrosion radiolytique et la température du réacteur semblent avoir provoqué un relâchement de ce ^{14}C créé à partir de l'azote (Poncet & Petit 2013). En effet, dans ce cas, ce ^{14}C était probablement situé dans la porosité inter-granulaire et ouverte, « en surface » du matériau et n'était *a priori* pas durablement fixé dans la matrice du graphite irradié. Ce ^{14}C potentiellement créé à partir d'azote préalablement physisorbé a donc certainement été relâché au cours du fonctionnement du réacteur et pourrait donc avoir disparu des déchets.

Dans le cas le plus probable, qui concerne le ^{14}C restant actuellement dans les déchets de graphite des UNGG, où le ^{14}C est produit à partir du ^{13}C de la matrice de graphite, le radionucléide se localiserait préférentiellement dans les zones les plus dégradées de l'empilement et il serait vraisemblablement lié à la matrice du graphite irradié. C'est une des hypothèses de ce travail qui devra être confortée et approfondie.

Pour ce qui est du ^{14}C produit à partir du ^{14}N induit lors du processus de fabrication du graphite, il est possible qu'il ait une localisation semblable au ^{14}C produit à partir du ^{13}C , dans le cas *a priori* minoritaire et ponctuel où le précurseur ^{14}N est initialement et chimiquement lié aux cycles aromatiques (cycles pyrroliques).

II.3.2.1 Dégradations structurales du graphite

Un graphite qui n'a reçu aucune fluence est appelé « graphite vierge ». Dans les études précédentes, des analyses de DRX et de microspectrométrie Raman ont été réalisées pour caractériser les graphites irradiés aux neutrons en fonction des paramètres d'irradiation (Ammar 2010; Gosmain, Comte & Ammar 2010; Gosmain, Comte, Parraud, et al. 2010).

- Caractérisation structurale par DRX

En DRX, les principales évolutions visibles après l'irradiation neutronique des graphites concernent notamment les raies 002 et 110 qui permettent respectivement l'estimation des paramètres de maille c et a , ainsi que de la dimension des cristallites L_c et L_a suivant ces axes.

Le graphite nucléaire vierge (diffractogramme bleu sur la figure ci-dessous) présente une réflexion 002 intense, matérialisant la diffraction sur des empilements de plans de graphène, une réflexion 110 ainsi que les réflexions 100 et 101 qui traduisent la présence de l'ordre tripériodique.

Intensité (coups)

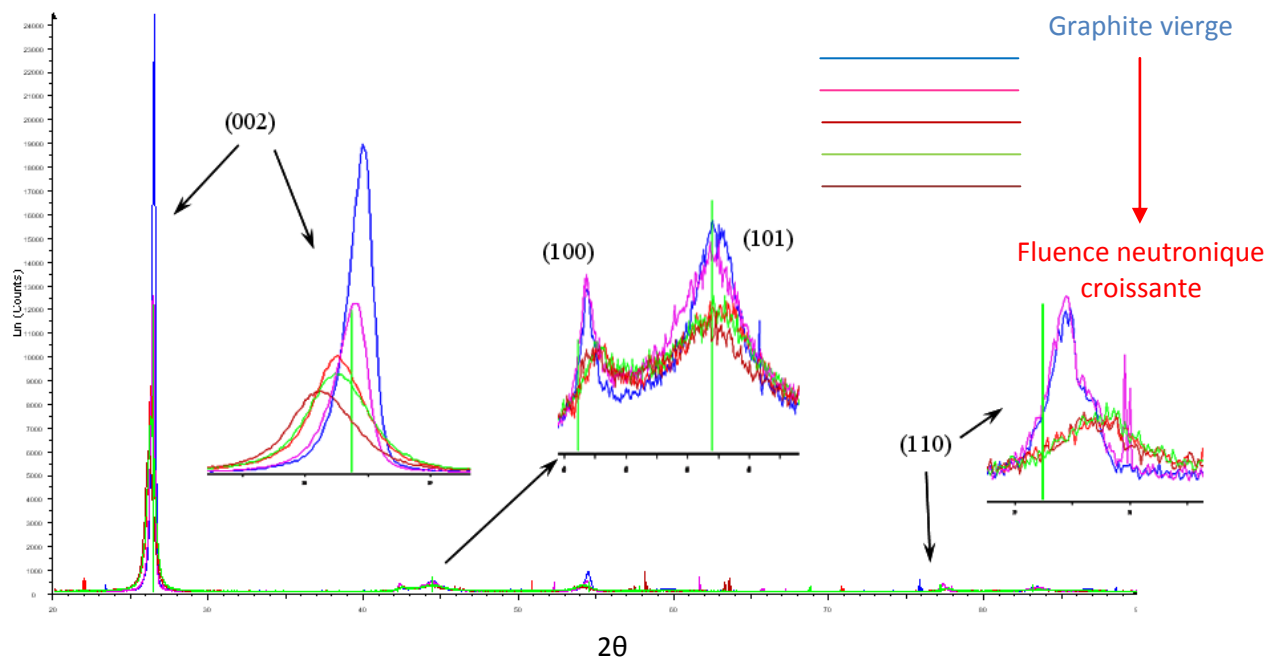


Figure 18 : Diffractogrammes de graphites irradiés en fonction de la fluence neutronique. Profils de réflexions 002 (à gauche), 100 et 101 (au centre) et 110 (à droite) de graphites irradiés G2 en fonction de la fluence neutronique (Ammar 2010, Gosmain et al. 2010).

La réflexion 002 est la plus facilement exploitable en raison de son intensité élevée. Avec l'irradiation, cette réflexion se décale vers les petits angles et s'élargit. Cela donne deux informations sur l'évolution de la structure cristalline avec la fluence neutronique : le paramètre de maille c (double de la distance inter-feuillets d_{002}) augmente et la taille des cristallites L_c diminue.

La réflexion 110 voit sa largeur augmenter et se décaler vers les grands angles avec l'irradiation neutronique. Son exploitation est difficile du fait de la faible intensité mais traduit qualitativement une diminution du paramètre de maille a ainsi que du diamètre L_a des cristallites avec la fluence neutronique.

Par ailleurs, les réflexions 10.l et 11.l disparaissent avec l'irradiation neutronique, ce qui est la signature de la disparition de l'ordre tripériodique du graphite.

Ainsi, après avoir subi une forte fluence, le graphite perd sa structure cristalline originelle.

Remarque : cette corrélation entre structure et fluence neutronique est possible pour ces échantillons du réacteur G2 analysés du fait d'une température d'irradiation de l'ordre de 250-300 °C.

- Caractérisation par microspectrométrie Raman

En microspectrométrie Raman, les principales évolutions après l'irradiation neutronique des graphites concernent les bandes du premier ordre. Au second ordre, les changements sur les bandes traduisent la disparition de l'ordre tripériodique.

Le graphite nucléaire vierge présente une fine bande G ($\text{FWHM}_G < 20 \text{ cm}^{-1}$) située à 1581 cm^{-1} et une faible bande de défauts D_1 . Le rapport d'intensité entre ces deux bandes I_{D1}/I_G est autour de 0,1.

Remarque : ces spectres Raman ont été réalisés sur des échantillons non polis. En effet, ce dernier est responsable d'une augmentation de l'intensité relative de la bande D_1 (Ammar, 2010).

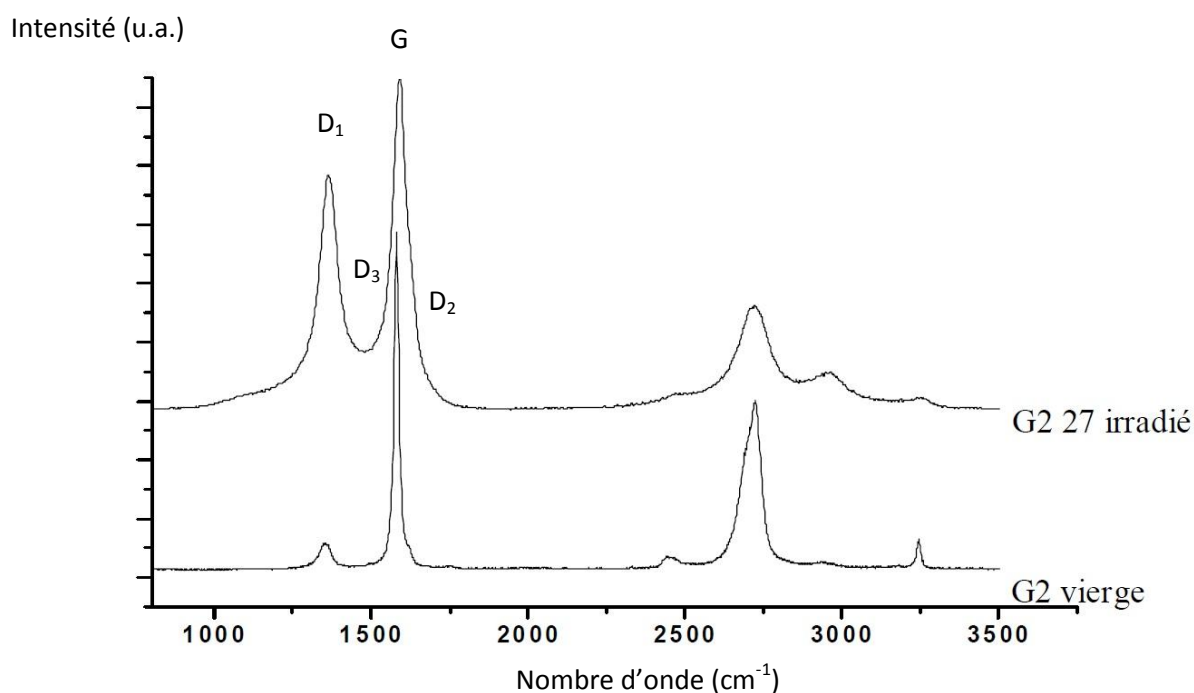


Figure 19 : Spectres Raman de graphites du réacteur G2 de Marcoule, vierge et irradié. Mise en évidence des évolutions de la bande caractéristique G et des bandes de défauts D_1 et D_2 (Rapport Andra-ENS, Ammar, Rouzaud).

Avec la fluence neutronique, la bande caractéristique G s'élargit et des bandes de défauts apparaissent, à savoir D_1 , D_2 voire D_3 dans les cas extrêmes. Les paramètres Raman, à savoir le rapport d'intensité entre la bande de défauts D_1 et la bande caractéristique G (I_{D1}/I_G) et de la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM_G), augmentent avec l'irradiation neutronique. Ces évolutions traduisent principalement, la diminution du diamètre des cristallites L_a , ou plus exactement, lorsque l'ordre n'est plus tripériodique (information seulement visible au second ordre avec la disparition de pics entre 2500 et 3500 cm^{-1}), de l'étendue moyenne des feuillets de graphène.

En effet, avec la fluence neutronique, le graphite est de plus en plus désordonné et les feuillets de graphène sont de plus en plus petits et de moins en moins bien empilés. Sur cet échantillon très irradié du réacteur G2, le rapport I_{D1}/I_G est 6 fois plus grand que pour un graphite vierge. En utilisant la formule de Tuinstra et Koenig (avec le coefficient $C(\lambda)$ calculé par Maslova et al. 2012), le diamètre des cristallites L_a est divisé par 6, après irradiation. Pour le graphite nucléaire vierge du réacteur G2, il était d'environ 100 nm. Après une forte irradiation il ne fait en moyenne que quelques dizaines de nanomètres.

En cohérence avec les résultats de DRX, le Raman montre que les graphites se sont dégradés en carbones très désordonnés dans le cas des fortes fluences.

Pour compléter et mieux comprendre ces résultats, une étude structurale par microspectrométrie Raman de l'effet de l'implantation par des ions ^{37}Cl dans du graphite nucléaire a été réalisée (Ammar 2010). L'implantation ionique permet de travailler sur des matériaux « analogues » non-radioactifs.

Ces travaux montrent l'augmentation des paramètres Raman évoqués précédemment avec la fluence d'ions implantés, ce qui fait du graphite implanté un bon analogue structural du graphite irradié aux neutrons. Cependant, il a été montré qu'à partir d'une certaine fluence élevée (10^{16} ions/cm²), le matériau devient complètement amorphe, ce qui n'a pas été observé dans les graphites irradiés aux neutrons. Le spectre Raman ne présente plus qu'une bande très large au premier ordre et aucune bande au second ordre (Ammar et al. 2010; Blondel et al. 2014; Ammar 2010).

L'effet de la température d'irradiation a également été mis en évidence par analogie avec des études d'implantations d'ions $^{37}\text{Cl}^+$ sur du graphite nucléaire du réacteur SLA2 à relativement faible fluence (5.10^{13} ions/cm²).

Intensité (u.a.)

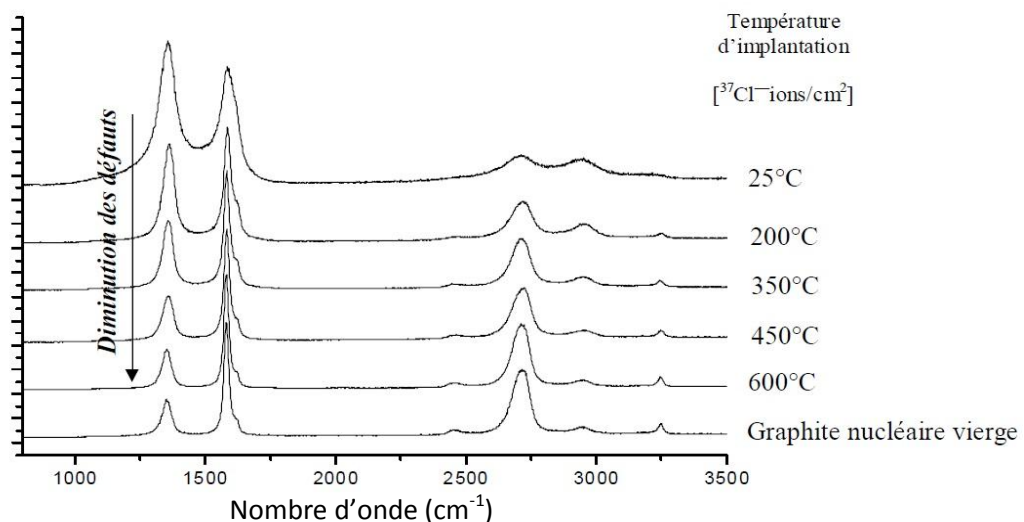


Figure 20 : Influence de la température d'implantation à faible fluence (5.10^{13} ions/cm²) sur les dégâts structuraux du graphite nucléaire SLA2 implanté étudiés en microspectrométrie Raman.

Implantations réalisées à l'IPNL et travaux faisant partie du Rapport Andra – ENS.

Une diminution significative des défauts est observée à partir de 350 °C et peut s'apparenter à un recuit de ces derniers, ce qui concorde avec les études classiques de l'effet de la température sur l'irradiation des graphites nucléaires (Burchell et al. 2011). Les mesures DRX et Raman sur les échantillons de SLA2 irradiés aux neutrons à faible fluence et à hautes températures confirment également cette observation (Rapport Andra – ENS, Ammar 2010).

Cependant, lorsque la fluence est importante (1.10^{16} ions/cm²), cette même étude a montré que l'effet de la guérison sur les défauts était très faible entre 25 et 450 °C et très limité à 600 °C.

Il existe une fluence critique et donc un niveau d'endommagement au-delà duquel le recuit n'a que très peu d'influence.

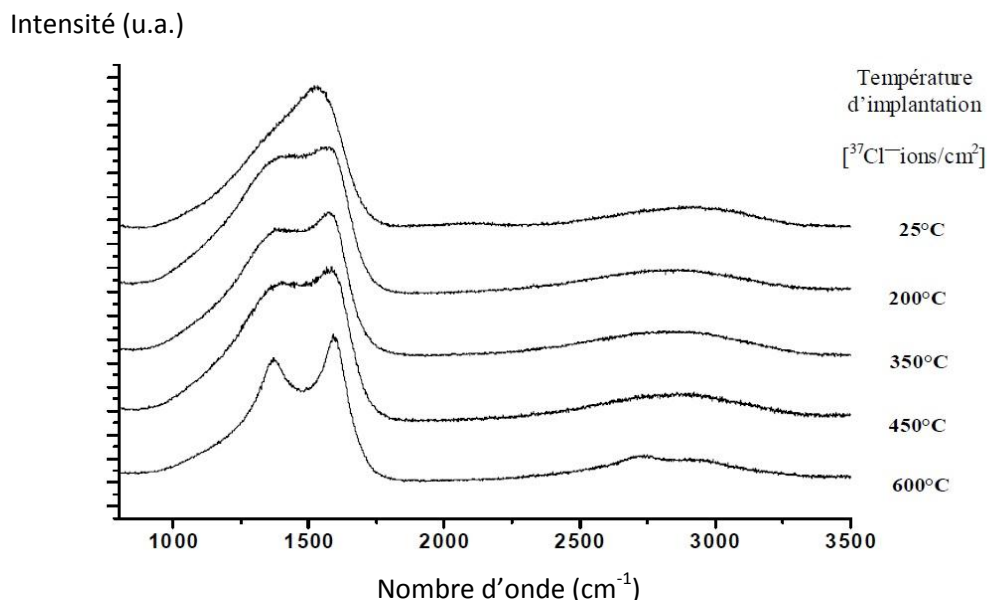


Figure 21 : Influence de la température d'implantation à très forte fluence (1.10^{16} ions/cm²) sur les dégâts structuraux du graphite nucléaire SLA2 implanté étudiés en microspectrométrie Raman.
Implantations réalisées à l'IPNL et travaux faisant partie du Rapport Andra – ENS.

En résumé, les études de microspectrométrie Raman conduites sur les graphites irradiés aux neutrons ont permis de comprendre l'effet de la fluence sur les dommages structuraux. Les feuillets deviennent de plus en plus courts et de plus en plus mal empilés. Le graphite, après irradiation, a complètement perdu sa structure cristalline et, dans le cas extrême, correspond à un carbone très désordonné. Il ne s'agit donc plus de graphite au sens cristallographique du terme. L'effet de la température d'irradiation était connu dans la littérature et a été confirmée par ces études sur graphites irradiés et implantés.

II.3.2.2 Premières interprétations et conclusions

De ces caractérisations structurales par DRX, est déduit un modèle structural, s'inspirant du modèle précédent de Kelly et explique l'évolution des paramètres de maille (figure 22). En effet, le paramètre de maille *c* augmente assez fortement, alors que le paramètre *a* diminue légèrement et explique le comportement macroscopique du graphite irradié (variations dimensionnelles). Ceci peut s'interpréter par l'introduction d'un nombre de plus en plus grand de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels) au sein d'une structure qui reste proche de celle du graphite.

Cependant, les résultats de microspectrométrie Raman laisse cependant supposer la formation d'un carbone beaucoup plus désordonné (feuillets continus de plus en plus courts) et envisager une dégradation beaucoup plus conséquente de l'organisation multi-échelle du graphite nucléaire irradié à forte fluence.

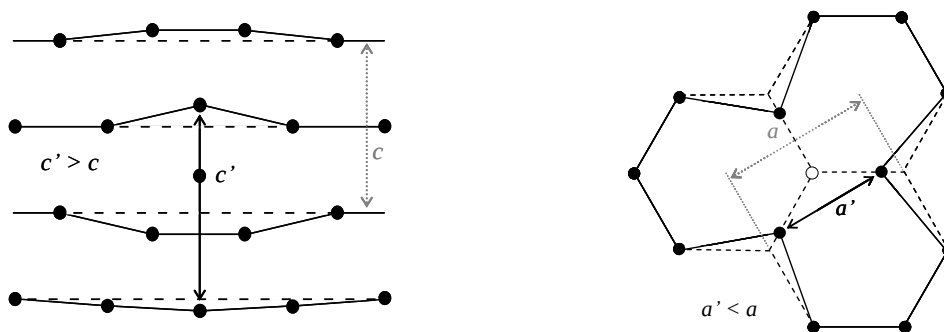


Figure 22 : Modèle structural de graphite irradié déduit des seules données de DRX (Kelly repris par Bonal et Gosmain). Ce modèle « classique » correspond à un graphite dont la structure est dégradée suite à la présence de défauts (lacunes, interstitiels).

La visualisation directe de ces plans de graphène par MET Haute Résolution (METHR) devrait permettre de trancher entre ces deux hypothèses (« graphite dégradé » ou carbone désordonné). La METHR devrait aussi permettre de voir si la dégradation structurale pourrait également s'accompagner de changements nanostructuraux, comme cela a été détecté dans des graphites implantés par des ions ^{37}Cl (Ammar et al. 2010).

II.3.2.3 Caractérisation nanostructurale par MET des graphites irradiés

Historiquement, les premières études de microscopie en transmission en basse résolution ont montré la présence de boucles de dislocation, ce qui confortait le modèle précédemment présenté (Thrower 1969; Thrower 1971). En haute résolution, une étude d'irradiation électronique a été réalisée sur du graphite par Banhart (1999) afin de reproduire ces défauts structuraux ponctuels de l'irradiation neutronique.

Avant l'irradiation neutronique, le graphite nucléaire vierge présente une morphologie en forme de plaquettes micrométriques avec une nanostructure lamellaire (figure 23).

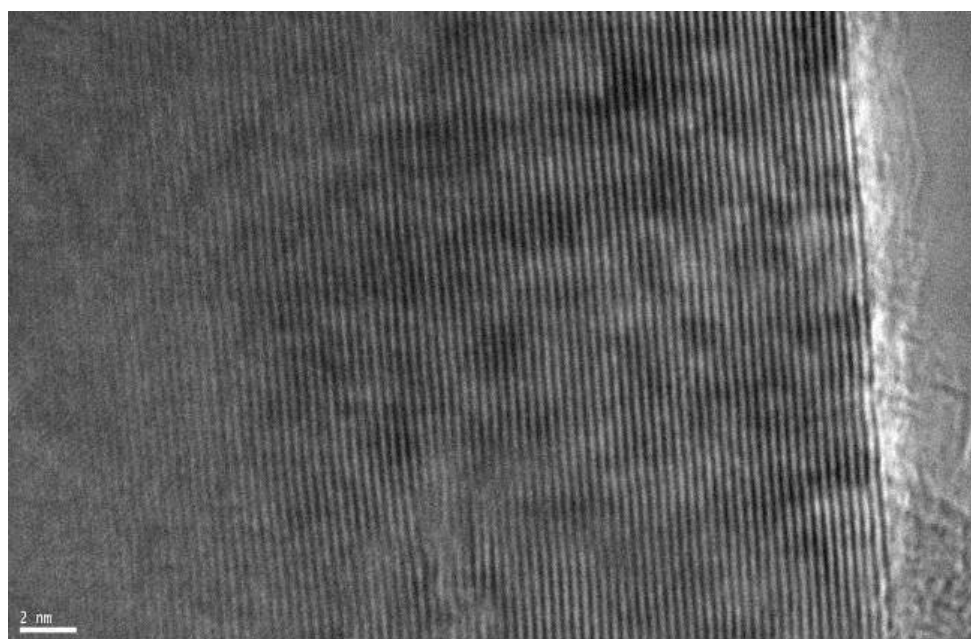


Figure 23 : Image MET HR d'un graphite vierge. Des plans de graphène « parfaits » sont visibles présentant une nanostructure lamellaire (Rapport Andra – ENS).

Dès les observations à faible grossissement, la morphologie des particules de graphite irradié apparaît fortement modifiée. Les particules initialement plates du graphite vierge tendent à être de plus en plus froissées à l'échelle micrométrique avec l'apparition de nombreux « plis » de dimensions nanométriques. Les charnières de ces plis ont des orientations aléatoires ce qui permet de supposer que la nanostructure lamellaire du graphite a dû être fortement dégradée (rapport Andra – ENS).

A plus fort grossissement, les images METHR permettent de visualiser le profil des plans de graphène.

Une forte fluence a un impact important sur la structure graphitique du matériau et laisse place, dans les parties les plus froissées, à un matériau carboné « nanoporeux » (figure 24), avec des feuillets de graphène très courts (de dimension nanométrique) et mal empilés (empilements réduits à quelques feuillets). La structure du graphite a été complètement détruite et l'irradiation neutronique conduit à un carbone turbostratique ce qui est en accord avec les caractérisations structurales (DRX, Raman).

Du point de vue de la nanostructure, non accessible par les techniques DRX et Raman, la METHR apporte donc des informations nouvelles et très importantes. En effet, ces petits empilements nanométriques sont orientés dans toutes les directions de l'espace. Ceci est responsable, en plus de la dégradation structurale, de l'occurrence d'une « nanostructure nanoporeuse », semblable à celle des coques sidérurgiques ou encore des charbons actifs (Rouzaud & Oberlin 1989). Dans de tels carbones, la désorientation des empilements nanométriques conduit à la présence de pores de dimension également nanométrique.

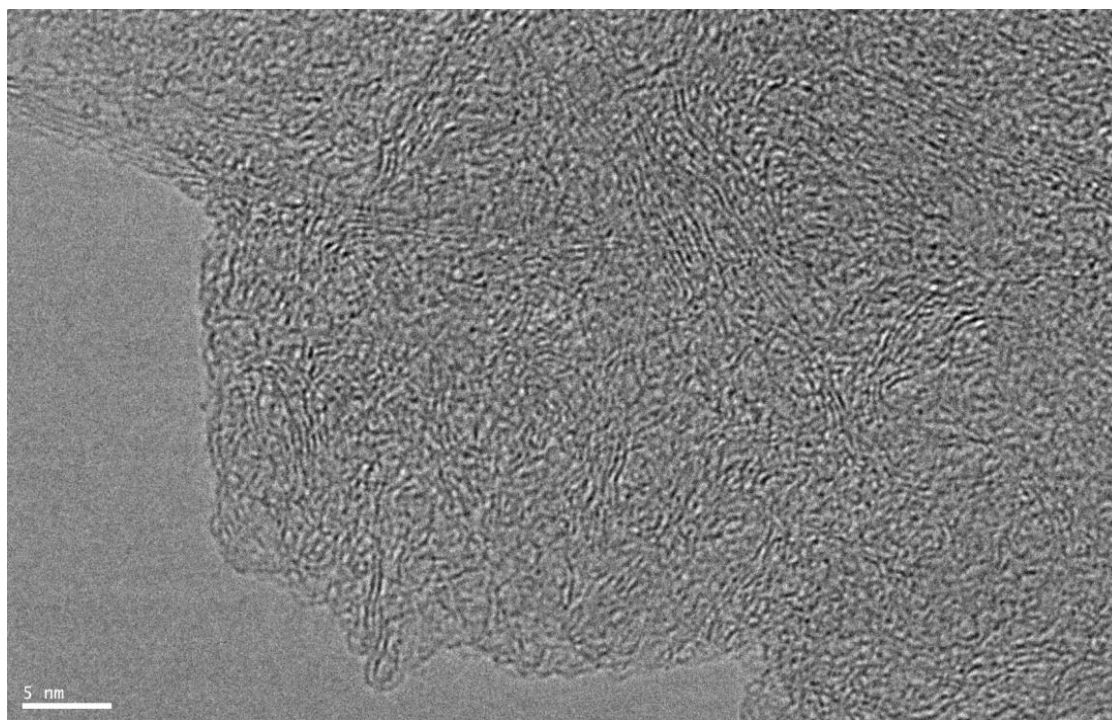


Figure 24 : Image MET HR d'une zone très dégradée du graphite irradié G2-27 (Ammar, Rouzaud, 2010).

Cette observation est fondamentale pour le présent travail de thèse puisqu'il est connu que la réactivité potentielle (différente, comme explicité ultérieurement, de la réactivité réelle) de ces carbones nanoporeux avec un gaz oxydant est très supérieure à celle des carbones ayant une nanostructure lamellaire (Rouzaud et al., 1991), ce qui est le cas du graphite vierge (Moneger 1998).

Ces observations préliminaires ont également montré une hétérogénéité structurale et nanostructurale au sein d'un même échantillon de graphite irradié. Au sein de plages de dimensions micrométriques, des zones moins froissées sont observées. Elles ont conservé une nanostructure lamellaire, sont moins dégradées structuralement et présentent des couches de plans de graphène assez longues qui sont néanmoins ondulées avec quelques défauts ponctuels. Ce caractère hétérogène est systématiquement observé, et ce même à l'échelle de la dizaine de nanomètres. Une même particule micrométrique provenant d'un même échantillon très irradié aux neutrons peut contenir les deux types de nanostructure.

La quantification de cette hétérogénéité structurale et nanostructurale n'a pas été réalisée et l'origine de telles hétérogénéités était, avant cette thèse, complètement incomprise. Ce seront deux points importants à traiter au cours de ce travail.

Il semble raisonnable de penser que ces zones les plus dégradées et les plus nanoporeuses correspondent à une dégradation maximale sous l'effet de l'irradiation neutronique, qui est par ailleurs responsable de la formation de radionucléides tel que le ^{14}C . Il est donc possible de supposer que ces radionucléides sont contenus dans ces zones nanoporeuses et y sont préférentiellement localisés. C'est une des hypothèses de base de ce travail, qu'il conviendra de conforter.

Ces dégradations vont également induire l'apparition de nombreux nouveaux bords de feuillets qui sont autant de sites actifs pour la réactivité de ces carbones issus de l'irradiation neutronique. Cette augmentation très importante de la densité de bords de feuillets du fait d'un changement de nanostructure a donc des conséquences très importantes sur la réactivité des graphites irradiés. Ceci permet donc d'envisager la possibilité d'éliminer préférentiellement par gazéification ces zones les plus désorganisées, et vraisemblablement les plus concentrées en ^{14}C .

Pour cela, il est donc indispensable de rassembler préalablement les principales informations disponibles dans la bibliographie sur la réactivité des carbones. C'est l'objectif de la partie suivante.

II.4 Réactivité C – CO₂

L'intérêt d'un procédé de carboxy-gazéification des déchets de graphite serait de consommer sélectivement ces zones plus dégradées et concentrées en ^{14}C . Cependant, des conditions particulières doivent être réunies pour arriver à ce but. Cette partie a donc pour objectif d'énumérer quelques notions propres à la réactivité C – CO₂.

II.4.1 Réaction de Boudouard

Le traitement par carboxy-gazéification de matériau carboné se base sur la réaction chimique appelée « réaction de Boudouard ». Dans un premier temps, des généralités et certains effets des conditions expérimentales seront présentés.

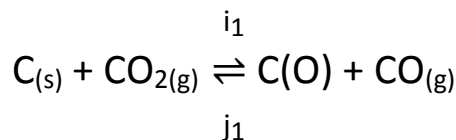
II.4.1.1 Mécanisme et expression de la vitesse

Cette première sous-partie est destinée à la présentation des aspects théoriques de la réaction C – CO₂. La réaction globale s'écrit :



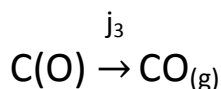
Il est généralement admis que la désorption du monoxyde de carbone est l'étape cinétiquement déterminante (Ergun 1956; Walker et al. 1959). Dans le cadre de cette hypothèse, le mécanisme suivant (le plus utilisé) a entre autres été proposé :

- 1^{ère} étape : chimisorption du CO₂



Lorsque le CO₂ se chimisorbe sur un site actif, le complexe C(CO₂) n'est pas stable et forme un complexe C(O) et du CO. Ce mécanisme est limité par la formation des complexes C(O) à la surface réactive du matériau et l'effet inhibiteur du CO se traduit par une recombinaison avec des complexes C(O) en CO₂. En revanche, le CO ne se chimisorbe pas sur les sites actifs (Strickland-Constable 1950; Walker et al. 1959).

- 2^{nde} étape : désorption du CO



La surface réactive du matériau agit comme un catalyseur avec des phénomènes de sorption et désorption des espèces *via* la formation de complexes C(O) de type semiquinones ou lactones (Marchon et al. 1988) sur les sites actifs situés en bord de feuillets de graphène (Rodriguez-Reinoso et al. 1974; Rodriguez-Reinoso & Thrower 1974). Cela introduit donc les notions de site actif (Radovic et al. 1983; Radovic 2005) et de surface réactive (surface non mesurable par la méthode BET⁵) dont la valeur est liée à la densité de sites actifs en bord de feuillet de graphène, ainsi qu'à l'accessibilité des sites actifs elle-même liée à la porosité.

La vitesse instantanée de gazéification s'exprime en gramme de CO produit par seconde durant l'étape cinétiquement déterminante :

$$V_{\text{gazéification instantanée}} = j_3 [\text{C(O)}]$$

Les complexes C(O) peuvent être considérés comme des états quasi-stationnaires, et les trois équilibres présentés ci-dessus peuvent être exprimés dans la relation suivante :

$$\frac{d[\text{C(O)}]}{dt} = i_1[\text{C(s)}][\text{CO}_2] - j_1[\text{CO}][\text{C(O)}] - j_3[\text{C(O)}] = 0$$

[CO₂] et [CO] représentent les concentrations molaires dans le gaz et correspondent aux pressions partielles pCO₂ et pCO. Il est admis que le carbone consommé total, lié à la densité de sites actifs et donc à la surface réactive s'écrit :

$$C_{\text{total}} = \text{C(s)} + \text{C(O)}$$

Avec C(s) les sites actifs libres.

⁵Méthode Brunauer, Emmett et Teller basée sur l'adsorption de gaz non réactif (CO₂, azote, krypton) dans les micropores et mésopores selon une théorie d'adsorption multicouche pour estimer la surface spécifique d'un solide poreux ou d'une poudre.

La concentration en complexe C(O) s'exprime donc par :

$$[C(O)] = \frac{i_1 pCO_2 [C_{total}]}{i_1 pCO_2 + j_1 pCO + j_3}$$

Ainsi, la vitesse de gazéification par gramme de carbone s'écrit :

$$V_{gazéification} = \frac{j_3 [C(O)]}{[C_{total}]} = \frac{i_1 pCO_2}{1 + \frac{j_1}{j_3} pCO + \frac{i_1}{j_3} pCO_2}$$

L'expression de la vitesse de gazéification des matériaux carbonés par le CO₂ selon la théorie de Langmuir – Hinshelwood s'écrit (Langmuir 1917) :

$$V_{gazéification} = \frac{k_1 pCO_2}{1 + k_2 pCO + k_3 pCO_2}$$

La vitesse de gazéification s'exprime en général en gramme de carbone consommé par gramme de carbone par seconde (g.g⁻¹.s⁻¹). Les paramètres pCO₂ et pCO sont les pressions partielles respectives en dioxyde de carbone et monoxyde de carbone, et k₁, k₂ et k₃⁶ sont des rapports de constantes de vitesses avec k₁ = i₁, k₂ = j₁/j₃ et k₃ = i₁/j₃.

Le terme k₁ représente le facteur cinétique de la réaction, la pression partielle en CO₂ en est la force motrice, tandis que le terme 1 + k₂pCO + k₃pCO₂ rend compte des phénomènes de sorption à la surface réactive du matériau carboné.

L'étape principale de la réaction C – CO₂ est la chimisorption du dioxyde de carbone sur le matériau carboné, qui va former des complexes C(O) et du monoxyde de carbone relativement inerte.

Remarque : Ce modèle, l'un des plus aboutis et courant, n'est valable que pour une diffusion complète dans la porosité du solide. Si la diffusion poreuse est incomplète, cette expression de la vitesse rend compte uniquement de la cinétique chimique et non de la perte de masse mesurée qui dépendra également des phénomènes de transfert de masse.

II.4.1.2 Energies d'activation

Walker et al. (1959), ont montré d'une part, que la carboxy-gazéification sur un matériau carboné « débute » à partir de 800 °C, et que d'autre part que les paramètres i₁, j₁ et j₃ (et donc k₁, k₂ et k₃) s'écrivent sous la forme d'une loi cinétique d'Arrhenius (Strange & Walker 1976) :

$$i = Ae^{-Ea/RT}$$

Avec A une constante homogène à i (constante cinétique de la réaction), Ea l'énergie d'activation de l'étape concernée, R la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) et T la température (K).

En conséquence, la température a une influence fondamentale sur la réactivité des carbones et la vitesse de gazéification.

⁶[k₁] = [g de carbone ayant réagi × cm³ de CO₂] / [g de carbone initial × sec × mol de CO₂]

[k₂] = [cm³ de CO] / [mol de CO]

[k₃] = [cm³ de CO₂] / [mol de CO₂]

La vitesse peut aussi s'exprimer en mol.s⁻¹.mol⁻¹ en homogénéisant les constantes k₁, k₂ et k₃.

Tableau 1 : Energies d'activation empiriques pour les réactions mises en jeu lors de la carboxy-gazéification du graphite en régime chimique.

Auteurs	Réaction graphite – CO ₂	Energie d'activation (kJ/mol)
(Rossberg & Wicke 1956)	$C + CO_2 \rightarrow 2 CO$	360
(McKee 1983)		383
(Lang et al. 1963)(graphite EDF)		364
(Turkdogan et al. 1968)		306
(Strange & Walker 1976)	$C + CO_2 \rightarrow C(O) + CO$	414
(Strange & Walker 1976)	$C(O) + CO \rightarrow C + CO_2$	310
(Tien & Turkdogan 1970)	$C(O) \rightarrow CO$	284
(Strange & Walker 1976)		363

Remarque : Toutes ces énergies d'activations sont tirées de travaux expérimentaux effectués sur du graphite. Les énergies d'activation relatives à la réaction de Boudouard sur des charbons par exemple sont moins élevées (autour de 250 kJ/mol d'après Ergun et Walker). Cet abaissement de l'énergie d'activation est dû à la texture poreuse du charbon ainsi qu'à la présence de nombreux hétéroatomes.

II.4.1.3 Etapes de la gazéification et rôle du transfert de masse

Les étapes de la gazéification des matériaux carbonés sont :

- L'étape des transferts de masse du gaz oxydant, du gaz produit et des transferts de chaleur au sein de la couche diffuse entourant la particule de solide et séparant celle-ci du milieu extérieur. Cette étape est contrôlée par le coefficient d'interdiffusion entre le gaz oxydant et le gaz produit (Etape 1).
- L'étape des transferts de masse du gaz oxydant vers les sites actifs (transferts internes *via* les pores du solide) et du gaz produit dans la direction opposée. Cette étape est contrôlée par la diffusion poreuse et l'interdiffusion des gaz dans les pores (Etape 2).
- L'étape de chimisorption sur les sites actifs du matériau, qui comprend le réarrangement des atomes sur la surface réactive et la désorption et la production de gaz. Cette étape est contrôlée par la réaction chimique de gazéification (Etape 3).

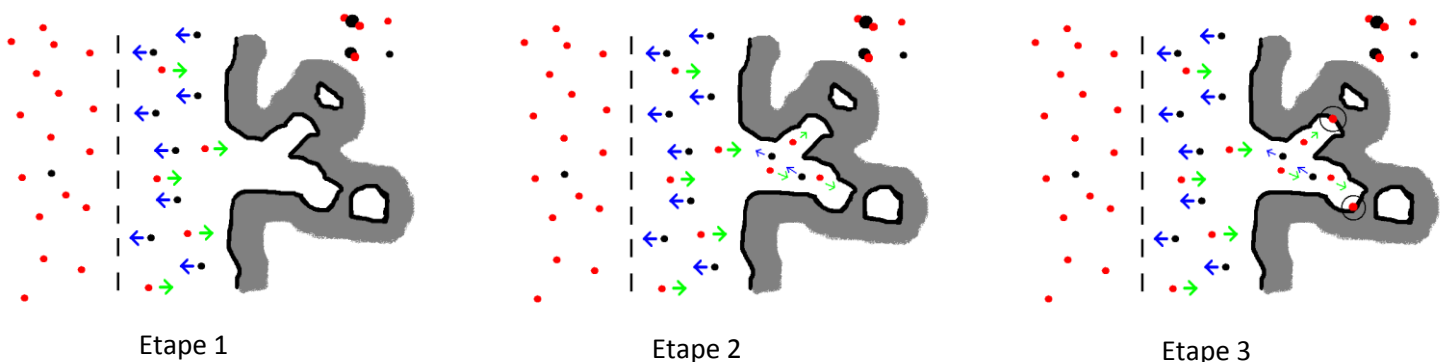


Figure 25 : Etapes de la gazéification des matériaux carbonés par le dioxyde de carbone. Les disques rouges et noirs représentent respectivement le CO₂ et le CO.

Lorsque la diffusion poreuse est incomplète, la vitesse peut être en partie ou totalement contrôlée par les phénomènes de transfert de masse. Ainsi l'équation de la vitesse en sera modifiée, prenant en compte des paramètres liés à la texture du matériau (porosité, volume des pores, surfaces des pores, tortuosité, taille des pores...) *via* les coefficients de diffusion effective du CO₂, du CO et des coefficients d'interdiffusion.

Le module de Thiele (ϕ , cf. Annexe 4), calculable grâce aux paramètres mesurables énoncés précédemment, permet d'évaluer par quels phénomènes la réaction est contrôlée. Le facteur d'efficacité (η) en est ensuite déduit et permet une correction de l'équation de la vitesse (Tien & Turkdogan 1970). Une efficacité de 1 correspond à une diffusion complète dans les pores et décroît quand la diffusion devient incomplète. Cependant, ce modèle est valable pour des matériaux idéaux relativement homogènes, ce qui, comme constaté lors de ces travaux de thèse, n'est pas toujours le cas des matériaux carbonés réels.

II.4.2 Gazéification du carbone : effets des conditions expérimentales

Les paramètres expérimentaux jouent donc un rôle fondamental dans la réaction C – CO₂. Les principaux paramètres sont la température, la pression en CO₂ et la granulométrie.

II.4.2.1 Influence de la température

La température est un paramètre essentiel dans la carboxy-gazéification d'un matériau carboné car elle conditionne, pour un matériau carboné donné, le régime de gazéification *via* la réactivité des sites actifs. En effet, k_1 , k_2 , et k_3 en dépendent dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Des énergies d'activation des étapes de la carboxy-gazéification ont été calculées ainsi que les coefficients k_1 , k_2 et k_3 du mécanisme en linéarisant l'équation de la vitesse (Strange & Walker 1976). Il a été montré que k_1 augmentait avec la température et tendait à être le terme prépondérant, tandis que k_2 diminuait et que k_3 augmentait légèrement.

Cela traduit que la prépondérance de la réaction principale augmente dans des domaines de hautes températures (au-delà de 900 °C). D'autre part, l'inhibition chimique du CO est de plus en plus minoritaire devant l'étape de chimisorption du CO₂ avec l'augmentation de la température.

En outre, Walker et al. (1959) ont défini un modèle théorique de régimes de gazéification des matériaux carbonés en traçant le logarithme de la vitesse de gazéification en fonction de l'inverse de la température pour traduire ces changements observés sur la cinétique avec l'augmentation de la température.

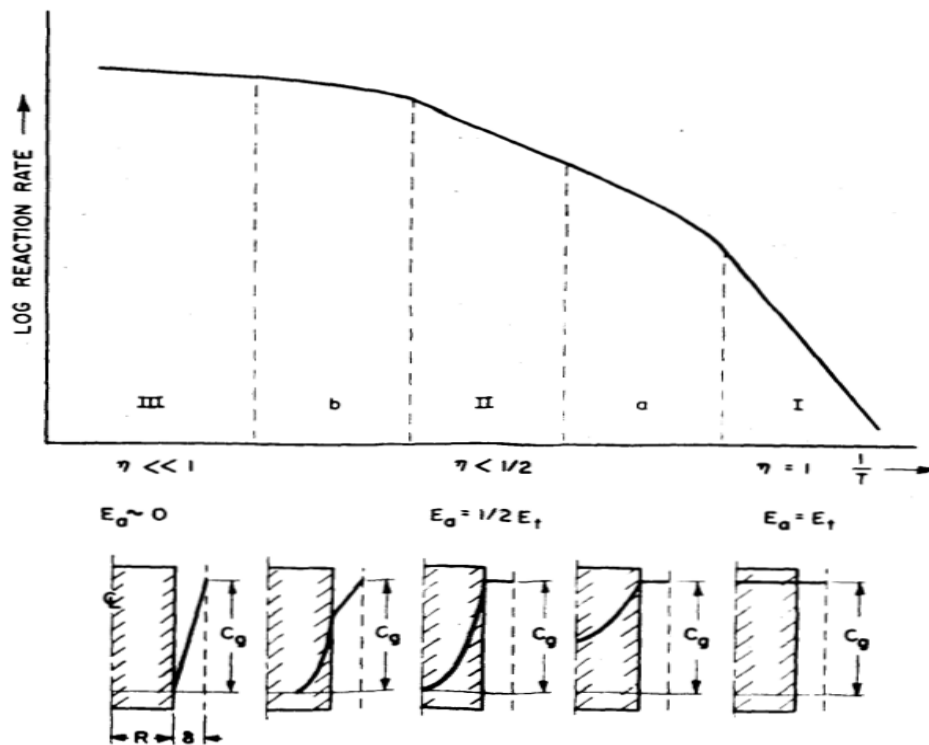


Figure 26 : Régimes de gazéification d'un carbone selon la température : représentations du logarithme de la vitesse de gazéification, en fonction de l'inverse de la température de réaction (en haut) et évolution du profil de concentration en gaz C_g dans l'épaisseur du solide en fonction de l'inverse de la température (en bas). Les efficacités η et énergies d'activations sont spécifiées pour chaque régime de gazéification. (Walker et al. 1959).

Sur la figure 26, E_a représente l'énergie d'activation de la réaction de carboxy-gazéification et E_T l'énergie d'activation théorique de la réaction entre un atome de carbone d'un matériau carboné et une molécule de dioxyde de carbone (86 kcal/mol selon Rossberg & Wicke, 1956).

Représenter le logarithme de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température permet de linéariser la loi d'Arrhenius pour déterminer l'énergie d'activation (pente de la droite). La vitesse de gazéification augmente avec la température, mais les pentes des fonctions linéarisées diminuent ainsi que les énergies d'activation.

Ainsi, selon la température, le processus de gazéification se décompose en trois régimes (I, II et III) délimités par des zones de transitions (a et b).

➤ Zone I : $T < 850^\circ\text{C}$: Régime contrôlé par la réaction chimique

La cinétique est totalement contrôlée par l'étape 3, c'est-à-dire la réaction chimique. Le facteur η est égal à 1, ce qui signifie que la diffusion dans la couche diffuse et au sein du matériau a le temps de s'opérer entièrement, la réaction chimique étant lente comparée à ces phénomènes. Comme observé sur le profil de concentration de la figure 26, la concentration en gaz oxydant est la même en tout point du matériau. L'énergie d'activation de la gazéification est égale à l'énergie d'activation de la réaction de Boudouard.

➤ Zone II : 950 °C < T < 1200 °C : Régime de diffusion poreuse (interne)

Dans ce cas, la cinétique est contrôlée par les étapes 2 et 3, c'est-à-dire à la fois par la réaction chimique et par la diffusion du gaz dans la porosité du matériau carboné. L'énergie d'activation est environ diminuée de moitié (Weisz & Prater 1954). Le facteur η a aussi diminué ce qui montre que la diffusion se fait moins rapidement par rapport à la vitesse de réaction, celle-ci ayant augmenté. La concentration en gaz oxydant n'est pas la même en tout point du matériau et dépend de la diffusion poreuse ainsi que de la taille du pore (Turkdogan et al. 1970; Tien & Turkdogan 1970). Plus la taille du pore est petite, moins la concentration en gaz oxydant sera grande.

➤ Zone III : T > 1300 °C : Régime de transfert de masse dans la couche diffuse (externe)

Dans ce cas, la cinétique est totalement gouvernée par l'étape 1, donc par les phénomènes de transfert au sein de la couche diffuse. En effet comme la température est suffisamment élevée pour que la réaction chimique soit instantanée, le gaz n'a pas le temps de diffuser au sein du matériau et va donc l'oxyder en surface. L'énergie d'activation est alors quasiment nulle et le gaz se concentre dans la couche diffuse. Ici la vitesse de gazéification selon la théorie de Langmuir – Hinshelwood s'écrit :

$$V_{\text{gazéification}} = k_1 p_{\text{CO}_2} \text{ (Ergun, 1956)}$$

Dans le cadre de la « décontamination » du graphite irradié et de l'extraction sélective du ^{14}C , la zone intermédiaire « a » située entre les zones I et II semble être la plus adaptée. En effet, les radionucléides étant *a priori* localisés dans les pores les plus petits (nanoporosité mise en évidence dans les zones fortement déstructurées), il ne faut pas que la diffusion poreuse soit trop incomplète pour réaliser une extraction efficace, car sinon certains pores de petites taille ne seront pas gazéifiés. Il est également nécessaire de se placer au-dessus de la zone I pour activer les sites actifs et ainsi pouvoir gazéifier du matériau carboné de manière homogène en ouvrant la porosité. Si ces deux conditions sont simultanément remplies, une gazéification « utile », c'est-à-dire avec une bonne sélectivité, s'opérera.

Il est important de noter que l'intervalle de température qui est intéressant pour le traitement des déchets de graphite dépend également grandement de la nature du matériau (texture poreuse, structure et nanostructure en particulier) et donc, dans notre cas, des conditions d'irradiation.

II.4.2.2 Influence de la pression partielle en dioxyde de carbone

La pression va directement avoir une influence sur la valeur de la concentration en gaz oxydant et sur les propriétés de transfert de masse. C'est la force motrice de la réaction. Si la pression partielle en CO_2 augmente, il est fort probable que la vitesse de gazéification augmente, k_1 étant le terme prépondérant dans l'expression théorique de Langmuir – Hinshelwood de la vitesse de gazéification.

Dans le domaine de température intéressant pour ces travaux de thèse, Turkdogan et al. (1968) ont étudié l'influence de la pression partielle de CO_2 sur la vitesse de gazéification du graphite (figure 27). Notons toutefois que le graphite est un matériau carboné qui ne possède pas de porosité de dimension nanométrique.

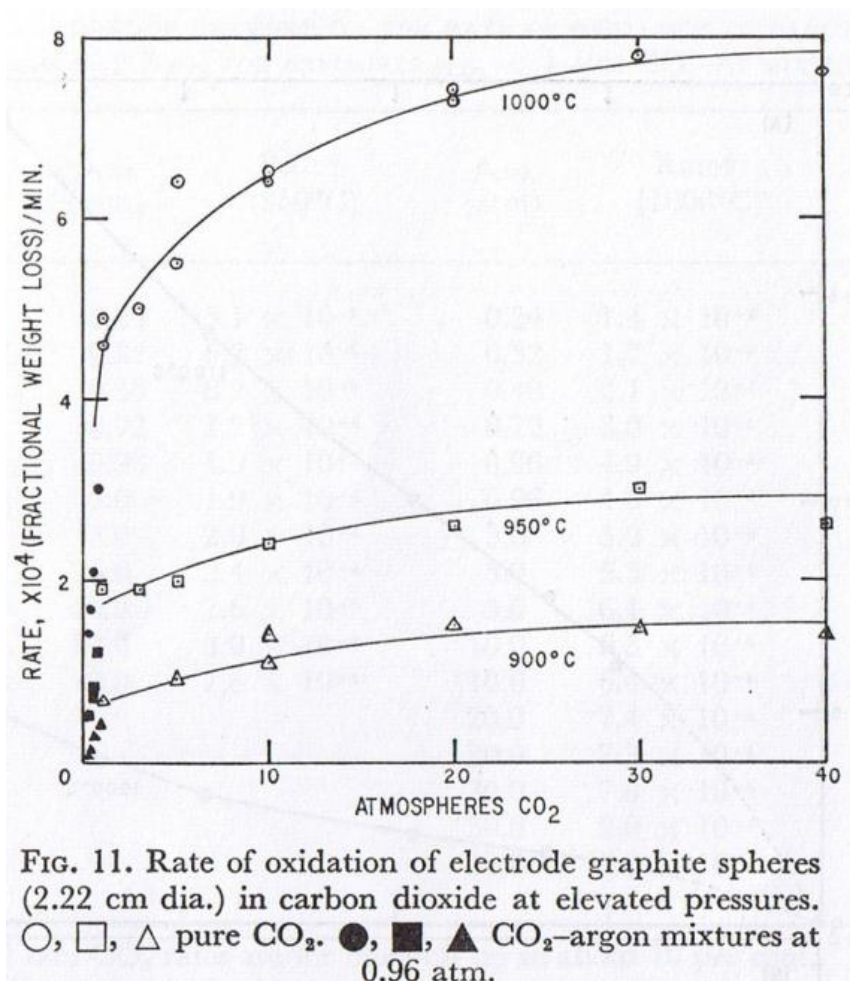


FIG. 11. Rate of oxidation of electrode graphite spheres (2.22 cm dia.) in carbon dioxide at elevated pressures. ○, □, △ pure CO₂. ●, ■, ▲ CO₂-argon mixtures at 0.96 atm.

Figure 27 : Influence de la température et de la pression partielle en dioxyde de carbone lors de la carboxy-gazéification du graphite (Turkdogan et al. 1968).

La figure ci-dessus confirme cette tendance en régime chimique. En effet, quelle que soit la température, la vitesse de gazéification augmente avec la pression en dioxyde de carbone et atteint un palier à partir des hautes pressions (30 MPa de pression de CO₂). Ce phénomène pourrait être lié à une saturation des sites actifs et/ou à une accumulation de monoxyde de carbone dans le solide poreux (effet inhibiteur et difficulté à diffuser).

Il est également confirmé qu'avec l'élévation de la température, la vitesse de réaction augmente nettement, et qu'à haute température, l'effet de la pression sur la vitesse de réaction est plus important.

Dans le cadre des tests de décontamination du graphite irradié, des pressions atmosphériques ont été utilisées, pour des raisons techniques.

II.4.2.3 Influence de la granulométrie

La dimension des particules de matériau carboné à traiter est un paramètre très important dans le processus de la carboxy-gazéification. Turkdogan et al. (1968) ont montré que la taille des particules pouvait également déterminer le type de régime de gazéification (à pression constante).

Dans le cas d'une poudre ou d'un échantillon concassé, la vitesse de réaction globale, c'est à dire sur l'ensemble des particules et à masse de matériau constante, est logiquement accélérée avec la diminution de la granulométrie, du fait d'une amélioration de l'accessibilité aux sites actifs et d'une surface réactive disponible plus grande.

D'autre part, il a été montré (Turkdogan et al. 1968), qu'avec l'augmentation du diamètre des particules dans des conditions de température et de pression constantes, la gazéification tend à être contrôlée par la diffusion interne. Cela est cohérent avec la difficulté du gaz à pénétrer la porosité des particules.

Le tableau 2 montre le couplage entre température et granulométrie et donc l'influence de cette dernière sur les régimes de gazéification :

Tableau 2 : Régimes de la carboxy-gazéification en fonction de la granulométrie des particules sphériques de graphite et de la température de réaction (Turkdogan et al. 1968).

Température (°C)	Diamètre des particules sphériques de graphite (cm)	
Régime	Zone I	Zone II
900	< 0,6	> 2
1000	< 0,3	> 1
1100	< 0,2	> 0,7

Dans le cas d'un massif de graphite, qui est une particule de grand diamètre d'ordre centimétrique, le gaz pénètre mal dans la porosité de l'échantillon. La diffusion poreuse n'est pas complète. Cependant, la perte de masse augmente avec le diamètre, du fait d'une plus grande masse de matériau à gazéifier disponible. Expérimentalement, il a donc été logiquement constaté que les blocs de graphite subissent un traitement plus important au niveau de la surface que dans leur cœur.

II.4.2.4 Conclusions sur l'effet des paramètres de carboxy-gazéification

En conclusion, les paramètres expérimentaux sont très importants à considérer dans la mise en œuvre de la carboxy-gazéification. Avec la température et la pression, la vitesse de gazéification augmente, et le régime de la réaction tend vers un régime de diffusion. D'autre part, à température et pression constantes, plus le diamètre des particules est grand, plus on tend vers un régime de diffusion et l'accessibilité aux sites actifs sera diminuée.

A noter que ces résultats ont été obtenus pour du graphite, lequel est peu réactif et homogène. Les sites actifs y sont peu nombreux mais très accessibles. Walker et al. (1959) ainsi que d'autres chercheurs (Tien & Turkdogan 1970) ont cependant montré que ces observations allaient dans le même sens pour les autres matériaux carbonés homogènes (cokes, charbons en particulier).

II.4.3 Carboxy-gazéification des carbonés : influence de l'organisation multi-échelle

Il va être très important de considérer l'organisation multi-échelle, et notamment la nanostructure des matériaux carbonés qui seront gazéifiés. Les études antérieures ont montré l'influence des conditions de température et de pression de la carboxy-gazéification sur un graphite polycristallin (bien cristallisé et homogène). Or, comme spécifié précédemment, le graphite fortement irradié n'est plus un graphite au sens cristallographique du terme, mais un carbone nanoporeux turbostratique. De plus, il apparaît que le graphite irradié se caractérise par une organisation multi-échelle hétérogène avec des zones plus dégradées que d'autres. Il s'apparente désormais à une sorte de

composite carboné constitué de zones ayant des nanostructures plus ou moins nanoporeuses et lamellaires. Cela a un impact important sur la carboxy-réactivité des déchets de graphite.

II.4.3.1 Influence de la structure et de la nanostructure du matériau carboné

Lors de l'irradiation neutronique, le matériau se désorganise globalement, mais avec des différences plus ou moins marquées au sein des grains micrométriques et sub-micrométriques. C'est d'abord le fait d'une dégradation structurale (diminution de la taille des domaines cohérents) qui est également accompagnée d'un changement nanostructural (transition d'une nanostructure lamellaire « parfaite » à une nanostructure nanoporeuse en « papier froissé » dans les zones les plus dégradées).

Ces deux types de dégradations vont avoir pour conséquences d'augmenter la vitesse de gazéification :

- la dégradation structurale (diminution de la taille des unités structurale de base ou USB) va augmenter la densité de sites actifs, ceux-ci étant localisés sur les bords des feuillets (Rodriguez-Reinoso et al. 1974).
- La dégradation nanostructurale *via* la création de porosité est une conséquence de la diminution de la taille des domaines (DOM) au sein desquels les USB sont orientées en parallèle (ces DOM formant les parois des pores). C'est la dimension de ces DOM, et donc des pores, qui vont influencer sur l'accessibilité (Duval et al. 1988; Duval 1989).

Remarque : il est à noter, que dans le cas extrême des graphites irradiés, les USB sont complètement désorientées les unes par rapport aux autres et les USB elles-mêmes forment les parois des nanopores ainsi créés par l'irradiation.

Les travaux de thèse de Duval (1989) illustrent le rôle de l'organisation sur la réactivité et portent sur le lien entre nanostructure (appelée microtexture auparavant) de cokes et leurs vapo-réactivités.

Remarque : de par leur mode de fabrication (pyrolyse à 1000 °C de différents précurseurs organiques purs ou de certains charbons dits à coke), tous ces cokes ont la même structure : ils sont constitués d'USB de dimensions semblables, de l'ordre du nanomètre. Les dimensions de ces USB sont comparables à celles observées par METHR dans les zones les plus dégradées des graphites irradiés.

Tableau 3 : Lien entre microtexture et vapo-réactivité de cokes de pétrole à 950 °C (Duval, 1989).

Type de coke	Etendue moyenne des DOM (nm)	Réactivité relative (%)
Saran	5	100 (référence la plus réactive)
Saccharose	10	62
Vouters	20	51
Reden	100	40
Marathon	100 000	4

Ainsi, plus les domaines d'orientation moléculaire (notés DOM ici et qui rendent compte des volumes au sein desquels les USB sont relativement orientées en parallèle) sont petits, plus les sites actifs accessibles sont nombreux. Par conséquent, la réactivité potentielle augmente avec la diminution de la taille des DOM.

Comme dit précédemment, les zones les plus dégradées des graphites irradiés aux neutrons sont constituées de domaines d'orientation de dimensions nanométriques comme c'est le cas pour le

coke de Saran ou le coke de saccharose. A l'inverse, le graphite vierge a des domaines d'orientation très grands de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres et se rapproche de ce point de vue du coke de Marathon. D'après les travaux de Duval, le graphite irradié serait donc potentiellement beaucoup plus réactif que le graphite vierge, dans des conditions semblables de pression, de température et de granulométrie.

II.4.3.2 Nanostructure et sélectivité

La carboxy-réactivité de différents matériaux carbonés devrait permettre de préciser les conditions opératoires pour obtenir une gazéification sélective des zones les plus dégradées des graphites irradiés.

Monéger (1998) a étudié la carboxy-réactivité de deux extrêmes nanostructuraux de matériaux carbonés (cokes d'anthracène et de saccharose), dans des conditions expérimentales identiques (température, pression et granulométrie). Si leur structure est voisine (tailles des USB semblables), leur nanostructures sont différentes. En effet les étendues des domaines, au sein desquels ces USB sont orientées en parallèle, varient de plus de trois ordres de grandeur : plusieurs dizaines de micromètres pour les cokes d'anthracène qui ont une nanostructure lamellaire et moins de 10 nm pour les cokes de saccharose qui ont une nanostructure nanoporeuse « en papier froissé ».

Ces deux types d'organisation pourraient donc être des analogues pertinents d'une zone faiblement irradiée pour le coke d'anthracène et d'une zone fortement irradiée pour le coke de saccharose.

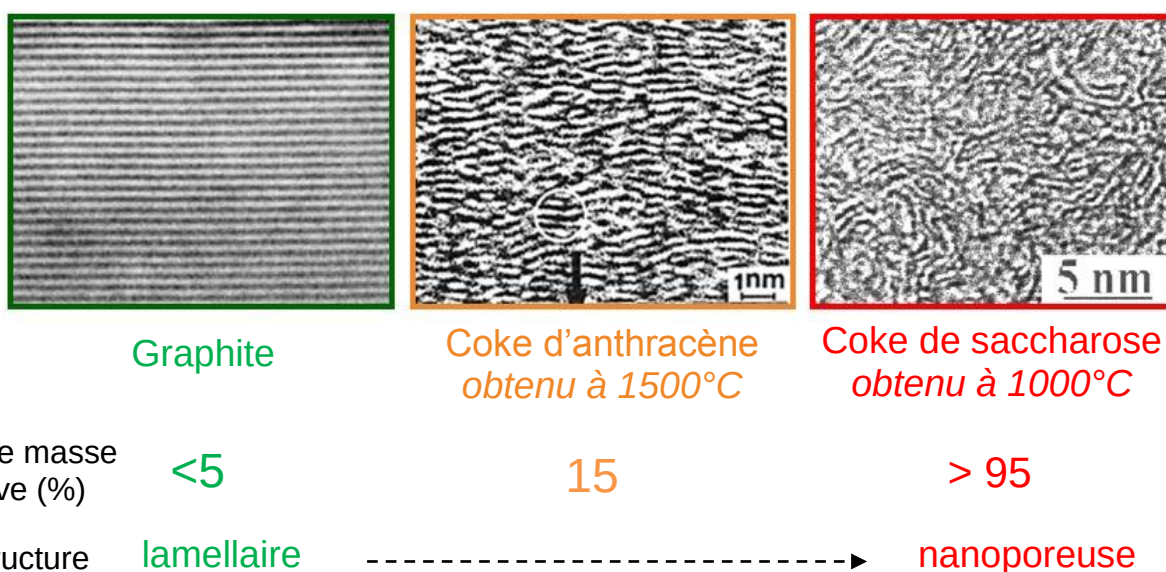


Figure 28 : Carboxy-réactivité de différents carbones à 980 °C pendant 2 heures (Monéger, 1998).

Les résultats de cette étude présentent la perte de masse suite à une carboxy-gazéification en lit traversé de deux heures à 980 °C de ces différents matériaux carbonés. Il en résulte que le carbonisât de saccharose subit une perte de masse relative importante (> 95 %) alors que le carbonisât d'anthracène subit une perte de masse relative faible (< 15 %) dans les mêmes conditions. Il est à noter que la réactivité effective du graphite (obtenu par pyrolyse à 2500 °C du coke d'anthracène) dans les mêmes conditions de réaction est à peine plus basse que celle des cokes d'anthracène. Ceci confirme l'importance primordiale de la nanostructure : pour des USB de tailles identiques, tant que la nanostructure est lamellaire, la réactivité reste relativement faible, alors qu'elle augmente fortement quand la nanostructure devient nanoporeuse (dans des conditions constantes).

De cette étude sont déduites les idées suivantes, quant à l'influence de la nanostructure :

- Pour les cokes obtenus à 1000 °C, les USB sont de dimensions nanométriques, les bords de feuillets (sites actifs) sont donc nombreux et cela rend ces matériaux potentiellement très réactifs. En revanche, dans les nanostructures lamellaires, l'accessibilité aux sites actifs est plus difficile et ceux-ci sont probablement moins nombreux (recombinaisons des liaisons pendantes entre USB parallèles voisines). La réactivité effective des cokes d'anthracène est donc plus faible que pour les cokes de saccharose. En revanche, dans le cas des nanostructures poreuses, les bords de feuillets placés en limite des domaines, sont accessibles, et leur réactivité effective est élevée. Plus les DOM seront de petite taille, plus la réactivité réelle sera élevée. C'est le cas des cokes nanoporeux comme les cokes de saccharose.
- Plus la température de cuisson du coke est élevée, plus les feuillets de graphène sont longs. Ainsi la concentration en sites actifs (placés en bords de feuillets) devient de plus en plus faible. Il en résulte que ce carbone est potentiellement moins réactif. L'effet de la nanostructure devient alors négligeable par rapport à celui de la structure. Par exemple, la réactivité des carbones vitreux formés de longues couches continues mais très courbées est aussi faible que celle du graphite (Monéger 1998).

La MET montre que l'empilement de graphite d'un cœur de réacteur UNGG est un assemblage de carbones plus ou moins dégradés structuralement et nanostructuralement. Les zones les plus dégradées ont une nanostructure nanoporeuse formée de très petites USB. En comparaison avec le graphite vierge, leur réactivité potentielle sera donc *a priori* beaucoup plus importante du fait du nombre important de sites actifs et accessibles *via* la porosité. D'autre part, dans les zones peu dégradées où de longues couches ondulées mais continues sont observées, la réactivité serait potentiellement plus faible.

Cette différence de réactivité est la base d'un possible traitement sélectif par carboxy-gazéification des graphites irradiés : les zones les plus désordonnées (qui sont *a priori* aussi les plus riches en ¹⁴C) pourraient être préférentiellement gazéifiées.

II.4.3.3 Régimes de diffusion poreuse : accessibilité aux sites actifs

Les conclusions faites dans les parties précédentes supposent que le développement de nanostructure nanoporeuse dans le graphite irradié favorise l'accessibilité aux sites actifs. Cependant, en régime de diffusion poreuse, la concentration en gaz oxydant diminue dans les pores de petite dimension.

L'étude bibliographique sur l'influence de la taille des pores vis-à-vis de la vitesse de réaction n'aboutit pas à des conclusions définitives. Certains chercheurs (Weisz & Prater 1954; Walker et al. 1965; Marsh & Rand 1971; Rand & Marsh 1971) ont tout de même émis des hypothèses : il est ainsi attendu que plus la taille du pore est faible, plus la vitesse de gazéification est lente et limitée par la diffusion poreuse.

Cependant, la taille des pores va aussi déterminer le mode de diffusion du gaz dans les pores ainsi qu'influencer sur la réactivité. Il existe une taille critique du pore déterminée à l'aide du nombre de Knudsen (rapport entre le libre parcours moyen du gaz oxydant et le diamètre du pore) qui définit la limite entre deux modes de diffusion (cf. Annexe 5) :

- Lorsque le nombre de Knudsen est très supérieur à 1 (pores de petites dimensions, inférieures à 10 nm), la diffusion sera dite de Knudsen. La diffusion des molécules de

gaz dans les pores sera contrôlée par les chocs avec les parois. La concentration en gaz oxydant sera par contre diminuée.

- Lorsque le nombre de Knudsen est très inférieur à 1 (pores de grandes dimensions, supérieures à 10 μm), la diffusion sera dite moléculaire. La diffusion sera contrôlée par les chocs entre molécules. La concentration en gaz oxydant sera considérée constante.

D'une part, plus les pores seront petits et plus la diffusion sera un facteur limitant et les sites seront alors peu accessibles, du moins en début de réaction.

D'autre part, le mode de diffusion de Knudsen va favoriser la réaction de carboxy-gazéification sur les sites actifs car la probabilité de chocs entre les molécules de gaz et la paroi des pores (où sont localisés les sites actifs) est grande tandis que la diffusion moléculaire induit localement une réactivité potentielle moins élevée par une prédominance de chocs entre les molécules de gaz (et non avec les sites actifs).

Il y a donc deux effets contraires sur la réactivité des carbones en fonction de la diminution de la dimension des domaines d'orientation (DOM), et donc de la taille des pores qu'ont mis en évidence Rouzaud, Leroy et Duval (Rouzaud et al., 1991). Leur modèle (figure 29) relie la réactivité du carbone et la taille des pores.

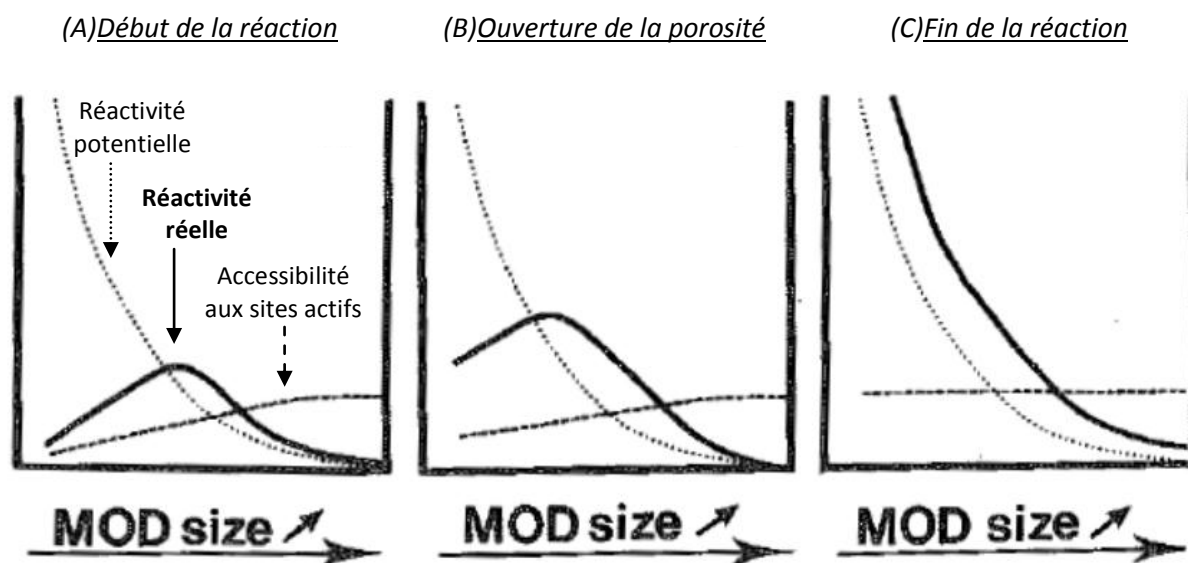


Figure 29 : Modèle de l'évolution temporelle de la réactivité réelle du carbone avec les gaz oxydant en prenant en compte la réactivité potentielle (densité de sites actifs) et l'accessibilité aux sites actifs en fonction de la taille des domaines d'orientation, et donc des pores. Rouzaud, Leroy, Duval (1991).

- Interprétation du modèle :

Plus la taille des pores est petite (DOM petits), plus la réactivité potentielle est grande du fait du nombre important de sites actifs. Mais cette réactivité potentielle n'est pas toujours effective du fait de la difficulté à accéder aux sites. Dans les zones très nanoporeuses, les pores sont de très petites dimensions et difficiles d'accessibilité. La pression en gaz oxydant y devient alors très faible.

Il est admis que lors de la gazéification, la porosité augmente, avec un agrandissement de la taille des pores (Marsh & Rand 1971). Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, les plus petits pores coalescent pour donner naissance à des pores plus grands et plus facilement accessibles. On dit que la porosité s'ouvre et l'accessibilité devient meilleure avec l'avancement de la réaction. Ainsi, la réactivité effective tend progressivement à se rapprocher de la réactivité potentielle (étapes B et C).

La taille des pores est donc une donnée difficile à interpréter car elle a deux effets contraires : les zones de nanoporosité favorisent la réaction (régime de Knudsen) mais diminuent grandement l'accessibilité aux sites. Dans le cadre du traitement des graphites irradiés, en ouvrant la porosité, il serait possible d'accéder aux plus petits pores et d'y éliminer des zones riches en ^{14}C .

II.4.4 Effet du CO

Le monoxyde de carbone est le produit de la réaction de Boudouard et sa quantité de matière produite est double par rapport à la consommation du matériau carboné. Il va donc être important de tenir compte de sa formation lors du traitement des graphites irradiés.

II.4.4.1 Inhibition chimique par le CO

Le monoxyde de carbone est connu pour inhiber la réaction de carboxy-gazéification. Il joue un rôle de poison lors de l'étape de formation des complexes $\text{C}(\text{O})$ sur les sites actifs et est caractérisé par la constante j_1 . Cependant, cette réaction n'est pas majoritaire chimiquement (Walker et al. 1959; Strange & Walker 1976), mais des effets d'accumulation du CO peuvent toutefois rendre son effet non négligeable (Perrot & Bastick 1971; Yu & Zhang 2009).

Pour limiter l'inhibition chimique (faible) de la réaction par le CO, il faut favoriser l'évacuation du gaz produit et la circulation du CO_2 au sein du matériau, afin de rendre cette réaction inexistante devant l'étape de chimisorption du CO_2 sur les sites actifs.

II.4.4.2 Interdiffusion CO_2/CO dans la porosité

Le principal problème lié au CO est donc la diffusion des gaz dans le réseau poreux, et en particulier dans les nanopores. Le CO_2 y pénètre difficilement, et si c'est le cas, ces zones très réactives forment des molécules de CO qui peuvent obstruer les pores.

D'après la loi de Graham, la vitesse de diffusion d'un gaz est inversement proportionnelle à la racine carrée de sa masse molaire. Le monoxyde de carbone aurait donc une vitesse de diffusion légèrement supérieure à celle du dioxyde de carbone.

Cependant, il faut prendre en compte que deux moles de monoxyde de carbone sont produites pour une mole de dioxyde de carbone qui a réagi lors de la carboxy-gazéification. Il existe donc, dans les régimes de diffusion, un « effet retard » dû aux phénomènes de transfert de masse entre le CO_2 et CO (Perrot & Bastick 1971; Yu & Zhang 2009).

En conclusion, le CO inhibe très peu chimiquement la réaction mais a un impact sur les transferts de masse mis en jeu au cours de la carboxy-gazéification et ralentit donc cette dernière. Il est préférable de travailler en atmosphère de CO_2 pur pour avoir une réactivité effective maximale (Turkdogan et al. 1968; Turkdogan & Vinters 1969). Certaines études (Rand & Marsh 1971; Perrot & Bastick 1971) préconisent néanmoins une légère pression partielle en CO dans le but de stabiliser la valeur de la vitesse de réaction, ce qui est utile pour certaines applications comme l'activation des charbons. Ce paramètre n'étant pas d'une grande importance pour notre étude de décontamination, il est préférable de ne pas introduire de CO qui outre de complexifier l'étude, est susceptible de former du

CO₂ potentiellement marqué au ¹⁴C, étant donné que les premières zones qui réagiront seront certainement les plus dégradées.

II.4.5 Influence du type de réacteur de gazéification

Le type de réacteur de gazéification est à considérer pour notre étude. Pour effectuer des expériences de carboxy-gazéification, des appareils de thermogravimétrie ont été utilisés (cf. Annexe 9). Ce dispositif peut se schématiser sous la forme d'un lit fixe avec un renouvellement de gaz oxydant. Ce type de réacteur ne favorise pas spécialement une bonne circulation du CO₂ dans le lit de matériau poreux.

En effet, un lit fluidisé ou traversé permettrait de mieux homogénéiser la concentration de gaz au sein du lit de matériau et pourraient diminuer significativement les problèmes d'accessibilité et de circulation des gaz.

Cependant, la thermogravimétrie a le grand avantage d'être facilement utilisable en milieu radioactif pour sa simplicité et sa robustesse. En effet, ce type de dispositif permet la faisabilité de tests reproductibles dans des conditions de sécurité requises et obligatoires lors des manipulations sur des matériaux radioactifs.

II.5 Etat de l'art sur le traitement de déchets de graphite

Seuls les chercheurs allemands ont réalisé et publié une étude approfondie sur le sujet en mettant en œuvre un pilote dédié au traitement des graphites. Cependant, le graphite nucléaire irradié allemand étudié présente des caractéristiques différentes des graphites des UNGG (hors G1).

- Expériences sur graphite irradié à l'aide du pilote de Jülich (Fachinger et al. 2008; Fachinger 2012)

Le pilote de Jülich (Allemagne) permet de réaliser des expériences de traitement thermique sur du graphite avec de l'argon légèrement chargé en oxygène ou en vapeur d'eau (2 %). De très hauts taux d'extraction ont été obtenus pouvant aller jusqu'à 90 % de ¹⁴C pour quelques pourcents de perte de masse globale. Mais ces graphites sont principalement concentrés en ¹⁴C localisé à la surface du matériau, car produit à partir du ¹⁴N, comme précisé ci-après.

Ces travaux ont été réalisés sur des graphites allemands qui ont été irradiés aux neutrons dans des réacteurs expérimentaux AVR (réacteur à lits de boulets, dérivé d'un réacteur VHTR) et FRJ-1 (réacteur de recherche destiné à l'irradiation expérimentale des matériaux) :

- Le graphite de l'AVR a été irradié par des neutrons rapides, sous hélium à très haute température. Il provient des réflecteurs de ce réacteur et contiennent 95 000 Bq/g de ¹⁴C. Des traces d'azote étaient présentes dans l'atmosphère du réacteur (30 à 50 ppm) et il n'a subi aucune corrosion radiolytique. Ainsi le ¹⁴C a principalement été issu du ¹⁴N contenu dans le caloporteur sous forme d'impureté et s'est par conséquent localisé en extrême surface.
- Le graphite de type « Merlin » provenait du réacteur FRJ-1. Les résultats sont équivalents. Ce réacteur a fonctionné sous air et a donc physisorbé d'importantes quantités d'azote. Néanmoins, ce graphite a reçu une faible fluence et ne contient que 449 Bq/g, ce qui est très faible et peu représentatif pour étudier l'efficacité d'une opération de traitement.

Dans les deux cas, la part du ^{14}C venant du ^{14}N est certainement supérieure à 90 %. Ce ^{14}C localisé en surface est donc très facilement extractible. Ces méthodes de décontamination par un traitement oxydant de surface sont bien adaptées à ces déchets de graphite « contaminés » par du ^{14}C issu du ^{14}N . Dans le cas des graphites irradiés dans les UNGG français (hors G1), le ^{14}C restant provient de l'activation de ^{13}C intrinsèque au graphite (Poncet & Petit 2013). Un traitement thermique ou de surface semble alors être peu pertinent pour extraire le ^{14}C des déchets de graphite.

II.6 Conclusion et apports de cette bibliographie

Prétendre réaliser une bibliographie exhaustive de travaux interdisciplinaires effectués depuis plus de 50 ans en relation avec les graphites nucléaires est illusoire, mais cette bibliographie regroupe les principales informations pour la compréhension de ce manuscrit. Les travaux préalables, et notamment ceux réalisés par notre équipe (Ammar 2010 ; Rouzaud et al. 2011), montrent que :

- l'irradiation neutronique cause des dégâts de structure mais également de nanostructure. Ces dégâts sont répartis de manière hétérogène. Ceux-ci, observés grâce à la DRX et la microspectrométrie Raman, augmentent avec la fluence neutronique. La température d'irradiation opère un léger recuit pour des températures inférieures à 350 °C, et plus important au-delà de 400 °C.
- L'irradiation neutronique cause des dégradations sur plusieurs échelles du matériau et est à l'origine du ^{14}C issu *a priori* du ^{13}C . Le ^{14}C produit à partir du ^{14}N introduit postérieurement à la fabrication semble avoir été relâché pendant le fonctionnement des UNGG.
- La carboxy-réactivité des matériaux carbonés dépend grandement de la nanostructure. Dans les mêmes conditions de réaction, la réactivité potentielle est très grande dans les zones nanoporeuses du fait d'un grand nombre de site actifs connectés par un réseau poreux complexe.
- Cette observation est à la base d'un traitement par carboxy-gazéification des déchets de graphite, le but étant de gazéifier sélectivement les zones riches en ^{14}C qui sont probablement les zones les plus dégradées. Cela va constituer un objectif majeur de cette thèse.
- Les conditions de carboxy-gazéification jouent également un rôle important, comme le montrent les nombreux travaux effectués depuis un demi-siècle. La température de gazéification devra être précisément étudiée. La durée de réaction fait évoluer le matériau *via* l'ouverture de la porosité et augmente donc l'accessibilité aux sites actifs. Ainsi, ce paramètre sera très important dans l'optique de l'extraction sélective du ^{14}C .

Ces thèmes abordés dans la bibliographie soulignent l'importance d'une étude quantitative de l'organisation multi-échelle du graphite irradié, pour mieux comprendre la localisation du ^{14}C , ainsi qu'une étude paramétrique de la réaction de carboxy-gazéification sur les matériaux carbonés qui seront, dans un premier temps des matériaux analogues non radioactifs, puis des déchets de graphite provenant des réacteurs G2 et Saint-Laurent-des-Eaux A2.

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1 Présentation des réacteurs G2 et SLA2

Des graphites provenant de deux réacteurs nucléaires ont été au centre de cette thèse pour illustrer la diversité des déchets de graphite étudiés. En effet, les graphites du réacteur G2 situé au CEA Marcoule et SLA2 d'EDF situé Saint-Laurent-des-Eaux ont eu deux « vies » différentes. Le réacteur G2 de Marcoule fut un réacteur militaire destiné à produire du plutonium tandis que le réacteur de Saint-Laurent-des-Eaux A2 fut un réacteur UNGG civil producteur d'énergie électrique. Cela implique d'une part, des différences de fonctionnement, notamment sur la fluence mise en œuvre, la température d'irradiation et la pression en gaz caloporteur. D'autre part, la nature du précurseur et la température d'élaboration du graphite vierge pourraient jouer un rôle qui est néanmoins de second ordre devant les conditions d'irradiations subies par ces matériaux.

III.1.1 Données générales des réacteurs G2 et SLA2

La plupart des données générales de fonctionnement des réacteurs G2 et SLA2 sont regroupées dans le tableau suivant (Gosmain, Comte & Ammar 2010; Gosmain, Comte, Parraud, et al. 2010).

Tableau 4 : Caractéristiques générales liées au fonctionnement des réacteurs des graphites G2 et SLA2 (Données CEA).

Réacteur	G2	SLA2
Date de mise en service	Juillet 1958	Juin 1971
Date d'arrêt	Février 1980	Mai 1992
Puissance thermique (MW)	260	1700
Pression de CO ₂ (bar)	15	28,5
Masse de l'empilement de graphite (t)	1500	2200
Température du graphite durant le fonctionnement	140-380°C	240-470°C
Nature du graphite (cœur)	Coke de pétrole « spécial grade A » élaboré à 2900 °C	Coke de pétrole « Lima » épuré MgF ₂ élaboré à 2800 °C
Géométrie de l'empilement	Horizontal	Vertical

Techniquement, le réacteur G2 est un réacteur plus « froid » que le réacteur SLA2. Dans ce dernier, la pression en gaz caloporteur est également plus élevée, ce qui pourrait augmenter les phénomènes de corrosion radiolytique.

La différence de puissance se justifie par le but recherché dans ces deux réacteurs. Le réacteur SLA2 devait produire de l'électricité, et était donc optimisé pour avoir une puissance thermique élevée.

III.2 Présentation des graphites vierges des réacteurs G2 et SLA2

Les graphites vierges de ces deux réacteurs présentent quelques différences, mais sont globalement d'une qualité équivalente. Le tableau 5 donne les principales caractéristiques physico-chimiques de ces deux graphites vierges (Gosmain, Comte, Parraud, et al. 2010; Gosmain, Comte & Ammar 2010).

Tableau 5 : Caractéristiques générales physico-chimiques des graphites G2 et SLA2 vierges (Données CEA).

Réacteur	G2 vierge	SLA2 vierge
Densité moyenne du graphite	1,71	1,69
Surface spécifique BET (Lang 1963, m ² .g ⁻¹)	1,1	0,96
Porosité (%)	25,6	25,7
a, Å	2,460	2,460
c, Å	6,725	6,736
La (DRX sur 110), nm	112	41,3
Lc (DRX sur 002), nm	41,3	29,4
Impuretés (Blanchard, ppm)	250	100

Les paramètres *a*, *c*, *La* et *Lc* ont été déterminés par diffraction des rayons X. Ce sont donc des valeurs moyennes et représentatives de ces graphites avant irradiation.

Le graphite G2 semble être d'une qualité cristallographique légèrement supérieure au graphite SLA2 comme en témoigne par exemple le paramètre *Lc*. Cette différence se retrouvera sur le paramètre *La* en microspectrométrie Raman. Même si la distance inter-feuillets moyenne ($d_{002} = c/2$) est sensiblement plus élevée que celle du graphite idéal, ces deux graphites possèdent un ordre tripériodique notable (présence des réflexions 10.l et 11.l en DRX) et sont donc de très bonne qualité en termes de cristallographie. Cette différence a donc que peu d'importance au regard des conditions d'irradiation subies.

III.2.1.1 Caractérisations des graphites vierges

Des caractérisations de microspectrométrie Raman et de microscopie électronique par transmission des graphites vierges et HOPG sont présentées dans cette partie.

Remarque : Les caractérisations présentées, déjà réalisées lors de précédents travaux sur le sujet ont été réalisées à nouveau durant cette thèse, dans le but d'éviter un biais dû à l'expérimentateur.

- Spectres Raman ($\lambda = 514,5$ nm) des graphites G2, SLA2 et du HOPG

Les spectres enregistrés représentent les spectres moyens de chacun de ces graphites. Pour les graphites G2 et SLA2, la bande G (1582 cm^{-1}) est relativement fine ($\text{FWHM}_G < 20\text{ cm}^{-1}$). Ces graphites ne sont pas « parfaits » puisque leurs spectres contiennent également des bandes de défauts D_1 (1353 cm^{-1}) et D_2 ($\approx 1620\text{ cm}^{-1}$), ce qui est en bon accord avec les valeurs des diamètres de cristallite *La* mesurées en DRX.

Intensité (u.a.)

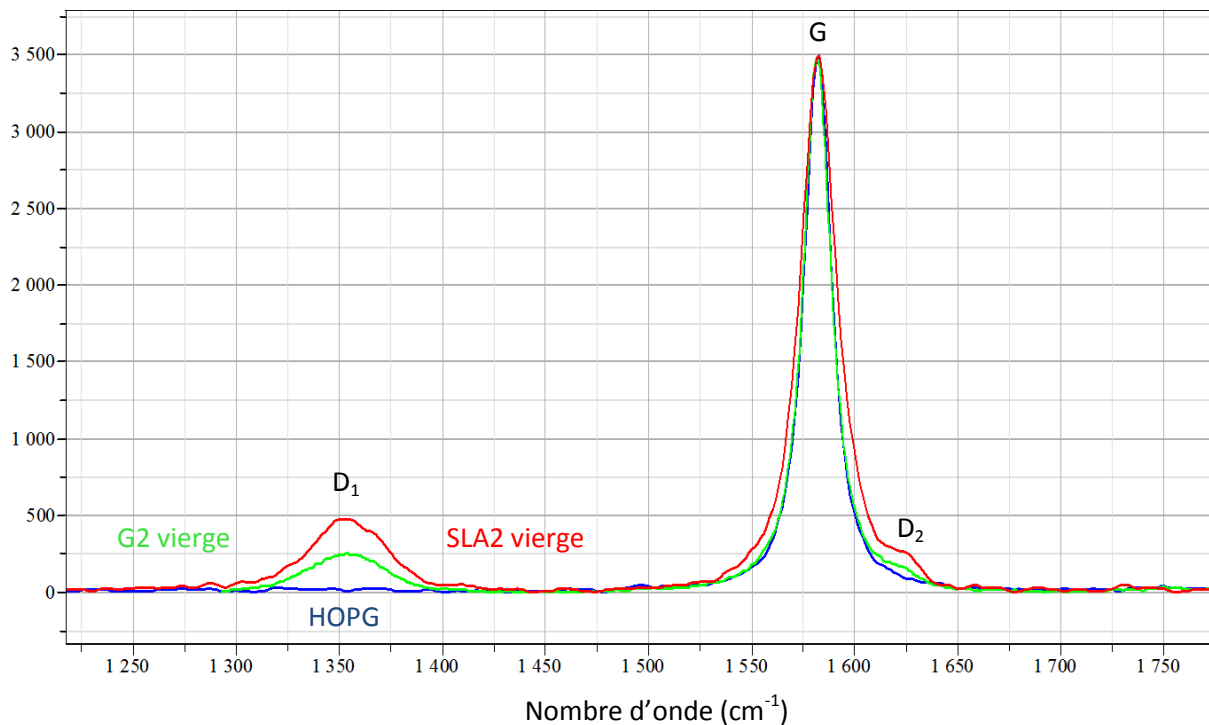


Figure 30 : Spectres Raman de HOPG (rouge), G2 vierge (vert) et SLA2 vierge (rouge).

Le tableau qui suit récapitule les données moyennes mesurées sur ces graphites. Cela permet d'estimer quelques données structurales de ces graphites G2, SLA2 et HOPG, et notamment d'en déduire un ordre de grandeur des diamètres des cristallites et de les comparer entre eux.

Tableau 6 : Données de spectroscopie Raman G2 vierge.

Données moyennes	G2	SLA2	HOPG
Largeur à mi-hauteur Bande G (cm ⁻¹)	17 ± 2	18 ± 2	14 ± 1
Rapport des intensités I _{D1} /I _G	0,1 ± 0,02	0,14 ± 0,02	0,01 ± 0,02
Estimation « La » (nm, C(λ _L) = 12,26)	122 ± 30	87 ± 20	> 1000

Le graphite G2 est un graphite de haute qualité structurale avec des diamètres de cristallite pouvant dépasser la centaine de nanomètres.

Pour le graphite SLA2 vierge, le diamètre des cristallites calculé est d'environ 90 nm et légèrement inférieure à celui du graphite G2. La tendance constatée entre SLA2 et G2 est concordante avec les mesures DRX.

Le graphite HOPG fait figure de référence, sans bande de défauts, et avec un état structural quasiment parfait. Le diamètre moyen de ses cristallites (plus d'un micromètre) est au moins 10 fois plus grand que ceux des graphites G2 et SLA2.

Remarque : Les marges d'erreurs sont basées sur des statistiques faites sur une vingtaine de mesures de microspectrométrie Raman.

- Images MET

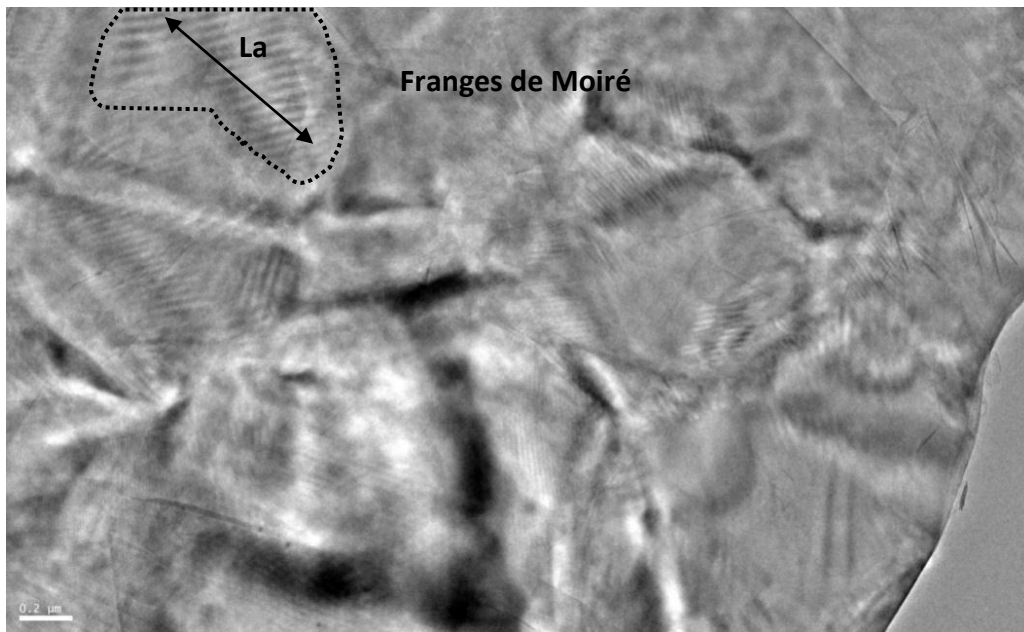


Figure 31 : Image MET G2 vierge. Visualisation d'une plaquette de graphite et de franges de Moiré formées par la superposition de deux cristallites.

Sur cette image MET de fond clair obtenue à petit grandissement, des franges de Moiré sont visibles et témoignent d'un empilement de cristallites bien organisée. Elles résultent de la superposition de cristallites légèrement désorientées de manière azimutale. La dimension de ces moirés est une mesure par défaut de la taille des cristallites. Sur la figure 31, certaines cristallites font plusieurs centaines de nanomètres.

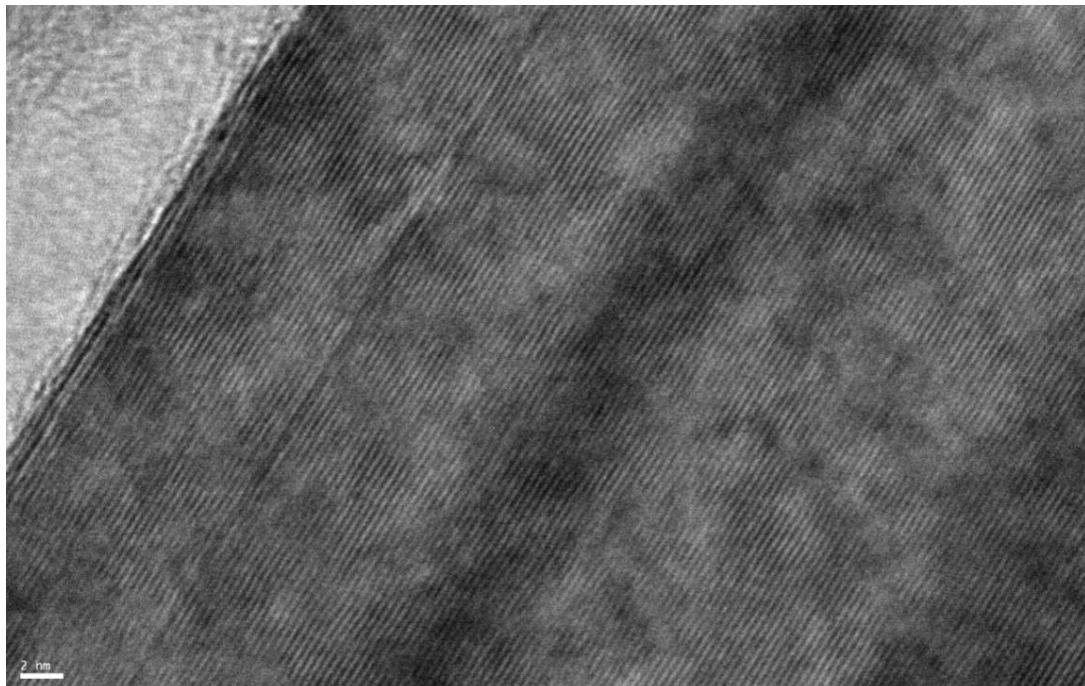


Figure 32 : Image MET Haute Résolution. Visualisation des plans de graphène sur le graphite G2 vierge.

En mode haute résolution, il est possible de visualiser les plans de graphène lorsque ceux-ci sont placés sous l'angle de Bragg (par exemple dans les quelques « plis » de ces matériaux lamellaires).

Dans le graphite G2, les feuillets sont parfaitement plans (franges parfaitement rectilignes et équidistantes) ce qui révèle des empilements sur de relativement grandes distances, supérieures à la centaine de nanomètres, formés de dizaines de feuillets parfaitement plans et empilés. Le graphite SLA2 présente des caractéristiques très proches de celles du graphite G2. Ce sont donc tous deux des graphites présentant de grandes plaquettes planes, pratiquement dépourvues de plis. Leurs structures sont donc proches de celle du graphite et leur nanostructure est lamellaire.

Les faibles différences structurales entre ces deux graphites ne devraient avoir qu'un impact très limité sur leurs comportements respectifs en comparaison des dommages induits par l'irradiation neutronique. Les différences observées dans les caractérisations structurales ou nanostructurales sont donc dues aux conditions d'irradiation du réacteur.

III.3 Caractéristiques des échantillons irradiés prélevés en réacteur

Afin de caractériser ces graphites irradiés en réacteur, divers prélèvements ont été réalisés sur les empilements de modérateur *via* des carottages pour étudier l'effet de la fluence et de la température (cf. Annexe 1). Dans le cadre d'études réalisées au CEA, les fluences reçues et les températures d'irradiation des échantillons ont été déterminées. En outre, des caractérisations par DRX et microspectrométrie Raman ont été réalisées préalablement à ce travail de thèse (Gosmain, Comte, Parraud, et al. 2010; Gosmain, Comte & Ammar 2010; Ammar 2010; Sejourné 2012).

III.3.1 Données d'irradiation des graphites irradiés

Les tableaux qui suivent décrivent succinctement la « vie » de chaque échantillon des graphites irradiés disponibles avec la fluence reçue et la température à laquelle ils ont été exposés.

Les échantillons prélevés dans le réacteur G2 sont relativement « froids » et plus homogènes en termes de température que ceux du réacteur SLA2.

L'empilement de graphite du réacteur G2 a reçu une fluence élevée dans ses zones proches du cœur comme en témoigne l'échantillon G2-27.

Tableau 7 : Caractéristiques des échantillons irradiés issus du réacteur G2 (Données CEA).

N° carotte	Côte (m)	Historique thermique (°C)	Fluence rapide $E > 0,1 \text{ MeV (n.cm}^{-2}\text{)}$
G2-27	13,60	310	$4,7.10^{21}$
G2-32	14,60	300	$4,7.10^{21}$
G2-42	16,60	280	$4,0.10^{21}$
G2-46	17,40	<250	$2,7.10^{21}$

Le réacteur EDF SLA2 était un réacteur avec des zones très « chaudes », tandis que d'autres sont particulièrement « froides » avec des températures inférieures à 250 °C. Cet empilement de graphite a subi une fluence moindre que l'empilement G2 dans ses zones les plus irradiées.

Par exemple, le graphite SLA2-53 a reçu une fluence élevée à faible température et devrait présenter un fort endommagement.

Tableau 8 : Caractéristiques des échantillons irradiés issus du réacteur SLA2 (Données CEA).

N° carotte	Altimétrie (mm)	Historique thermique (°C)	Fluence rapide $E > 0,1 \text{ MeV (n.cm}^{-2}\text{)}$
SLA2-53	6500	282	$\sim 3,0.10^{21}$
SLA2-60	9260	236	$\sim 1,4.10^{21}$
SLA2-122	1080	412	$\sim 1,5.10^{21}$
SLA2-129	4480	337	$\sim 3,3.10^{21}$
SLA2-139	9260	236	$\sim 1,4.10^{21}$

Ces graphites très endommagés (G2-27 et SLA2-53) par la fluence neutronique sont particulièrement intéressants dans le cas de cette thèse, car ils ont de grandes chances d'être les plus concentrés en ^{14}C .

III.3.2 Données de DRX et de porosité

La réflexion 002, correspondant aux empilements de feuillets de graphène, est la plus exploitable en raison de son intensité élevée. Avec l'irradiation, cette réflexion se décale vers les petits angles et s'élargit. Cela traduit deux évolutions au niveau de la structure cristalline : d'une part, le paramètre de maille c (double de la distance inter-feuillets moyenne) augmente et d'autre part, la hauteur L_c des cristallites diminue avec la fluence neutronique.

Tableau 9 : Exploitation des données DRX des graphites irradiés de G2 (source CEA).

« Graphites »	$c \text{ (Å)}$	Porosité (%)
Monocristal	6,707	-
G2 vierge	6,725	25,6
G2-27	$6,805 \pm 0,002$	27,2
G2-32	$6,777 \pm 0,002$	28,2
G2-42	$6,775 \pm 0,002$	23,8
G2-46	$6,745 \pm 0,002$	26,3

La DRX donne une idée globale de l'endommagement. Logiquement, les distances inter-feuillets sont plus grandes pour les graphites (G2-27 et G2-32) qui ont subi une forte fluence et un recuit modéré tandis que le graphite G2-46 est plutôt préservé.

La porosité est également liée à la fluence *via* la corrosion radiolytique, qui est le phénomène principalement responsable de l'augmentation de la porosité.

Tableau 10 : Exploitation des données DRX des graphites irradiés de SLA2 (source CEA).

« Graphites »	$c \text{ (Å)}$	Porosité (%)
Monocristal	6,707	-
SLA2 vierge	6,736	25,7
SLA2-53	$6,779 \pm 0,002$	28,9
SLA2-122	$6,746 \pm 0,002$	26,3
SLA2-129	$6,762 \pm 0,002$	29,8
SLA2-139	$6,782 \pm 0,002$	28,1

Les graphites ayant reçu les plus fortes fluences sont les graphites SLA2-53 et SLA2-129. Mais du fait de sa plus faible température d'irradiation, seul le graphite SLA2-53 présente un endommagement conséquent au vu de ses paramètres calculés à partir des données DRX.

Le graphite SLA2-139, bien qu'ayant vu une fluence deux fois moins élevée que les graphites précédents, présente un niveau d'endommagement élevé, car sa température est la plus faible disponible parmi ces échantillons. En comparaison, les échantillons SLA2-129 et SLA2-122 présentent un endommagement moindre pour une plus grande fluence reçue. L'effet de leurs températures et d'un « recuit » potentiel est donc particulièrement visible sur la structure.

Ce phénomène avait été observé sur des graphites implantés aux ions lors de précédents travaux (Ammar 2010; Blondel 2013) où, pour une fluence donnée, les dégâts structuraux sont de plus en plus importants au fur et à mesure que la température d'implantation décroît.

Rappelons que la DRX classique ne permet pas une caractérisation satisfaisante des carbones désordonnés : la valeur de la distance inter-feuillets est moyennée sur un grand volume, et les parties les plus dégradées du matériau donnent des réflexions trop peu intenses et très élargies, difficilement distinguables du bruit de fond. Ainsi, aucune hétérogénéité significative ne peut être détectée dans un même échantillon de graphite irradié qui sont des matériaux désordonnés et hétérogènes, la DRX classique ne permettant de distinguer que des phases bien cristallisées.

III.4 Moyens de caractérisations et méthodes d'analyse

Pour mieux comprendre les effets de l'irradiation sur l'organisation des graphites nucléaires, les techniques classiques de caractérisation du carbone vont être systématiquement couplées.

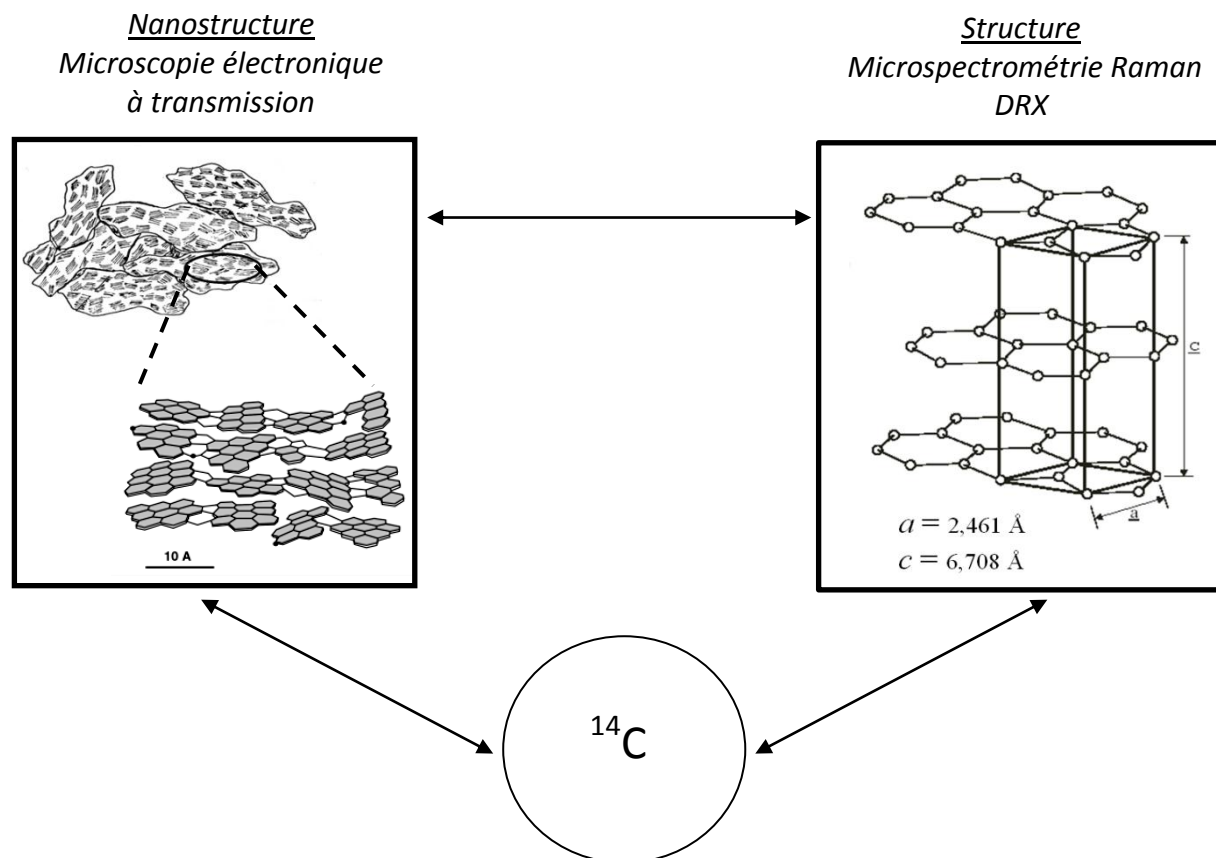


Figure 33 : Méthode d'analyse multi-échelle couplée et reliée au ^{14}C .

Le but est tout d'abord de relier les dégâts structuraux quantifiés par DRX et surtout par microspectrométrie Raman aux dégâts nanostructuraux uniquement visibles en METHR. En effet, il est constaté que les hétérogénéités structurales et nanostructurales sont quasiment systématiques dans les graphites irradiés. L'objectif est de tenter de quantifier cette hétérogénéité selon une méthode mise au point durant cette thèse et qui sera développée ci-après. Cela permettra de suivre l'évolution de celle-ci en fonction des paramètres d'irradiation. Enfin, il sera question de relier ces dégâts dus à l'irradiation à la concentration en ^{14}C , ce qui est une des questions essentielles de ce sujet de thèse.

III.4.1 Préparation des échantillons

Notons dans un premier temps que dans ces travaux de thèse, les échantillons de graphite ne seront pas polis pour ne pas induire de défauts ou de traitements supplémentaires, afin de ne surtout pas confondre les phénomènes dus à un polissage de surface (Ammar et al. 2010) et ceux dus à l'irradiation neutronique dans tout le volume du graphite.

III.4.1.1 Usinage

Pour « usiner », c'est-à-dire mettre en forme, les échantillons de graphite, le tronçonnage ou le carottage ont été utilisés si une forme bien précise (bloc rectangulaire, cylindre) est souhaitée.

Dans le cas des expériences de carboxy-réactivité sur graphites irradiés, les échantillons ont été concassés, afin de transformer un bloc en une « poudre » de grains de granulométrie grossière (entre plusieurs millimètres et plusieurs dizaines de micromètres de diamètre).

III.4.1.2 Grille de Microscopie/Raman

Pour observer et caractériser ces échantillons hétérogènes, quelques milligrammes de matériau carboné sont placés dans un creuset et sont légèrement broyés dans l'éthanol pour obtenir une suspension de particules micrométriques. Cette suspension est ensuite passée sous ultrasons pour disperser les microparticules, puis une goutte est déposée sur une grille de MET recouverte d'une membrane de type « lacey » (filet formé par des nano-fils de carbone amorphe).

Ainsi, après séchage, des particules individuelles sont posées à cheval sur ces nano-fils. Dans ces zones où la très faible contribution du carbone amorphe sera totalement éliminée, des spectres Raman et des images de MET pourront être obtenus.

Cette technique de préparation permet donc à la fois de disposer d'échantillons pour la microscopie électronique (transmission ou balayage) et la microspectrométrie Raman et surtout de coupler ces techniques sur exactement les mêmes particules micrométriques, préalablement repérées par MEB ou microscopie optique.

Pour exclure un éventuel effet de la préparation, les échantillons de référence ont été préparés de la même manière et ont été ensuite caractérisés. Pour un même matériau, il a donc été vérifié que les spectres Raman réalisés sur les grilles de microscopie ne présentaient aucune différence significative avec les spectres Raman obtenus sur les échantillons massifs qui n'ont pas subi le léger broyage nécessaire à la préparation des grilles MET.

III.4.1.3 Fabrication de matériaux analogues non radioactifs des graphites irradiés aux neutrons

Lors de ces travaux, deux types d'analogues ont été soigneusement sélectionnés au vu d'études antérieures (Salver-Disma et al. 1999; Ammar et al. 2010) : des graphites implantés au ^{13}C et des

graphites broyés mécaniquement. Les modes de fabrication de ces deux types d'analogues sont explicités dans des chapitres dédiés.

III.4.1.4 Sonde ionique focalisée (FIB)

Pour analyser certains matériaux au MET, la sonde ionique focalisée, plus fréquemment appelée « FIB » (de l'anglais Focused Ion Beam), est utilisée. Cette technique permet d'usiner des lamelles de très faible épaisseur (de l'ordre de 100 nm) dans des échantillons massifs, à l'aide d'un faisceau d'ions (généralement des ions gallium).

Un effet de dégradation est induit par ce moyen de préparation. Pour le réduire, un « nettoyage » par un faisceau d'ions argon est généralement réalisé. Dans les expériences qui ont utilisé ce moyen de préparation, il sera montré que cette dégradation induite par la technique de préparation est négligeable devant les dégâts provoqués par les phénomènes d'irradiation.

Dans le cadre de cette thèse, les « coupes FIB » ont été réalisées à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie à Lille (UMR CNRS).

III.4.2 Principaux outils de caractérisation utilisés dans ce travail

III.4.2.1 Microspectromètre Raman

Pour les caractérisations Raman réalisées durant cette thèse, deux appareils de microspectrométrie Raman de marques différentes (Horiba Jobin Yvon et Renishaw) ont été utilisés. Ces deux appareils possèdent tous les deux un laser de même longueur d'onde $\lambda = 514,5$ nm. La reproductibilité entre ces deux appareils a été vérifiée sur des matériaux de référence (HOPG, graphites vierges) ainsi que sur la plupart des échantillons étudiés. Ces microspectromètres Raman étant équipés d'un microscope optique, les mêmes zones ont pu être repérées et analysées. Une puissance de 2mW a été utilisée dans le but de ne pas dégrader les échantillons. Pour éviter tout artefact dû à l'impact du faisceau laser, celui-ci a été utilisé à 1 % de sa puissance nominale, après des vérifications sur des carbones particulièrement fragiles (charbons, roches-mères de pétrole).

Du fait de la taille du faisceau (environ $1 \mu\text{m}^2$), seules les particules micrométriques ont été analysées.

La microspectrométrie Raman est un outil simple, rapide et utilisable sur des objets massifs ou des grilles de microscopies (aucun effet dû à la membrane support de type « lacey » n'a été observé). La microspectrométrie Raman est donc un outil « idéal » pour réaliser une étude statistique sur un grand nombre de microparticules dans un même ou plusieurs échantillons.

Les paramètres Raman, à savoir le rapport d'intensité entre la bande de défaut D_1 et la bande G (I_{D1}/I_G) et la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM_G) ont particulièrement été utilisés dans ce manuscrit (Ammar 2010; Ammar et al. 2010).

III.4.2.2 MET

Dans ces travaux, deux microscopes différents ont été utilisés, l'un de marque JEOL, l'autre de marque PHILLIPS. Les électrons sont accélérés dans les deux cas à l'aide d'une tension de 200 kV, ce qui permet d'atteindre une bonne résolution, mais ce qui peut localement endommager l'échantillon lors d'une observation en mode haute résolution trop prolongée (au-delà de plusieurs minutes). Pour s'affranchir de ce problème, des réglages optimaux réalisés sur une partie voisine, une intensité du faisceau minimale permise par la caméra et un temps d'observation court (1 minute maximum) ont

été requis. En effet, ces deux microscopes sont équipés de caméras (de marque Gatan) qui permettent un agrandissement supplémentaire de l'image d'environ 20 fois ce qui facilite et améliore les réglages réalisés par l'expérimentateur (alignements et correction optimale des astigmatismes).

En mode haute résolution (METHR), la structure est directement accessible, ainsi que la nanostructure des matériaux carbonés. C'est la seule technique pour visualiser les nanostructures.

Dans le présent travail, un intérêt particulier sera porté sur le suivi de la dégradation des nanostructures lamellaires vers des nanostructures poreuses voire nanoporeuses.

III.4.2.3 MEB

Dans ces travaux, un microscope MEB-FEG (Field Emission Gun : mode d'émission des électrons par une pointe soumise à un champ électrique intense et non par chauffage d'un filament) Zigma de marque Zeiss a été utilisé. Il est de plus couplé à un spectromètre en dispersion d'énergie X (EDS-EDX) pour les analyses élémentaires.

Le MEB est un bon complément au MET pour observer les morphologies des particules. En utilisant le mode « électrons secondaires » et une faible tension d'accélération des électrons (inférieure à 5kV), les conditions sont optimales pour révéler le « relief » et la porosité des particules.

III.4.3 Couplage MET/Raman

Le couplage MET/Raman se réalise sur des microparticules déposées sur des grilles de MET de type « lacey » (Remusat et al. 2012; Charon 2012; Charon et al. 2014). L'objectif de ce couplage, mis au point pour les graphites irradiés, est de quantifier et de relier les dégâts observés au MET (structure et surtout nanostructure) aux dégâts structuraux observés en Raman. Pour ce faire, plusieurs dizaines de particules ont été caractérisées sur chaque échantillon, et, dans le cas de particules morphologiquement et structuralement très hétérogènes, des cartographies Raman ont pu être réalisées (résolution spatiale de l'ordre du micromètre).

En pratique, ce couplage MET/Raman s'opère de la façon suivante :

- Une particule micrométrique est tout d'abord choisie par MEB (voire par microscope optique) sur la grille de microscopie selon son état morphologique (plan ou froissé).
- Ensuite, des spectres Raman (de particules distinctes ou d'une cartographie) sont enregistrés sur différentes zones de la particule ou de la cartographie, repérée sur la grille grâce au microscope optique du microspectromètre Raman.
- Enfin, l'observation MET est réalisée à petit grandissement et en mode haute résolution pour corrélérer l'observation morphologique MEB et le spectre Raman enregistré. En mode haute résolution, la zone de dimension micrométrique fait l'objet d'un « balayage » pour connaître la nanostructure majoritaire de chaque zone.

Grâce à cette méthode de couplage, les paramètres des spectres Raman des graphites irradiés ont pu être reliés à la nanostructure, et il a été montré que cette dernière est essentielle dans la compréhension des dégâts d'irradiation des graphites nucléaires.

III.4.4 Scintillation liquide bêta (mesure de concentration en ^{14}C)

Toutes les mesures de concentration en ^{14}C ont été réalisées au Laboratoire d'Analyse RadioChimique (LARC, CEA Cadarache) par scintillation liquide bêta. Le principe de cette technique est brièvement expliqué ci-après.

Dans un premier temps, le solide à analyser doit être mis sous forme CO_2 *via* une gazéification complète sous oxygène dans un « oxydizer » et une conversion catalytique sur un support adapté. Ce CO_2 fixé sur le support est ensuite élué par le liquide scintillant qui forme la solution à analyser. Un liquide scintillant émet de la lumière suite à l'absorption de rayonnement ionisant, ce qui permet donc un « comptage » des émissions de type bêta. Suivant les énergies caractéristiques de ces rayonnements, les teneurs en ^{14}C et ^3H peuvent notamment être déterminées.

Dans une telle méthode d'analyse, l'étalonnage est une étape indispensable et se réalise avec des échantillons de référence. Toutes nos mesures en ^{14}C ont été réalisées dans les mêmes conditions afin de pouvoir les comparer avec une erreur constante (de l'ordre de $\pm 5\%$ par rapport à la mesure) les échantillons en fonction du traitement appliqué.

III.4.5 Mesure de réactivité par thermogravimétrie

La thermogravimétrie est un dispositif destiné à suivre une réaction conduisant à des variations de masse de l'échantillon, par exemple en fonction de la température et éventuellement sous l'effet d'un gaz oxydant. La cellule réactive est reliée à un système de pesée qui permet de suivre en continu la perte de masse. La température ainsi que la pression partielle en gaz oxydant sont contrôlées. Cet appareil peut être couplé à un spectromètre de masse pour analyser en sortie les gaz produits. Un descriptif des composants ainsi qu'un schéma sont présentés en annexe 7.

Deux dispositifs de thermogravimétrie ont été utilisés : l'un à l'Institut des Sciences de Matériaux de Mulhouse (IS2M) de marque Mettler (modèle Toledo) et l'autre au Laboratoire d'Expertise et de Caractérisation Destructive (LECD, CEA Cadarache) de marque Seteram (modèle Setsys, cf. Annexe 7). La particularité du dispositif du CEA Cadarache est qu'il est adapté pour recevoir des échantillons radioactifs.

Dans le premier cas, l'IS2M a fourni les valeurs de perte de masse relative dans le cadre d'un partenariat concernant des analogues non radioactifs (graphites broyés mécaniquement) de graphites nucléaires irradiés.

Dans le second cas, ce dispositif utilisé, dans le cadre de la décontamination des graphites irradiés, a permis de réaliser le traitement par carboxy-gazéification et ensuite de mesurer la perte de masse relative. Celle-ci a été corrélée à la différence de concentration en ^{14}C mesurée avant et après traitement.

La méthode de mesure de perte de masse est explicitée plus précisément dans le chapitre dédié à la carboxy-gazéification du graphite irradié.

Dans les deux cas, les réactions de carboxy-gazéification ont été effectuées sous forme de palier isotherme de durée fixée avec des montées et descentes en température sous gaz neutre. La pression en CO_2 a été fixée à 1 bar, et aucun autre gaz n'a été ajouté.

A noter que la thermogravimétrie est normalement adaptée pour analyser des réactions instantanées et complètes. Dans notre cas, elle a été utilisée pour suivre une réaction partielle et qui se veut sélective en fonction de la nanostructure du matériau. Ce n'est donc pas le meilleur réacteur

possible pour réaliser ce genre d'opération. Cependant, la thermogravimétrie présente deux avantages importants. En effet, ce dispositif est « facilement » implantable et utilisable en milieu radioactif et il permet une bonne reproductibilité entre les expériences.

III.4.6 Particularité des manipulations sur des matériaux radioactifs

Les graphites irradiés sont des matériaux radioactifs et doivent donc être manipulés avec une grande précaution. En effet, deux risques sont associés à la radioactivité : l'irradiation et la contamination. Si les graphites irradiés sont très peu irradiants, ils sont en revanche contaminants car assez « friables » et donc facilement pulvérulents. Ainsi, une protection physique est indispensable.

L'essentiel des équipements (thermogravimétrie, dispositifs de préparation d'échantillon) se situe donc dans des boîtes à gants. Les manipulations sont très chronophages en comparaison avec des travaux réalisés sur des matériaux non radioactifs. Le temps de manipulation est généralement 3 à 5 fois plus important selon la tâche à effectuer et les contrôles du service de radioprotection.

La particularité du microspectromètre Raman en laboratoire « chaud » (Sejourné 2012) est que seul le microscope optique qui accueille l'échantillon se trouve en cellule blindée. Le système d'analyse se trouve à l'extérieur de cette cellule. Cette conception nécessite un réseau important de fibres optiques, ce qui complexifie considérablement les réglages de l'appareil.

Enfin, la MET, et *a fortiori* le couplage MET/Raman, se réalisent sur des grilles de MET de 3 mm de diamètre. Seuls quelques microgrammes de matière sont déposés et accrochés à cette grille grâce à la membrane de type « lacey ». Après un contrôle de radioprotection rigoureux (aucun coup n'est détecté par un compteur Geiger), ces grilles sont acheminées vers les microscopes classiques mais dits « nucléarisés » car situés dans les zones contrôlées de l'Installation Nucléaire de Base (INB).

III.5 Conclusions sur les moyens et méthodes mis en œuvre

Pour ce travail de thèse, les échantillons de graphite irradié à caractériser, puis à décontaminer, sont des matériaux carbonés endommagés de manière hétérogène des échelles micrométriques à nanométriques. Il y a donc une nécessité de relier ces échelles afin de comprendre et de quantifier les travaux antérieurs et propres à cette thèse.

Pour ce faire, une analyse multi-échelle, statistique de microspectrométrie Raman couplée avec la MET sur les mêmes zones, aux échelles nanométriques et micrométriques a été réalisée pour tenter de quantifier et de comprendre la dispersion et l'hétérogénéité des dégâts d'irradiation neutronique.

C'est de plus une étape essentielle avant de relier ces dommages d'irradiation à la teneur en ^{14}C , afin de mieux aborder le traitement de carboxy-gazéification de déchets réels.

Pour aller plus loin dans ces objectifs de quantification et de compréhension, des graphites implantés en ^{13}C , non radioactifs, ont été fabriqués. En plus d'une étude multi-échelle, des coupes FIB ont également été réalisées pour étudier de manière très précise les effets d'implantation en fonction de l'organisation multi-échelle initiale des graphites.

Ensuite, un deuxième type de matériau analogue a été fabriqué dans le but premier de tester le procédé de carboxy-gazéification par thermogravimétrie afin d'étalonner les conditions de décontamination, avant de réaliser ces expériences sur de véritables déchets de graphite. En ce qui concerne la détermination de l'efficacité des traitements sur les analogues et les déchets réels, les méthodes d'analyse sont explicitées plus en détails dans les paragraphes dédiés.

Chapitre IV : Contribution à la caractérisation des graphites irradiés

Des travaux antérieurs (Cf. Chapitre II) ont qualitativement mis en évidence les défauts de structure des graphites irradiés *via* des études DRX et de microspectrométrie Raman. L'observation en MET a également permis de montrer que ces graphites ont subi des dégâts de nanostructure (Rapport Andra – ENS). Ces matériaux ne sont donc plus des graphites mais des matériaux carbonés turbostratiques voire nanoporeux dans leur zones les plus dégradées. De plus, des hétérogénéités en termes de dégâts ont localement été observées pour un même échantillon très irradié.

L'hétérogénéité structurale et nanostructurale est une caractéristique majeure et encore inexpliquée de ces graphites irradiés. Ainsi, dans ce chapitre, de nombreuses données ont été acquises à différentes échelles et interprétées sur plusieurs échantillons de graphites irradiés dans différentes conditions de fonctionnement des réacteurs (fluence, température, cf. Chapitre III).

Le but de cette contribution est donc de mieux quantifier les défauts hétérogènes de structure et nanostructure induits par l'irradiation neutronique.

IV.1 Visualisation de l'organisation multi-échelle des graphites irradiés par MET

Comme présenté dans la partie bibliographique, la MET, à faible grossissement permet d'observer la morphologie des particules. Grâce à son mode haute résolution, le profil des feuillet de graphène est visualisable.

Afin de préciser les relations entre les échelles, et surtout d'estimer l'hétérogénéité de ces « graphites » irradiés, des images à faible grossissement ont d'abord été réalisées pour déterminer la morphologie des particules selon les conditions d'irradiation (lamelles plus ou moins fortement froissées voire particules poreuses). Ensuite, la nanostructure a été observée et corrélée aux observations précédentes pour apporter un complément sur la répartition des hétérogénéités.

IV.1.1 Observations complémentaires des graphites irradiés en mode fond clair et haute résolution

Ces observations complémentaires ont confirmé les phénomènes présentés dans la partie bibliographique. Pour rappel, les grilles de MET, par dépôts de fragments de dimensions micrométriques sur membranes, ont été réalisées de la même façon pour les graphites vierges et irradiés, ce qui exclut tout effet de la préparation sur les effets d'irradiation constatés dans cette étude.

IV.1.1.1 De la morphologie à la nanostructure du graphite irradié

A faible grossissement, les particules de graphite après irradiation paraissent plus ou moins finement froissées alors qu'elles se présentaient sous la forme de plaquettes avec des bords réguliers dans le graphite vierge (cf. Chapitre III).

Une illustration du graphite irradié à l'échelle micrométrique est donnée figure 34. Il s'agit du graphite G2-27, c'est-à-dire un échantillon du réacteur G2 qui a subi la plus forte fluence. Cette image illustre le froissement des plaquettes de graphite dû à l'irradiation neutronique.

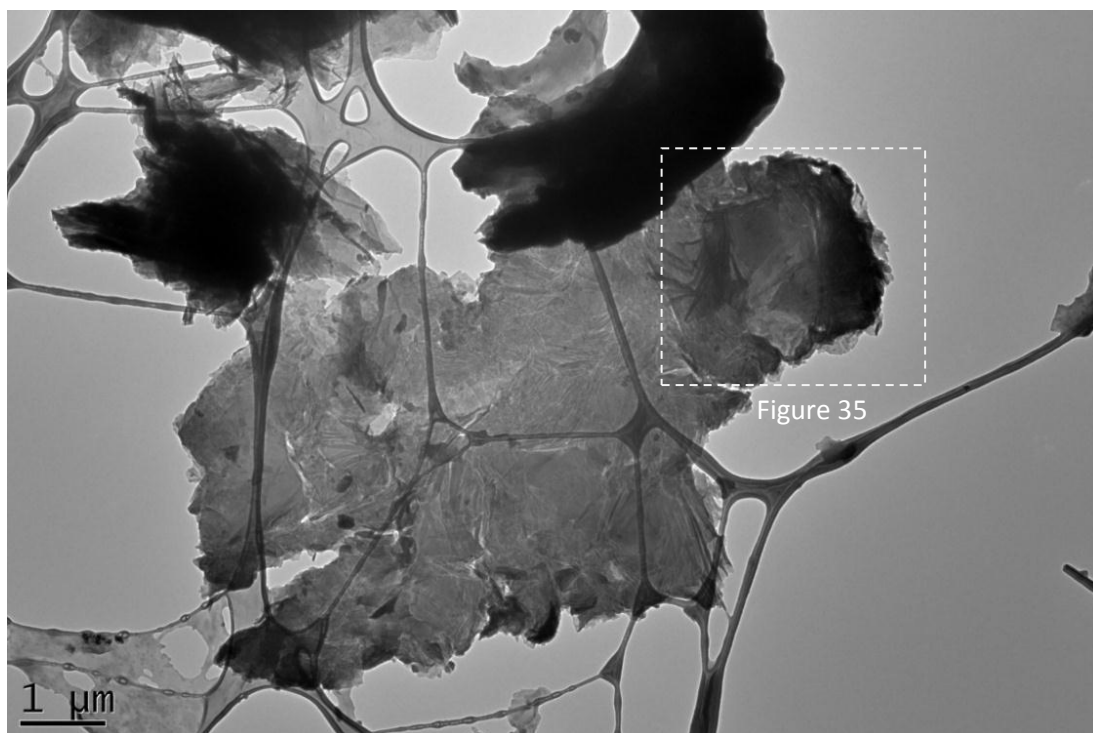


Figure 34 : Visualisation en MET à petit grandissement de particules du graphite irradié G2-27. A noter que ces particules apparaissent, à cette échelle, plus ou moins fortement froissées.

L'image ci-dessous est un zoom de la zone particulièrement froissée située en haut à droite de la particule figure 34, afin de visualiser plus précisément les « plis » causés par l'irradiation neutronique.

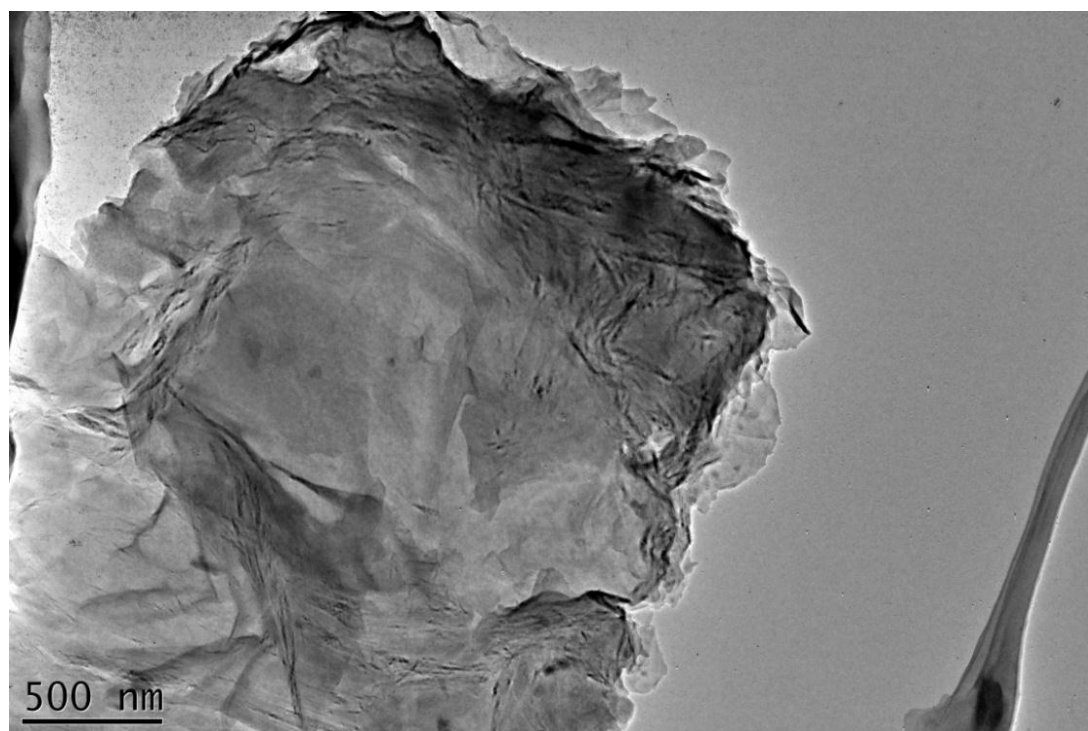


Figure 35 : Visualisation MET G2-27 et mise en évidence de l'effet des neutrons sur la nanostructure.

En plus de ces changements morphologiques à grande échelle, l'irradiation neutronique bouleverse complètement l'arrangement mutuel des plans de graphène, et donc la nanostructure du matériau.

Dans ces sévères conditions d'irradiation (forte fluence à 300 °C), des zones de ces particules peuvent ainsi présenter un aspect « spongieux » (figure 36).

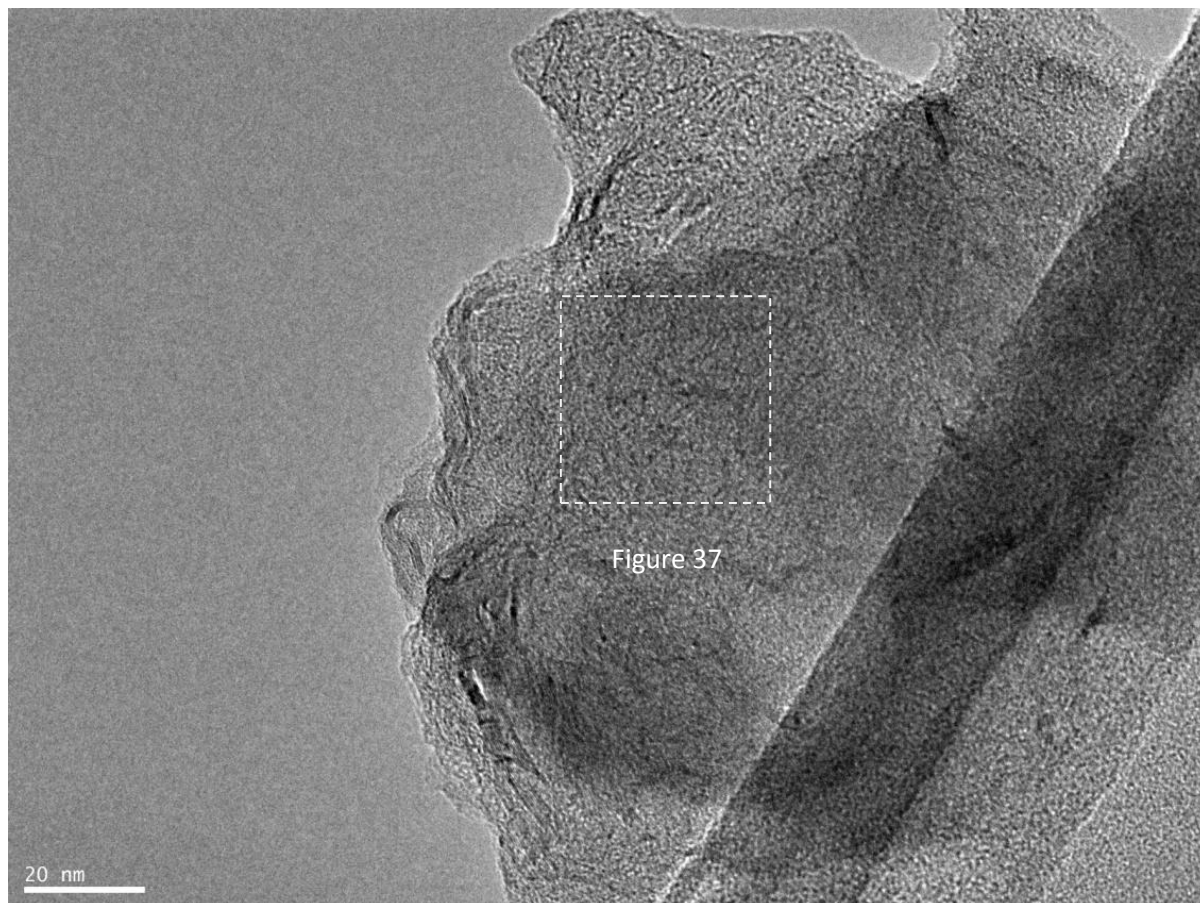


Figure 36 : Particule de G2-27 très endommagée : les feuillets sont extrêmement froissés et la nanostructure est maintenant poreuse.

Pour compléter les observations de l'organisation multi-échelle de ces « graphites » irradiés, des clichés MET haute résolution ont été réalisés.

Sur la figure 37, une zone de la particule très dégradée de la figure 36 est observée en mode haute résolution. La nanostructure initialement lamellaire du graphite a complètement disparu pour laisser place à des plans de graphène de très faible dimension et aléatoirement orientés. On parle ainsi de nanostructure nanoporeuse.

En effet, les feuillets de graphène y sont extrêmement courts, souvent de l'ordre du nanomètre, ce qui traduit également un désordre structural. Le nombre de feuillets empilés n'est souvent que de 2 ou 3, les feuillets non empilés (« isolés ») étant fréquents. Ces feuillets de dimensions nanométriques et orientés de façon aléatoire ménagent donc des vides de dimensions nanométriques d'où la notion de nanostructure nanoporeuse de ces carbones.

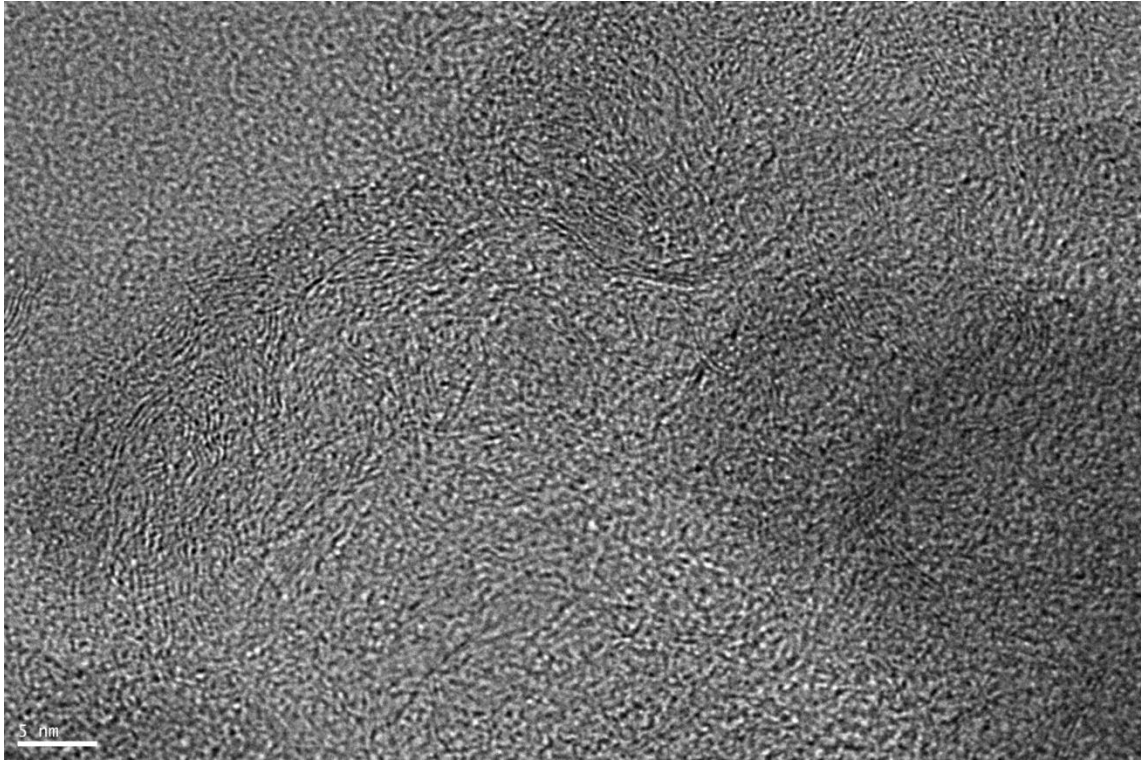


Figure 37 : Grandissement haute résolution dans une zone très désordonnée d'une particule d'aspect « froissée » de G2-27 présentant une nanostructure totalement nanoporeuse.

Cette organisation multi-échelle (structure turbostratique, nanostructure nanoporeuse) n'a donc plus rien à voir avec la structure tripériodique AB et la nanostructure lamellaire des graphites vierges.

D'autre part, cette vision diffère du modèle classique des graphites irradiés avec des défauts ponctuels au sein d'une organisation multi-échelle inchangée.

Toutefois, ces matériaux carbonés nanoporeux ne sont pas des carbones amorphes. Si cela avait été le cas, dans ces matériaux carbonés, les atomes de carbone eux-mêmes seraient répartis de façon totalement aléatoire et aucune frange de réseau ne serait visible en METHR.

La mise en évidence de cette organisation multi-échelle est un point essentiel de cette thèse : le graphite irradié n'est plus du graphite, mais un carbone nanoporeux turbostratique. Ce postulat aura des conséquences sur le procédé de décontamination des graphites irradiés.

Des observations similaires sont constatées pour tous les échantillons de graphites ayant reçus des fluences élevées à une température donnée (G2-32, SLA2-53, SLA2-129 mais également dans le cas de SLA2-139 qui a reçu une fluence moindre mais à faible température).

IV.1.1.2 Evolutions avec la fluence

Pour mieux comprendre l'évolution de la nanostructure sous l'effet de l'irradiation, des échantillons soumis à de plus faibles fluences neutroniques ont alors été observés pour visualiser des états de dégradations intermédiaires.

Sur ces échantillons ayant reçu une fluence intermédiaire (figure 38), comme c'est le cas pour l'échantillon SLA2-122, un faisceau de « plis » est visible. L'irradiation neutronique modifie donc la

morphologie des plaquettes en créant dans un premier temps des « plis » de plans de graphène à l'échelle de la centaine de nanomètres.

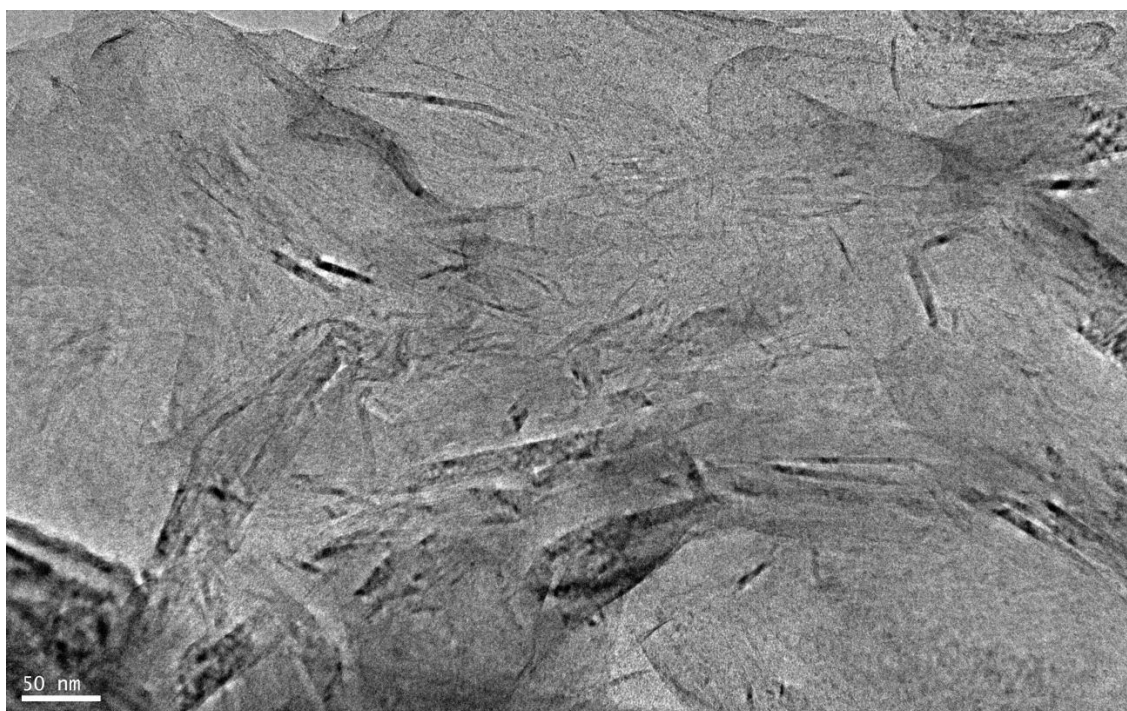


Figure 38 : Visualisation de la nanostructure de SLA2-122 dans une zone partiellement dégradée.

Ces zones partiellement dégradées à l'échelle de la centaine de nanomètres sont également visibles sur les échantillons ayant reçu les plus fortes fluences globales comme le graphite G2-27.

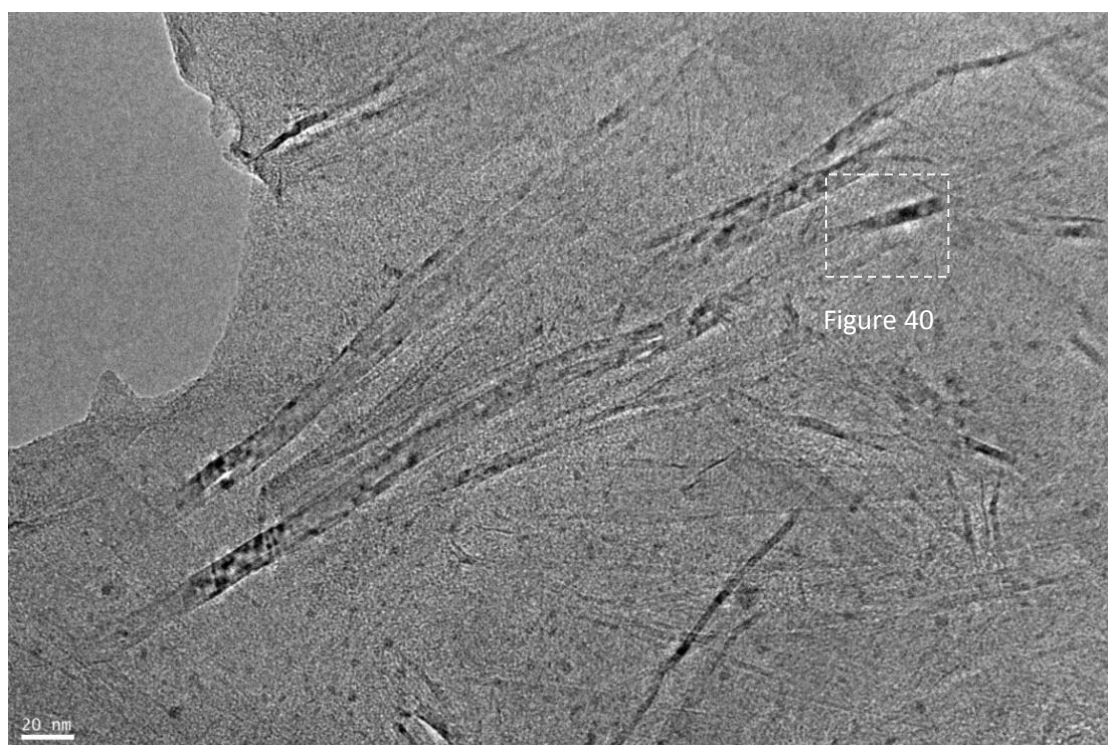


Figure 39 : particule de G2-27 qui présente une zone partiellement dégradée.

Sur la figure 40, une zone située dans un « faisceau » de la particule de G2-27 peu dégradée (figure 39) est observée en haute résolution. L'empilement des plans a été préservé malgré un nombre non négligeable de défauts de structure. En effet, les plans ne sont pas totalement droits et contiennent des défauts d'empilements caractéristiques de l'irradiation neutronique. Cependant, la nanostructure est restée lamellaire.

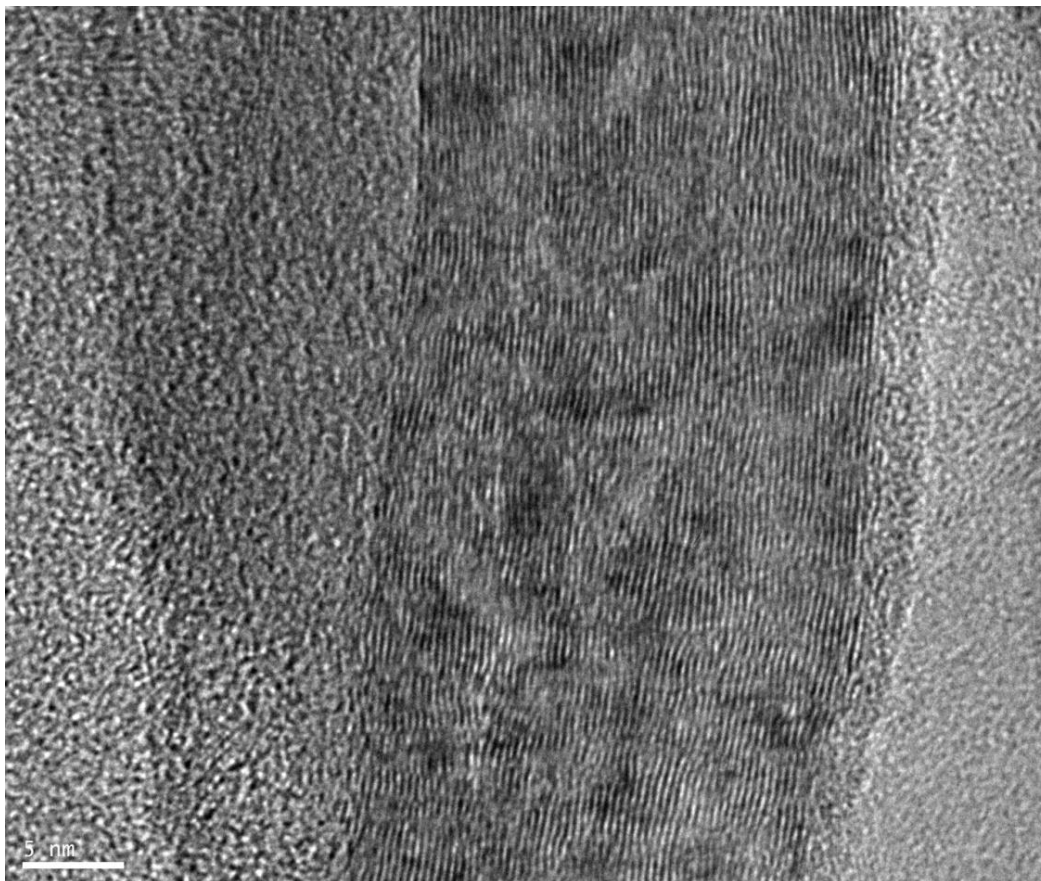


Figure 40 : Grandissement haute résolution dans une zone de « faisceaux » d'une particule partiellement dégradée de G2-27 présentant une structure lamellaire.

IV.1.1.3 Interprétations

Avec l'irradiation neutronique, ces « faisceaux » de plans de graphène apparaissent quelle que soit la fluence. Ils sont les stigmates d'une zone qui commence à subir les effets de l'irradiation neutronique.

En effet, ces feuillets, même ondulés restent empilés et ces particules conservent donc une nanostructure lamellaire à l'échelle micrométrique voire nanométrique, comme le montrent les images de MET en mode haute résolution.

Avec l'augmentation de la fluence (à une température donnée) ces faisceaux de plans empilés deviennent de plus en plus petits (diminution du nombre de feuillets empilés) et leurs orientations sont de plus en plus aléatoires. Dans ces zones très dégradées, ces « faisceaux » n'apparaissent plus et laisse place à un aspect « spongieux » qui se matérialise par une nanostructure nanoporeuse.

IV.1.1.4 Hétérogénéités

A l'échelle micrométrique, un premier type d'hétérogénéité est observé entre les différentes particules du graphite pour un même échantillon. Des particules présentent un aspect de plaquette plane tandis que d'autres semblent très « froissées » et certainement dégradées à de plus petites échelles.

A l'échelle nanométrique, l'hétérogénéité des dégâts de nanostructure est observée sur tous les échantillons. Dans les échantillons ayant subi une haute fluence, certaines zones sont logiquement très dégradées structuralement, avec une nanostructure nanoporeuse, alors que des zones ont gardé leur nanostructure lamellaire initiale, malgré la présence de défauts structuraux.

En outre, cette hétérogénéité à l'échelle sub-micrométrique peut être détectée au sein d'une même particule. Les images des deux figures suivantes illustrent cela sur l'échantillon SLA2-139 (irradié à faible température).

Ces observations d'un échantillon hétérogène résultant d'une irradiation neutronique à basse température, amène notamment à penser que la température, bien qu'étant d'une grande importance, n'est pas le seul paramètre responsable de ces hétérogénéités.

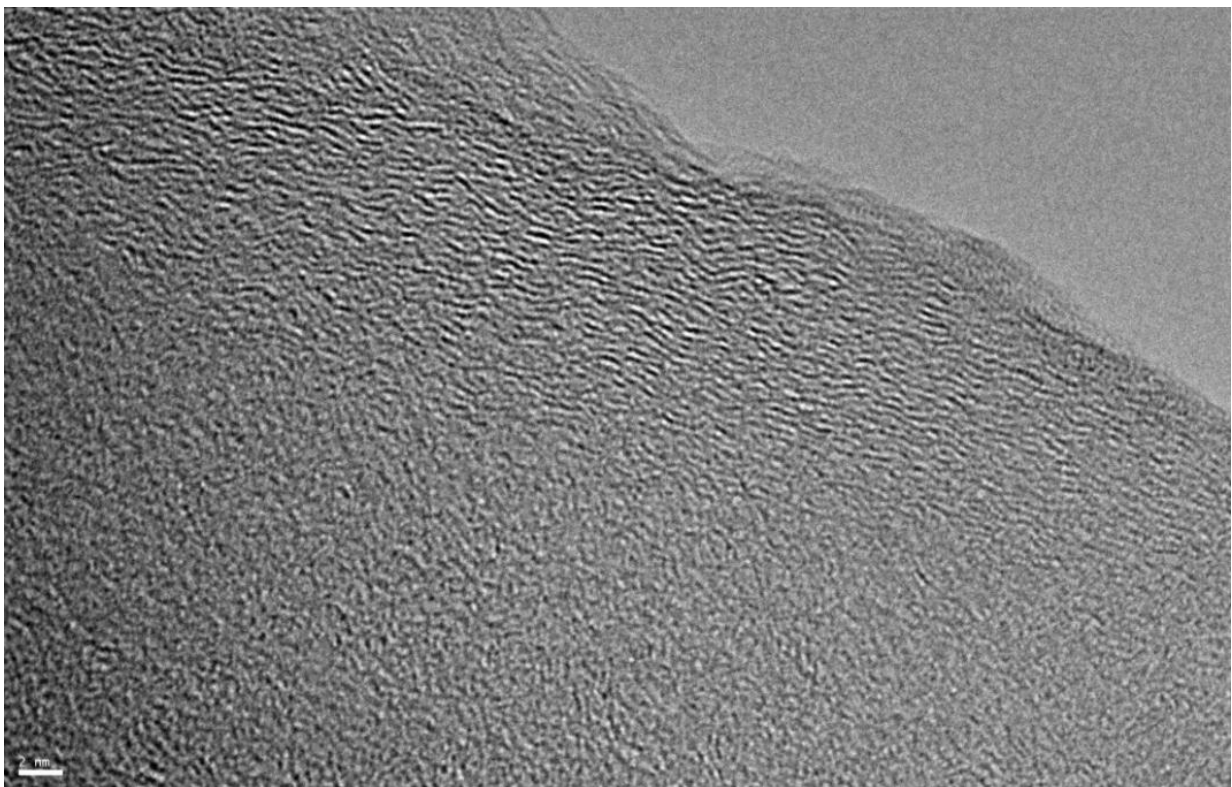


Figure 41 : Image METHR du graphite SLA2-139 d'une zone très dégradée.

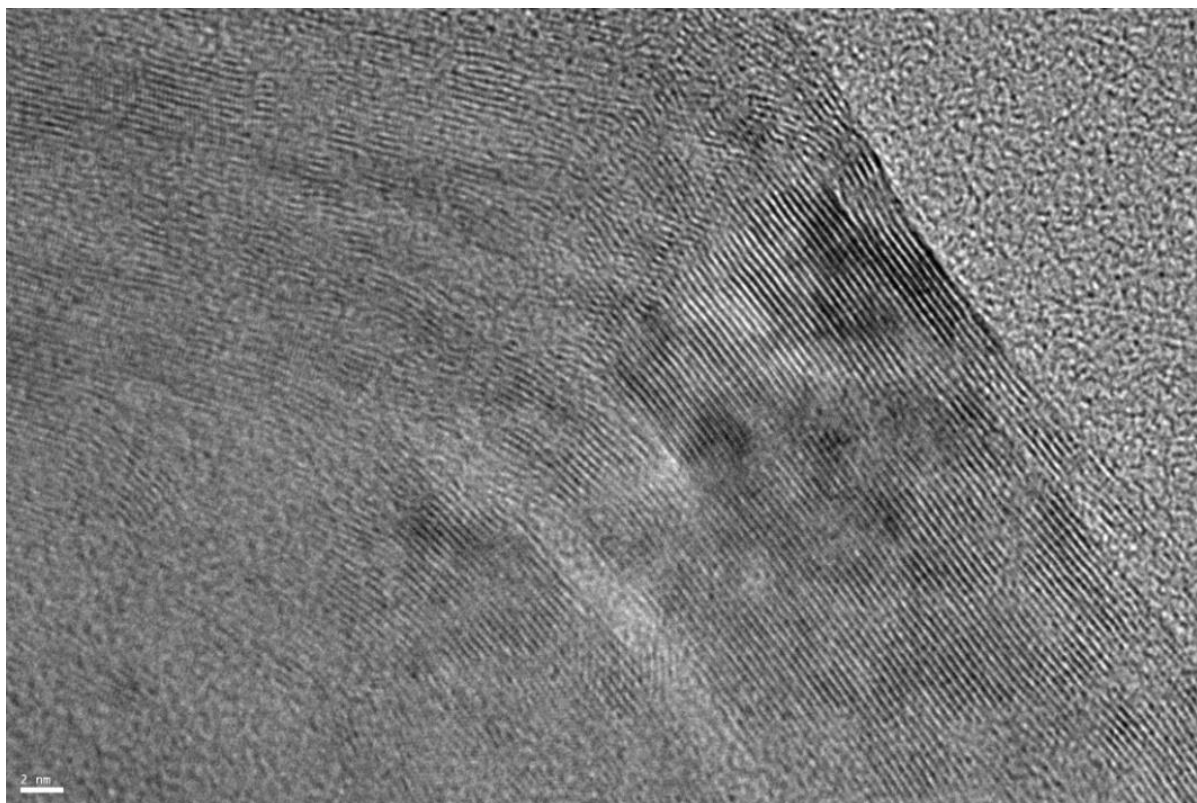


Figure 42 : Image METHER du graphite SLA2-139 d'une zone peu dégradée.

Du fait de ces hétérogénéités, que ce soit à l'échelle de la morphologie des particules ou à l'échelle de la structure et de la nanostructure, il est donc important de considérer les effets de l'irradiation neutronique sur l'organisation multi-échelle de ces matériaux carbonés.

IV.1.2 Observations complémentaires des graphites irradiés en mode fond noir

Pour mieux visualiser l'hétérogénéité, et notamment au niveau de la nanostructure, des images de fond noir ont été effectuées. Elles permettent de voir ces modifications structurales, mais sur des images obtenues à petit grandissement (de l'ordre de 10 000 x), contrairement au mode classique qui requiert la haute résolution. Cela permet donc d'avoir une information plus globale.

Dans ce mode, l'image est obtenue à partir d'un seul faisceau diffracté (002 ou 11.0) sélectionné par un petit diaphragme dans le plan focal de la lentille-objectif. Des images dites de moyenne résolution mais très contrastées sont ainsi obtenues.

En fond noir 002, la projection des unités structurales de base est visualisée sous la forme de domaines lumineux, tandis que les « plis » d'une orientation donnée (sélectionnée par la position du diaphragme) apparaissent sous la forme de bandes blanches.

Dans le cas de lamelles planes formées de grandes cristallites superposées, des moirés sont observés. Le contraste de ces moirés est fortement accentué dans les images de fond noir 11.0. C'est une façon simple d'évaluer la taille des cristallites.

Des détails sur ces techniques et sur leurs applications aux matériaux carbonés sont disponibles dans l'article de Rouzaud et Oberlin (Carbon 1989).

La figure suivante est une image en mode fond noir 11.0 de la figure 35 du graphite G2-27 (haute fluence).

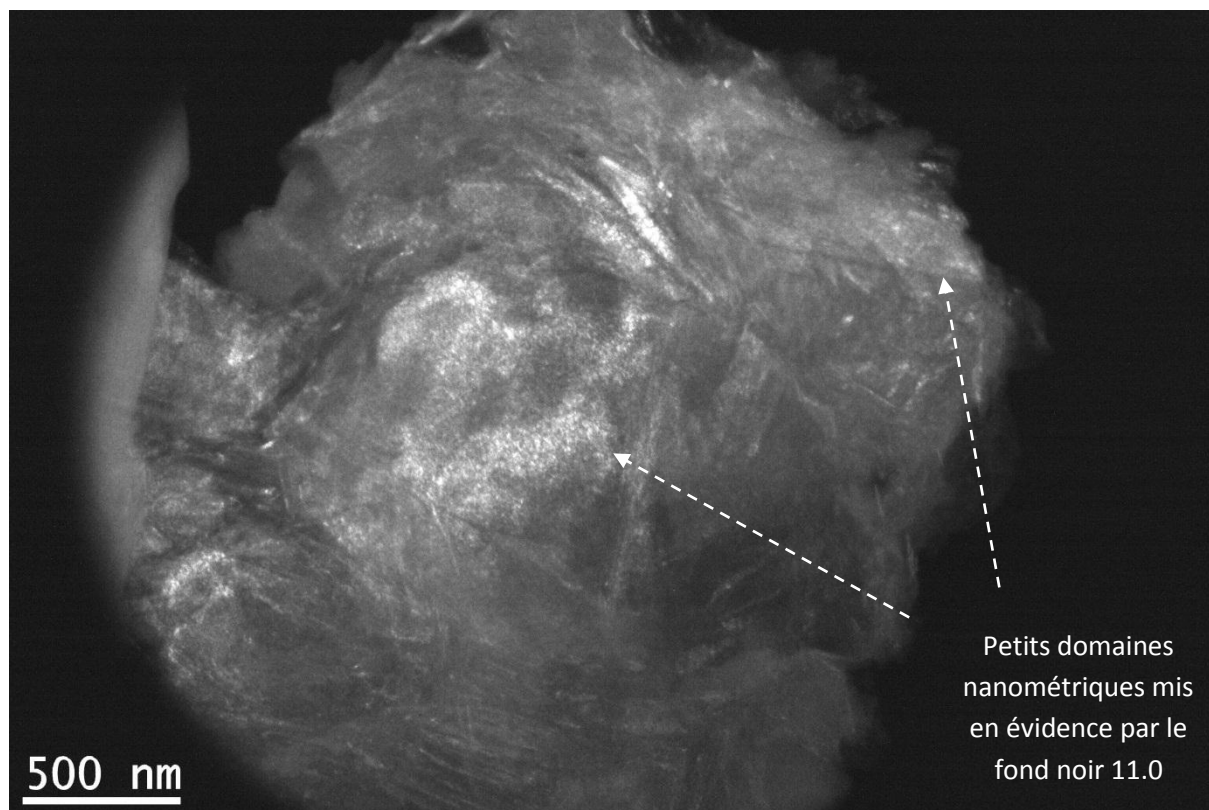


Figure 43 : Particule micrométrique de G2-27, mode fond noir 11.0.

Les domaines cohérents restent visibles (figure 43) bien que les franges de Moiré caractéristiques des graphites G2 vierges de plus 100 nm aient quasiment disparu. Désormais, de petits domaines lumineux de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres sont observables. Une telle image résulte du « froissement » d'une grande lamelle pour donner cette mosaïque de petits domaines cohérents. Cette forte diminution de la taille des domaines est en excellent accord avec les données globales obtenues en DRX et microspectrométrie Raman.

En mode fond noir 002, les « plis » de la lamelle dus à des effets d'irradiation peuvent être visualisés. Les bandes brillantes de ces images de fond noir 002 correspondent aux empilements de feuillets sous l'angle de Bragg, c'est-à-dire parallèles au faisceau incident.

Dans le cas du graphite vierge, les lamelles sont planes et généralement posées à plat sur la membrane support. Elles ne peuvent donc pas donner de faisceau diffracté 002 et restent éteintes en fond noir 002. Lorsque les lamelles sont sur la tranche ou bien qu'elles sont plissées, ces zones sont alors sous l'angle de Bragg et apparaissent sous la forme de bandes lumineuses.

Dans le cas des graphites irradiés, les lamelles sont plus ou moins fortement plissées. Plus elles sont plissées, plus les bandes lumineuses sont minces. Dans le cas extrême, les carbones nanoporeux d'aspect « spongieux » donnent des agrégats de petits domaines lumineux de dimension nanométrique.

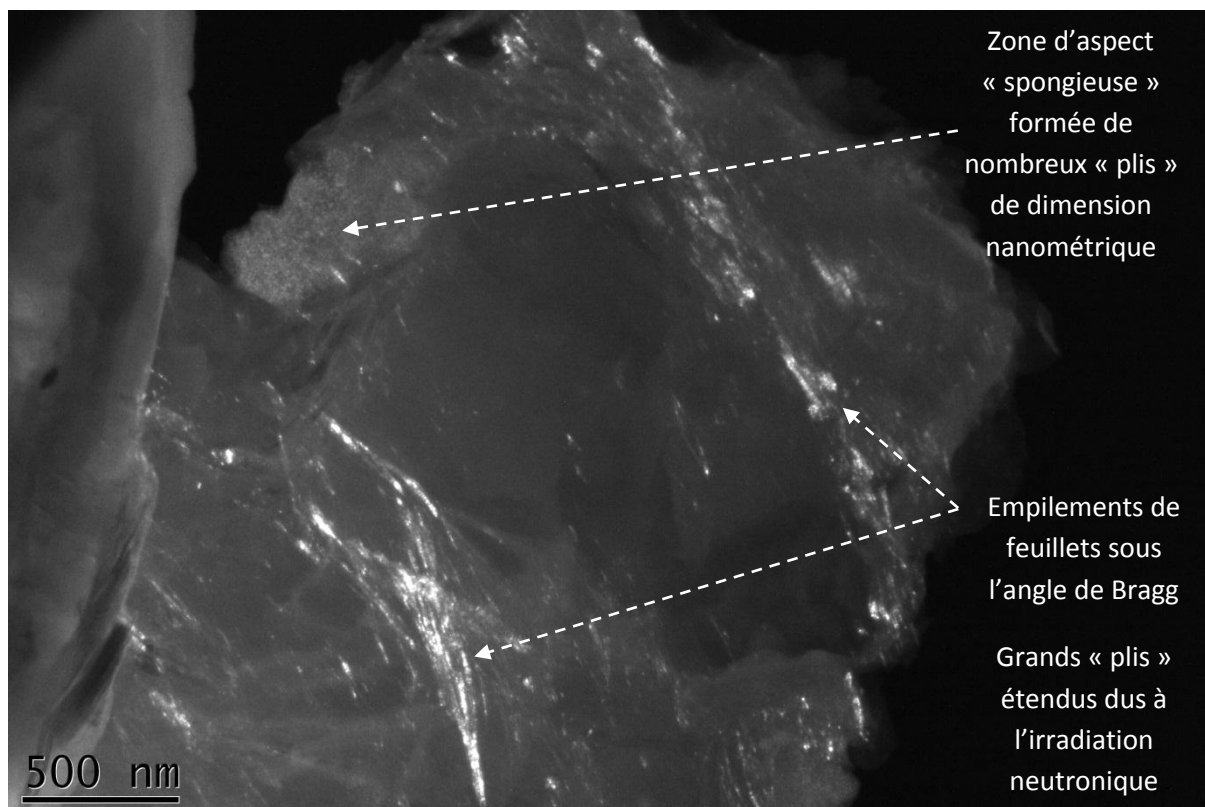


Figure 44 : Particule micrométrique de G2-27, mode fond noir 002. Mise en évidence des hétérogénéités.

Ces observations complémentaires permettent de mieux visualiser les effets de l'irradiation neutronique sur le graphite. La forte hétérogénéité mise en évidence par ce mode d'observation conforte la nécessité de mieux quantifier l'organisation multi-échelle des graphites irradiés. Les statistiques et cartographies Raman couplées à la MET sont ainsi abordées dans la partie suivante.

IV.2 Statistiques Raman

Les hétérogénéités et les dispersions des mesures de microspectrométrie Raman, peu prises en compte dans les études précédentes, pourraient permettre d'établir des liens quantitatifs entre la structure et la nanostructure. Ainsi, des analyses statistiques ont tout d'abord été réalisées sur tous les graphites irradiés disponibles et reliées avec les paramètres d'irradiation (fluence, température d'irradiation). Le but est de quantifier les hétérogénéités structurales et nanostructurales mises en évidence par la MET⁷.

Pour rappel, une fluence neutronique élevée ainsi qu'une température d'irradiation basse favorise la présence de défauts dans le graphite irradié, ce qui se traduit notamment par l'augmentation des « paramètres Raman », à savoir le rapport d'intensité entre les bandes D_1 et G (I_{D1}/I_G) et la largeur à mi-hauteur de la bande G ($FWHM_G$).

IV.2.1 Graphites G2 irradiés

Seuls les graphites G2-27 et G2-46 ont pu être étudiés statistiquement. Ils représentent respectivement les deux extrêmes en termes d'irradiation neutronique pour le réacteur G2.

⁷ Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec C. Aupart dans le cadre d'un stage de Master 1.

Sur chaque échantillon, plus de trente mesures ont été réalisées et traitées en prenant en compte les bandes D_1 , G et D_2 . A noter que la bande D_3 est quasiment inexistante et n'a pas d'influence sur le traitement des données.

Comme préconisé dans les travaux d'Ammar et al. (Rapport Andra – ENS, 2010), la largeur à mi-hauteur de la bande G est représentée en fonction du rapport I_{D1}/I_G (figure 45).

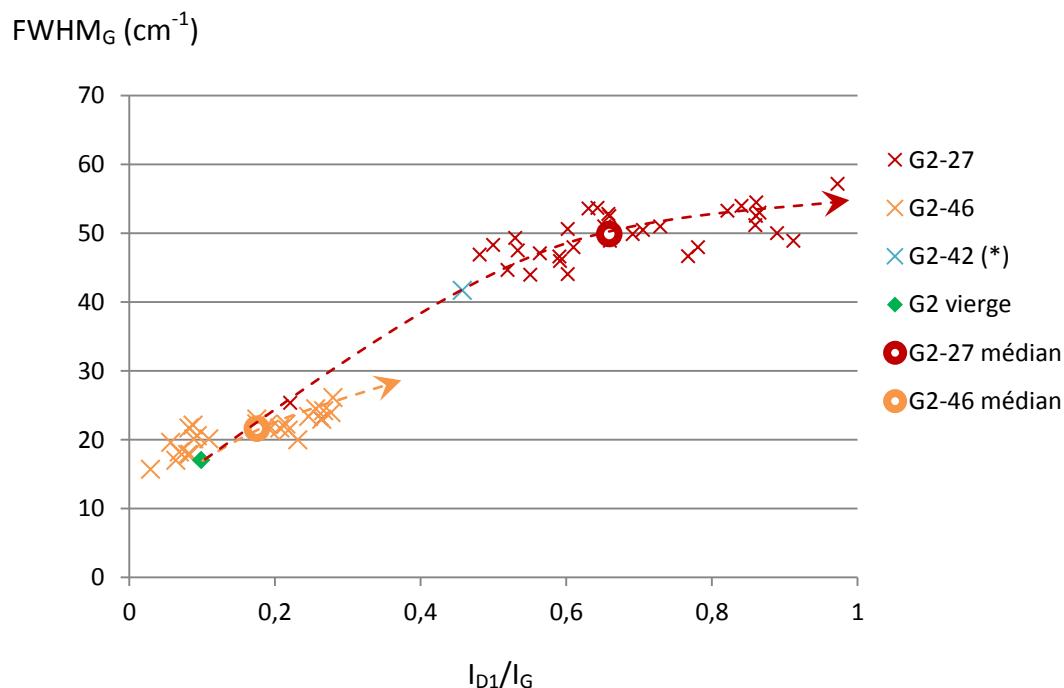


Figure 45 : Représentation du paramètre de largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction du rapport d'intensité I_{D1}/I_G sur plusieurs microparticules de G2-27 et G2-46. (*) La mesure de G2-42 est tirée des travaux d'Ammar (Rapport Andra – ENS, 2010).

Une irradiation croissante du graphite G2 conduit bien à une augmentation de l'intensité de la bande de défauts D_1 corrélée à un élargissement de la bande G (valeurs d' I_{D1}/I_G et $FWHM_G$ les plus hautes pour les mesures de G2-27 et les plus basses pour G2-46).

La mesure de G2-42 est une mesure de référence (valeur médiane) réalisée antérieurement à cette thèse (Rapport Andra – ENS, 2010) et correspond à un graphite G2 qui a reçu une fluence intermédiaire entre celles reçues par les échantillons G2-27 et G2-46.

Les pentes des courbes de tendance des fonctions qui représentent $FWHM_G$ en fonction d' I_{D1}/I_G semblent dépendre de la fluence neutronique (les températures d'irradiation de ces échantillons sont du même ordre d'un point de vue du « recuit » qui restent plutôt faibles devant les phénomènes d'irradiation). Ces courbes de tendances semblent être constituées de deux parties :

- La courbe croît tout d'abord, de manière linéaire, avec une pente d'environ 50 cm^{-1} pour G2-27. Cette pente est plus faible pour G2-46 et de l'ordre de 35 cm^{-1} .
- Un palier est ensuite atteint pour les grandes valeurs d' I_{D1}/I_G . Ainsi, à forte fluence (cas de G2-27), le palier de la courbe débute pour des grandes valeurs de rapports d'intensité Raman autour de 0,7 et stagne pour une valeur de $FWHM_G$ d'environ 55 cm^{-1} .

L'ordonnée à l'origine de ces courbes de tendance est d'environ 15 cm^{-1} , ce qui correspond à la largeur à mi-hauteur de la bande G pour un graphite de type HOPG.

La dépendance et la dispersion en fonction de la fluence neutronique est visible sur la figure 46.

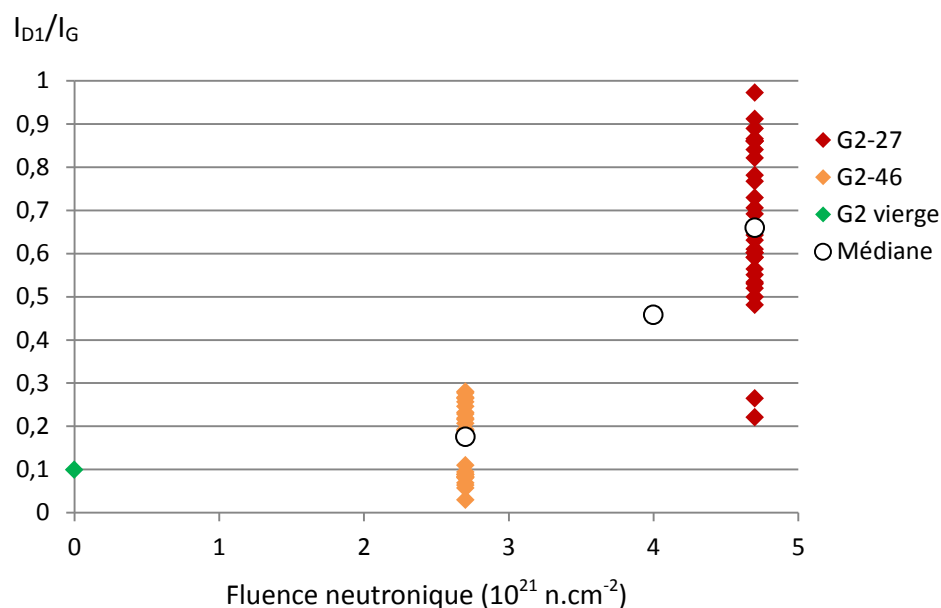


Figure 46 : Représentation de l'évolution du paramètre I_{D1}/I_G en fonction de la fluence neutronique reçue.

L'amplitude des mesures sur G2-46 est resserrée sur des valeurs basses et correspond à des graphites peu irradiés. La MET a effectivement montré qu'ils étaient encore sous forme de plaquettes peu plissées présentant des nanostructures lamellaires.

En revanche, l'amplitude des mesures sur G2-27 est relativement étendue. Des zones structurellement très dégradées ($I_{D1}/I_G > 0,8$) sont observées tandis que d'autres peuvent être conservées ($I_{D1}/I_G \approx 0,5$) voire très bien conservées ($I_{D1}/I_G < 0,5$).

D'autre part, notons que les valeurs médianes se situent au début du palier observé sur les droites de corrélation.

IV.2.2 Graphites SLA2 irradiés

La même méthode a été appliquée aux graphites irradiés du réacteur SLA2, sur 4 échantillons que sont SLA2-53, SLA2-122, SLA2-129 et SLA2-139. Contrairement aux échantillons de G2, des effets supplémentaires de température d'irradiation sont perceptibles.

En effet, il existe une zone de transition entre les températures de 300 et 400 °C (Burchell et al. 2011) à partir de laquelle le recuit de défauts peut devenir conséquent.

Comme précédemment, la largeur à mi-hauteur de la bande G a été tracée en fonction du rapport d'intensité entre les bandes D_1 et G.

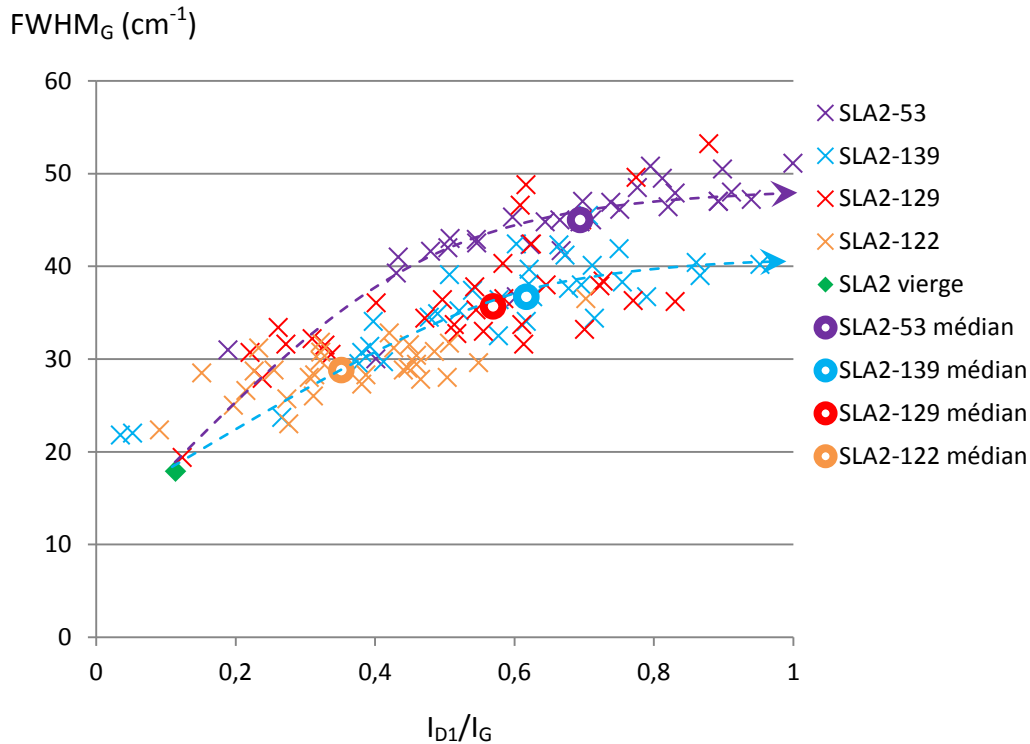


Figure 47 : Représentation du paramètre de largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction du rapport d'intensité I_{D1}/I_G sur plusieurs microparticules de SLA2-53, SLA2-139, SLA2-129 et SLA2-122.

Premièrement, une hétérogénéité importante dans les valeurs mesurées sur les échantillons les plus endommagés est visible (forte fluence et basse température). Les rapports I_{D1}/I_G des échantillons SLA2-139, SLA2-53 et SLA2-129 couvrent en effet toutes les valeurs entre 0,1 et 0,9.

Une courbe de corrélation avec une pente élevée suivie d'un palier est observée pour les échantillons SLA2-53 et SLA2-139. Pour SLA2-122, seul un palier est observé alors que les valeurs représentant l'échantillon SLA2-129 sont très dispersées et ne forment pas de tendance particulière.

L'échantillon SLA2-53 présente des hautes valeurs de paramètres Raman et la pente la plus élevée, d'une valeur de 40 cm^{-1} (ordonnée à l'origine autour de 17 cm^{-1}) avant d'atteindre un palier à partir de $I_{D1}/I_G = 0,6$ pour une valeur de FWHM_G d'environ $45-50 \text{ cm}^{-1}$. Ces résultats sont cohérents, cet échantillon combinant une relativement forte fluence avec une température plutôt basse.

Les échantillons SLA2-139 et SLA2-129 présentent également des valeurs de paramètres Raman élevées, mais pour des raisons indépendantes. En effet, pour SLA2-139, une température faible (236°C) permet un endommagement conséquent malgré une faible fluence. Une tendance peut être décelée avec une pente autour de 30 cm^{-1} (ordonnée à l'origine autour de 17 cm^{-1}) puis un palier à partir de $I_{D1}/I_G = 0,6$ pour une valeur de FWHM_G de 40 cm^{-1} .

Au contraire, la température de SLA2-129 est plus élevée (337°C), mais la forte fluence qu'a reçue cet échantillon a endommagé grandement le matériau dans certaines de ces zones. Certains points suivent la même tendance d'endommagement que SLA2-53 alors que d'autres suivent la tendance de SLA2-139 (largeur de la bande G plus ou moins faible avec l'augmentation du rapport I_{D1}/I_G).

Enfin, l'échantillon SLA2-122 a été soumis à une haute température ($> 400^\circ\text{C}$) et une fluence modérée. Il présente donc des valeurs bien moins importantes, directement autour d'un palier d'une valeur de 30 cm^{-1} pour FWHM_G à un ratio d'intensité I_{D1}/I_G d'environ 0,4.

Ces constatations sont confirmées sur les figures suivantes et complètent les études précédentes. En effet, sur les échantillons de SLA2, les effets de fluence sont biaisés en raison d'une grande plage de température qui varie de 236 à 412 °C. Néanmoins, la différence d'endommagement est faible entre SLA2-129 et SLA2-139, ce qui tend à démontrer que le paramètre principal d'endommagement des graphites de G2 et SLA2 reste la fluence neutronique pour des températures inférieures à 400 °C.

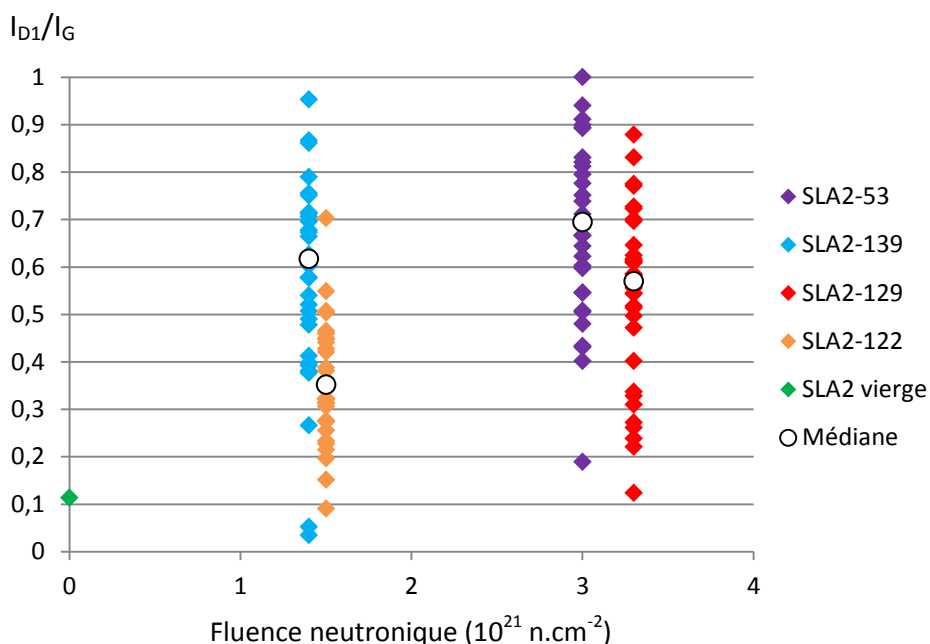


Figure 48 : Graphites irradiés de SLA2. Représentation de l'évolution du paramètre I_{D1}/I_G en fonction de la fluence neutronique reçue.

Cela dit, la figure ci-dessous met en évidence l'influence de la température entre SLA2-53 et SLA2-129 (fortes fluences), le premier présentant des valeurs de ratios I_{D1}/I_G plus élevées. L'effet de température à plus faible fluence constante (SLA2-139 et SLA2-122) est d'autant plus évident. En effet, des recuits importants semblent pouvoir se produire à partir de 400 °C.

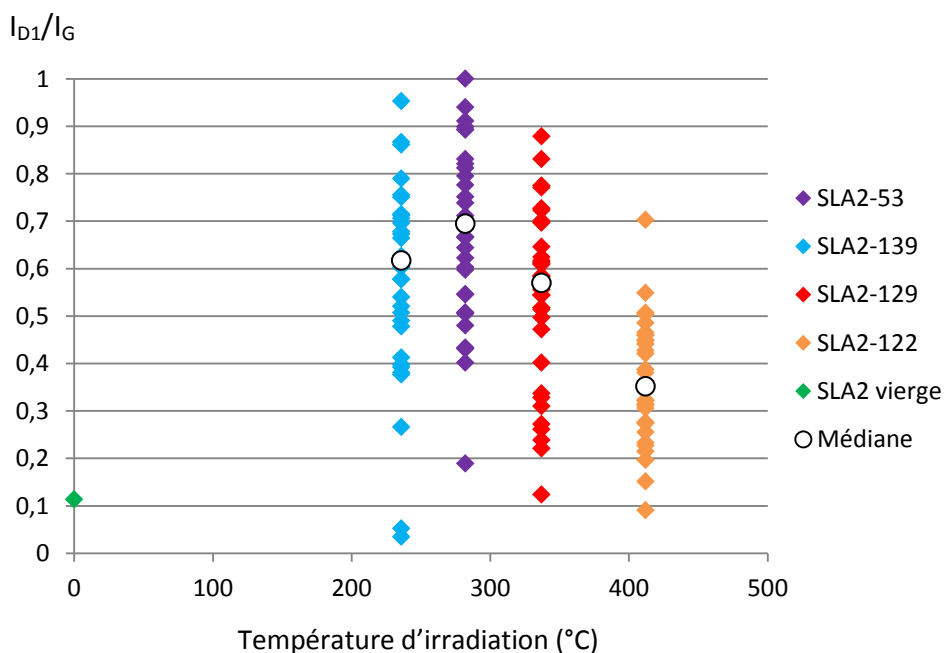


Figure 49 : Graphites irradiés de SLA2. Représentation de l'évolution du paramètre I_{D1}/I_G en fonction de la température d'irradiation.

IV.2.3 Interprétations et différences entre G2 et SLA2

Dans tous les cas, quel que soit le réacteur nucléaire considéré (SLA2 ou G2), l'augmentation de fluence provoque un élargissement statistique de la bande G et une augmentation du rapport I_{D1}/I_G .

La nanostructure du graphite est certainement plus durement touchée dans les cas de fortes fluences, ce qui rend compte de l'importance primordiale de la fluence neutronique.

L'augmentation de la température induit également un recuit caractérisé par de plus faibles valeurs de ratios I_{D1}/I_G et $FWHM_G$. Pour les plus fortes fluences, ce recuit n'a pas autant d'effet, mais amène à penser que la température jouerait tout de même un rôle dans l'hétérogénéité des défauts. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement dans le chapitre sur les graphites implantés et la discussion générale de ce manuscrit.

La température d'irradiation, au-delà de 400 °C, pourrait donc avoir un effet, toutefois de second ordre par rapport à la fluence reçue, sur la nanostructure résultante de l'équilibre entre fluences et températures sur certaines zones de ces graphites irradiés. En effet, à haute températures, plus de défauts pourraient être recuits au fur et à mesure de l'irradiation neutronique dans certaines zones. Cela dit, l'effet d'une haute température sur des échantillons ayant subi de hautes fluences n'a pu être étudié faute d'échantillon disponible. Cette piste a été étudiée *via* des échantillons analogues implantés en ^{13}C .

Il est également remarquable que ces deux graphites de G2 et SLA2 ne se dégradent pas de la même manière. Cela n'est pas dû à la faible différence entre les graphites vierges mais plutôt aux conditions des réacteurs.

IV.3 Couplage MET/Raman

La microspectrométrie Raman a une résolution spatiale d'environ $1\text{ }\mu\text{m}^2$ en surface et de quelques centaines de nanomètres en profondeur. Dans le cas d'échantillons hétérogènes, il existe les possibilités soit d'enregistrer un nombre conséquent de spectres, comme précédemment, soit de réaliser des cartographies.

Avant cela, une méthode originale de quantification ponctuelle des données Raman et des images de MET a été testée.

Pour rappel, la démarche consiste à repérer plusieurs particules à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) de par leur aspect plan ou non, puis à retrouver ces particules à l'aide du microscope optique du microspectromètre Raman et d'enregistrer des spectres Raman dans des zones les plus minces possibles. Celles-ci pourront ensuite être observées en METHR.

Ce protocole permet de vérifier que les données structurales quantitatives moyennées sur une surface de quelques micromètres carrés sont en bon accord avec l'observation directe de la structure et de la nanostructure par MET.

En outre, l'intérêt de ce couplage est aussi d'évaluer de façon au moins semi-quantitative l'hétérogénéité des dégâts des échelles micrométriques à nanométriques.

La cartographie Raman couplée aux observations MET est donc une variante de cette méthode de couplage avec un enregistrement de spectres Raman qui balayent entièrement une particule micrométrique.

Le couplage MET/Raman simple a été réalisé sur différentes particules de l'échantillon SLA2-53, tandis que la cartographie a été enregistrée pour une particule très dégradée de l'échantillon G2-27.

IV.3.1 Couplage MET/Raman sur une particule de SLA2-53

Cet échantillon a été choisi pour deux raisons principales : d'une part, il s'agit d'un des échantillons qui a reçu la plus forte fluence. Les observations de MET et les analyses de microspectrométrie Raman ont mises en évidence des particules particulièrement dégradées. D'autre part, cet échantillon montrait une forte hétérogénéité quelle que soit l'échelle d'observation.

Pour illustrer la démarche utilisée, les résultats de ce couplage seront présentés sur deux particules du graphite SLA2-53 ayant des organisations multi-échelle « extrêmes » : une particule peu dégradée d'aspect lamellaire et une particule dégradée d'aspect froissé.

IV.3.1.1 Particule de SLA2-53 de morphologie restée lamellaire

Cet échantillon particulièrement irradié contient toujours des particules de morphologie plane. La MEB permet de repérer ces particules *a priori* peu dégradées qui se présentent généralement sous l'aspect de plaquettes planes micrométriques.

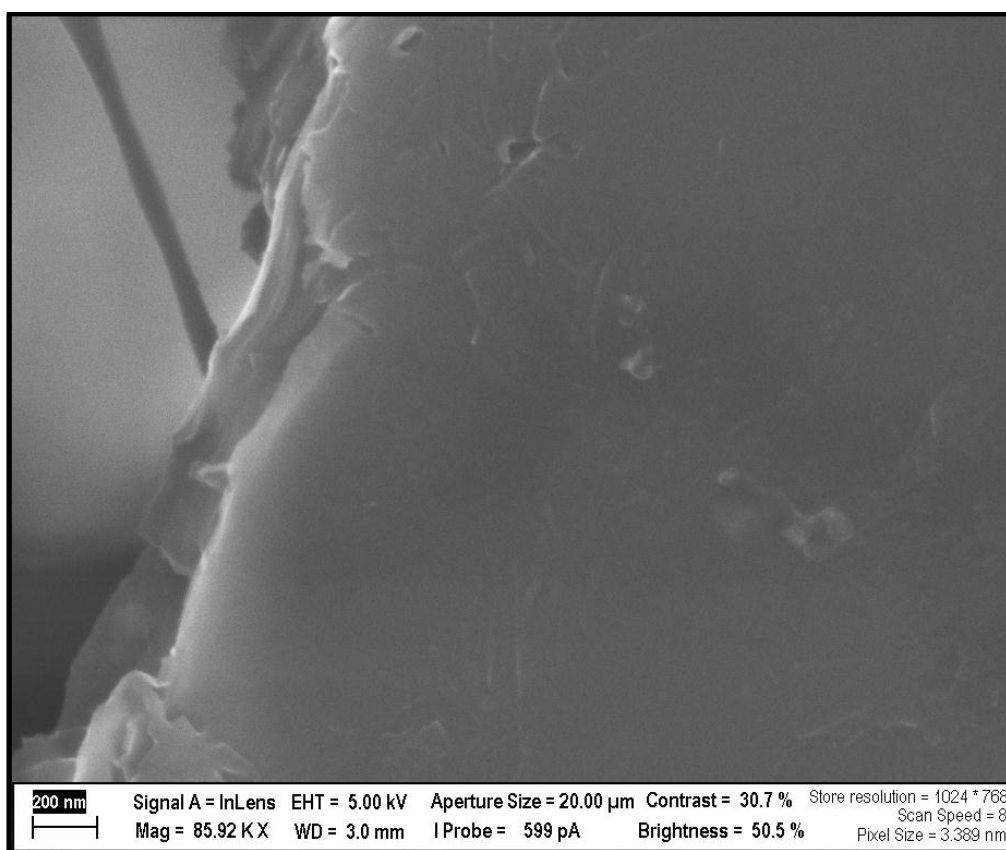


Figure 50 : Imagerie MEB d'une particule lamellaire de SLA2-53.

Cette particule est ensuite repérée sur le microscope optique du microspectromètre Raman afin de réaliser l'analyse.



Figure 51 : Microparticules du graphite irradié SLA 53 déposé sur une grille « lacey » de MET. Le cercle rouge représente la zone analysée en spectrométrie Raman de la partie lamellaire sélectionnée en MEB.

Sur cette zone suspectée peu dégradée, un spectre Raman proche de celui d'un graphite vierge est effectivement obtenu. Cela dit, l'intensité relative de la bande D₁ est un peu plus importante et la bande G est légèrement plus large (qui augmente de 18 à environ 27 cm⁻¹) que pour le graphite vierge. Un épaulement vers 1615 cm⁻¹, c'est-à-dire à la place de la bande D₂, est également visible. Les dégâts structuraux dans cette zone sont donc très légers, mais notables.

Intensité (u.a.)

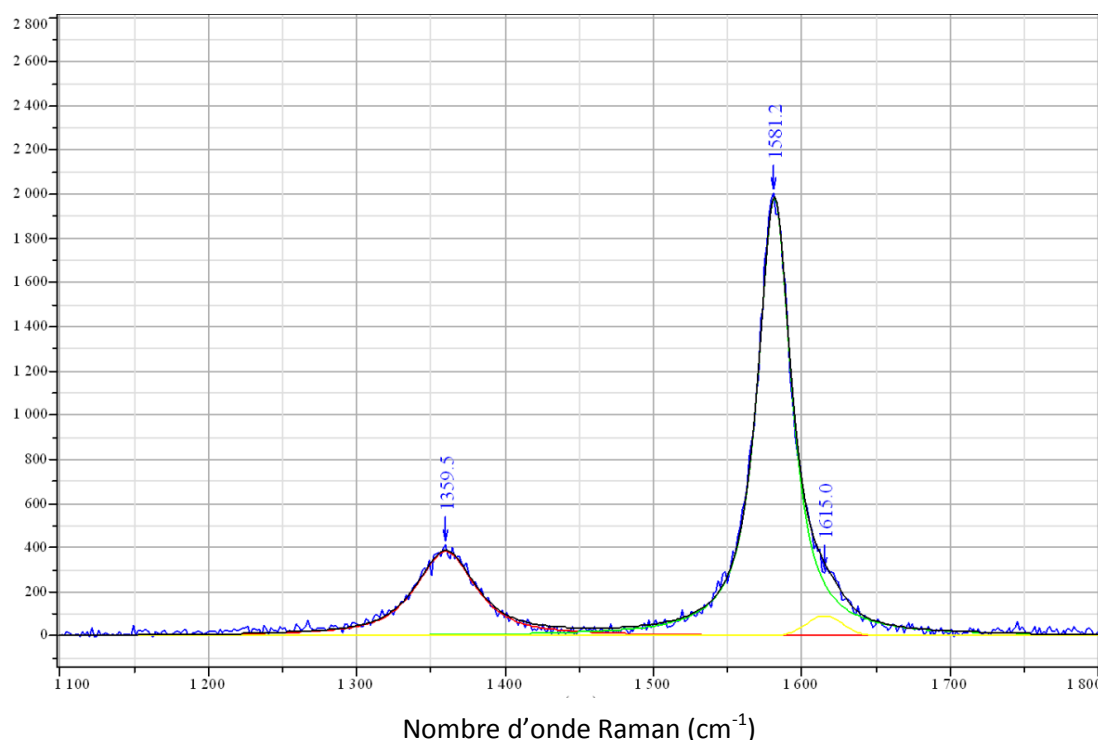


Figure 52 : Spectre Raman d'une particule conservée de SLA2-53.

Dans le tableau ci-dessous, sont résumées les données tirées du spectre Raman ci-dessus. Pour rappel, un diamètre moyen de la cristallite autour de 90 nm est obtenu sur le graphite vierge SLA2

avec la même méthode et le même coefficient $C(\lambda_L)$ (12,26) utilisé dans la relation donnant la valeur du La à partir du rapport I_{D1}/I_G (cf. Chapitre I).

Tableau 11 : Données Raman d'une particule conservée de SLA2-53.

	SLA2 vierge	SLA2-53 (cette particule)
Largeur à mi-hauteur Bande G (cm^{-1})	18 ± 2	$26,7 \pm 1$
Rapport des intensités I_{D1}/I_G	$0,14 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,01$
Estimation « La » (nm, $C(\lambda_L) = 12,26$)	87 ± 20	$64,5 \pm 10$

Pour visualiser directement les modifications structurales subies par cette particule lors de l'irradiation neutronique, la zone d'environ un micromètre carré où a été enregistrée le spectre Raman a été balayée au MET en mode haute résolution. Une nanostructure lamellaire est logiquement très majoritairement observée avec de longs plans de graphène relativement bien empilés sur plusieurs centaines de nanomètres (figure 53).

Cependant, de légères ondulations sont visibles et attestent des marques laissées par l'irradiation neutronique. De légers défauts d'empilement sont également visibles et contribuent à la légère augmentation de la largeur de la bande G et du rapport d'intensité entre les bandes D_1 et G (I_{D1}/I_G).

La METHR met donc en évidence les défauts structuraux détectés en microspectrométrie Raman et confirme le maintien de la nanostructure lamellaire dans certaines zones des graphites très irradiés, pour lesquelles les valeurs de I_{D1}/I_G et FWHM_G sont relativement proches de celles du graphite vierge.

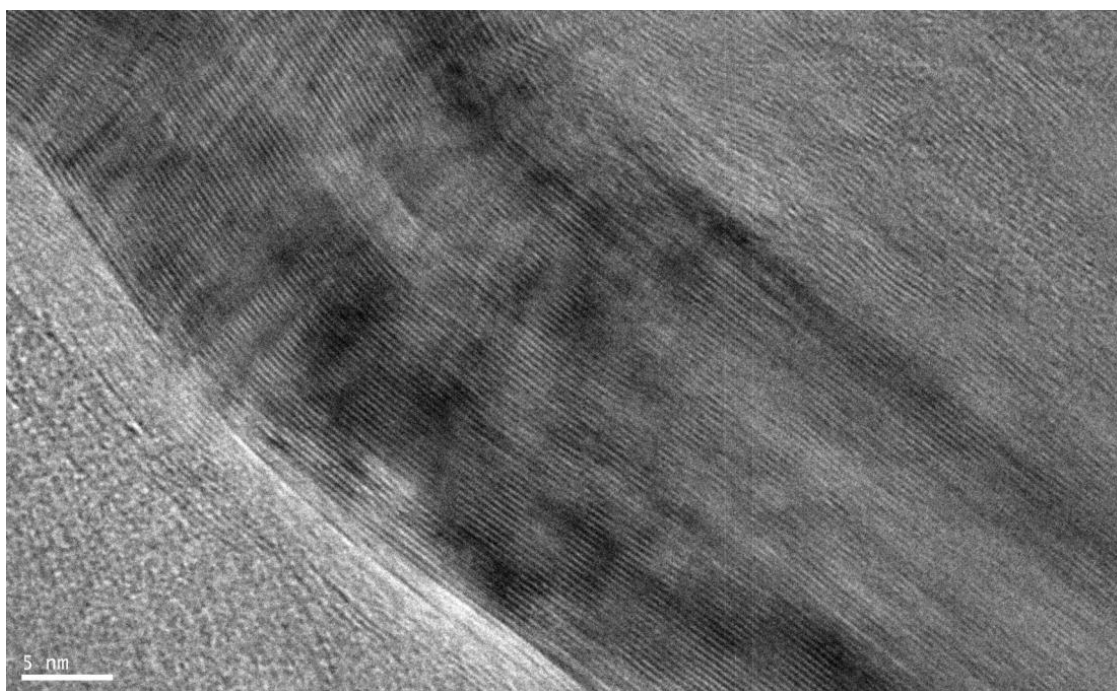


Figure 53 : Image METHR d'une particule de SLA2-53 où la nanostructure lamellaire a été conservée.

IV.3.1.2 Particule de SLA2-53 dégradée

Précédemment, il a été mis en évidence qu'une particule dégradée possède un aspect « froissé », beaucoup de « plis » et des amas de plans de graphène mal empilés.

Une particule de ce type a donc été sélectionnée dans l'échantillon SLA2-53 par MEB et repérée sur le microscope optique du microspectromètre Raman.

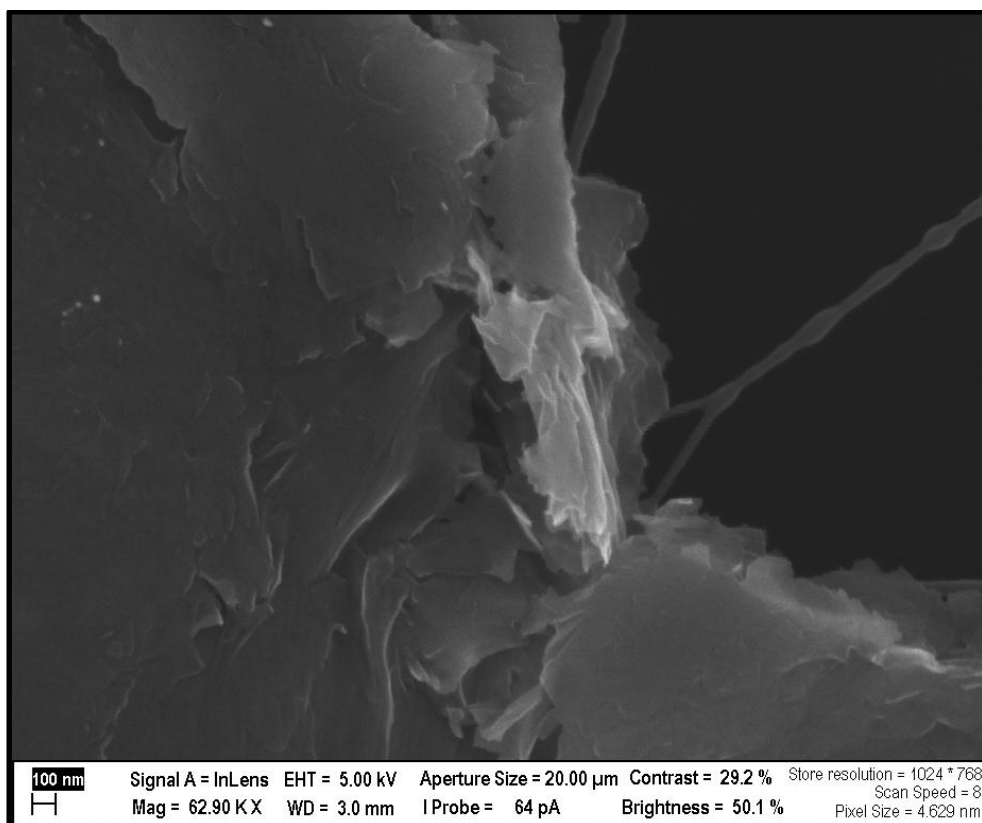


Figure 54 : Image MEB d'une particule dégradée et « plissée » de SLA2-53.

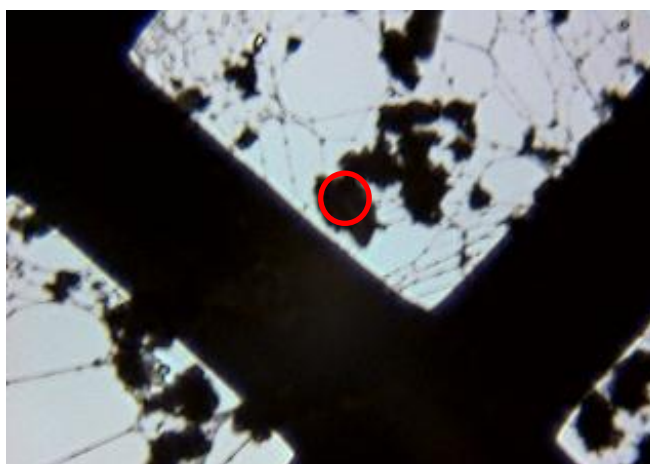


Figure 55 : Image de microscope optique de la particule très dégradée de graphite sélectionnée. Le cercle rouge représente la zone analysée en spectrométrie Raman.

Comme attendu, un spectre Raman avec une bande D_1 intense et une bande G relativement large est obtenu. Cela atteste de la dégradation structurale importante de cette zone.

Intensité (u.a.)

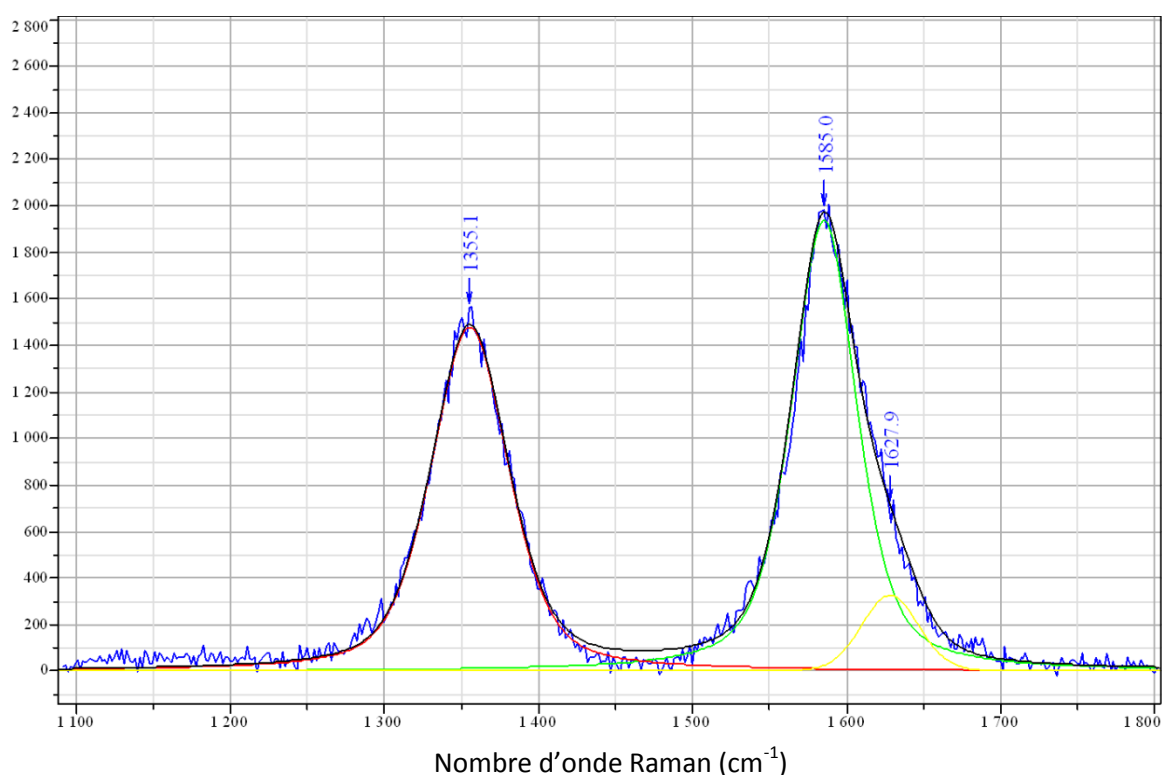


Figure 56 : Spectre Raman d'une particule très dégradée de SLA2-53.

Dans le tableau ci-dessous, sont résumées les données tirées du spectre Raman ci-dessus.

Tableau 12: Données Raman particule très dégradée de SLA2-53.

	SLA2 vierge	SLA2-53 (cette particule)
Largeur à mi-hauteur Bande G (cm^{-1})	18 ± 2	$50,1 \pm 1$
Rapport des intensités I_{D1}/I_G	$0,14 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,01$
Estimation « La » (nm, $C(\lambda_L) = 12,26$)	87 ± 20	$16,1 \pm 10$

En MET, la zone a été balayée en mode haute résolution. Les dégâts de structure et de nanostructure associés à cette particule sont particulièrement bien visibles avec l'observation de petits empilements de seulement quelques feuillets de graphène de dimension nanométrique.

La nanostructure lamellaire originelle a en majorité laissé place à une nanostructure nanoporeuse et correspond à des paramètres Raman qui caractérisent un matériau carboné très dégradée ($I_{D1}/I_G > 0,7$ et FWHM_G de l'ordre 50 cm^{-1}).



Figure 57 : Imagerie METHR d'une particule très dégradée de SLA2-53. A noter la faible dimension des feuillets de graphène et des empilements qu'ils forment désormais. La désorientation de ces derniers est responsable d'une nanostructure nanoporeuse.

IV.3.2 Cartographie Raman sur une particule micrométrique du graphite G2-27

Pour tenter d'améliorer la quantification de cette hétérogénéité structurale des graphites irradiés à forte fluence, une cartographie Raman a été réalisée sur une particule micrométrique de G2-27. Ensuite, cette cartographie a été couplée avec des observations de MET en mode haute résolution. Le but est également de mieux comprendre la signification des spectres Raman dans les zones intermédiaires, le tout sur une même particule micrométrique. Les hétérogénéités ont ainsi été étudiées à l'échelle d'une particule et ont complété les statistiques Raman tout en leur donnant une signification *via* de nouvelles observations de MET.

L'échantillon G2-27 a été choisi pour la forte fluence à laquelle il a été soumis (comme pour SLA2-53 précédemment).

Pour réaliser une cartographie Raman, la particule doit être entièrement balayée par le faisceau laser du microspectromètre Raman. La résolution spatiale est de $1 \mu\text{m}^2$. La cartographie est ensuite constituée de « pixels » carrés d'un micron de côté.

Le paramètre utilisé pour attribuer le niveau de gris aux pixels est la largeur à mi-hauteur de la bande G. Ce paramètre est utilisé pour s'affranchir des différences d'intensités de bandes entre les enregistrements.

Pour rappel, avec la fluence neutronique, la bande G de l'échantillon s'élargit et la largeur à mi-hauteur peut mesurer de 30 à 60 cm^{-1} (celle du G2 vierge étant d'environ 17 cm^{-1}).

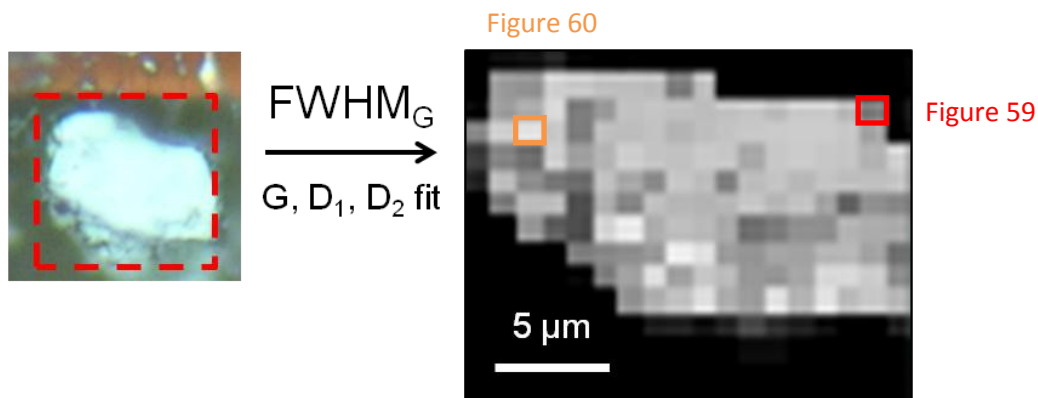


Figure 58 : Cartographie Raman obtenue d'une particule micrométrique de G2-27.
Les zones orange et rouge ont ensuite été balayées en HRTEM.

La correspondance entre la dégradation structurale (paramètre $FWHM_G$) et le niveau de gris des pixels est détaillée dans le tableau 13.

Tableau 13 : Quantification des dégâts structuraux dans les différentes zones d'une particule micrométrique de G2-27 et attributions des niveaux de gris des pixels en fonction de la largeur à mi-hauteur de la bande G (cm^{-1}).

Domaine $FWHM_G$ (cm^{-1})	% de pixels ($\pm 5\%$)	Niveau de gris du pixel
$FWHM_G < 40$	5	
$40 > FWHM_G > 45$	34	
$45 > FWHM_G > 50$	27	
$50 > FWHM_G > 55$	29	
$55 > FWHM_G > 60$	5	
Fond noir	-	

A première vue, la dégradation structurale est bien hétérogène à l'échelle de cette particule micrométrique et la valeur $FWHM_G$ varie selon la zone analysée. La particule a ensuite été observée par MET en mode haute résolution pour confirmer la correspondance de ces mesures avec la dégradation structurale et nanostructurale directement observée à l'échelle nanométrique.

Dans les zones où la bande G est très large (supérieure à 50 cm^{-1}), non seulement la structure est très dégradée (feuillets très courts et très mal empilés), mais la nanostructure est bien devenue majoritairement nanoporeuse, c'est-à-dire que les petits empilements de feuillets sont orientés de façon quasi aléatoire (figure 59). Il est de nouveau mis en évidence que, dans les zones les plus dégradées structuralement, la nanostructure est passée de lamellaire à nanoporeuse.

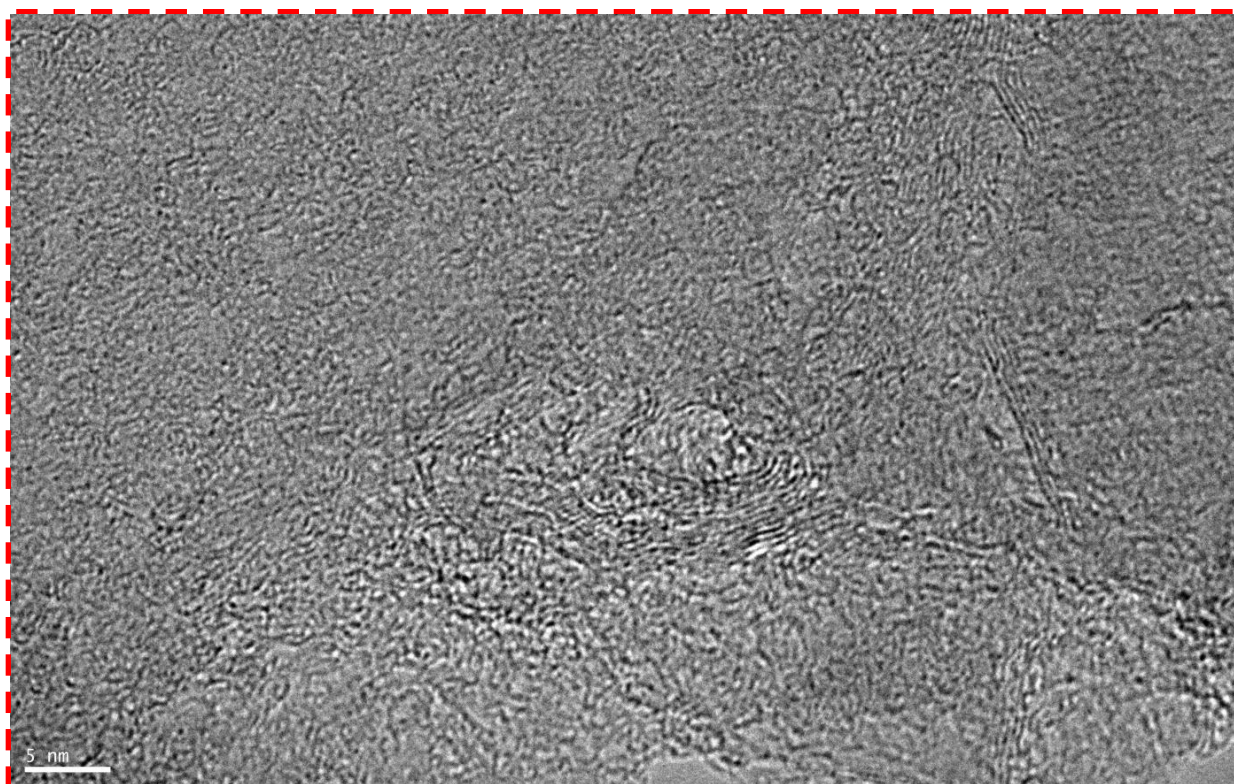


Figure 59 : Zone dégradée du G2-27. Nanostructure nanoporeuse repérée dans la zone rouge de la cartographie Raman qui correspond à une valeur élevée de FWHM_G (55 cm^{-1}).

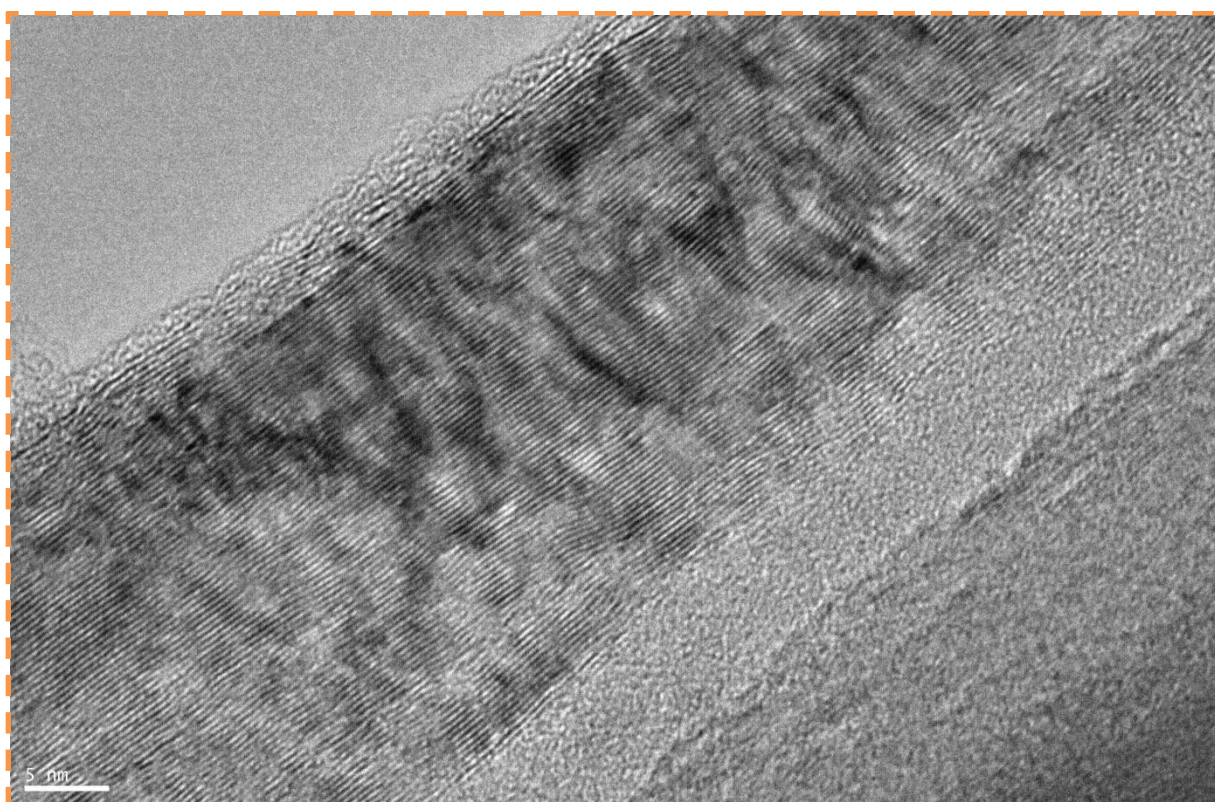


Figure 60 : Zone conservée sur la particule de G2-27. Nanostructure lamellaire repérée dans la zone orange de la cartographie Raman qui correspond à une valeur de FWHM_G de 44 cm^{-1} .
Les zones ayant une nanostructure nanoporeuse sont très minoritaires voire absentes.

Au contraire, dans les zones où la largeur de la bande G est restée entre 40 et 45 cm^{-1} , la nanostructure lamellaire peut encore être observée, en dépit de dégâts structuraux notables : les feuillets de graphène sont plus courts et moins bien empilés que dans le graphite vierge (figure 60).

Ceci confirme de nouveau le lien étroit mis en évidence par ce travail entre l'apparition d'une nanostructure nanoporeuse (visualisée par METHR) et la dégradation structurale maximale détectée dans certaines zones en microspectrométrie Raman.

Pour mieux quantifier les effets de l'irradiation, une droite de corrélation a été tracée avec les données enregistrées de la cartographie entre la valeur de la largeur à mi-hauteur de la bande G et le rapport d'intensités I_{D1}/I_G .

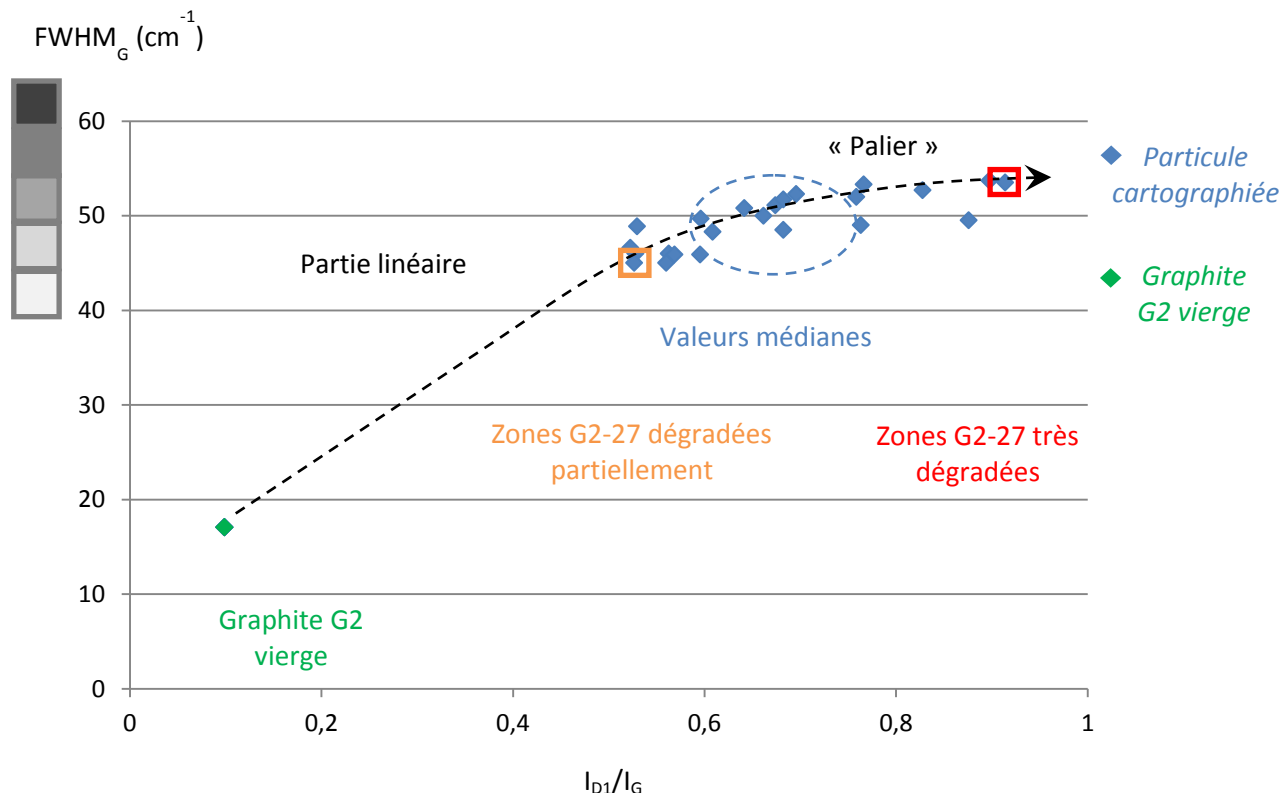


Figure 61 : Corrélation entre le rapport des intensités I_{D1}/I_G et la largeur à mi-hauteur de la bande G (cm^{-1}) pour une particule de G2-27.

L'élargissement de la bande G augmente logiquement avec le rapport I_{D1}/I_G . Les valeurs médianes mesurées dans la cartographie ($I_{D1}/I_G = 0,6-0,7$ et $\text{FWHM}_G = 45-50 \text{ cm}^{-1}$, tableau 13) sont légèrement supérieures aux statistiques. La particule cartographiée présente un bon nombre de spectres dans la zone du « palier » ($\text{FWHM}_G > 50 \text{ cm}^{-1}$) et est donc globalement très dégradée.

Il est remarquable que la présence importante de zones nanoporeuses dans une zone augmente considérablement les paramètres Raman alors que les zones ayant encore des nanostructures lamellaires après irradiation correspondent à des paramètres Raman plus faibles que les valeurs statistiques médianes. Ainsi :

- Pour une largeur à mi-hauteur de la bande G supérieure à 50 cm^{-1} , les zones sont considérées comme plutôt très dégradées, avec beaucoup de zones nanoporeuses à l'échelle nanométrique. Selon cette cartographie, elles représenteraient 34 % de la surface de la particule ici étudiée.

- En dessous de 45 cm^{-1} , les zones sont considérées comme plutôt bien conservées, avec à l'échelle nanométrique, des nanostructures qui sont restées plutôt lamellaires. Cela représenterait 39 % de la surface analysée de cette particule.
- Enfin, 27 % de la particule serait composée des différentes nanostructures présentes en proportions équivalentes à l'échelle sub-micrométrique et constitue l'état structural médian et moyen de la particule.

De cette caractérisation, il convient donc de retenir que :

- Le graphite irradié est hétérogène des échelles micrométriques à nanométriques qu'il s'agisse de la structure, ce qui était attendu, mais aussi de la nanostructure, ce que la METHR a permis de découvrir.
- Dans les zones les plus endommagées structuralement, la dégradation nanostructurale est très prononcée et de la nanoporosité est créée.

Il a été vérifié sur d'autres échantillons dégradés (SLA2-53, SLA2-129 et SLA2-139) que les cartographies amenaient aux mêmes conclusions. Sur les échantillons G2-46 ou SLA2-122, les cartographies présentent un aspect moins hétérogène et donc moins d'intérêt au vu de la faible fluence reçue.

IV.3.2.1 Observations et enseignements préliminaires

Il a été mis en évidence une très grande cohérence entre les résultats obtenus par microspectrométrie Raman et MET qui sont deux techniques d'analyses structurales locales (investigations sur des zones de dimension micrométrique). Ce couplage permet d'identifier d'une part et de visualiser d'autre part les défauts structuraux créés par l'irradiation neutronique sur le graphite. La MET permet également de détecter les dégradations nanostructurales subséquentes.

Ainsi, il existe différents degrés de dommages d'irradiation neutronique entre les différentes particules d'un échantillon et au sein même de ces particules. Cela renforce l'idée que la dégradation observée due à l'irradiation est très hétérogène, et ce même à l'échelle sub-micrométrique. Cette méthode de couplage MET/Raman permet de le visualiser clairement. Les particules planes présentent quelques défauts et des spectres Raman se rapprochant d'un graphite vierge, tandis que les particules d'aspect « froissé » présentent des spectres Raman avec une bande G très large et une bande D_1 très intense, dont la nanostructure est en majorité devenue nanoporeuse.

Ces caractérisations donnent des indications sur l'échelle pertinente pour observer les effets de l'irradiation neutronique. Il semblerait ainsi, que l'échelle atomique ne soit pas la seule concernée par les dégradations. D'après ces caractérisations, il faut aussi considérer l'échelle de la nanostructure (entre le μm et le nm) pour comprendre les conséquences de l'irradiation neutronique des graphites.

Fort de cette nouvelle vision de l'organisation multi-échelle, des corrélations peuvent être envisagées avec la concentration en ^{14}C de ces graphites irradiés.

IV.4 Lien entre fluence, nanostructure et ^{14}C

L'objectif est de relier les observations MET et analyses Raman à des mesures de concentration, dans le but de préciser s'il pourrait y avoir un lien direct entre changement de nanostructure et concentration en ^{14}C .

Le graphique ci-dessous lie la fluence neutronique ($E > 0,1 \text{ MeV}$) à la concentration en ^{14}C des graphites irradiés du réacteur G2.

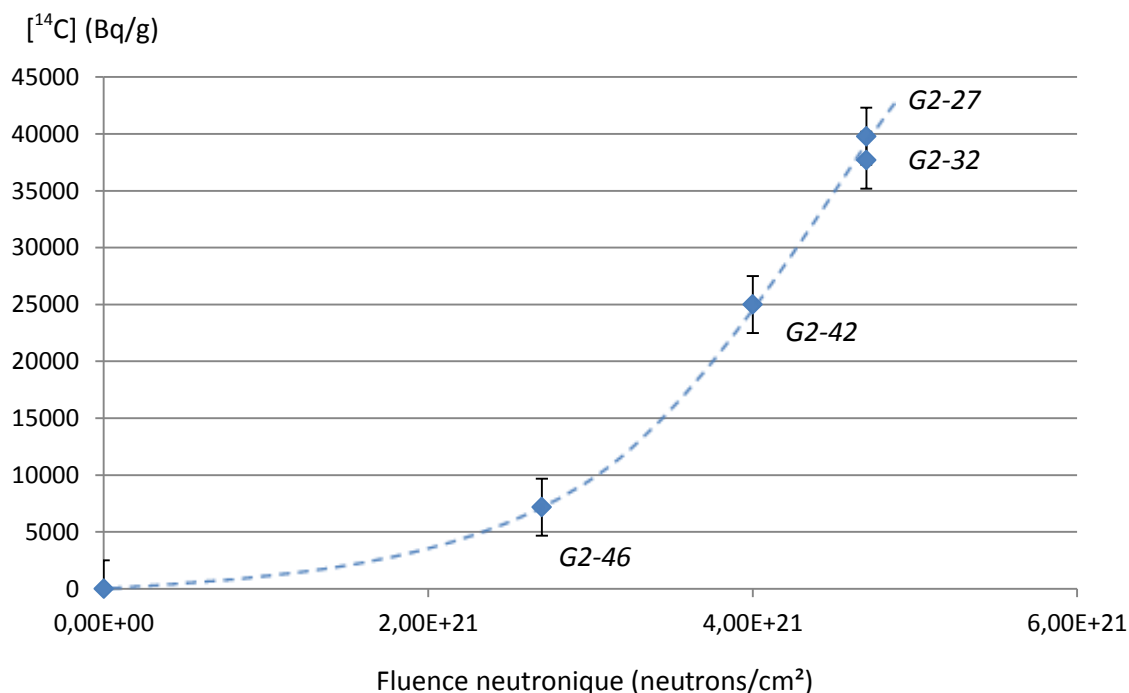


Figure 62 : Lien entre fluence et concentration en ^{14}C (mesures réalisées au LARC au CEA Cadarache par scintillation liquide).

Une observation très importante, qui découle directement de ces mesures, est que la concentration en ^{14}C dépend incontestablement du flux neutronique reçu par un échantillon. Ces radionucléides sont *a priori* issus de précurseurs liés à la matrice. Cette constatation va dans le sens de l'hypothèse sur l'origine du ^{14}C actuellement restant dans les graphites irradiés, qui serait issu du ^{13}C .

Grâce à ces mesures, le lien entre structure moyenne et concentration en ^{14}C , déjà établi à l'échelle de l'échantillon *via* des caractérisations DRX (cf. Chapitre II et figure 63), est renforcé. Ainsi, avec l'augmentation de la fluence neutronique, la structure du graphite se dégrade globalement et la concentration en ^{14}C augmente.

Remarque : A noter qu'ici l'échantillon G2-27 possède une activité légèrement plus basse que la moyenne des échantillons de G2-27 (41 000 Bq/g). Ceci peut s'expliquer par le fait que cet échantillon testé est issu d'une zone qui était directement en contact avec le caloporteur du réacteur UNGG et a donc très probablement subi un relâchement de ^{14}C faiblement lié à la matrice via des phénomènes de corrosion radiolytique (Poncet & Petit 2013).

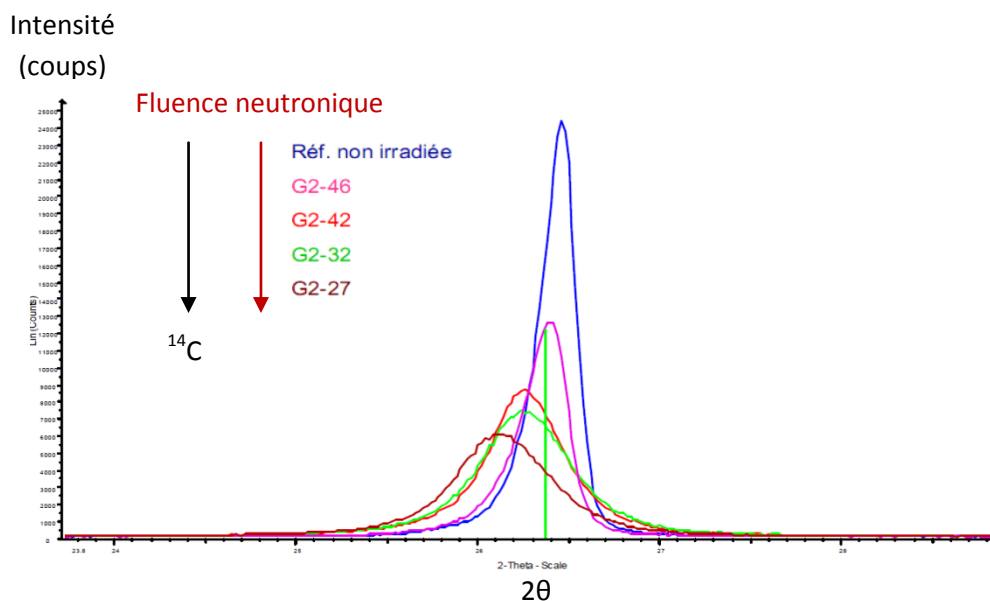


Figure 63 : Caractérisation par DRX de la raie (002) du graphite G2-27
Lien entre la concentration en ^{14}C et dégâts structuraux.

De plus, en utilisant les données statistiques, il est remarquable que le paramètre Raman I_{D1}/I_G médian, mesuré à l'échelle micrométrique, et la concentration en ^{14}C globale sont intimement liés :

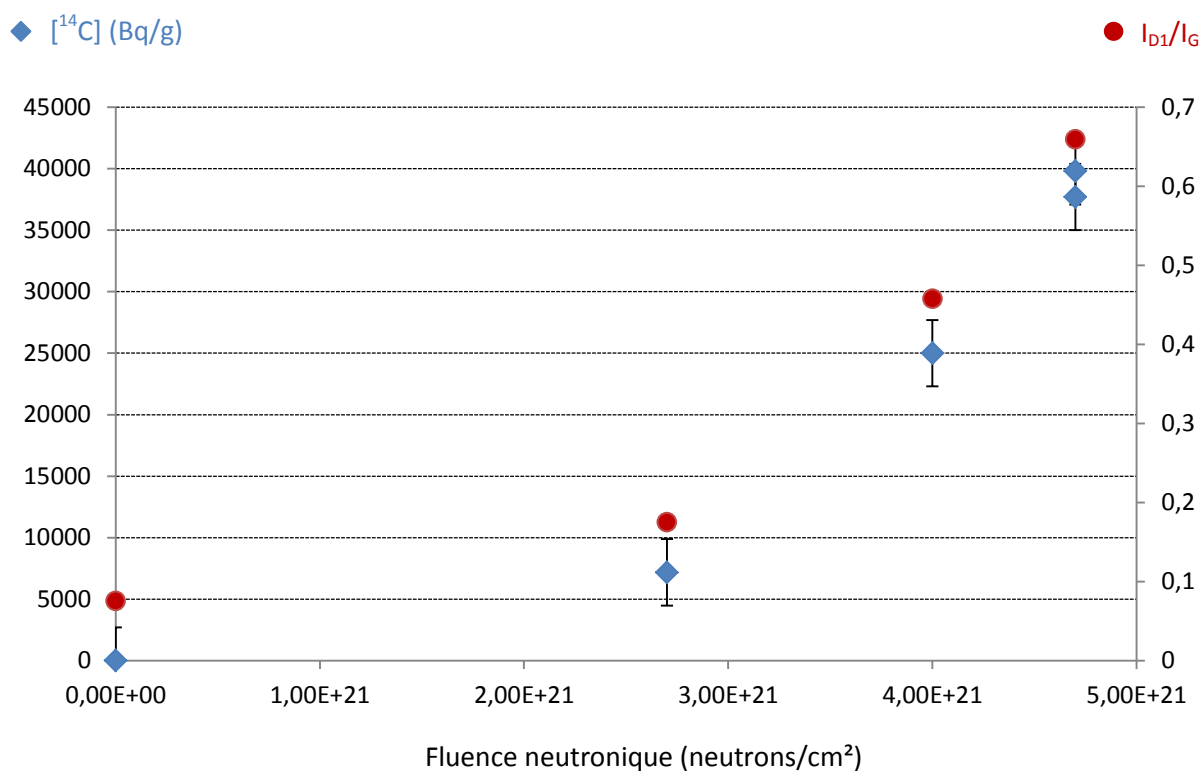


Figure 64 : Concentration en ^{14}C et rapport I_{D1}/I_G médian (cf. statistiques Raman) en fonction de la fluence neutronique. Mise en évidence de profils de courbes similaires pour l'évolution de ces deux paramètres en fonction de la fluence neutronique.

Ces courbes ayant quasiment le même profil, on obtient logiquement une droite de corrélation entre la concentration en ^{14}C et le paramètre I_{D1}/I_G médian de l'échantillon correspondant avec un excellent coefficient de corrélation de 0,999. La concentration en ^{14}C est ainsi calculable :

$$[^{14}\text{C}] = 67289 \times \frac{I_{D1}}{I_G} \text{médian} - 5009$$

Cette formule n'est cependant valable que pour le réacteur G2 et pour des échantillons n'ayant pas vu une température d'irradiation significativement supérieure à 300 °C.

Cette évolution, montrant un degré de froissement des lamelles croissant avec la concentration de l'échantillon en ^{14}C , est donc visible sur la figure ci-dessous.

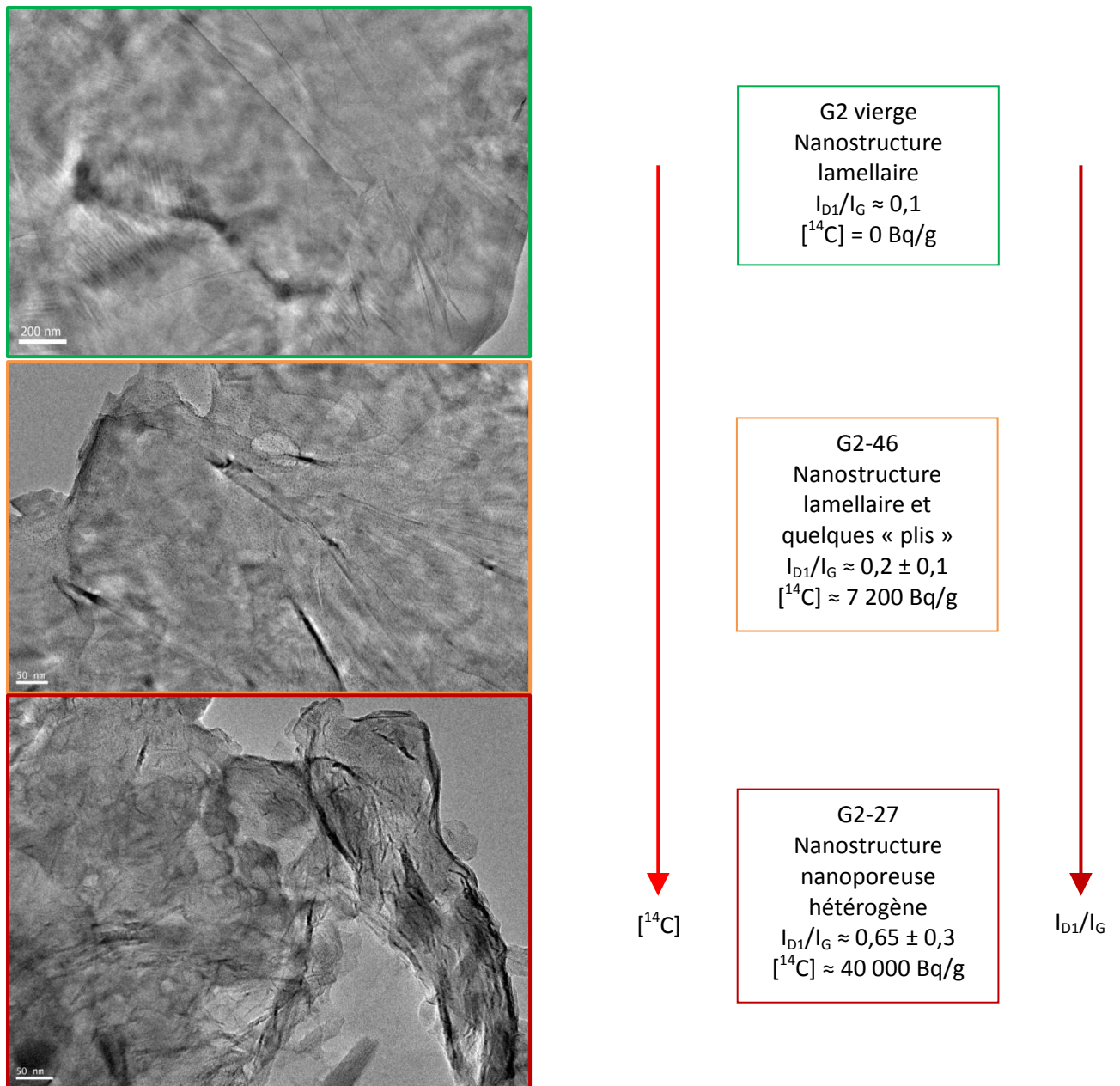


Figure 65 : Evolution de la morphologie des particules et ^{14}C à l'échelle sub-micrométrique.

Ces résultats montrent qu'il y aurait bien une relation directe entre l'organisation multi-échelle du graphite irradié et sa teneur en ^{14}C .

A l'échelle nanométrique, les dégâts d'irradiation deviennent très hétérogènes pour les échantillons irradiés à fortes fluences avec l'apparition de zones très dégradées structuralement et majoritairement nanoporeuses, tandis que des zones sont restées lamellaires avec une structure moins dégradée.

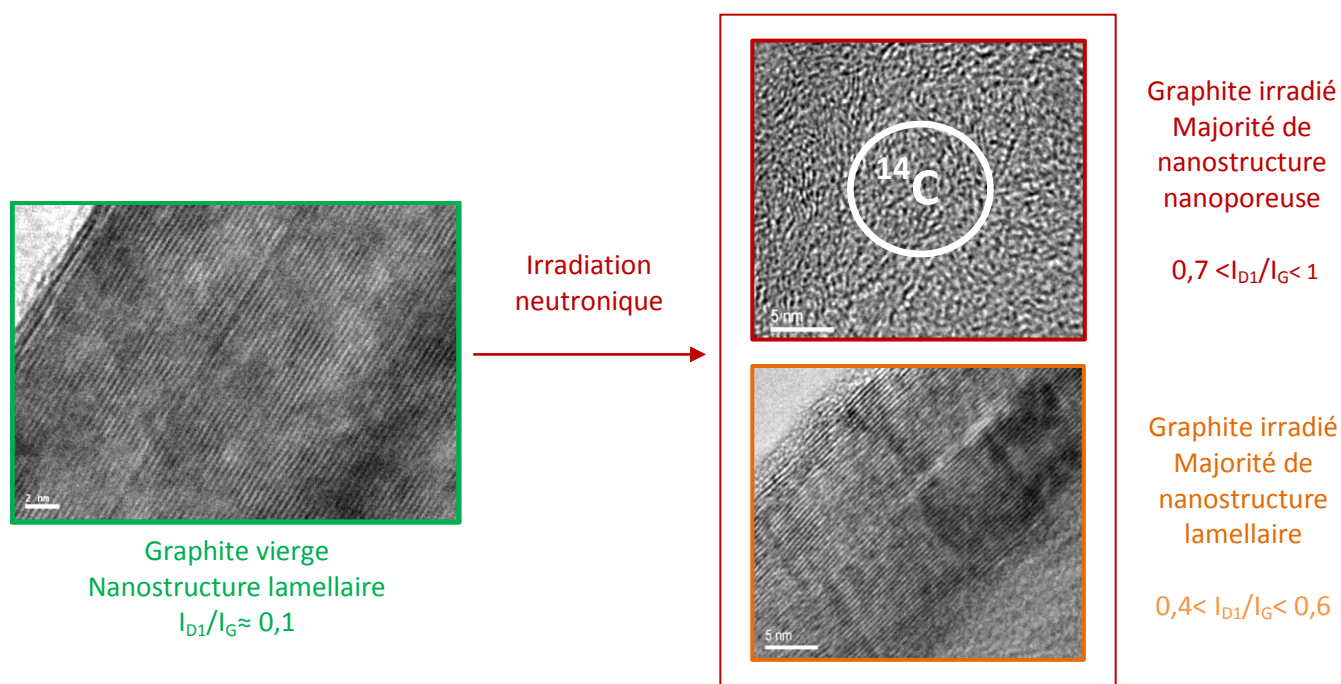


Figure 66 : Dégradation croissante de la structure et de la nanostructure avec l'irradiation neutronique sur G2-27. Lien entre hétérogénéités et ^{14}C .

En outre, il apparaît simultanément pour les fortes fluences, de hautes concentrations de ^{14}C et des zones ayant une nanostructure nanoporeuse, le tout lié à un paramètre de structure I_{D1}/I_G élevé traduisant un désordre structural très élevée. Un lien est donc fortement probable entre ^{14}C et nanostructure nanoporeuse. Il est donc possible que, dans ces zones nanoporeuses, des phénomènes d'activation aient eu lieu et qu'elles soient donc les plus concentrées en ^{14}C .

Une tentative d'explication sera donnée dans le chapitre suivant sur les zones « épargnées » par la fluence neutronique, qui dans notre hypothèse, seraient moins concentrées en ^{14}C car moins dégradées structuralement et nanostructuralement par l'irradiation neutronique.

IV.5 Conclusion

Cette partie avait pour but d'amener une contribution supplémentaire aux travaux de caractérisations des graphites irradiés dont l'organisation multi-échelle restait relativement méconnue et l'hétérogénéité récurrente ignorée. La voie choisie a été d'étudier l'hétérogénéité des dommages entre et au sein de chaque échantillon en reliant les techniques de MET et de Raman afin de quantifier les dégâts d'irradiation par rapport à la concentration en ^{14}C .

Pour cela, il a donc été prouvé que :

- L'irradiation neutronique désorganise la matrice graphite des échelles micrométriques aux échelles nanométriques. Dans les cas de fortes fluences reçues, le graphite irradié aux neutrons n'est plus un « graphite » au sens propre (cristallographique) du terme mais un matériau carboné désordonné, poreux et hétérogène aux différentes échelles d'observation.
- La très forte fluence conduit de manière hétérogène à un changement local de structure, ce qui était attendu, mais aussi de nanostructure, ce qui est une découverte majeure de notre équipe. La nanostructure lamellaire du graphite vierge est devenue nanoporeuse dans les zones les plus dégradées des graphites. Cependant, et ceci reste pour le moment inexpliquée, la nanostructure a pu rester lamellaire dans certaines zones. Les résultats obtenus lors de l'implantation de graphites par du ^{13}C ont permis de proposer quelques pistes de réflexion.
- Les dommages structuraux moyens et nanostructuraux sont liés à la fluence neutronique à température constante dans le domaine 200 – 300 °C. Au-delà de 350 – 400 °C, l'effet du recuit commence à devenir significatif pour les fluences modérées.
- La concentration en ^{14}C est corrélée à la dégradation structurale médiane mise en évidence par la microspectrométrie Raman (paramètre $I_{\text{D1}}/I_{\text{G}}$).
- A partir d'une certaine fluence, il y a une apparition sporadique de nanostructure nanoporeuse, pour les zones les plus dégradées structuralement, associée à une grande augmentation de concentration globale en ^{14}C , ce qui suggère un lien entre cette dernière et la nanostructure.

Ensuite, ces données expérimentales confortent certaines hypothèses, à savoir que :

- Les zones très dégradées et nanoporeuses seraient les zones les plus concentrées en ^{14}C . En effet une forte activation de ces atomes de la matrice (^{13}C ou ^{14}N lié) est possible dans ces zones.
- *A contrario*, les zones moins dégradées et restées lamellaires seraient moins riches en ^{14}C .
- Un traitement de gazéification sélective pourrait permettre de faire réagir ces zones les plus dégradées (densité de sites actifs élevée) et donc les plus riches en ^{14}C . C'est la base du procédé de carboxy-gazéification sélective destiné à « décontaminer » les déchets de graphite nucléaire.

Chapitre V : Caractérisations de graphites implantés au ^{13}C

L'implantation ionique est une technique classique de fabrication d'« analogues » des matériaux irradiés par les neutrons (Vaudey 2010; Ammar et al. 2010; Silbermann 2013; Blondel 2013; Silbermann et al. 2014; Blondel et al. 2014). Le ^{13}C est un isotope stable du carbone dont la fraction isotopique naturelle est de 1,07 %. Il peut servir, *via* l'implantation, d'analogue non radioactif au ^{14}C .

Des échantillons de SLA2 et de HOPG ont été implantés en ^{13}C , sous température, à forte fluence pour tenter de reproduire les dégâts d'irradiation afin d'obtenir un matériau « analogue » non radioactif au graphite irradié en termes de structure et de nanostructure. De plus, avec cette technique, la présence en ^{14}C est simulée par l'introduction de ^{13}C dans des zones désorganisées par le bombardement ionique. Le comportement du graphite sous irradiation ionique en température sera étudié. L'effet de la fluence et l'organisation multi-échelle des graphites seront particulièrement mis en valeur dans ce chapitre.

La réactivité de ces zones implantées n'a pu être réalisée pour des raisons techniques qui seront évoquées dans ce chapitre.

La fluence et la température d'implantation ont été choisies afin de mettre en évidence les dégâts d'irradiation des graphites UNGG, qui ont en général subi de fortes fluences à des températures locales pouvant être élevées (au-delà de 350 °C). Etant donné que la durée de l'implantation est courte, une température élevée (625 °C) a été choisie afin d'introduire une « guérison » partielle des défauts représentative et de reproduire un taux d'endommagement comparable à ceux des zones les plus dégradées des graphites irradiés, de l'ordre de 6 dpa (Gosmain & Bonal 2003).

V.1 Implantation au ^{13}C

Les implantations ont été réalisées au laboratoire JANNUS (CEA Saclay), sur l'installation JAPET, sur des échantillons de SLA2 vierge et de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite).

L'implantation est réalisée à partir d'une cathode de ^{13}C pur, excitée par des ions Cs^+ . Des ions $^{13}\text{C}^-$ vont ainsi être formés et accélérés dans une chambre de conversion contenant du gaz dans lequel des ions Ar^+ sont présent afin d'obtenir les ions $^{13}\text{C}^+$. Ces derniers seront ensuite implantés dans l'échantillon. Les conditions expérimentales d'implantation sont les suivantes :

Tableau 14 : Conditions expérimentales et théoriques de l'implantation.

Fluence ionique (ions.cm ⁻²)	De $3,6.10^{16}$ à $1,1.10^{17}$
Température	650 °C
Energie des ions à implanter	500 keV
Angle d'incidence	15 °
Energie moyenne de déplacement	40 eV (Thrower & Mayer, 1978)
Densité du graphite	2,26 (HOPG) ou 1,70 (G2, SLA 2)
Dimension des échantillons de SLA2	Cylindre ϕ 12 mm, H 2,5 mm
Dimension de l'HOPG	Pavé de 10 x 10 mm épais de 1mm

Un facteur de conversion linéaire entre dpa et fluence neutronique a été évalué pour des températures voisines de 300 °C (Gosmain & Bonal 2003) : un dpa correspondrait à une fluence de $7,62.10^{20}$ n.cm⁻². Ainsi, pour l'échantillon G2-27 irradié à une fluence neutronique de $4,7.10^{21}$ n.cm⁻²,

l'endommagement serait proche de 6,2 dpa. Cependant, il est difficile de connaître précisément cette valeur, car elle varie selon le réacteur et les paramètres d'irradiation.

L'implantation du graphite au ^{13}C (500 keV) a été simulée avec le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) qui est un code de calcul Monte-Carlo se basant sur la théorie des dégâts en cascade au sein de la matrice de graphite, où seule la densité d'atomes est considérée.

Ce code simule les dégâts à température ambiante et ne prend pas en compte les effets de recuit dus à la température. Il est donc évident que le nombre de déplacements par atome est surestimé. Dans ces calculs, les différents graphites ne sont distingués que sur la base de leur densité apparente.

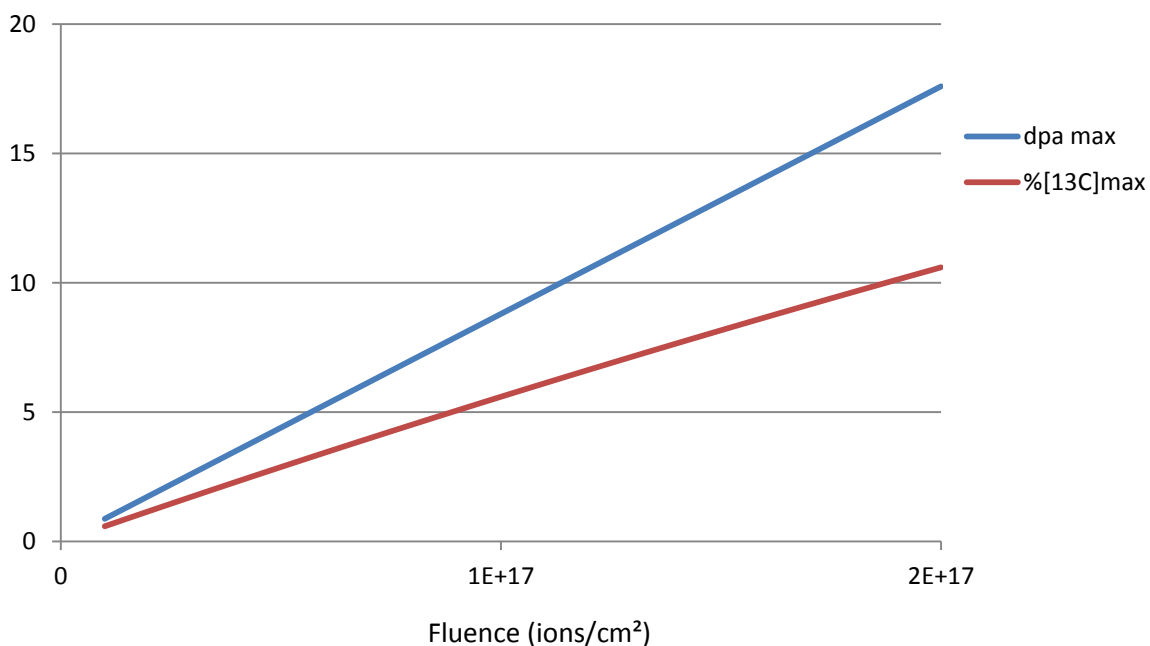


Figure 67 : Influence de la fluence sur les valeurs maximales de déplacements par atome et de concentration en ^{13}C lors de l'implantation du graphite (données SRIM).

Une concentration en ^{13}C entre 6 et 8 % a été recherchée (dans le but premier de réaliser des traitements) sans pour autant créer plus de 12 dpa pour une énergie de déplacement moyenne de 40 eV (Thrower & Mayer 1978). La valeur de fluence de $1,3 \cdot 10^{17}$ at/cm² a ainsi été visée. Le programme d'implantation est décrit sur le tableau suivant, avec pour objectif d'atteindre cette fluence. Les premières expériences ont été faites en deux fois pour étudier l'effet de la fluence d'implantation.

Tableau 15 : Programme d'implantation à 500 KeV à 625 °C.

Echantillons implantés	Date de la campagne d'irradiation	Fluence ionique moyenne (ions/cm²)
SLA2	Mai et Juin 2012	$3,6 \cdot 10^{16}$ puis $8,3 \cdot 10^{16}$
HOPG	Mai et Juin 2012	$3,6 \cdot 10^{16}$ puis $8,3 \cdot 10^{16}$
SLA2 (2 échantillons)	Août et Octobre 2012	$1,1 \cdot 10^{17}$

Pour la fluence visée de $1,3 \cdot 10^{17}$ at/cm², des profils de déplacements par atome et de concentration en ^{13}C simulés en fonction de la profondeur d'implantation ont de plus été alors obtenus via le logiciel SRIM.

Ces profils ont été calculés à partir de données brutes obtenues par SRIM (cf. Annexe 2) pour les graphites HOPG (densité de 2,26, figure 68) et SLA2 (densité apparente de 1,69, figure 69).

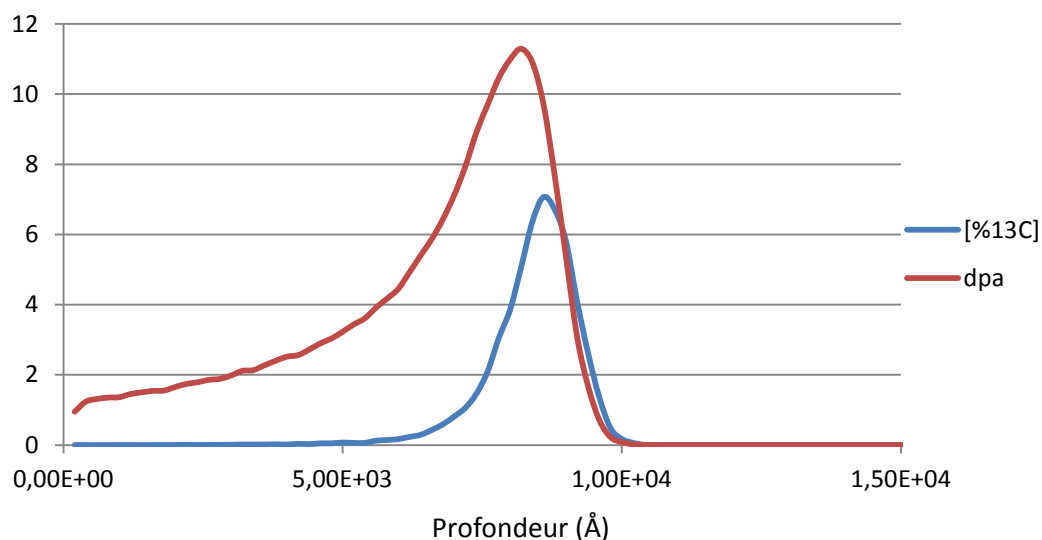


Figure 68 : Profils d'implantation du ^{13}C et des dpa sur HOPG en fonction de la profondeur (Å).

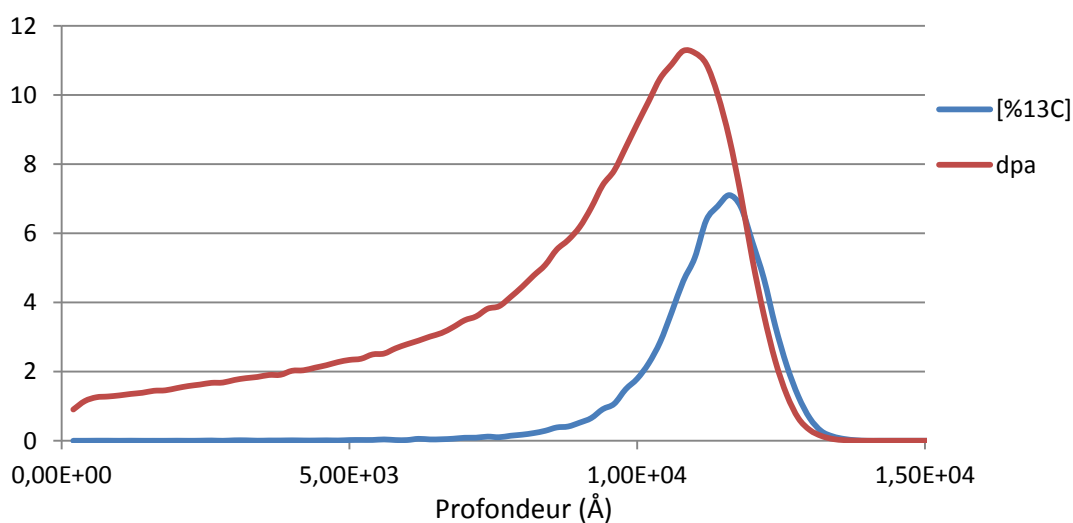


Figure 69: Profils d'implantation du ^{13}C et des dpa sur SLA2 en fonction de la profondeur (Å).

Il est observé, qu'avec l'augmentation de la densité (cas du HOPG par rapport au graphite SLA2), les profils d'implantation ont une distribution plus resserrée et moins profonde. Mais les valeurs maximales de dpa et concentration ne varient pas significativement entre les deux matériaux selon la simulation.

V.2 Caractérisations structurales et morphologiques des graphites implantés

Les caractérisations des graphites implantés HOPG et SLA2 ont été réalisées dans le but de les comparer avec des graphites irradiés en réacteur et de valider le fait qu'ils sont bien des matériaux « analogues » non radioactifs.

V.2.1 Visualisation MEB de l'état de surface après implantation (HOPG)

L'état de surface d'un graphite HOPG vierge a été observé par MEB. Aucun défaut n'est visible sur des distances micrométriques. Ces observations ont uniquement été réalisées sur le HOPG, l'effet de l'implantation sur le graphite SLA2 étant impossible à détecter par cette technique.

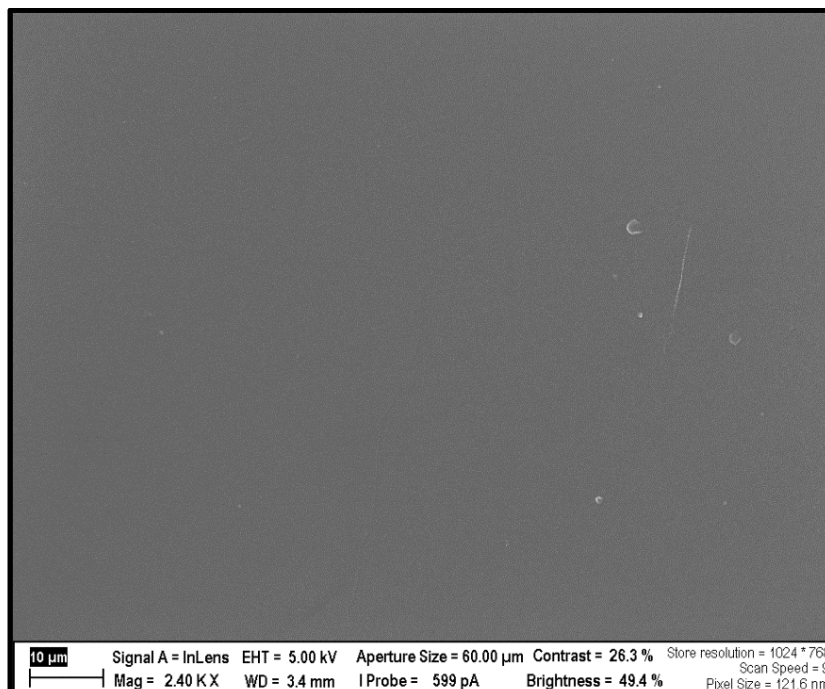


Figure 70 : Etat de surface de l'HOPG vierge visualisé par MEB.

Après implantation ($8,3 \cdot 10^{16}$ ions/ cm^2), l'état de surface est légèrement dégradé à l'échelle micrométrique, notamment avec l'apparition de fissures et de taches plus ou moins grandes et apparaissant de manière hétérogène sur la surface du HOPG implanté.

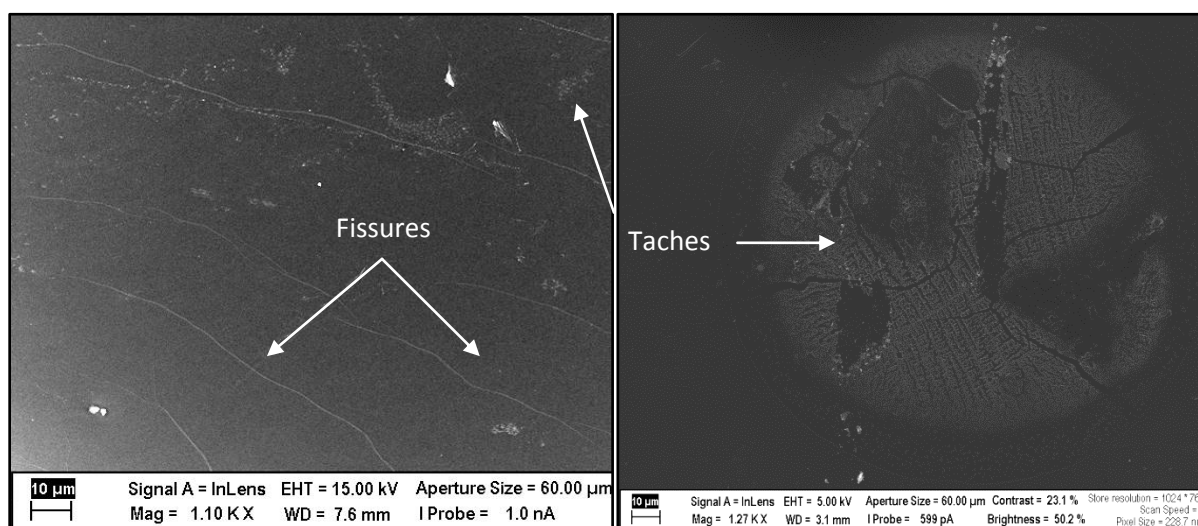


Figure 71 : Etat de surface de l'HOPG implanté en ^{13}C visualisé par MEB à l'échelle micrométrique.

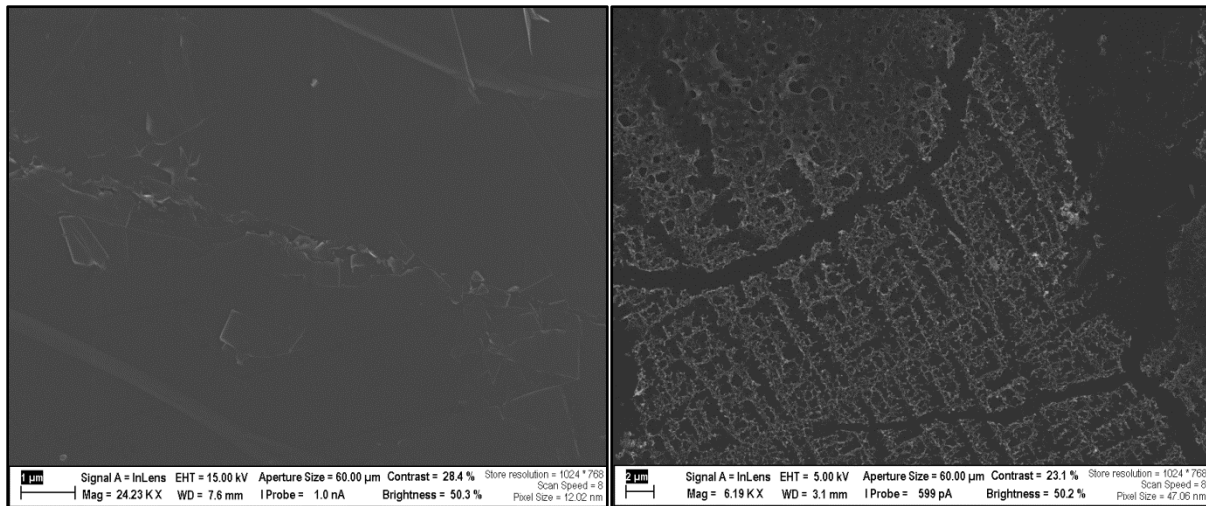


Figure 72 : Grandissement sur les fissures (à gauche) et taches (à droite) dues à l'implantation ^{13}C sur du HOPG visualisées par MEB.

En augmentant le grandissement, ces fissures et taches observées sur la figure 71 apparaissent comme être des amas de cratères formés par l'impact ionique.

V.2.2 Etude de l'effet de la fluence sur la structure

Un échantillon de SLA2 et un échantillon de HOPG ont été implantés en ^{13}C par le procédé décrit dans la partie précédente, jusqu'à une dose de $8,3 \cdot 10^{16}$ ions/cm², en plusieurs essais. Entre chaque implantation, des examens en microspectrométrie Raman ont pu être réalisés, à la surface de ces graphites implantés. Malgré la profondeur du pic d'implantation (entre 0,8 et 1,2 µm), des effets de dégradations du graphite sont visibles, et comme attendu (Ammar, 2010), la bande de défaut D₁ augmente avec la fluence reçue. La bande G s'élargit légèrement également.

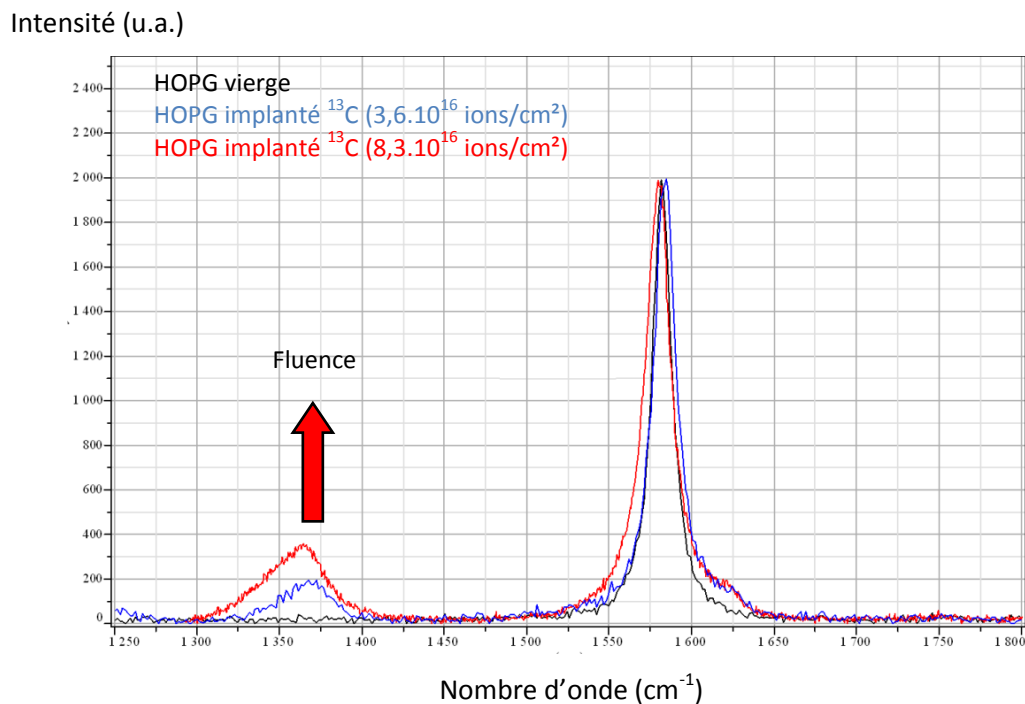


Figure 73 : Spectres Raman de graphites HOPG implantés par du ^{13}C à différentes fluences.

Intensité (u.a.)

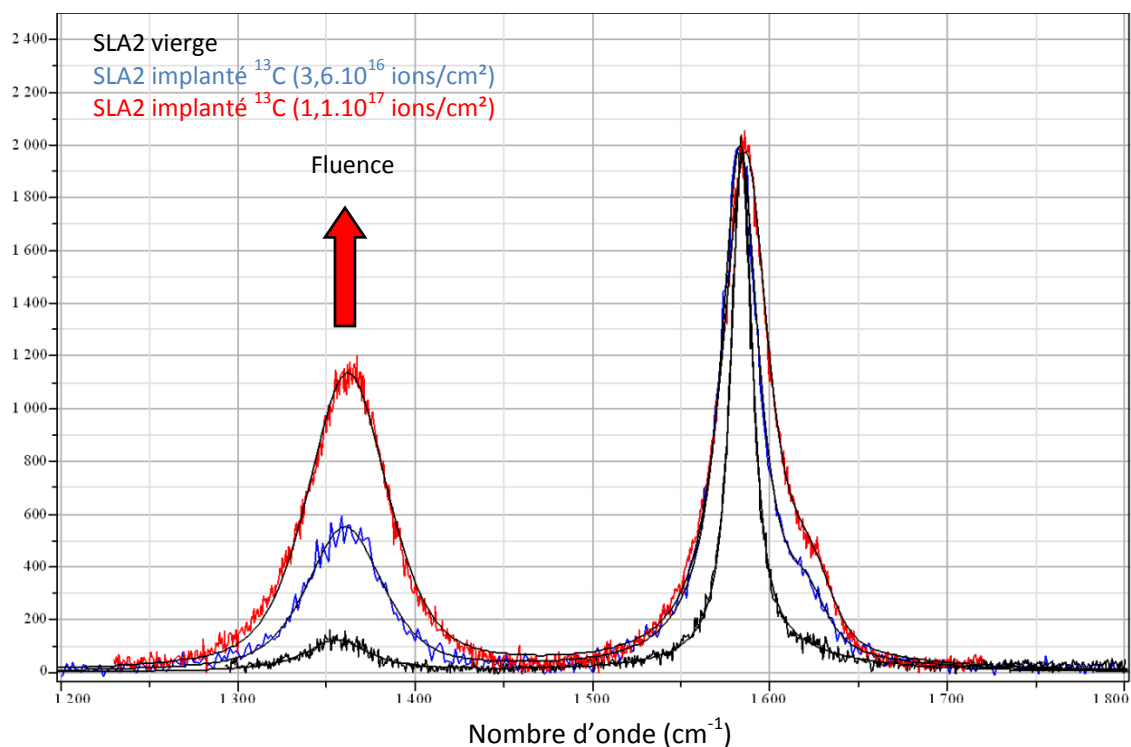


Figure 74 : Spectres Raman de graphites SLA2 implantés par du ^{13}C à différentes fluences.

Dans ce tableau sont résumés les résultats relatifs aux données Raman :

Tableau 16 : Données Raman de graphites implantés

Nuance	Largeur à mi-hauteur G (cm^{-1})	I_{D1}/I_G	Estimation « La » (nm) ($C(\lambda_L) = 12,26$)
SLA2 vierge	$18,1 \pm 2$	$0,148 \pm 0,02$	$82,8 \pm 10$
SLA2 – $3,6.10^{16}$ ions/ cm^2	23 ± 1	$0,313 \pm 0,02$	$39,3 \pm 1$
SLA2 – $8,3.10^{16}$ ions/ cm^2	$26,8 \pm 1$	$0,46 \pm 0,04$	$26,5 \pm 1$
SLA2 – $1,1.10^{17}$ ions/ cm^2	$32,7 \pm 1$	$0,57 \pm 0,04$	$21,3 \pm 1$
HOPG vierge	14 ± 2	$0,015 \pm 0,01$	≈ 1000
HOPG – $3,6.10^{16}$ ions/ cm^2	16 ± 2	$0,12 \pm 0,01$	103 ± 10
HOPG – $8,3.10^{16}$ ions/ cm^2	19 ± 2	$0,185 \pm 0,01$	$66,9 \pm 1$

Remarque : Il est à noter que plus le matériau carboné possède une faible bande D₁, plus l'erreur sur le diamètre des empilements « La » sera grande.

Les principales observations de ces caractérisations sont qu'avec la fluence ionique :

- La structure du graphite se dégrade pour le HOPG et le SLA2.
- La bande D₁ s'intensifie ce qui correspond à une diminution du La.
- Une bande D₂ apparaît également vers 1620 cm^{-1} et semble s'intensifier avec la fluence. Cet effet est très visible sur l'échantillon de SLA2.
- La bande G s'élargit avec la fluence d'implantation dans le cas du graphite SLA2.

V.2.3 Représentativité du graphite implanté comme analogue du déchet de graphite

Au vu de ces résultats préliminaires, il est donc important de se demander si le graphite implanté est représentatif du graphite irradié. Pour cela, comme proposé par Ammar et al. (rapport Andra – ENS), la largeur à mi-hauteur de la bande G est reportée en fonction du rapport d'intensité I_{D1}/I_G :

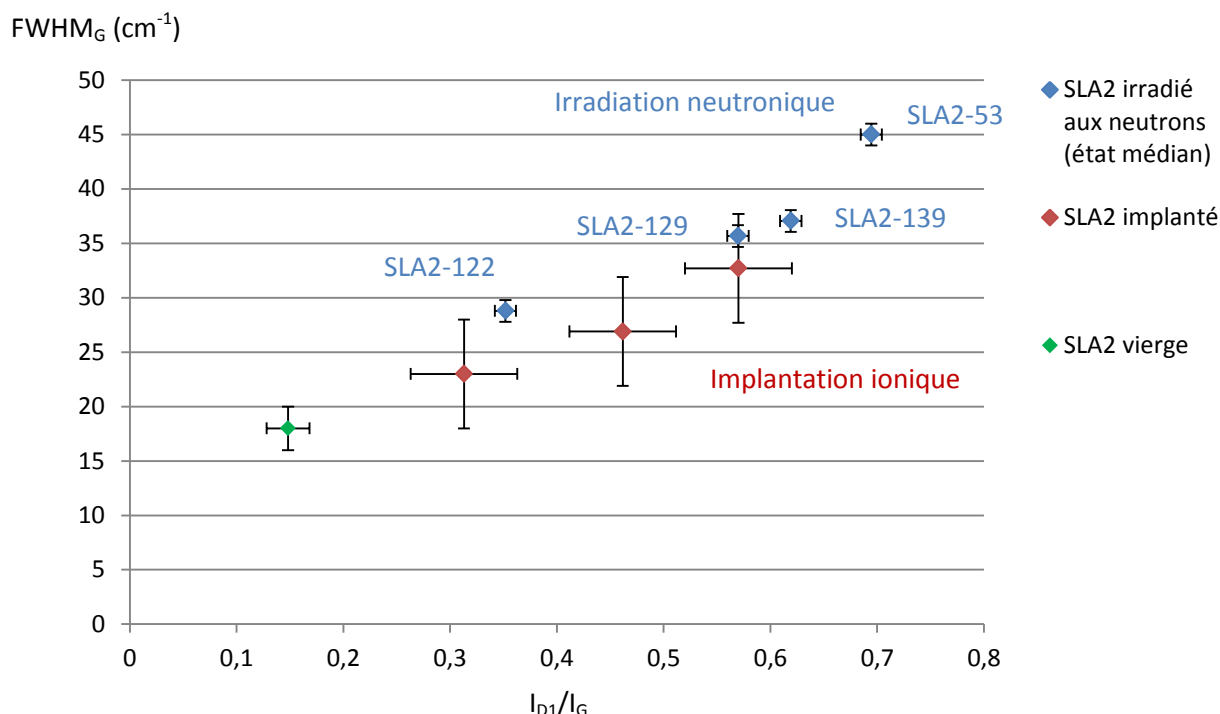


Figure 75 : Représentation de la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction du rapport d'intensité I_{D1}/I_G . Les mesures des graphites SLA2 irradiés aux neutrons proviennent des valeurs médianes de statistiques enregistrées sur ces graphites.

Le graphite implanté est un relativement bon analogue structural au graphite irradié aux neutrons. Les conditions choisies de fluence ionique et de température ont permis de reproduire des états très proches de ceux observés dans les déchets de graphite.

Cependant, il existe une différence, notamment avec une difficulté, dans les présentes conditions d'implantation, à atteindre de hauts niveaux d'endommagement (notamment sur la largeur de bande G) du graphite irradié par les neutrons, malgré la forte fluence d'implantation. Hormis l'effet de la température d'implantation, deux phénomènes sont également à prendre en compte :

- Un biais au niveau de l'analyse par microspectrométrie Raman. En effet, le pic d'implantation se situe autour de 800 – 1200 nm de profondeur et cette technique analyse théoriquement un volume d'une profondeur de l'ordre de la longueur d'onde du laser (ici 514,5 nm). Ces caractérisations pourraient donc correspondre à une zone de « décélération des ions » *post*-implantation. C'est très certainement le cas pour les observations réalisées sur HOPG, qui est un matériau compact. Dans le cas du graphite SLA2, la porosité et l'organisation multi-échelle qui, comme décrit dans ce qui suivra, ont une grande influence sur l'implantation et sa profondeur, ont permis à certaines analyses d'être pertinentes et de caractériser la zone d'implantation.
- Une différence de nature entre les défauts d'irradiations ionique et neutronique. Cette hypothèse n'est pas à exclure tant l'impact et le parcours dans la matière des ions sont

différents de ceux des neutrons, sans compter l'intrusion significative de matière supplémentaire dans le cas de l'implantation ionique.

Cependant, la représentativité reste très bonne, car le phénomène de cascades de déplacements d'atomes dans la matrice graphite est reproduit. En conclusion :

- L'implantation est un moyen « simple » de simuler l'irradiation neutronique des graphites, sans conduire à des matériaux radioactifs (plus difficilement manipulables).
- L'implantation de ^{13}C permet d'avoir un matériau un autre isotope du carbone en proportion notable et inclus dans les zones dégradées.
- L'analogie semble cependant limitée, notamment en termes de nature des défauts (ce qui se traduit en microspectrométrie Raman par une bande G légèrement plus fine).
- Il existe des biais sur les analyses Raman à cause de la profondeur de la zone d'implantation. C'est systématiquement le cas pour le graphite HOPG implanté.
- L'implantation ionique pourrait cependant permettre d'étudier l'effet des dégâts d'implantation sur l'organisation multi-échelle de différents graphites implantés. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

L'implantation sur le graphite SLA2 a permis d'obtenir un bon analogue du graphite SLA2-129, qui a subi une forte fluence, à une température plutôt élevée. Ce graphite irradié aux neutrons est particulièrement hétérogène. Les observations suivantes permettront de savoir si c'est également le cas sur le graphite implanté.

V.3 Observations de coupes FIB de graphites implantés

Pour visualiser directement les effets de l'implantation ionique sur la structure et la nanostructure, des coupes FIB ont été réalisées à l'IEMN sur deux échantillons implantés : le graphite SLA2 et le HOPG. La technique FIB permet d'extraire verticalement, à la surface d'un échantillon massif, une coupe très mince d'environ 100 nm et d'observer ainsi le comportement du matériau en fonction de la profondeur. Cette technique est donc très utile pour étudier le phénomène d'implantation.

Outre la visualisation des défauts structuraux détectés par microspectrométrie Raman, ces observations devraient aussi permettre de préciser l'effet de l'orientation du faisceau d'ions incident par rapport aux plans de graphène. En effet, ce faisceau est normal aux plans de graphène dans le cas du HOPG (où toutes les cristallites sont orientées parallèlement à la surface de la plaquette). En revanche, dans le cas du graphite du SLA2, où les cristallites sont désorientées, il y a des zones pour lesquelles le faisceau incident est parallèle aux plans de graphène.

Pour rappel, les pics d'implantation calculés par SRIM se trouvent entre 0,8 et 1 μm pour le HOPG, et entre 1 et 1,2 μm pour le SLA2. Ces profondeurs d'implantation pourront être confirmées ou infirmées.

V.3.1 HOPG vierge (non implanté)

Dans un premier temps, l'organisation d'une coupe FIB de HOPG non implanté a été visualisée. Le dépôt de platine, qui sert de protection lors de la fabrication de la coupe FIB, est visible en noir (contraste dû à la différence de numéro atomique entre le carbone du graphite et le platine du dépôt). Il forme une épaisse couche pouvant faire un micron, comme le montre la photo ci-après (en

haut à droite de l'image). Le repérage de cette zone permet à l'observateur de savoir exactement où se situe la surface du matériau implanté.

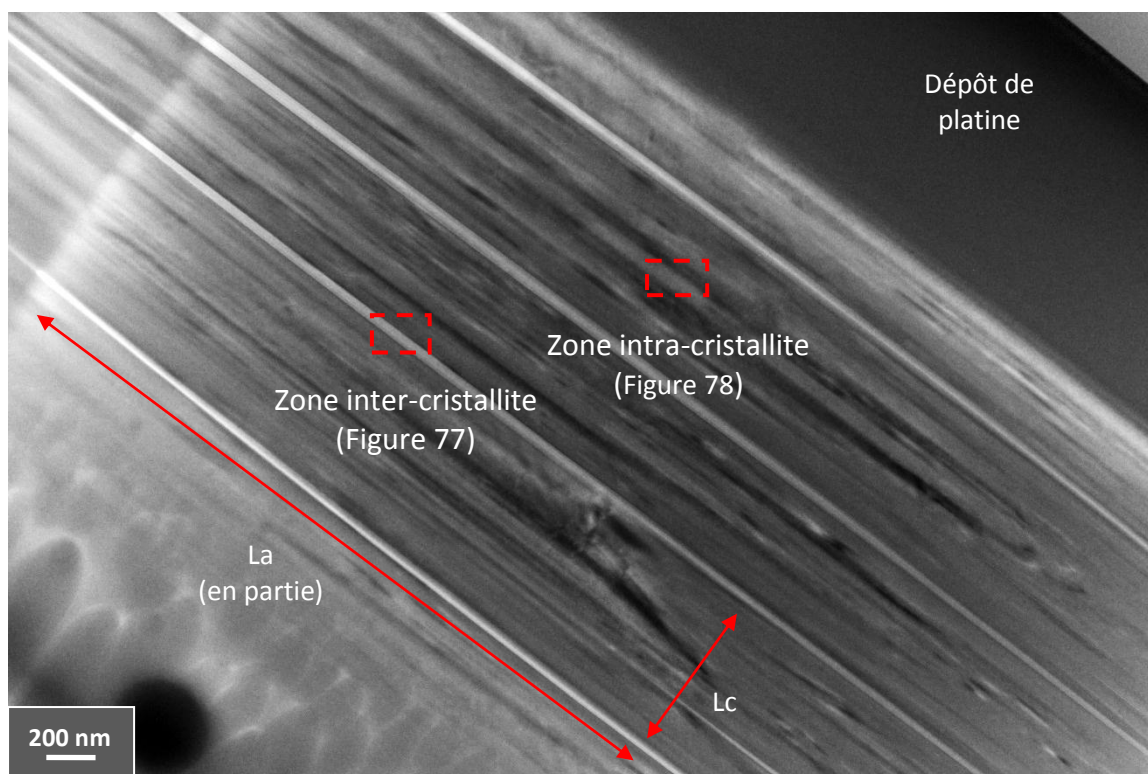


Figure 76 : Coupe FIB d'un échantillon de HOPG vierge (non implanté).

La figure ci-dessus donne une image globale de la coupe FIB. Des lignes blanches faisant jusqu'à 50 nm de large sont visibles. Leur contraste est probablement dû à une plus faible densité de ces zones et donc à la présence de défauts structuraux (feuillets courts et légèrement ondulés comme le montre la figure 77), alors même que ce graphite n'a pas subi d'implantation. Elles pourraient être attribuées aux joints de grains formés lors de l'étape ultime étape de fabrication de ce graphite de référence (pyrolyse vers 3500 °C sous 1 MPa, destinée à abaisser la mosaïcité des cristallites à moins de 0,4°). A noter que ces zones déstructurées n'ont jamais été observées dans les graphites vierges G2 ou SLA2 qui n'ont pas connu d'étape de pyrolyse sous pression responsable de contraintes de cisaillement. Elles sont cependant dissociables des zones d'implantation, de par leurs positions particulières entre les cristallites.

Dans le HOPG vierge, la nanostructure des cristallites est parfaitement lamellaire (figure 78). Du point de vue structural, les feuillets de graphène sont parfaitement plans, de dimensions supérieures au micromètre et forment des empilements « parfaits » de plusieurs dizaines de feuillets.

De légers défauts, dus à la fabrication de la coupe FIB peuvent cependant être visibles sous forme d'ondulations et sont facilement distinguables des défauts d'implantation qui affectent directement et fortement les plans de graphène et leurs empilements.

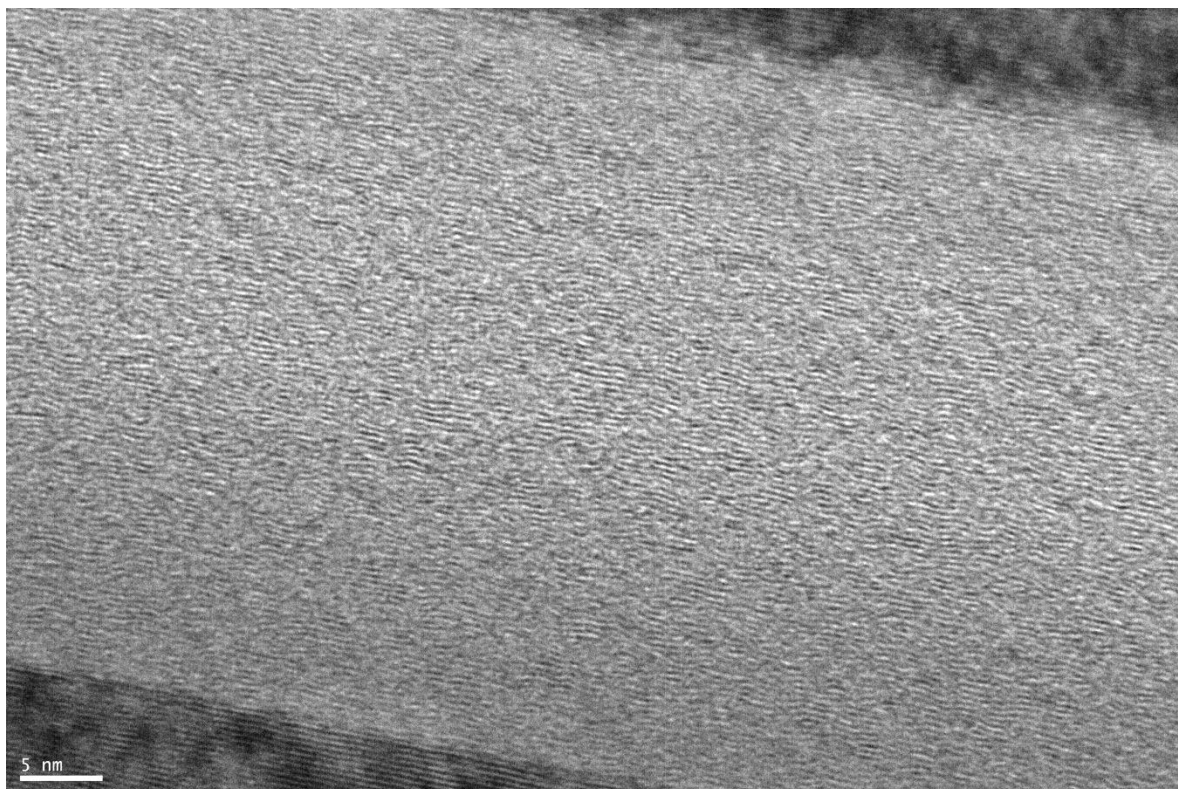


Figure 77 : Image haute résolution d'une zone « blanche » inter-cristallite du HOPG.

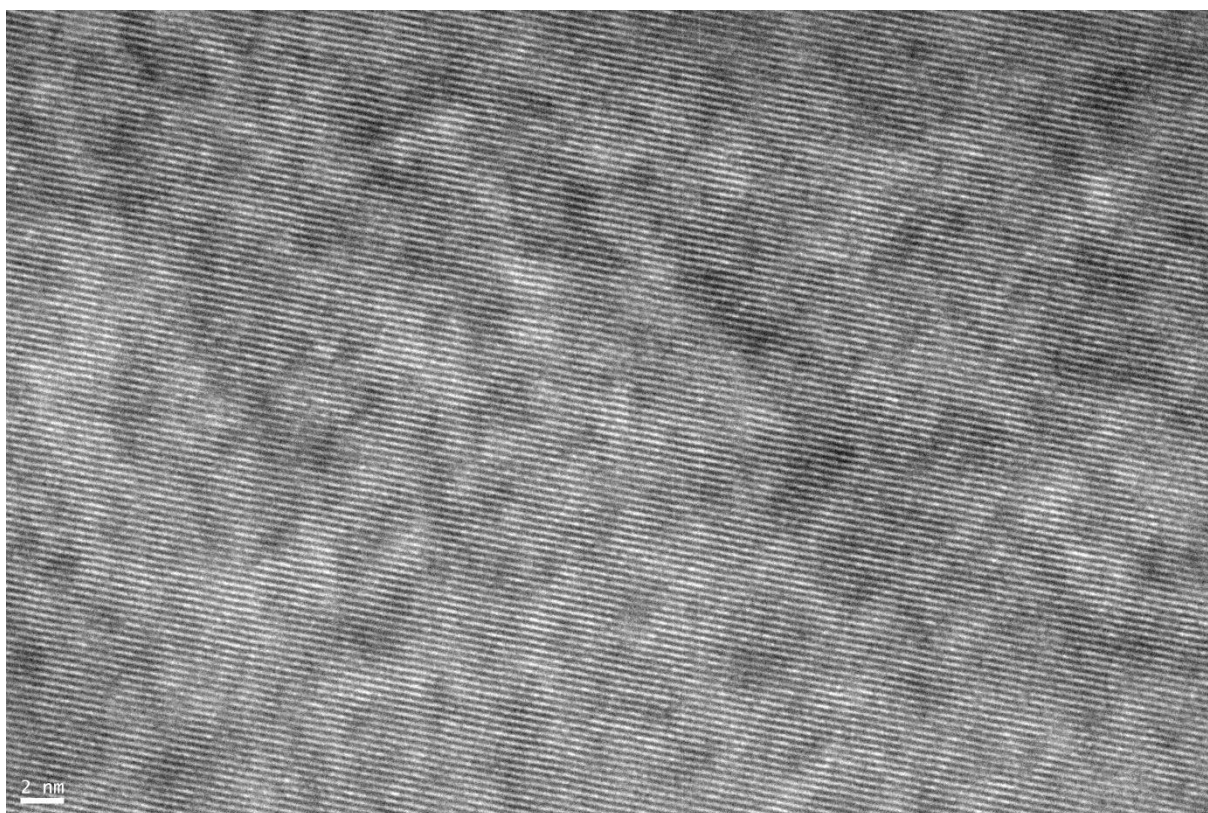


Figure 78 : Image haute résolution d'une zone intra-cristallite du HOPG, montrant la perfection des empilements des feuillets de graphène.

V.3.2 HOPG implanté

A faible grandissement, une légère différence avec l'échantillon non implanté est perceptible en observant la zone située entre 800 et 1000 nm de profondeur par rapport à la surface, c'est-à-dire dans la région où les calculs SRIM prévoient une implantation maximale. En effet, celle-ci présente un aspect granuleux et irrégulier, bien visible entre les « franges blanches » (attribuées précédemment à des joints de grain), alors que dans les cristallites des zones non implantées, les contrastes classiques d'une coupe de HOPG vierge sont observés (figure 76).

De plus, les franges blanches semblent à présent discontinues et suggèrent que des effets mécaniques interviennent dans un solide qui possédait au départ une porosité nulle.

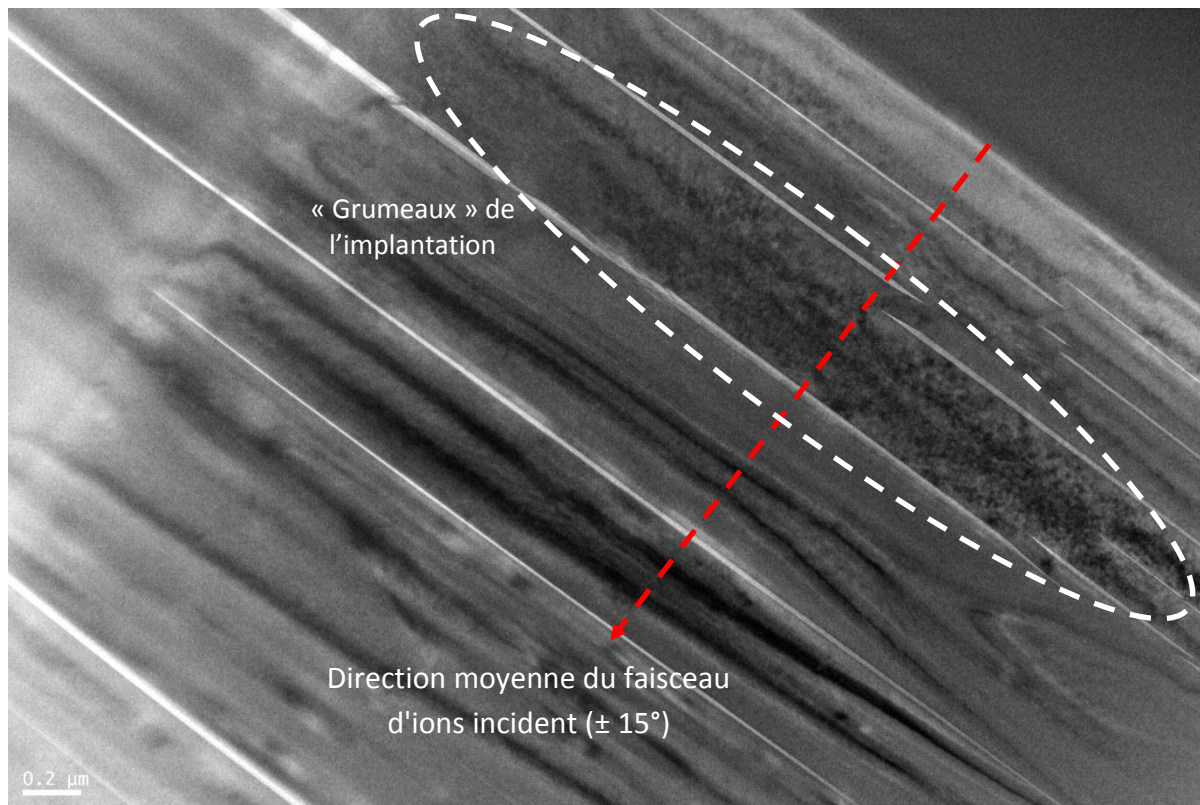


Figure 79 : Coupe FIB de l'échantillon de HOPG implanté.

A plus fort grandissement, les différentes zones « théoriques » de l'implantation sont assez clairement visibles, de par leurs figures de contraste particulières, et correspondent bien avec la simulation SRIM. Outre la zone implantée, la zone dite de canalisation est visible à faible profondeur et la zone non atteinte par les ions est visible après 1 micron de profondeur.

Dans la zone *post*-implantation (figure 80), de très légers défauts structuraux sont visibles, mais la nanostructure est restée lamellaire. Dans la zone implantée (figure 81), la structure est dégradée, les feuillets ne sont plus que de dimensions nanométriques et les empilements n'excèdent pas 10 couches. En revanche, la nanostructure est restée lamellaire, les feuillets de graphène étant restés parallèles les uns aux autres.

D'autre part, le faisceau d'ions irradie d'une manière homogène une bande micrométrique de l'échantillon, comme le prévoit le logiciel SRIM. Au-delà d'un micron de profondeur, l'organisation multi-échelle redevient progressivement identique à celle du HOPG vierge (figures 82 et 83).

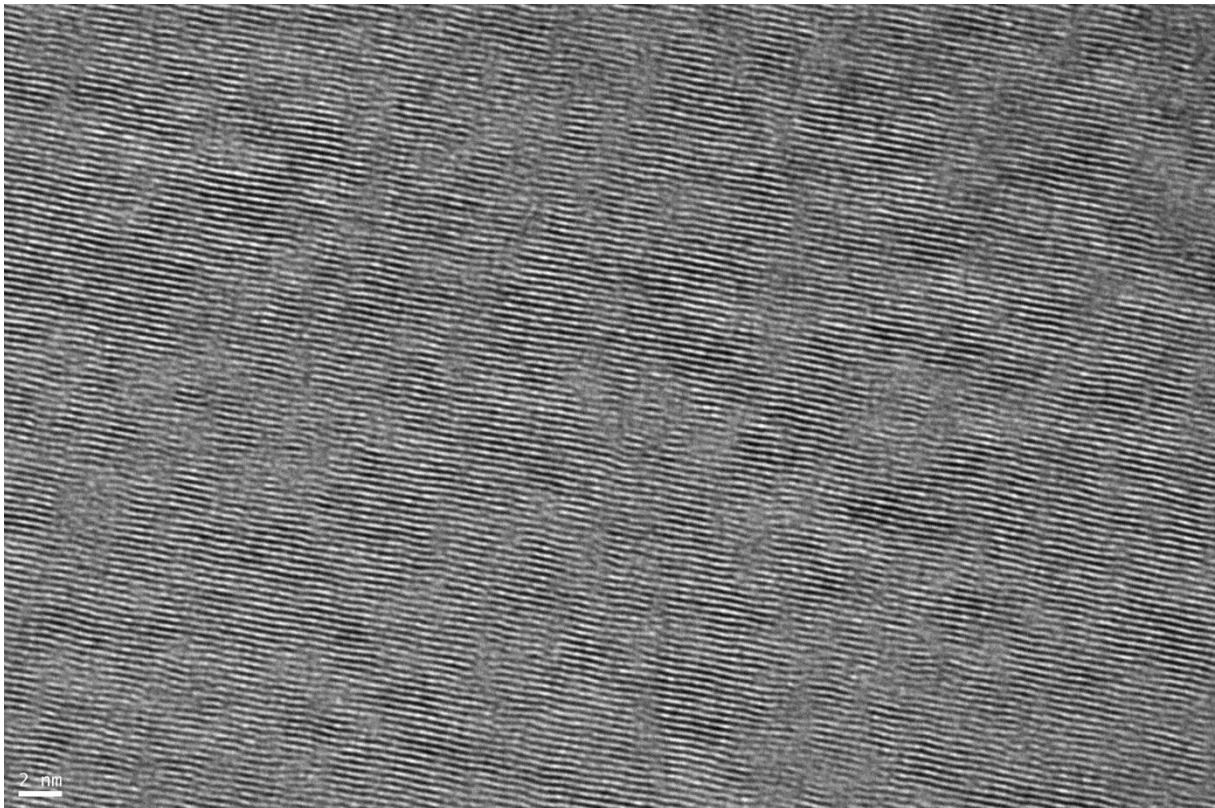


Figure 80 : Zone post-implantation (400 nm). Quelques défauts structuraux sont néanmoins visibles dans cette zone théoriquement épargnée par l'implantation.

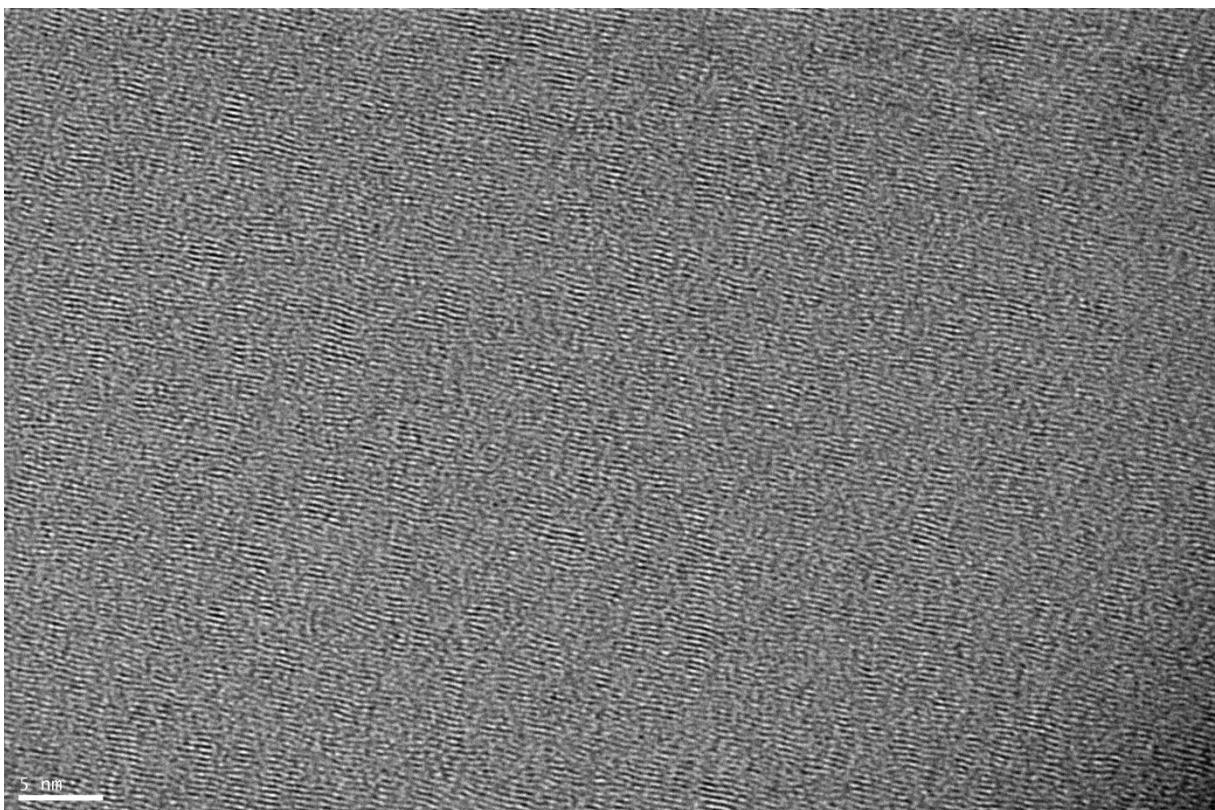


Figure 81 : Zone implantée (800 nm). Visualisation d'une structure clairement dégradée. La nanostructure est restée lamellaire.

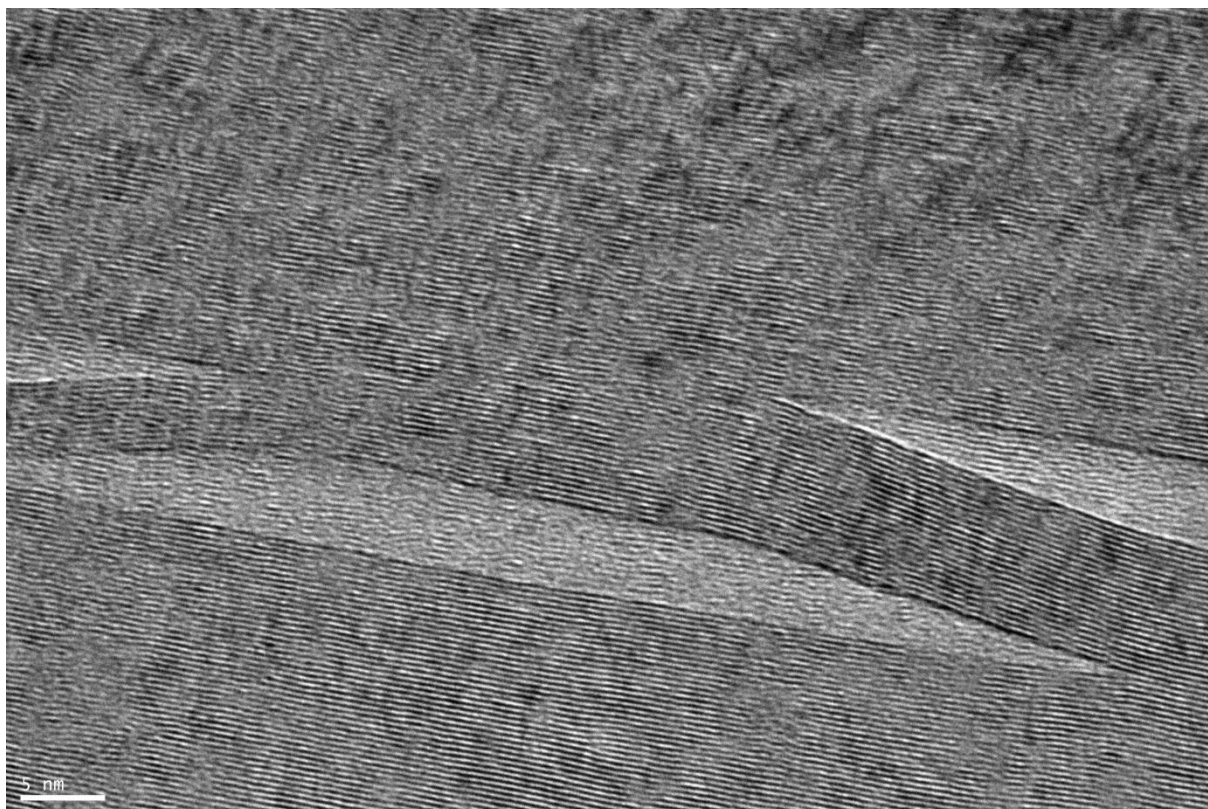


Figure 82 : Fin de la zone d'implantation (1 μm). La structure n'est quasiment plus endommagée, mais des défauts, tels que des décohésions, à plus grandes échelles, sont parfois visibles.

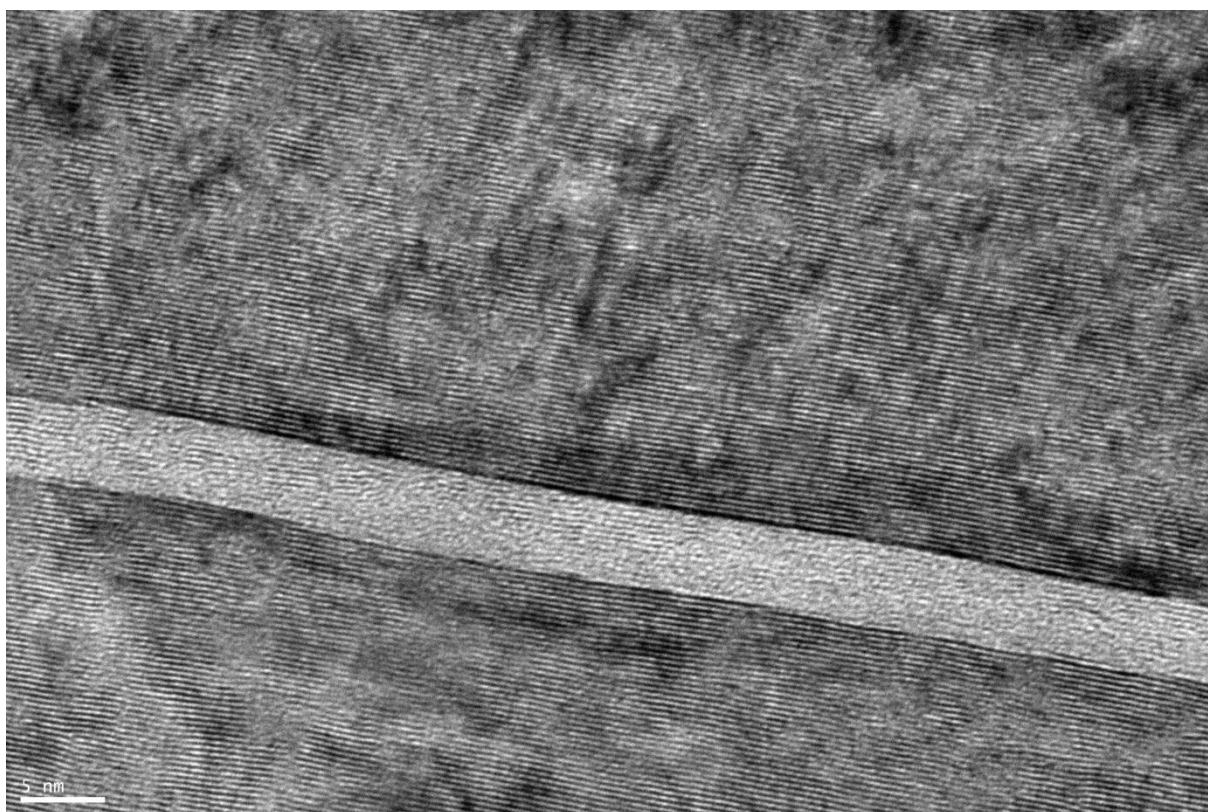


Figure 83 : Zone vierge non atteinte (au-delà de 1 μm). L'organisation du HOPG se retrouve avec des cristallites parfaitement structurées et des joints de grain formant des bandes plus claires.

Les images de METHR montrent donc clairement que le faisceau d'ions affecte une bande micrométrique de l'échantillon, et permet de déceler une zone de canalisation peu perturbée structuralement, puis une zone très perturbée entre 800 et 1000 nm de profondeur, avant de retrouver le graphite vierge. Les profondeurs de ces zones sont en bon accord avec les calculs SRIM.

Cependant, du moins dans les conditions utilisées pour ces expériences, l'irradiation ionique du HOPG ne reproduit pas les dégâts structuraux et nanostructuraux mis en évidence lors de l'irradiation neutronique des graphites nucléaires polycristallins.

V.3.3 Comparaison SLA2/HOPG implanté

Ces échantillons ont simultanément été implantés à la même fluence ($8,3 \cdot 10^{16}$ ions/cm²) et à la même température (625 °C). Le graphite SLA2 est initialement un graphite polycristallin « poreux » du fait de la désorientation aléatoire globale des « cristallites » (graphite dit « isotrope »). De plus, la nature des différents composants précurseurs (grain de coke et liant ex-brai) et leur agencement sont responsables d'une porosité supplémentaire. Ce graphite « poreux » est donc très différent du graphite HOPG qui est remarquablement compact, toutes les cristallites étant orientées parallèlement à la surface de la plaquette.

La démarche a donc été de comparer l'effet de conditions d'implantation identiques sur des matériaux qui ont initialement la même structure à l'échelle atomique, mais qui ne sont pas organisés de la même façon aux échelles supérieures (nanostructure, texture et porosité). C'est en outre une façon de voir si l'orientation du faisceau incident par rapport aux plans de graphène a des conséquences structurales et nanostructurales (ce que le logiciel SRIM ne permet pas de prévoir).

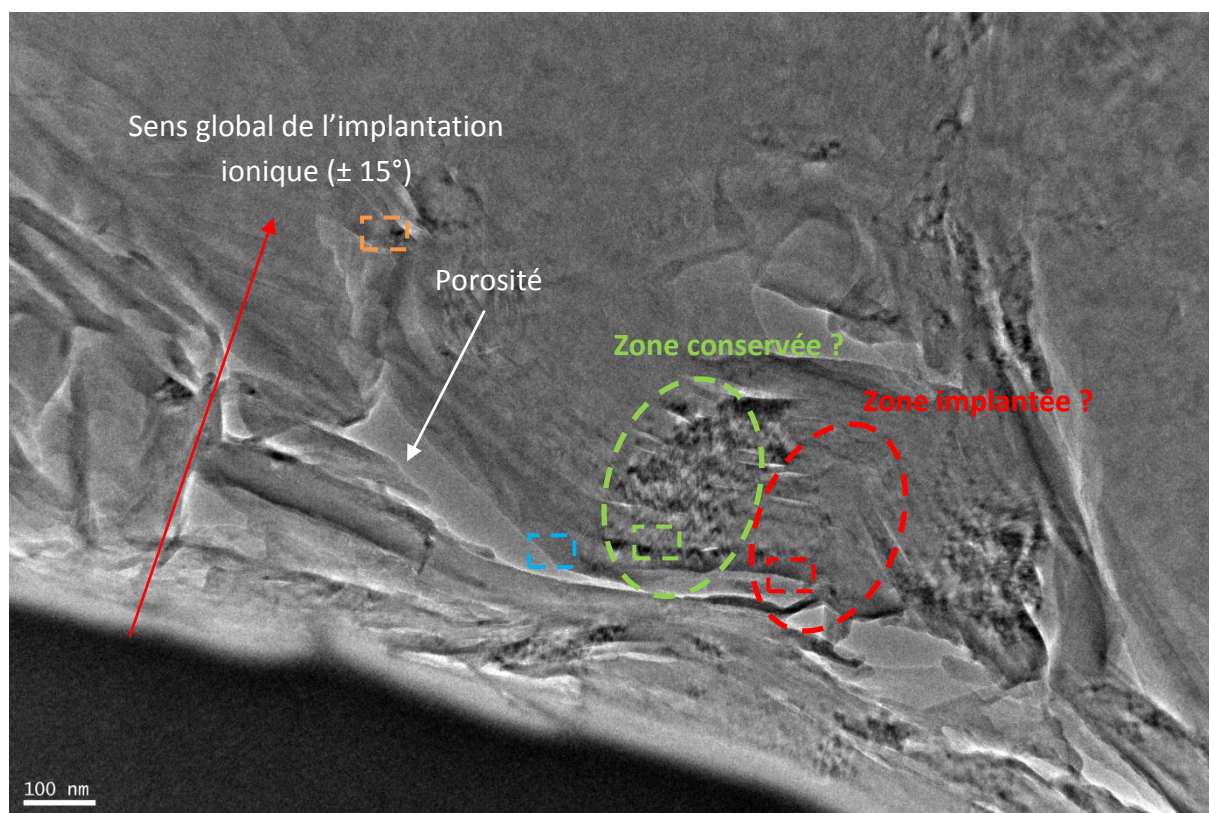


Figure 84 : Coupe FIB SLA2 implanté. A l'échelle micrométrique, des zones a priori peu dégradées (persistance de franges de Bragg, zone cerclée en vert) et très dégradées (zone grise cerclée en rouge) coexistent à une profondeur d'implantation équivalente.

Pour rappel, la profondeur calculée par SRIM du pic d'implantation se situe autour de 1 μm . A première vue, la zone d'implantation n'est pas homogène à l'échelle micrométrique, avec des zones qui semblent peu dégradées (quelques franges de Bragg restent visibles dans la zone entourée en vert de la figure 84) et d'autres *a priori* beaucoup plus dégradées (plus de franges de Bragg, donc de grands empilements, dans la zone encadrée en rouge).

Cela dit, cette observation préliminaire ne peut être confirmée qu'à fort grandissement car les cristallites ne sont pas forcément orientées favorablement (sous l'angle de Bragg) par rapport au faisceau électronique du MET.

A fort grandissement, l'implantation ne semble plus être aussi bien répartie en « strates » parallèles comme c'était le cas dans le HOPG implanté, ce qui confirme ce qui a été supposé précédemment. En effet, des zones semblent être plus ou moins endommagées à une profondeur d'implantation équivalente (zones encadrées en vert, rouge et bleu respectivement illustrées par les figures 85, 86 et 88).

Des zones très endommagées et conservées sont donc observables à des profondeurs situées entre 400 et 1200 nm, dans cet échantillon, ce qui ne correspond pas aux prédictions de SRIM. Il est à noter que, contrairement au cas du HOPG où toutes les cristallites sont orientées parallèlement à la surface parfaitement plane de la plaquette, la surface du graphite SLA2 est moins plane (des variations de hauteurs inférieures à 50 nm sont observées au MEB). En plus de cela, la zone sondée par la coupe FIB avait préalablement été choisie la plus plane possible pour s'affranchir de cet effet.

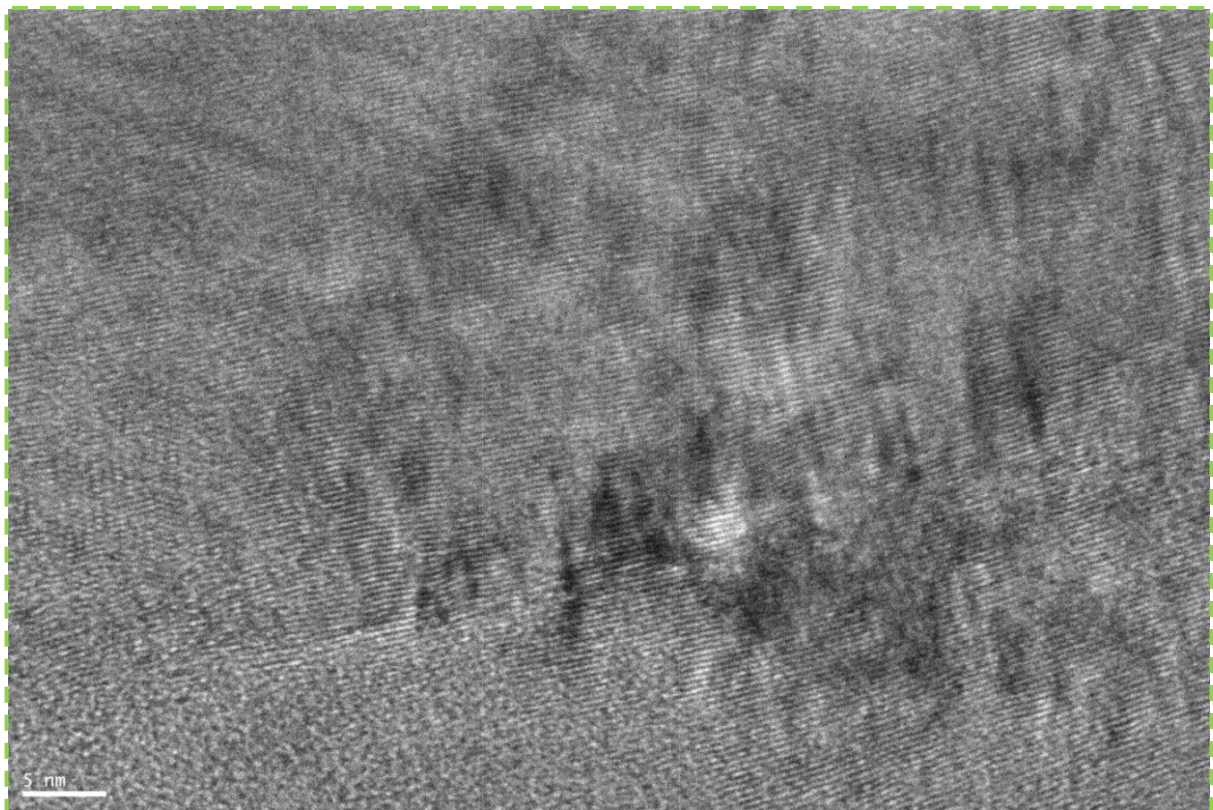


Figure 85 : Grandissement zone en vert, SLA2 implanté (450 nm). Zone lamellaire peu endommagée pouvant s'apparenter à la zone post-implantation.

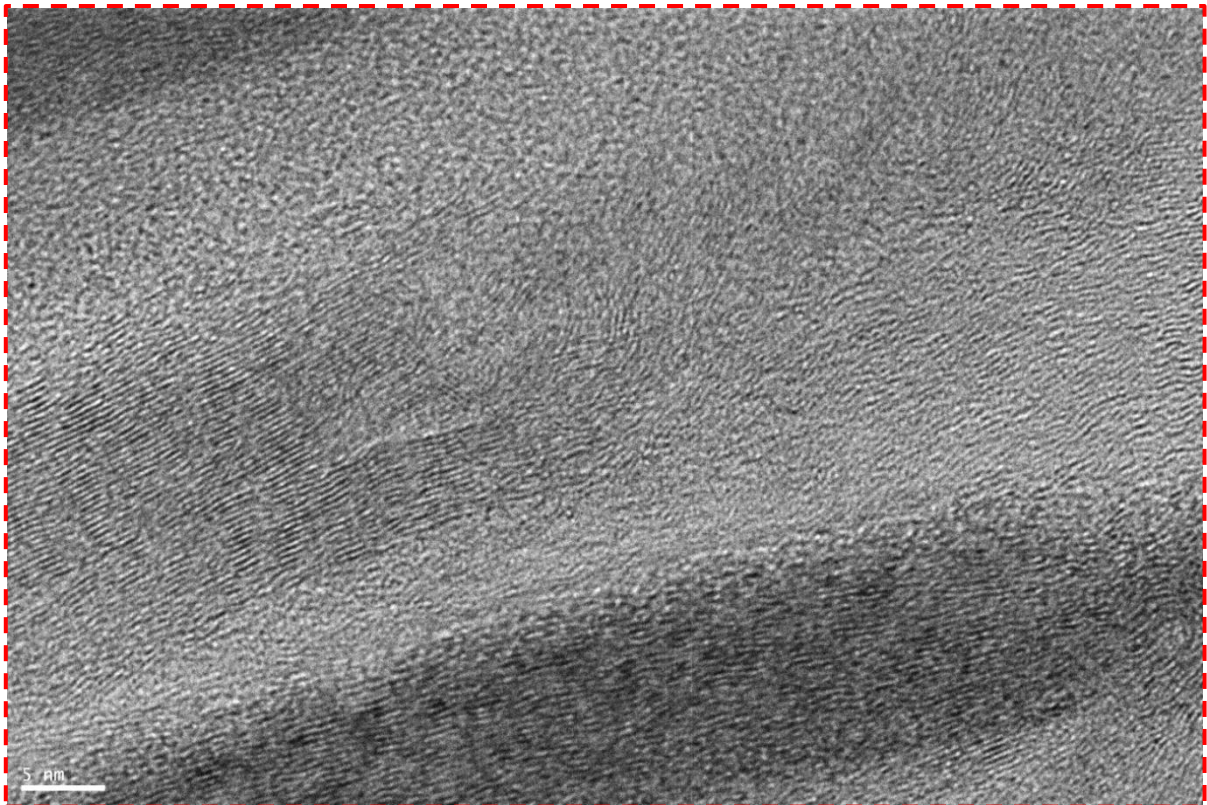


Figure 86 : Grandissement zone en rouge, SLA2 implanté (400 nm). Zone partiellement dégradée structuralement avec des changements de nanostructure dans les zones les plus dégradées.

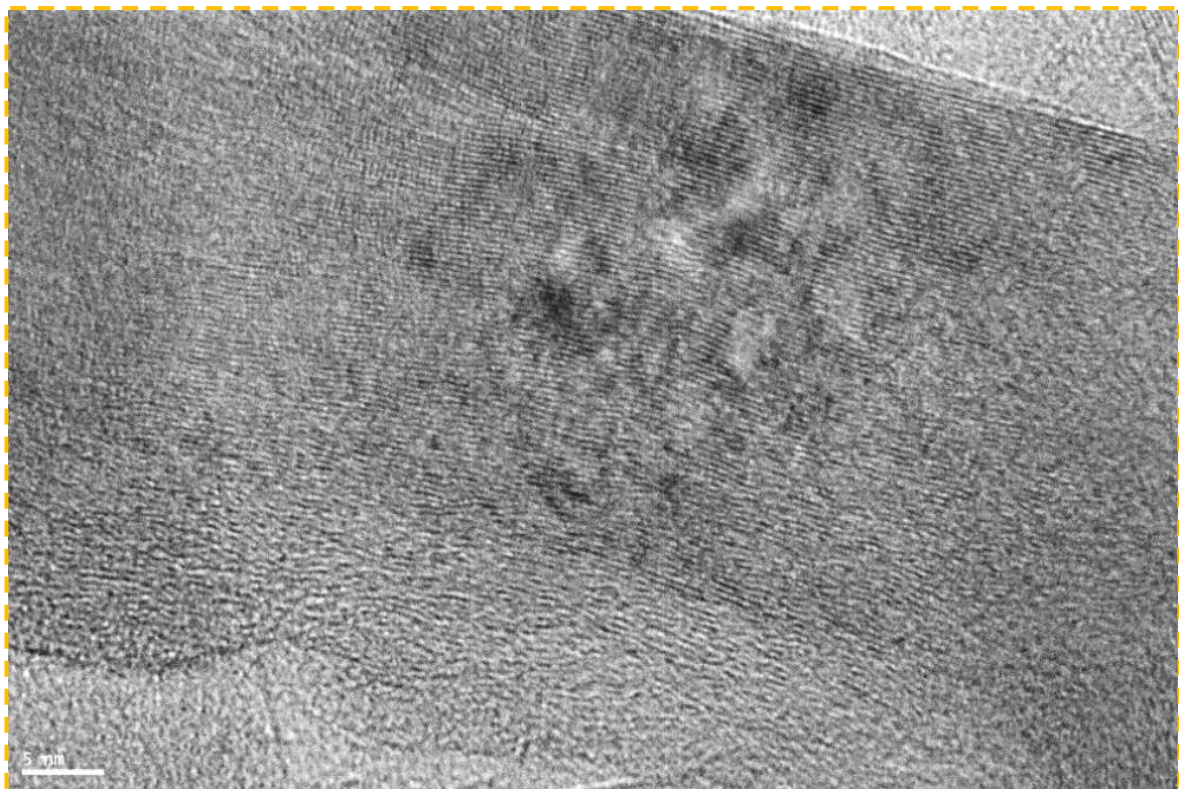


Figure 87 : Grandissement zone en orange, SLA2 implanté (1,2 μm). Zone dégradée avec un changement de nanostructure (bas de l'image) et zone lamellaire peu dégradée (haut de l'image).

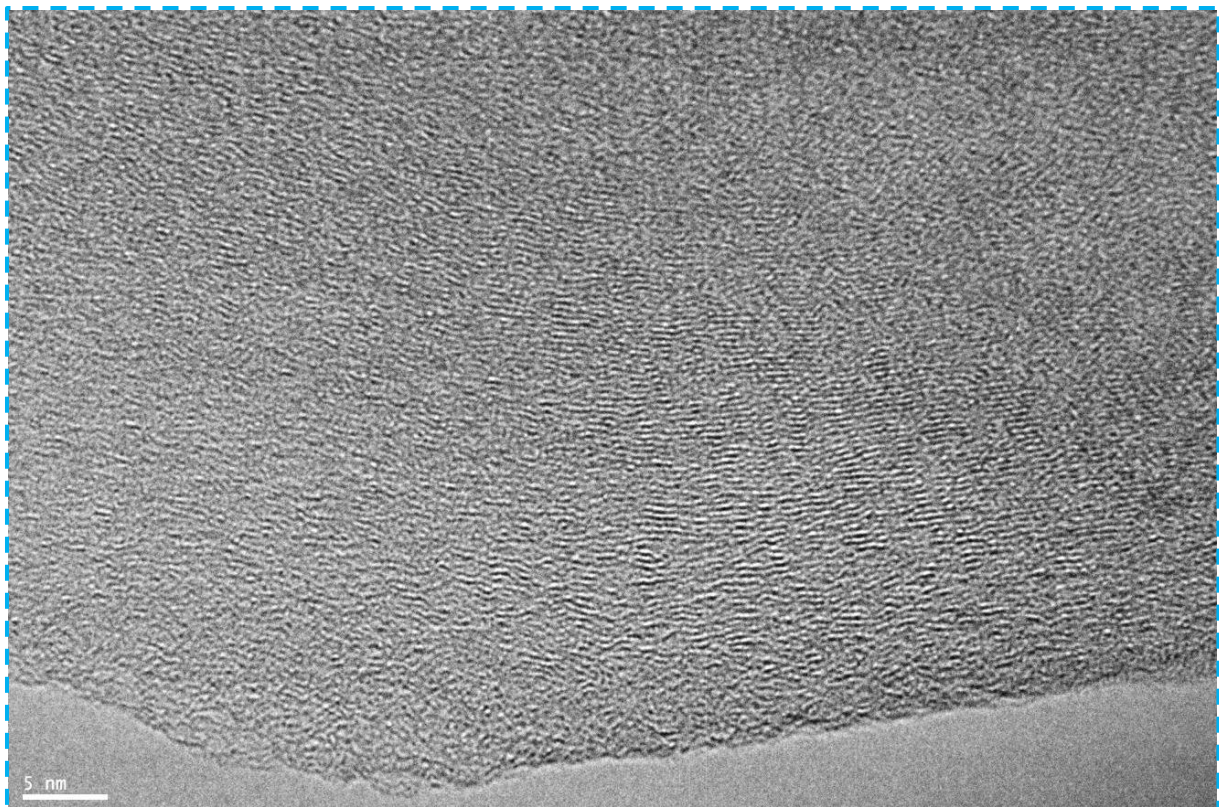


Figure 88 : Grandissement carré bleu, SLA2 implanté (400nm). Zone proche de la porosité micrométrique et très endommagée (structure) avec une nanostructure nanoporeuse.

Ces différences d'endommagement à une même profondeur dans le graphite SLA2 implanté pourraient donc être dues à des différences locales de densité d'atomes. En effet, les plans de graphène présentent une densité maximale d'atomes de carbone tandis que, dans la direction orthogonale, correspondant à l'axe c du graphite, la densité d'atomes de carbone est très faible ($d_{002} = 0,335 \text{ nm}$). Cette très forte anisotropie de densité selon la direction cristallographique pourrait expliquer une pénétration plus ou moins importante des ions lors de l'implantation, et plus précisément des dégâts plus ou moins forts selon l'orientation des cristallites dans le matériau par rapport au faisceau d'ions.

D'autre part, il semblerait que les zones proches des pores soient plus endommagées, avec un changement notable de structure, mais aussi un début de dégradation de la nanostructure lamellaire qui devient nanoporeuse (figure 88).

Enfin, il est à noter que le faisceau d'ions est *a priori* homogène à l'échelle de la coupe FIB, au vu des observations sur l'échantillon de HOPG implanté, et qu'il peut donc interagir avec des cristallites aléatoirement orientées du SLA2 implanté.

V.3.4 Implantation SLA2 : effets de l'augmentation de la fluence et de l'orientation des cristallites

La démarche est de visualiser à une fluence de $1,1 \cdot 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ (supérieure de $2,7 \cdot 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ supplémentaire par rapport au cas précédent), l'évolution des dégâts structuraux ainsi que d'éventuels changements de nanostructure avec une augmentation de fluence.

Ensuite, deux zones dont les plans sont orientés de manières différentes ont été sélectionnées pour étudier l'effet de l'orientation des cristallites par rapport au faisceau d'ions sur l'endommagement.

Dans la première zone, les plans de graphène des cristallites sont orientés parallèlement au faisceau d'ions, tandis que dans la seconde zone, ils sont orientés perpendiculairement au même faisceau.

V.3.4.1 Plans de graphène de la cristallite parallèles au faisceau d'ions

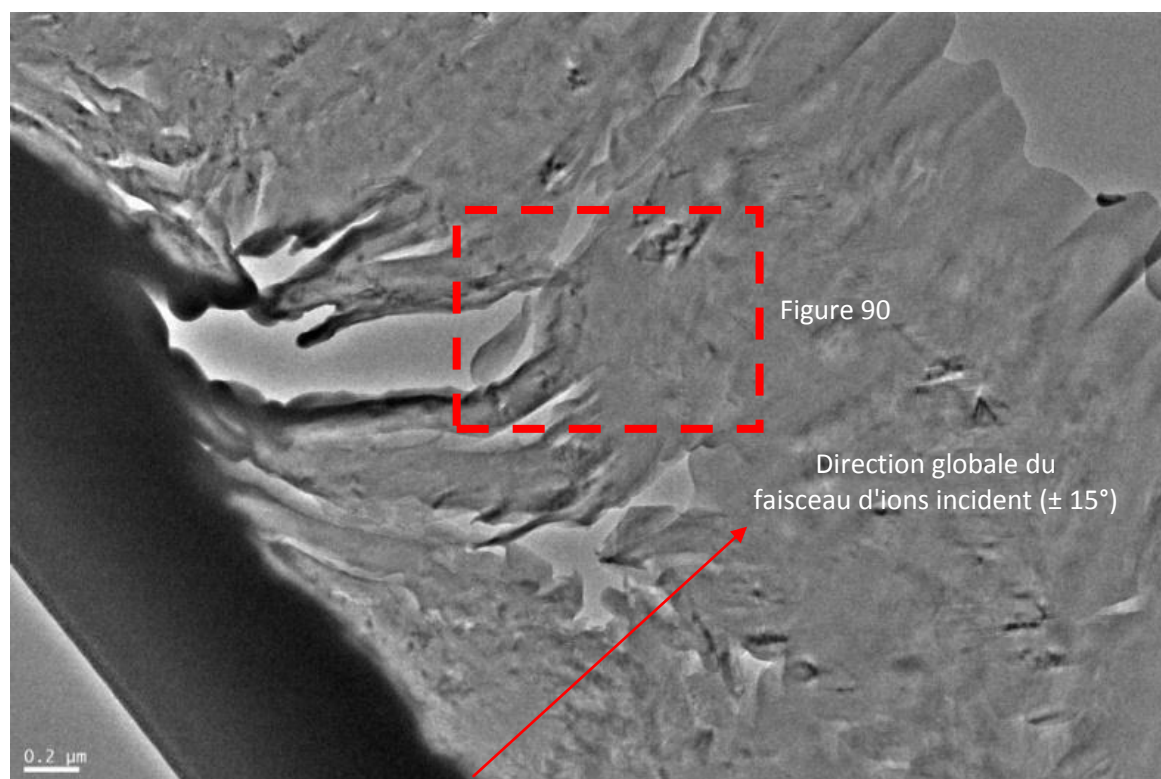


Figure 89 : Coupe FIB de SLA2 implanté (fluence de $1,1 \cdot 10^{17}$ ions/cm², 625 °C). Cas « parallèle ».

Les images obtenues à petit grandissement montrent que les dégâts structuraux sont décelables jusqu'au-delà d'un micron de profondeur et sur une épaisseur de plus de 500 nm. La « cristallite » observée, dont les plans de graphène étaient certainement originellement visibles avant irradiation, car sous l'angle de Bragg, est clairement dégradée à l'intérieur de la zone implantée (zone délimitée sur la figure 90).

Des zones faiblement dégradées, certainement associées au phénomène de canalisation (bas de la figure 91), fortement dégradées et probablement dues à l'implantation (figure 92) ainsi qu'apparemment non dégradées (haut de la figure 93) sont bien visibles à l'échelle de cette cristallite. Dans la zone implantée, la structure est très dégradée mais l'orientation préférentielle globale des plans semblent être conservée. La nanostructure est donc restée lamellaire. La nanostructure nanoporeuse résultant d'une orientation aléatoire des feuillets et détectée dans les graphites les plus irradiés aux neutrons n'a donc pas été observée.

Par rapport à l'exemple précédent, l'augmentation de la fluence ne semble donc pas jouer un rôle très important, du moins à cette température d'implantation qui est assez élevée (625 °C) et dans cette configuration où le faisceau d'ions est orienté parallèlement aux plans. Il est possible que les ions y soient canalisés, ce qui expliquerait une implantation plus profonde que ce qu'annonce le logiciel SRIM et moins destructrice que dans le cas précédent (pas de réel changement de nanostructure).

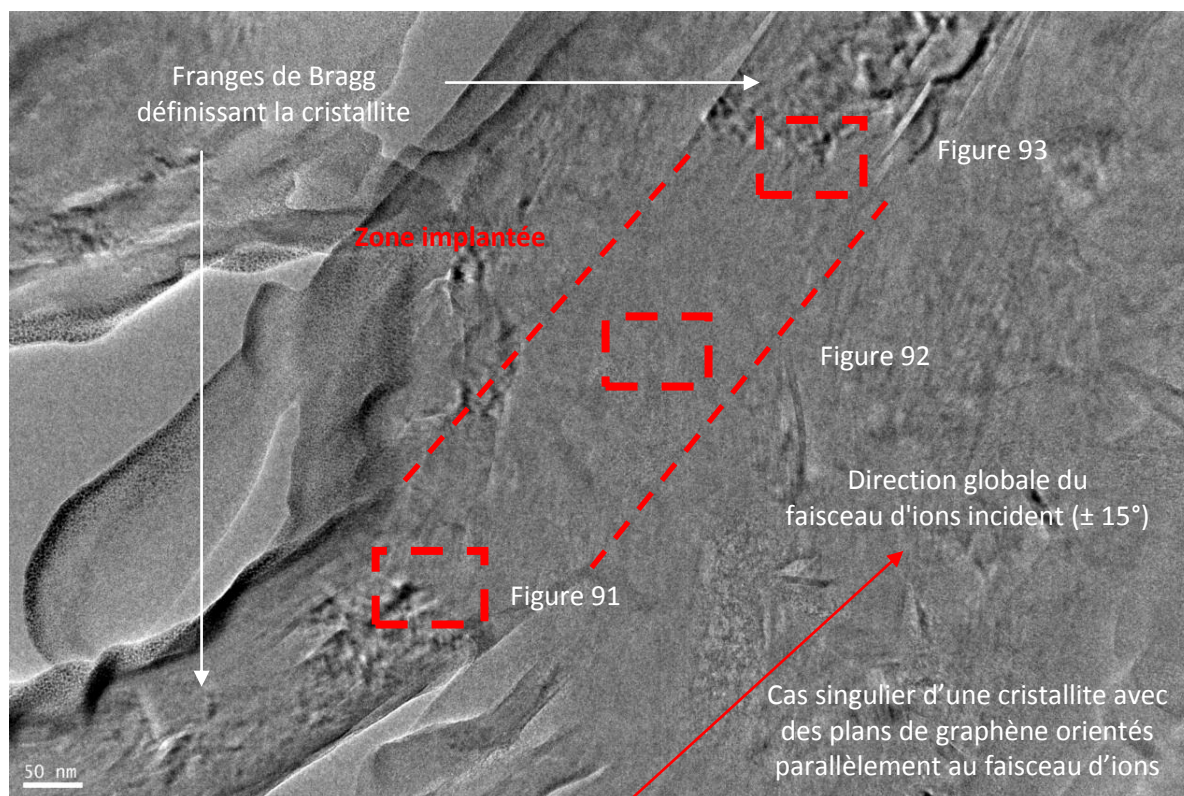


Figure 90 : Grandissement photo précédente. Zone implantée située à plus d'un μm de profondeur.

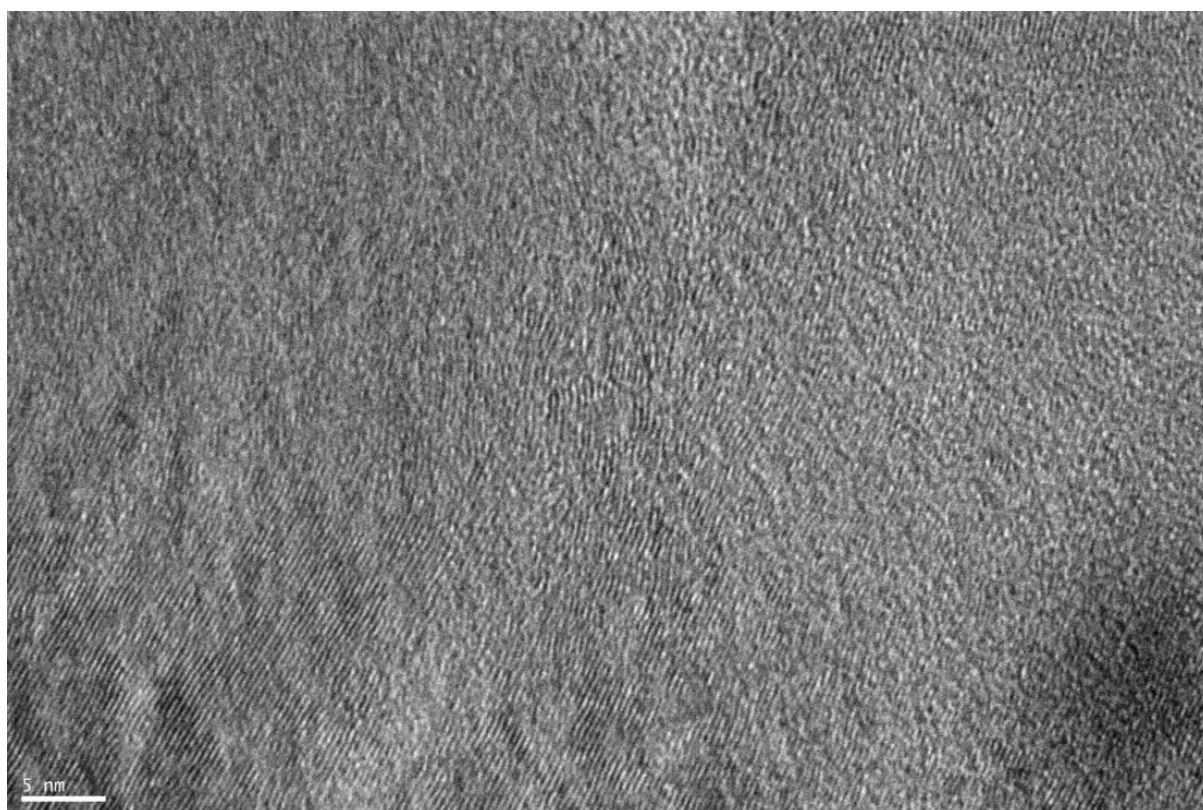


Figure 91 : Zone post-implantation juste avant la zone d'implantation : début de la dégradation structurale.

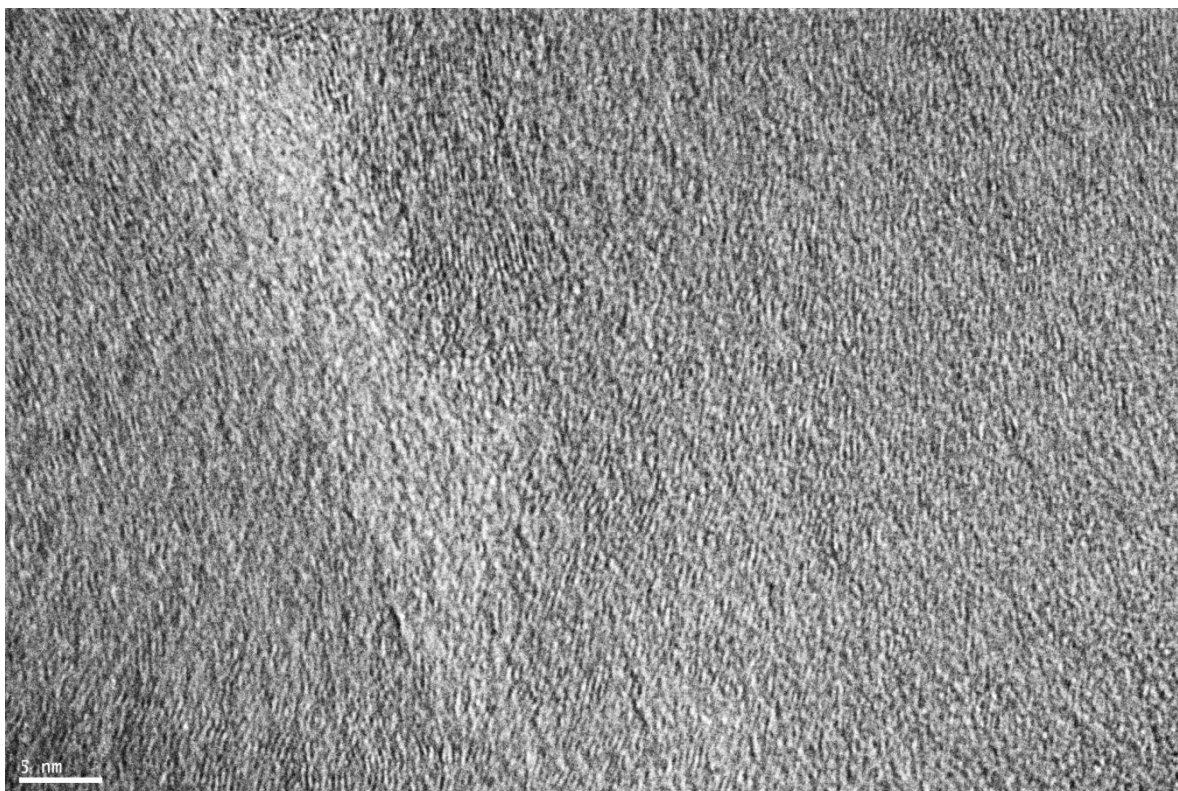


Figure 92 : Zone implantée. La structure a été très dégradée par l'implantation mais la nanostructure est restée plutôt lamellaire.

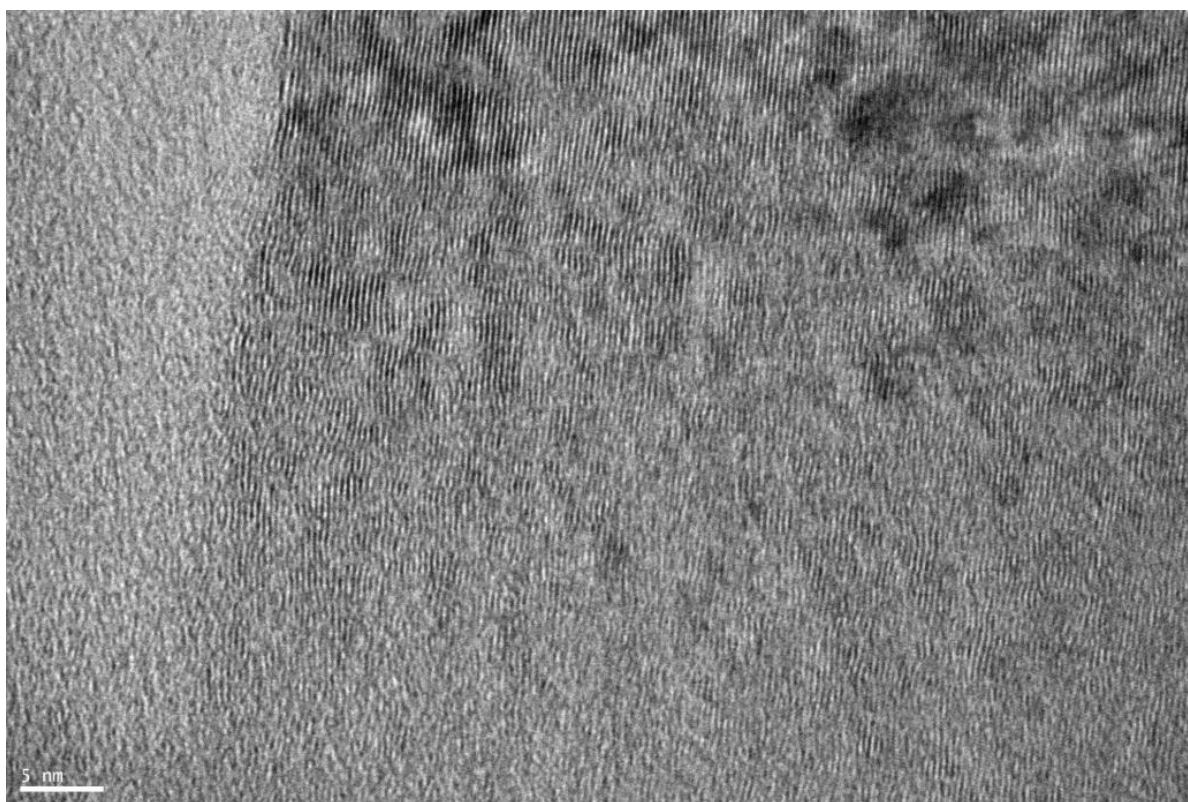


Figure 93 : Fin de l'implantation. Au-delà de la profondeur d'implantation (haut de la photo), retour à une structure ordonnée.

V.3.4.2 Plans de graphène de la cristallite perpendiculaires au faisceau d'ions

Contrairement au cas précédent, les plans de graphène sont à présent perpendiculaires au faisceau d'ions. Ainsi la densité d'atomes de la zone traversée par les ions et donc pouvant potentiellement subir une interaction ionique est beaucoup plus forte par rapport au cas précédent. C'est probablement pour cela que la zone d'implantation (d'une épaisseur de l'ordre 500 nm) se trouve en bien en deçà d'une profondeur d'un micron.

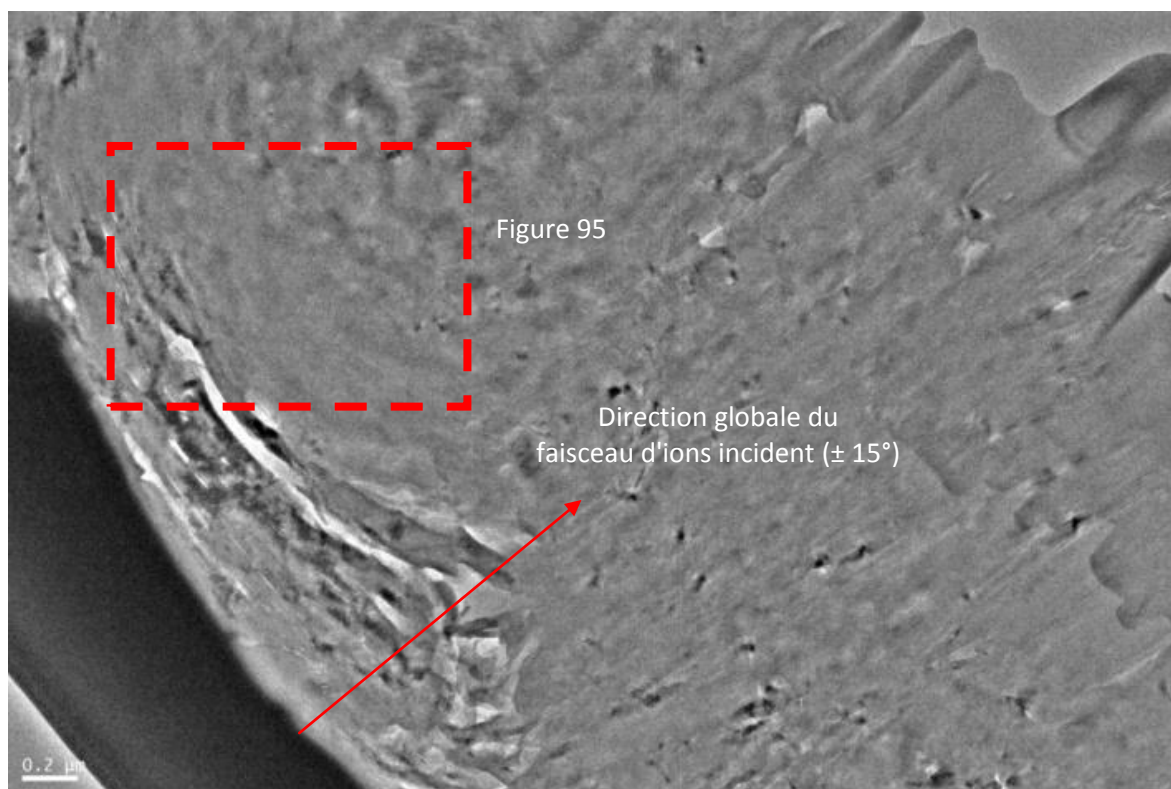


Figure 94 : Coupe FIB de SLA2 implanté (fluence de $1,1 \cdot 10^{17}$ ions/cm², 625 °C). Cas « perpendiculaire ».

Les trois zones *post*-implantation, d'implantation et non atteinte par l'implantation sont toujours aussi identifiables localement à l'échelle de cette « cristallite » (figures 96, 97 et 98) mais à une profondeur moindre (400 nm).

L'hétérogénéité de profondeur d'implantation est donc confirmée et l'étendue totale de la zone implantée semble bien dépendre de l'orientation des cristallites, ce que la modélisation SRIM ne prend pas en compte.

D'autre part, dans la zone d'implantation, la structure est très dégradée et la nanostructure est clairement devenue nanoporeuse, dans le cas bien particulier où les cristallites sont orientées perpendiculairement au faisceau incident.

Ici, l'effet de l'augmentation de fluence est visible : la structure et la nanostructure sont nettement plus dégradées que dans l'échantillon implanté à une fluence plus faible. Ceci confirme les analyses effectuées en microspectrométrie Raman.

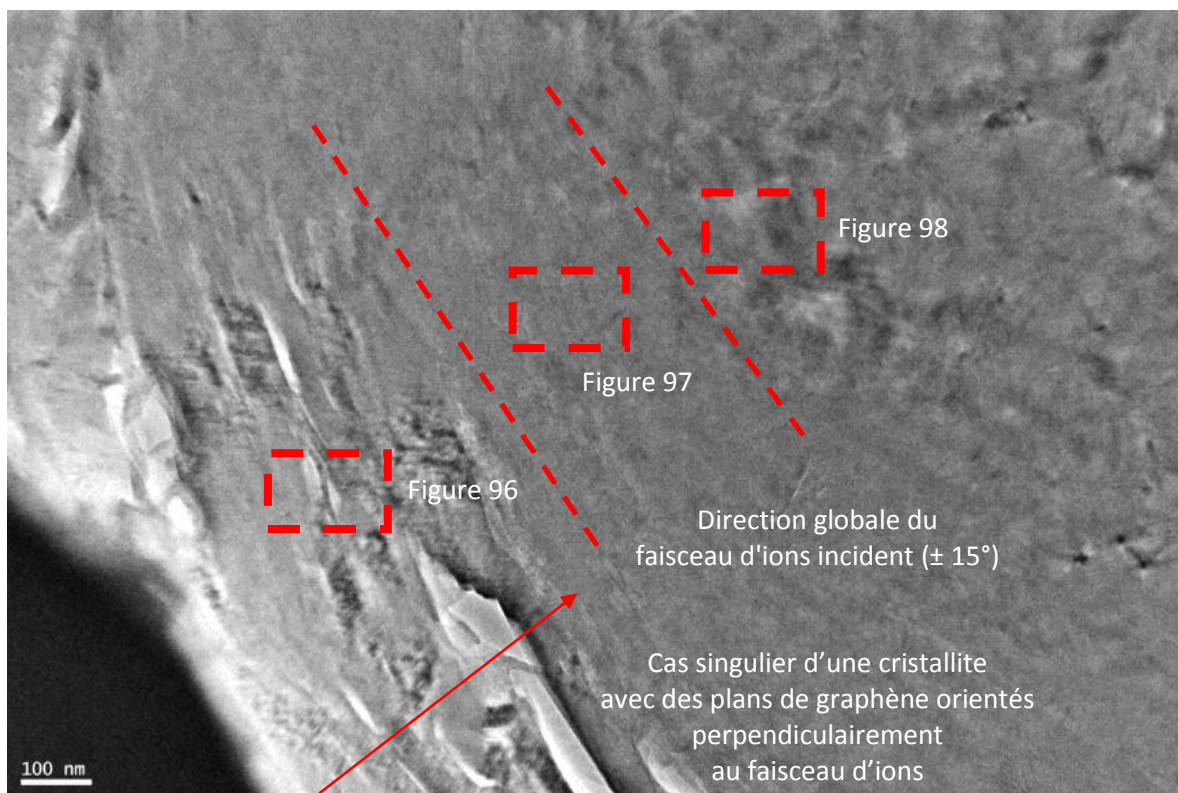


Figure 95 : Grandissement photo précédente. Zone implantée se trouvant à moins d'un μm de profondeur.

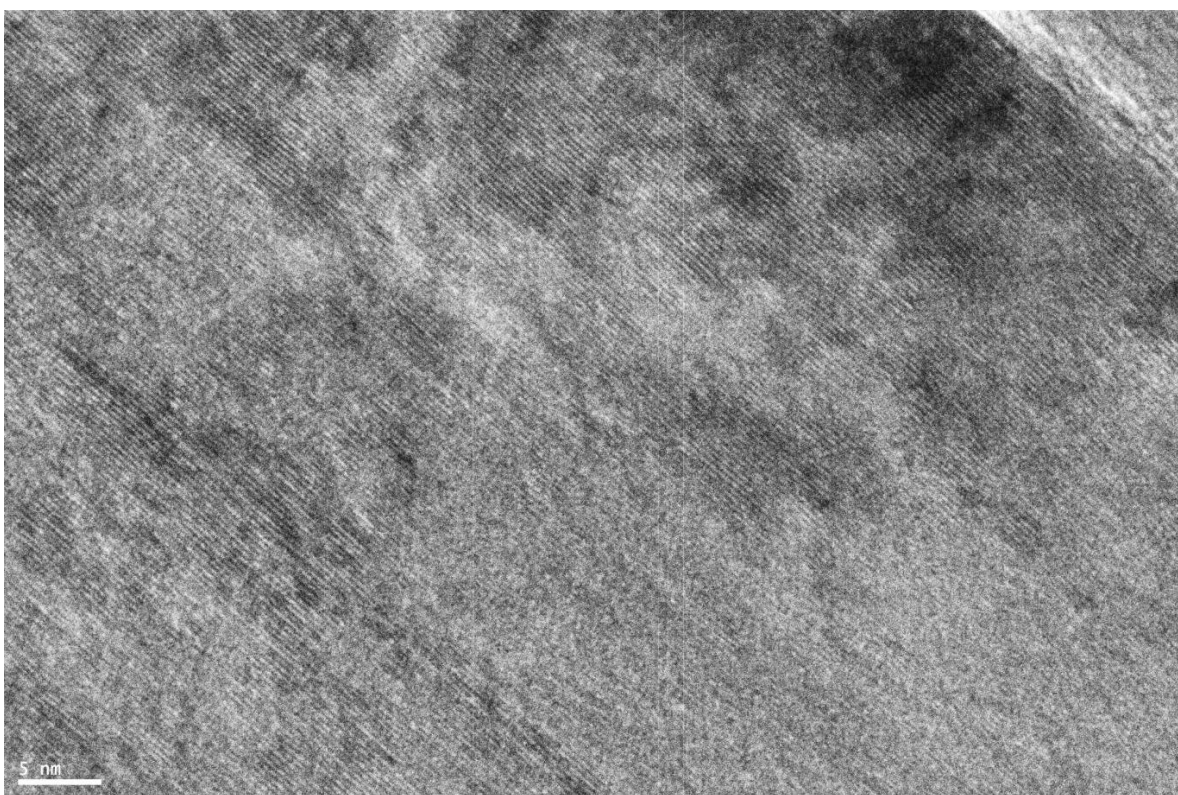


Figure 96 : Zone post-implantation : structure et nanostructure du graphite conservées.

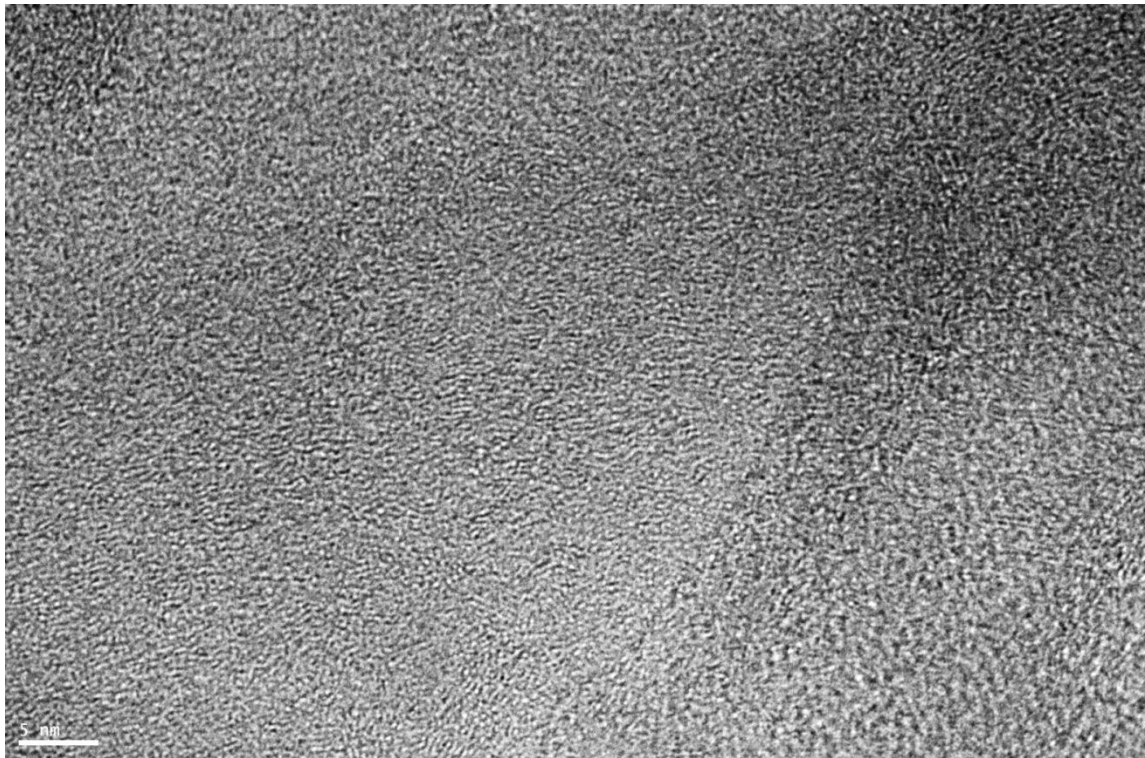


Figure 97 : Zone implantée très dégradée, avec un changement de nanostructure qui est devenue très nanoporeuse (feuillets de petites dimensions aléatoirement orientés).

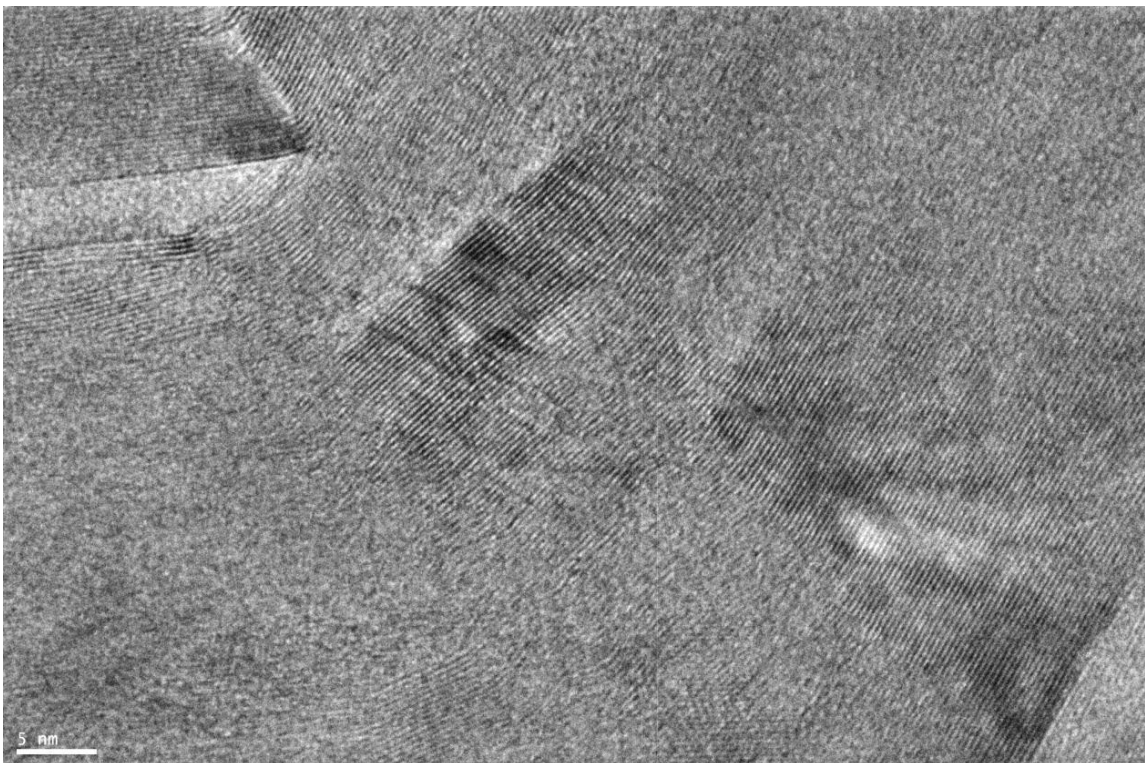


Figure 98 : Zone juste après l'implantation au-delà de la partie implantée : la structure et la nanostructure du graphite sont globalement conservées.

V.4 Interprétations

V.4.1 *Interprétations de l'effet de l'orientation des cristallites par rapport au faisceau d'implantation ionique*

A l'échelle de l'échantillon, l'orientation des plans de graphène par rapport au faisceau d'ions a un effet indéniable. C'est un apport important de cette étude. En effet, dans le cas du HOPG, les plans de graphène sont systématiquement perpendiculaires au faisceau d'ions. Ainsi la densité d'atome est maximale et homogène. Les probabilités d'avoir un choc balistique ou une interaction électronique avec le nuage d'électrons d'un atome de carbone ainsi que des cascades de déplacements dépendent donc de la profondeur. Dans ce cas, les coupes FIB ont permis de montrer que les observations MET étaient en accord avec le logiciel SRIM. Un profil de dégâts très homogène et compacte est obtenu sous la forme d'une « bande » à la profondeur d'implantation prévue par SRIM.

En revanche, dans le cas d'un graphite nucléaire « isotrope », les cristallites sont statistiquement orientées dans toutes les directions de l'espace.

Dans le cas où une cristallite de graphite aurait ses plans de graphène orientés parallèlement au faisceau d'ions, la probabilité d'interactions ions – matière est logiquement plus faible. C'est ce qui est observé dans l'échantillon de graphite SLA2 implanté, dans le cas d'une cristallite orientée parallèlement au faisceau d'ions, avec des dégâts moins importants que dans le cas perpendiculaire et, ainsi, à une profondeur d'implantation plus importante. Cette différence d'interactions ions – atomes de carbone en fonction de la direction cristallographique peut expliquer en partie (certainement couplée à la température) l'hétérogénéité d'implantation observée dans l'échantillon de SLA2, ce qui n'est pas observé dans le graphite HOPG pour lequel la profondeur d'implantation est constante.

De plus, dans le cas du SLA2 implanté, dans la configuration perpendiculaire, les dégâts structuraux sont plus importants et, seulement dans ce cas, la nanostructure devient réellement nanoporeuse.

Ces observations MET montrent également que la porosité du SLA2 joue très probablement un rôle important sur l'intensité des dégâts structuraux et nanostructuraux dus à l'implantation d'ions. Ces zones près des pores semblent particulièrement endommagées. La présence de zones sans matière carbonée semble permettre une intensité en termes de dégâts plus importante dans ces graphites poreux (SLA2, G2) par rapport à un graphite compact et « parfait » (HOPG) qui semble mieux « résister » à l'impact ionique, malgré son orientation des plans perpendiculaires au faisceau d'ions.

En effet, dans le graphite HOPG, les cristallites de graphite sont beaucoup plus grandes, plus compactées (degré de graphitisation élevé) et surtout parfaitement parallèles au plan de la plaquette. En revanche, dans le SLA2, les cristallites sont plus petites, moins compactes et surtout orientées de façon globalement aléatoire. Il y a donc plus de chances, en fonction de l'orientation de la cristallite par rapport au faisceau d'ions, d'avoir des interactions ions – atomes de carbone du fait d'un relatif désordre. Cela a pour conséquence, dans le cas des plans perpendiculaires au faisceau d'ions, d'augmenter significativement l'intensité des dégâts et de diminuer la profondeur d'implantation. Une meilleure dissipation de l'énergie dans les grandes cristallites organisées du HOPG, lors des impacts ioniques, peut également être une piste d'explication à sa « résistance ».

Ces différences (hétérogénéités en termes de dégâts et de profondeur d'implantation) entre graphite HOPG et graphite SLA2 vis-à-vis de l'implantation par un faisceau d'ions pourrait donc bien être due à leur différence d'organisation multi-échelle, et notamment à leur texture (orientation mutuelle des cristallites, taille des cristallites et porosité). C'était jusqu'à maintenant des échelles de grandeur peu prises en compte dans la plupart des modélisations et SRIM ne pouvait pas simuler ces effets.

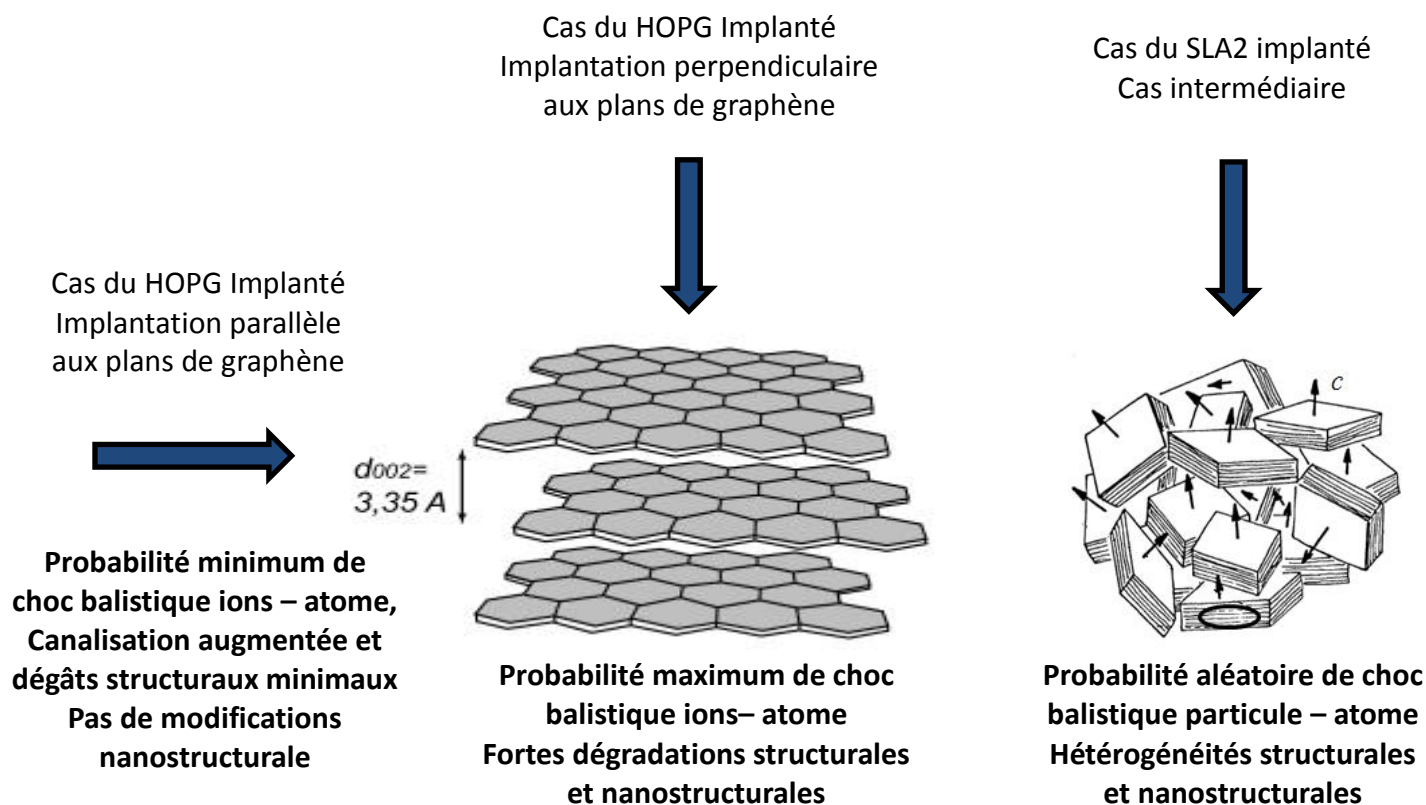


Figure 99 : Schéma de l'effet de l'irradiation par un faisceau d'ions ionique sur deux types de graphites (HOPG et SLA2) mettant en évidence le rôle majeur de l'orientation des « cristallites », sur les dégradations structurale et nanostructurale, et pouvant expliquer l'hétérogénéité des graphites irradiés aux échelles micrométriques.

V.4.2 Interprétations de l'effet de la fluence d'implantation en température (625 °C)

La fluence joue un rôle important au niveau des dégâts induits par l'implantation ou l'irradiation neutronique, même lorsque la température d'implantation est élevée (Ammar, 2010), comme c'est le cas ici (625 °C). Dans les conditions les plus pénalisantes (plans perpendiculaires au faisceau, porosité), la fluence augmente les dégâts structuraux comme analysé par microspectrométrie Raman et observé par METHR. Dans des conditions où les ions peuvent être canalisés, la haute température semble pouvoir « guérir » des défauts au fur et à mesure qu'ils se forment avant que la structure et la nanostructure ne se dégradent jusqu'à un point de non-retour.

Dans ces expériences d'implantation, la température était de 625 °C dans le but de reproduire un nombre équivalent de dpa (environ 6 dpa) rencontré dans les graphites nucléaires les plus irradiés par les neutrons et ce, tout en atteignant de fortes fluences et donc une forte implantation.

Rappelons, qu'en réalité la plupart des graphites nucléaires ont été irradiés aux neutrons entre 250 et 400 °C. En baissant la température d'implantation, la fluence nécessaire pour atteindre ce point de non-retour, est abaissée. Mais les phénomènes de déstructuration et de changement de nanostructure ont lieu, ainsi la fluence reste le principal paramètre d'irradiation. Pour preuve, même à 625 °C, des zones nanoporeuses sont facilement observables et ne sont pas « recuites ». La dégradation nanostructurale est donc irréversible.

V.4.3 Proposition d'explication à l'hétérogénéité des dommages des déchets de graphite

Dans ce chapitre, un effet de l'orientation des cristallites vis-à-vis du faisceau d'ions a clairement été mis en évidence. La porosité et l'état initial du matériau sont également à prendre en compte. En effet, ces caractéristiques sont aussi des sources d'hétérogénéité dans les dégâts d'irradiation se produisant lors de l'implantation ionique d'un graphite polycristallin.

Même si les comparaisons ions/neutrons présentent des limites, l'hétérogénéité de la densité d'atomes traversés selon l'orientation des cristallites nous paraît être un phénomène majeur, mis en évidence pour les ions, et qui pourrait être extrapolé au cas des neutrons. En effet, ces derniers peuvent déplacer des atomes de carbone qui peuvent à leur tour créer des cascades de déplacements dans la matrice graphite. Cela pourrait expliquer pourquoi, dans les graphites irradiés aux neutrons, certaines zones ont pu être conservées, tandis que d'autres zones, soumises au même flux global de neutrons, ont pu être complètement dégradées, et surtout au niveau de la nanostructure. La désorientation des « cristallites » dans les graphites nucléaires, provoquant une anisotropie importante de la densité d'atomes, pourrait donc être une cause des hétérogénéités structurales et nanostructurales systématiquement mises en évidence par METHR dans les graphites irradiés aux neutrons.

V.5 Réactivité des graphites implantés

Un des buts premiers était de réaliser des expériences de réactivité sur ces graphites implantés aux ions ^{13}C fabriqués en tant qu'analogues de graphites nucléaires irradiés aux neutrons. Pour des raisons techniques, ces manipulations n'ont logiquement pas été réalisées.

Parvenir à gazéifier sélectivement une tranche de carbone désordonnée de moins de $0,5\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, d'une part inaccessible aux gaz, car intercalée entre deux tranches de graphite « parfait », donc peu réactives, d'autre part très faible en volume, semble difficile.

En effet, il faudrait apporter suffisamment d'énergie (haute température) pour d'abord faire réagir la tranche supérieure de graphite afin d'accéder à la zone implantée, ce qui serait synonyme de non-sélectivité immédiate une fois la couche de graphite externe consommée.

De plus, dans l'hypothèse que la zone implantée soit accessible, il faudrait trouver des conditions de température et de temps pour gazéifier moins de $5 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^3$ de matière (en considérant une surface implantée de $1\ \text{cm}^2$ et $0,5\ \mu\text{m}$ d'épaisseur), ce qui représente au mieux (densité de $2,26\ \text{g/cm}^3$ pour le HOPG) environ $0,1\ \text{mg}$ de matière implantée qu'il faudrait de plus faire réagir sélectivement. De plus, la perte de masse (bien inférieure à $0,1\ \text{mg}$) n'est quasiment pas mesurable. Ainsi, même dans l'hypothèse d'une zone implantée accessible, le risque que celle-ci réagisse directement et entièrement dès le début de l'expérience est très important. Ainsi, cette expérience pourrait ne donner aucun résultat quant à la sélectivité recherchée, et l'extraction sélective du ^{13}C par rapport au ^{12}C .

Par conséquent, pour toutes ces raisons, cette étude de réactivité sur graphite implanté n'a pas été réalisée au cours de la thèse, car elle semble vouée à l'échec et pourrait détruire inutilement ces quelques échantillons implantés à notre disposition.

V.6 Conclusion sur l'étude des graphites implantés

Cette étude, initialement entamée pour réaliser des essais de carboxy-gazéification, a apporté des éléments sur la compréhension de l'irradiation neutronique du graphite. En effet, une des pistes sur

l'origine de l'hétérogénéité des dégâts et de l'apparition de nanoporosité nanoporeuse dans les graphites irradiés aux neutrons, à savoir l'orientation aléatoire des cristallites, a été émise.

Le graphite implanté ^{13}C a été validé en tant que bon analogue non radioactif du graphite irradié aux neutrons. L'avantage est qu'il est obtenu avec un moyen très proche de l'irradiation neutronique. Le principal désavantage est que l'implantation ne concerne qu'un très petit volume quasiment inexploitable dans le cadre d'expériences de réactivité.

Le graphite implanté au ^{13}C présente notamment les caractéristiques suivantes très proches de celles du graphite irradié aux neutrons :

- Des dégâts structuraux semblables analysés par microspectrométrie Raman. L'intensité relative de la bande D_1 et la largeur à mi-hauteur de la bande G augmentent avec la fluence d'implantation. C'est un bon analogue du graphite SLA2-129, qui a subi une forte fluence à température élevée.
- Une nanostructure nanoporeuse observée dans certaines conditions bien précises. L'orientation des plans de graphène doit plutôt être perpendiculaire au faisceau d'ions. La porosité favorise également le changement de nanostructure.
- les dégâts sont donc hétérogènes du fait de l'organisation multi-échelle du graphite nucléaire et des conditions d'implantation.
- La température joue certainement un rôle dans l'apparition d'hétérogénéité, mais n'empêche pas l'apparition de zones nanoporeuses qui ont été impactées par une fluence critique.

Cet effet d'orientation des cristallites, couplé à la température, permet à des zones d'être très dégradées jusqu'à un point de non-retour, tandis que d'autres zones sont moins impactées et ont un certains « temps » pour bénéficier du « recuit », apparentée à une « guérison ».

Chapitre VI : Carboxy-gazéification de graphites broyés

Pour rappel, le but du traitement par carboxy-gazéification est d'éliminer sélectivement les zones plus dégradées et nanoporeuses des déchets de graphite, qui pourraient également être les plus concentrées en ^{14}C .

Pour simuler ce traitement de déchets de graphite ainsi qu'améliorer les connaissances sur la carboxy-gazéification des matériaux carbonés hétérogènes, il est utile dans un premier temps de travailler sur des matériaux non-radioactifs et représentatifs du graphite irradié, appelés « analogues ». En effet, les manipulations en milieu radioactif étant complexes et en nombre limité, les conditions expérimentales doivent être préalablement affinées afin d'atteindre l'objectif du traitement, qui est d'éliminer sélectivement les zones nanoporeuses du graphite irradié.

Pour cela, un partenariat avec l'IS2M (Institut des sciences des matériaux de Mulhouse) a été mené et cet institut a pu fournir un matériau analogue au graphite irradié particulièrement pertinent, à savoir du graphite spécifiquement broyé sous atmosphère contrôlée. Pour constater ou non l'efficacité du procédé sur les zones les plus dégradées, qui sont les plus nanoporeuses, des essais de thermogravimétrie ont ensuite été menés.

VI.1 Fabrication et validation des analogues : caractérisations MET et Raman

Ces matériaux, déjà étudiés dans d'autres circonstances (Salver-Disma et al. 1999), ont montré de bonnes similitudes avec le graphite irradié. En effet, de fortes ressemblances structurales et nanostructurales ont été observées, y compris en ce qui concerne l'hétérogénéité des dégâts à l'échelle de la structure et de la nanostructure.

Le graphite de départ est le SLX-50 de Timcal, dont les caractéristiques structurales sont comparables à celles du HOPG, mis à part le fait que le graphite SLX-50 est sous la forme d'une poudre de plaquettes d'environ 50 microns.

Après broyage, cette granulométrie devient très dispersée ($50\text{ }\mu\text{m}$ – 5 nm). Pour étudier la structure et la nanostructure de ce matériau, seules les particules de taille micrométriques seront considérées car plus représentatives du graphite irradié et analysables en microspectrométrie Raman. La fraction nanométrique de la poudre représente une masse négligeable devant la fraction micrométrique.

Un broyeur planétaire muni de boules de zircone a été utilisé pour préparer ces matériaux (Rietsch et al. 2010; Rietsch et al. 2013). Les meilleures analogies avec le graphite nucléaire irradié ont été obtenues en broyant le graphite, dans un régime dit de « cisaillement », c'est-à-dire pour une vitesse de rotation des boulets relativement faible et sous atmosphère d'oxygène pendant 6 cycles de 3 heures avec une réinjection de gaz à chaque début de cycle.

Plus de détails dans la fabrication et le choix des analogues sont explicités dans l'annexe 8.

Pour comparer le graphite broyé au graphite irradié aux neutrons, la MET et la microspectrométrie Raman ont particulièrement été utilisées.

Les figures 100 et 101 donnent un aperçu général de l'état structural et nanostructural du graphite broyé qui n'est effectivement plus du graphite dans ses zones endommagées.

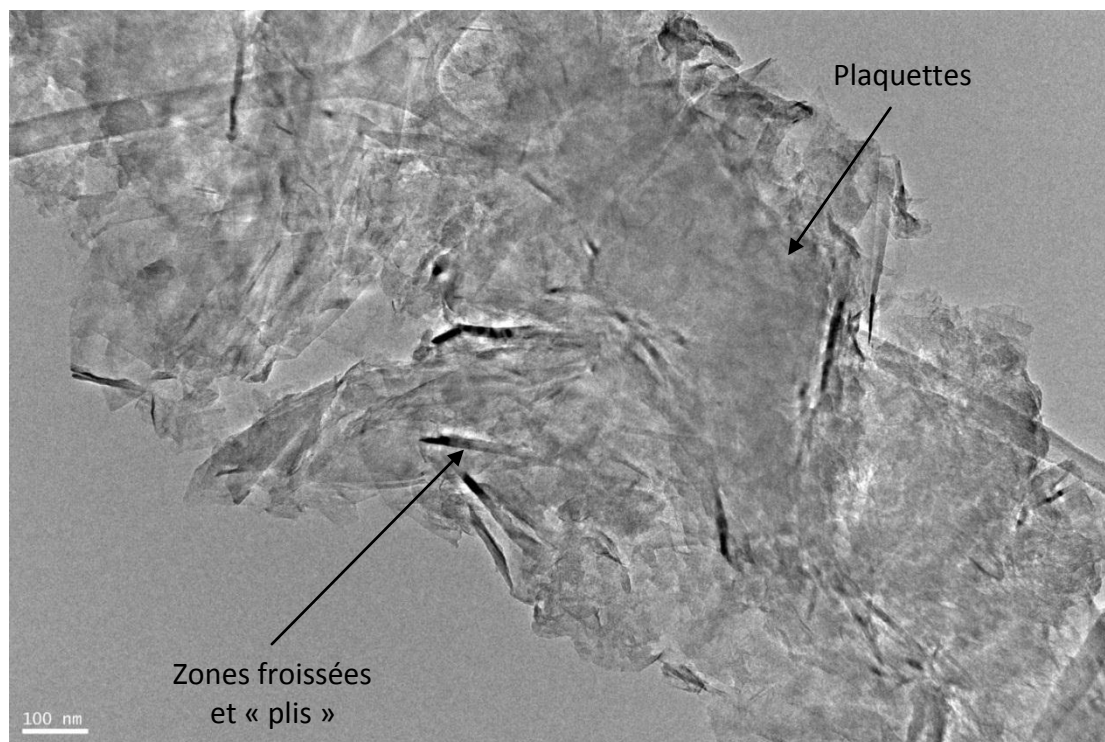


Figure 100 : Image MET, à faible grandissement, pour visualiser à l'échelle micrométrique l'hétérogénéité nanostructurale globale du graphite broyé. Comme dans le graphite irradié, des « plis », des zones froissées et des plaquettes sont visibles dans ces particules.

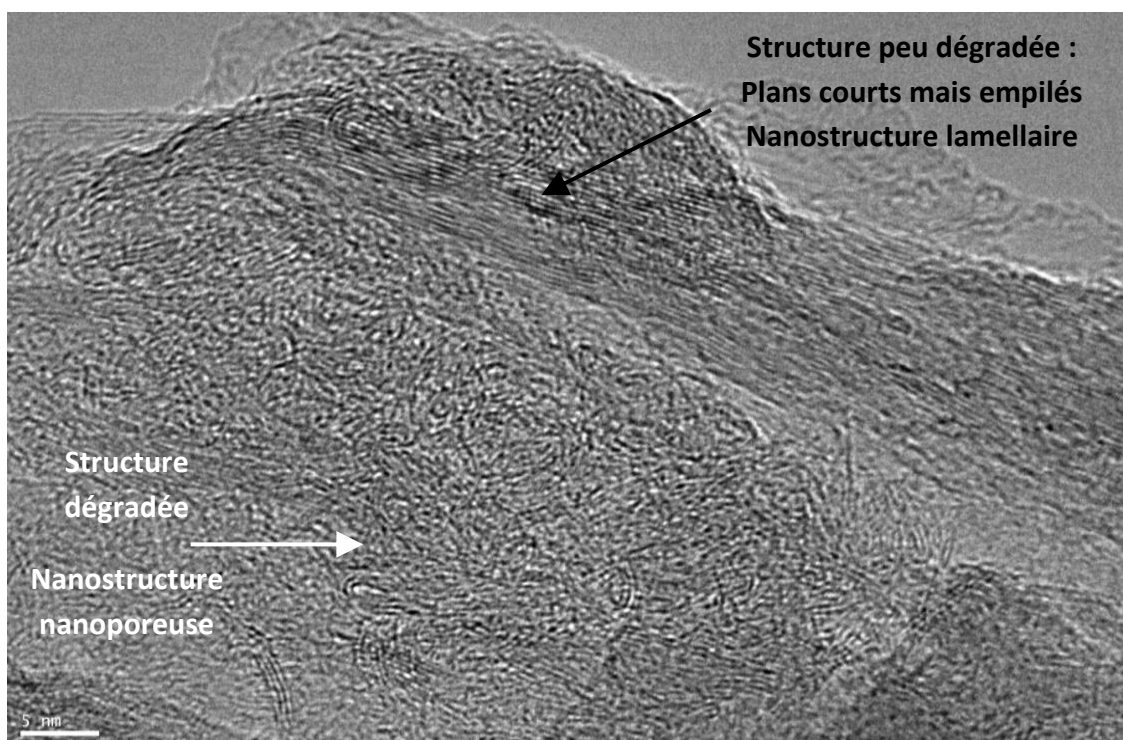


Figure 101 : Image MET Haute Résolution visualisant à l'échelle nanométrique l'hétérogénéité nanostructurale locale du graphite broyé, avec des plans bien empilés (haut de la photo) et des feuillets très courts orientés aléatoirement (bas de la photo).

Comme dans les zones les plus dégradées du graphite irradié, les zones les plus broyées de l'analogue présentent un froissement très important des paquets de feuillets de graphène. Dans ces zones, le froissement est tel que la nanostructure lamellaire a complètement disparu et qu'une nanostructure nanoporeuse s'est mise en place. Cela s'opère systématiquement de façon hétérogène, et comme pour le graphite irradié aux neutrons, des zones lamellaires coexistent avec des zones froissées (figure 100). Cette hétérogénéité est présente jusqu'à l'échelle du nanomètre : du carbone très désordonné constitué d'un arrangement aléatoire de petits empilements de feuillets de dimension nanométrique (nanostructure nanoporeuse) coexiste avec des zones dégradées mais possédant encore une nanostructure lamellaire (figure 101).

En microspectrométrie Raman, l'hétérogénéité des dégâts est également visible et correspond bien aux observations MET (correspondance entre les valeurs élevées de ratio Raman et l'observation de nanostructure nanoporeuse couplée à une structure dégradée).

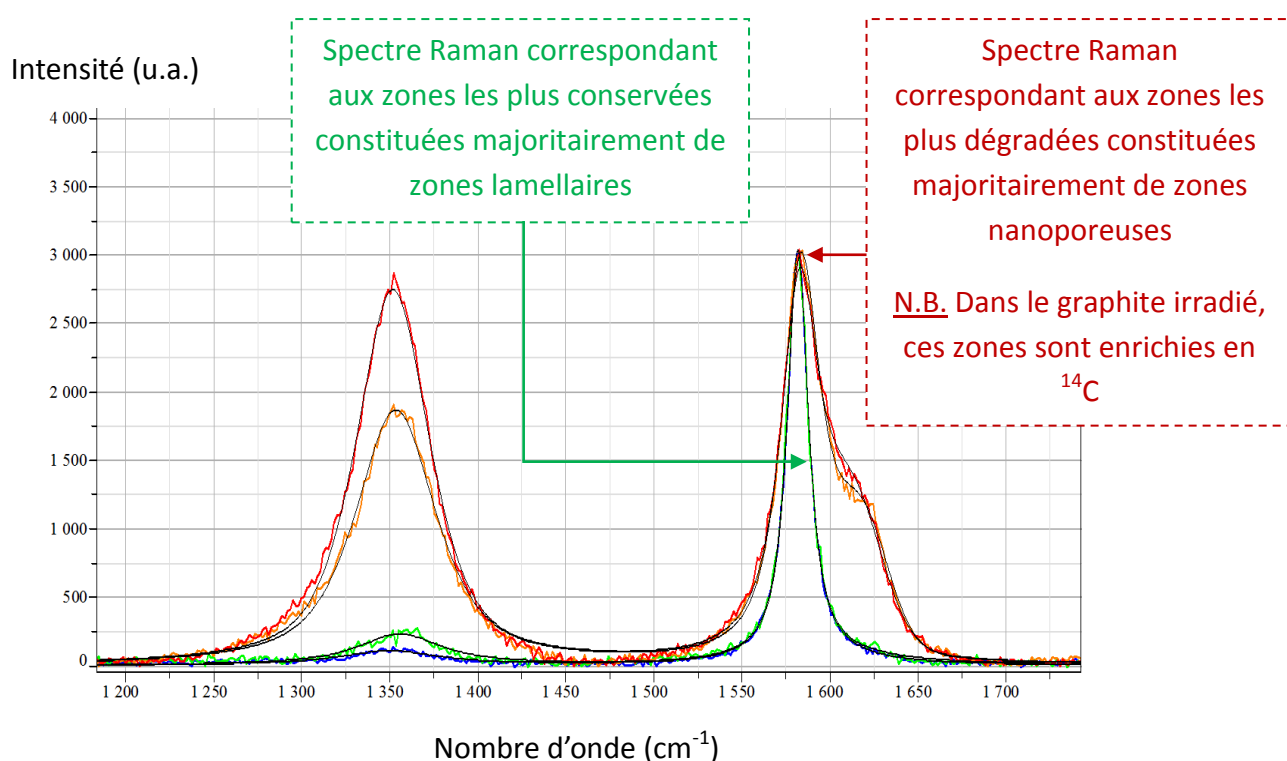


Figure 102 : Spectres Raman du graphite broyé. En rouge, le spectre qui présente un ratio I_{D1}/I_G maximum et en vert le spectre qui présente le ratio minimum. Toutes les valeurs de ratios peuvent être mesurées entre ce maximum et ce minimum dans les graphites broyés. La valeur médiane d' I_{D1}/I_G sur 30 mesures aléatoirement réalisées est de 0,64.

A noter que comme pour les graphites implantés, la largeur à mi-hauteur de la bande G de ces analogues est légèrement plus fine de quelques cm⁻¹ que dans les graphites irradiés aux neutrons, alors que la bande D₂ est un peu plus intense, probablement en raison d'une différence de l'origine des défauts. Cependant, le graphite broyé est un excellent analogue structural du graphite irradié. En effet, le ratio I_{D1}/I_G médian est très proche de ceux trouvés pour les graphites les plus irradiés. De plus, le graphite broyé présente des rapports I_{D1}/I_G compris entre 0 et 1, avec une nanostructure nanoporeuse observée par MET pour les valeurs élevées ($I_{D1}/I_G > 0,7$). Rappelons que pour les graphites le plus irradiés disponibles (G2-27, SLA2-53 ou SLA2-139), le rapport I_{D1}/I_G peut être compris entre 0,3 et 0,9, ce qui fait donc du graphite broyé un très bon analogue au graphite irradié.

Sachant que les propriétés de réactivité des carbones sont gouvernées par leur organisation multi-échelle, ces graphites broyés ont donc été utilisés comme des analogues non-radioactifs pertinents des déchets de graphite. De plus, des quantités suffisantes de graphites broyés sont disponibles pour réaliser des expériences de réactivité. Certaines conditions opératoires ont ainsi été testées à l'aide d'un dispositif de thermogravimétrie pour affiner la température optimale et la durée de gazéification (à pression atmosphérique en CO_2) afin d'éliminer la composante nanoporeuse sans faire réagir les zones peu endommagées.

VI.2 Dispositif de gazéification et méthode d'analyse des résidus

Le matériel utilisé est une thermobalance Mettler Toledo 851. Les différents tests ont été réalisés à pression constante de 0,1 MPa sous un flux de 100 mL/min de CO_2 . Ils ont consisté à enregistrer la perte de masse relative pendant des gazéifications dont les paramètres de durée et de température ont été fixés pour chaque manipulation. La montée en température et la trempe à l'issue du palier réactif ont été effectuées sous N_2 . 50 mg de matériau analogue ont été utilisés pour chaque expérience.

Suite aux nombreux travaux antérieurs sur la carboxy-réactivité des carbones, des températures de 800, 850, 900, 950, 1000, 1050 et 1100 °C ont été étudiées avec un palier de 1 heure. Les températures de 900 à 1000 °C ont ensuite été étudiées pour une durée de 3 heures.

Les résidus de gazéification ont ensuite été récupérés pour réaliser des analyses structurales et nanostructurales. Plusieurs grilles MET ont été produites pour chaque expérience afin de réaliser un couplage MET/Raman. Ainsi, pour quantifier l'effet de la gazéification sur l'hétérogénéité structurale et nanostructurale, le rapport d'intensité Raman I_{D1}/I_G a été mesuré sur un nombre significatif (au moins une trentaine de mesures selon la dispersion) de microparticules prises au hasard. Certaines de ces microparticules ont également été analysées par MET et MEB afin de visualiser directement leurs structure et leur nanostructure. Certaines analyses de microspectrométrie Raman ont également été réalisées directement sur le résidu pour augmenter les statistiques et vérifier la cohérence avec les analyses sur grilles MET.

Les changements de morphologie, de nanostructure et de structure ont été semi-quantifiés *via* la distribution de ratios I_{D1}/I_G et les images MET et MEB pour chaque expérience de carboxy-gazéification de graphite broyé. La sélectivité recherchée de la gazéification a ainsi été estimée.

VI.3 Effet thermique

Afin de s'affranchir des potentiels effets thermiques sur la structure et la nanostructure de l'analogue durant le traitement de carboxy-gazéification, des essais sous gaz inerte (N_2) ont également été réalisés à 1000 et 1050 °C.

Ces traitements ont également servi d'essais « blancs » pour corriger la perte de masse.

Pour mesurer l'effet de ce traitement sous gaz inerte, les statistiques Raman, images MET et MEB ont été comparées avant et après traitement.

En microspectrométrie Raman, les valeurs statistiques sont identiques avant et après traitement. Les ratios I_{D1}/I_G sont compris entre 0,1 et 1 et la moyenne (ainsi que la médiane) est autour de 0,64.

La morphologie des particules reste également inchangée, avec un aspect rugueux. De même, à l'échelle nanométrique, la nanostructure est toujours nanoporeuse dans les zones les plus dégradées.

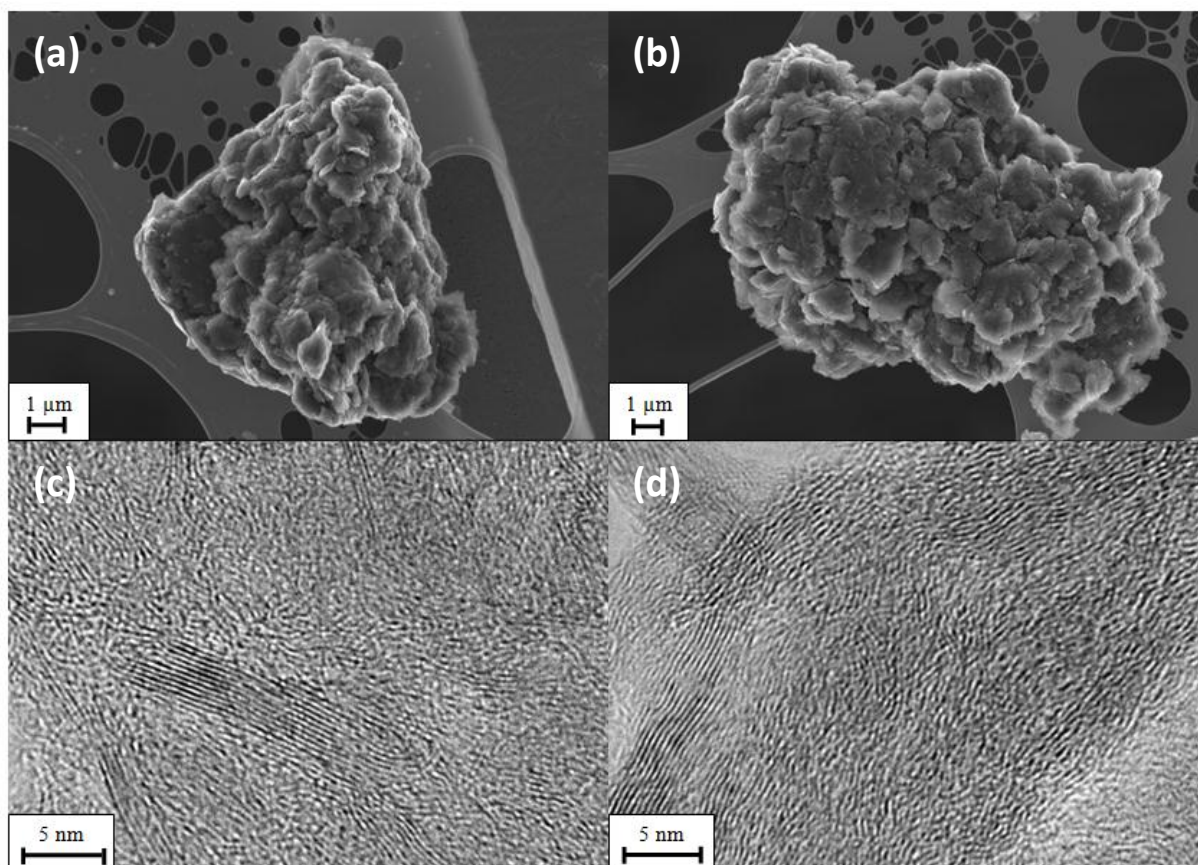


Figure 103 : Comparaisons MEB (a et b) et HRTEM (d et c) de la morphologie, de la structure et de la nanostructure avant (a et c) et après (b et d) traitement thermique à 1050 °C.

L'effet thermique a donc un effet négligeable, voire inexistant, sur la morphologie, la structure et la nanostructure des particules micrométriques du graphite broyé. Ces données sont en accord avec ce qui a été observé en statistiques Raman.

VI.4 Carboxy-gazéification du graphite broyé

Pour attester ou non de l'efficacité du traitement, c'est-à-dire de la sélectivité de la réaction sur les zones nanoporeuses, pertes de masse et changements sur les microparticules de graphites ont été respectivement mesurés et analysés, puis comparés.

VI.4.1 Perte de masse

La perte de masse est mesurée par thermogravimétrie et corrigée de l'infime perte de matières volatiles enregistrée lors du traitement thermique sous gaz inerte. De plus, des particules nanométriques pourraient être entraînées par le flux gazeux, réagir *via* l'oxygène résiduel contenu dans de la porosité fermée ou être gazéifiées très rapidement, ce qui pourrait engendrer une faible perte de masse relative mais qui reste négligeable devant la perte de masse due à la carboxy-gazéification des particules micrométriques, qui représentent l'essentiel de la masse de l'analogue et l'objet de ces expériences de traitement.

Perte de masse relative (%)

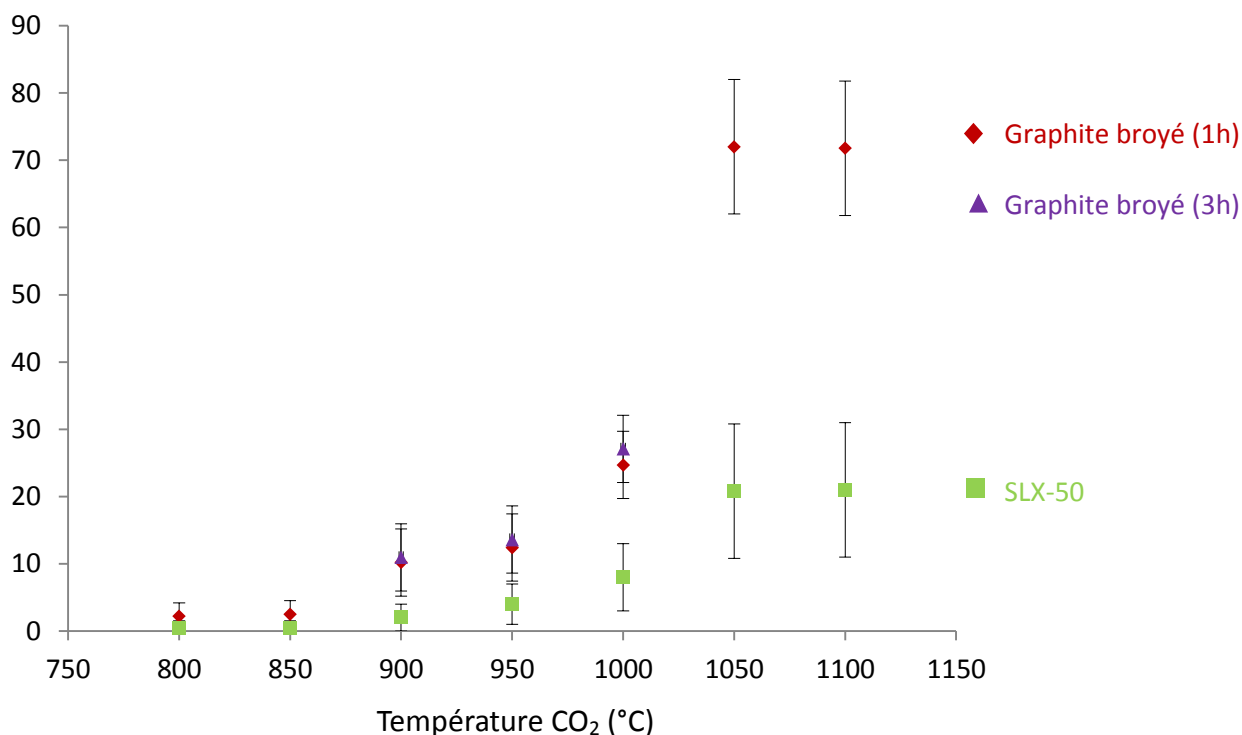


Figure 104 : Pertes de masse relative du graphite broyé et du graphite initial SLX-50 pendant 1 et/ou 3 heures de gazéification et dans les mêmes conditions ($m = 50$ mg, pression = 0,1 MPa de CO_2).

Le graphite broyé a une plus grande perte de masse que le graphite non broyé quelle que soit la température. Le broyage du graphite a donc augmenté sa réactivité.

Quatre domaines de températures peuvent être distingués :

- Jusqu'à 850 °C, la réaction $\text{C} - \text{CO}_2$ n'a quasiment pas lieu. Aucun changement n'est donc attendu sur le matériau traité pour ces températures.
- Entre 900 °C et 950 °C, la perte de masse devient significative pour le graphite broyé mais reste faible pour le graphite non broyé. Cette différence pourrait être le signe d'une gazéification sélective des zones dégradées du graphite broyé.
- A 1000 °C, la perte de masse devient relativement importante pour les deux graphites, mais le graphite broyé reste beaucoup plus réactif.
- Au-delà de 1000 °C, les pertes de masse du graphite non broyé et du graphite broyé sont très élevées, mais semblent atteindre un plateau. Les pertes de masse relative sont trop élevées pour espérer une sélectivité sur certaines zones.

Concernant la durée du palier, il est à noter que, pour une température de gazéification donnée, les valeurs de perte de masse pour 1 heure et 3 heures sont très proches.

Pour le graphite broyé, qui possède une excellente accessibilité, les états de structure et de nanostructure des graphites traités ont été étudiés de 800 jusqu'à 1050 °C. Au-delà de 1050 °C, le graphite semble effectivement bien trop réactif pour espérer une réaction sélective et partielle sur les zones nanoporeuses.

VI.4.2 Effet de la température de gazéification

Pour chacune des expériences d'une heure de carboxy-gazéification, une trentaine d'analyses Raman et des observations MET sur les résidus d'échantillons traités ont été réalisées. Cela permet de déterminer l'état structural et nanostructural de ces résidus de gazéification en comparaison avec l'état du graphite broyé non traité, et de suivre l'évolution de leur hétérogénéité. Le but de cette étude est ainsi de trouver les conditions optimales de température pour éliminer sélectivement les zones les plus dégradées et les plus nanoporeuses.

Pour rappel, le ratio I_{D1}/I_G pour le graphite broyé est compris entre 0,1 et 1, et aucun changement sur ce ratio n'a été constaté en microspectrométrie Raman après traitement thermique à 1050 °C sous azote. Les observations MET et METHR ont précédemment montré que l'effet thermique n'avait pas d'impact sur les graphites broyés.

Sur la figure 105 sont reportées les valeurs mesurées du rapport I_{D1}/I_G de microparticules aléatoirement choisies en fonction de la température de gazéification.

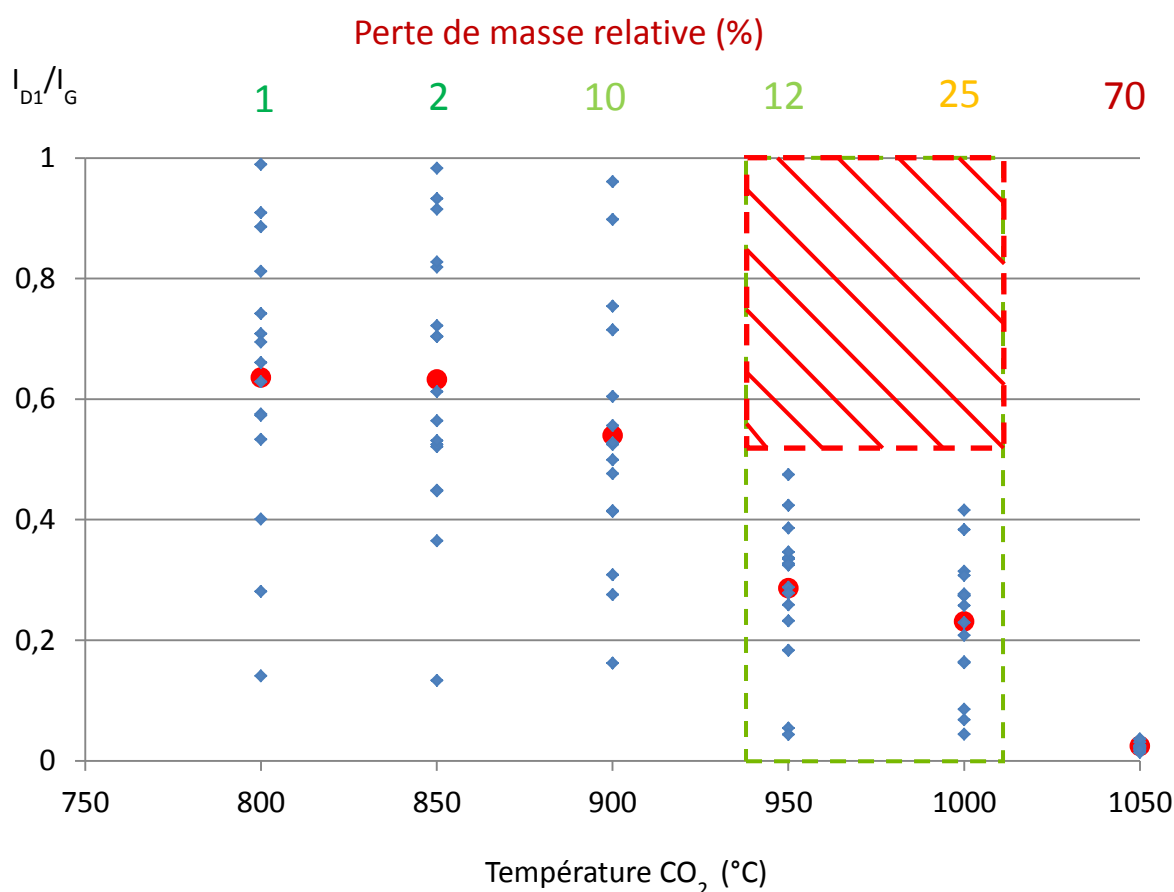


Figure 105 : Perte de masse relative, statistiques (bleues) et valeurs médianes (rouges) des rapports Raman I_{D1}/I_G des résidus en fonction de la température de gazéification pour 1 heure de traitement. Pour le graphite broyé non traité, le rapport I_{D1}/I_G est compris entre 0 et 1 et a une valeur médiane et moyenne autour de 0,64.

Comme pour la perte de masse, quatre domaines de températures se distinguent :

- Jusqu'à 850 °C, aucun changement structural n'est constaté par la microspectrométrie Raman après le traitement.
- A 900 °C, des zones très dégradées sont toujours présentes ($0,8 < I_{D1}/I_G < 1$) mais il y a une légère baisse globale du rapport I_{D1}/I_G . Ceci est insuffisant pour conclure sur une consommation sélective et complète des zones nanoporeuses.
- A partir de 950 °C et jusqu'à 1000 °C, pour une perte de masse relativement modérée, le rapport I_{D1}/I_G moyen baisse significativement et aucune zone ne présente un ratio supérieur à 0,5. Cela est le révélateur d'un changement structural important et de l'élimination des zones dont le rapport I_{D1}/I_G était supérieur à 0,5, à savoir les zones nanoporeuses.
- A 1050 °C, le ratio I_{D1}/I_G est globalement proche de zéro et ce quelle que soit la zone analysée. Cela signifie certainement que toutes les zones nanoporeuses ou lamellaires ont été consommées. Il n'y a donc plus de sélectivité. Les pertes de masse élevées indiquent bien qu'une partie du carbone lamellaire a également été gazéifiée.

Pour confirmer cette disparition préférentielle des phases les plus dégradées et nanoporeuses pour des températures entre 900 et 1000 °C, des clichés MET ont été réalisés à faible et fort grandissement sur les résidus de gazéifications associés. A l'extérieur de cet intervalle de température, la réactivité est *a priori* nulle en dessous et la sélectivité négligeable au-delà. Des caractérisations MET ont tout de même été réalisées pour confirmer qu'à 850 °C, la carboxy-gazéification n'avait aucun effet ainsi qu'à 1050 °C, où seules des plaquettes de graphite ont subsisté après une perte de masse relative très importante, amenant la sélectivité à un très bas niveau.

Les figures 106 et 107 illustrent l'état de la structure et de la nanostructure après un traitement à 900 °C tandis que les figures 108 et 109 concernent le traitement à 950 °C.

A 900 °C, bon nombre de particules froissées présentant localement une nanostructure nanoporeuse, correspondant en microspectrométrie Raman à des valeurs élevées de I_{D1}/I_G , n'ont pas réagi, même dans leurs zones les plus nanoporeuses. Au contraire, à 950 °C, la grande majorité des particules froissées et dégradées ont disparu, la plupart des particules présentent donc un aspect de lamelles planes formées de plans de graphène très bien empilés.

Ces images MET concordent avec ce qui a été observé par microspectrométrie Raman. La disparition préférentielle des zones nanoporeuses confirme la sélectivité de la carboxy-gazéification mise en évidence par les distributions des rapports I_{D1}/I_G observées à partir de 950 °C et jusqu'à 1000 °C.

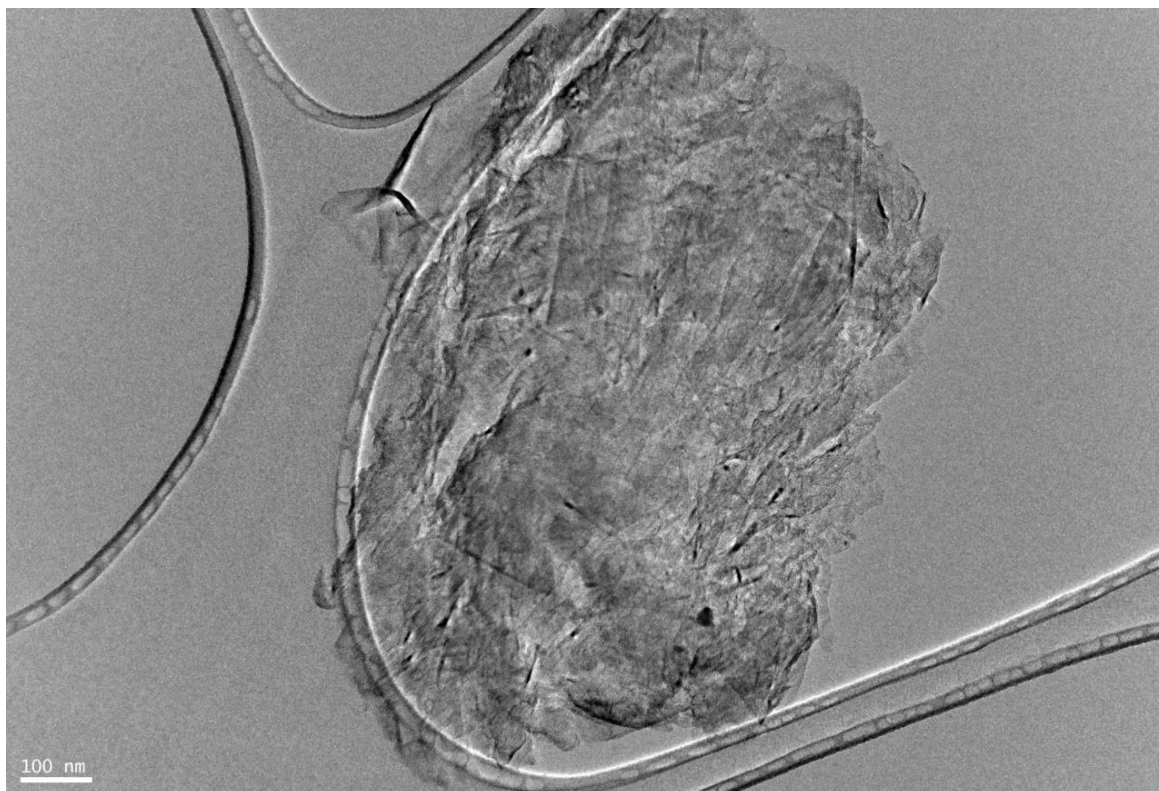


Figure 106 : Particule caractérisée par une morphologie très froissée, prouvant que ces particules n'ont pas été éliminées par une carboxy-gazéification à 900 °C pendant 1 heure.



Figure 107 : Zone nanoporeuse d'un graphite broyé gazéifié à 900 °C au CO₂. Après 1 heure à cette température, même les carbones a priori les plus réactifs résistent à la carboxy-gazéification.

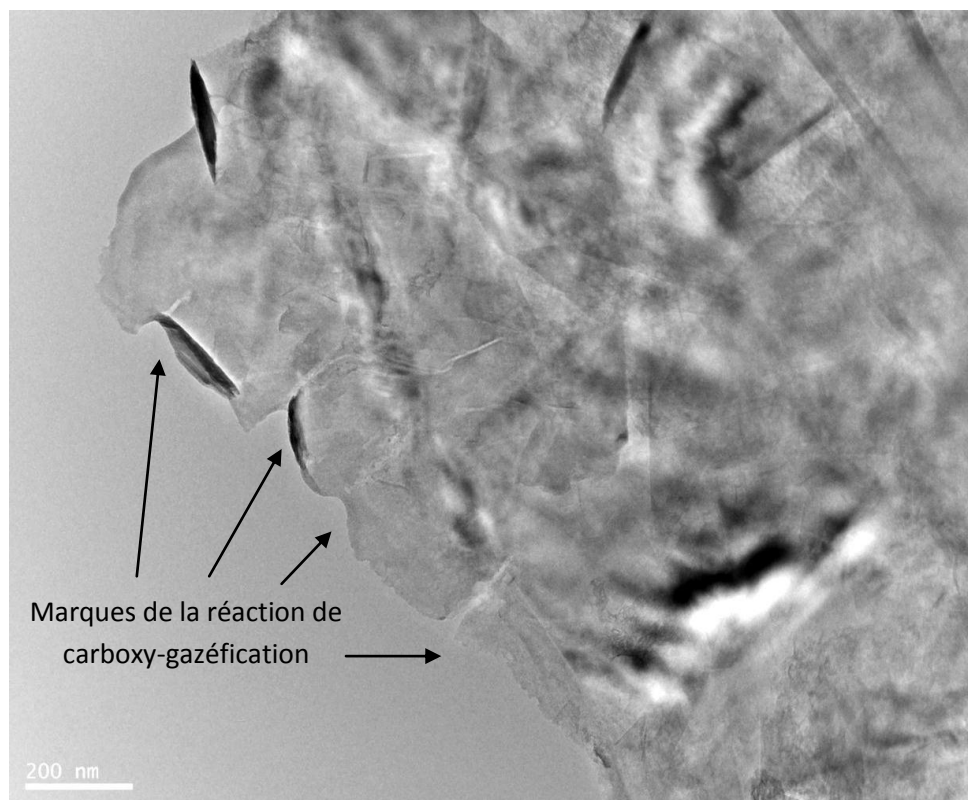


Figure 108 : Image d'une particule lamelle plane. Le graphite broyé gazéifié 950 °C contient très majoritairement ce type de lamelles, prouvant que les particules nanopreuses (très froissées) ont été quasiment toutes éliminées par une carboxy-gazéification à 950 °C pendant 1 heure.

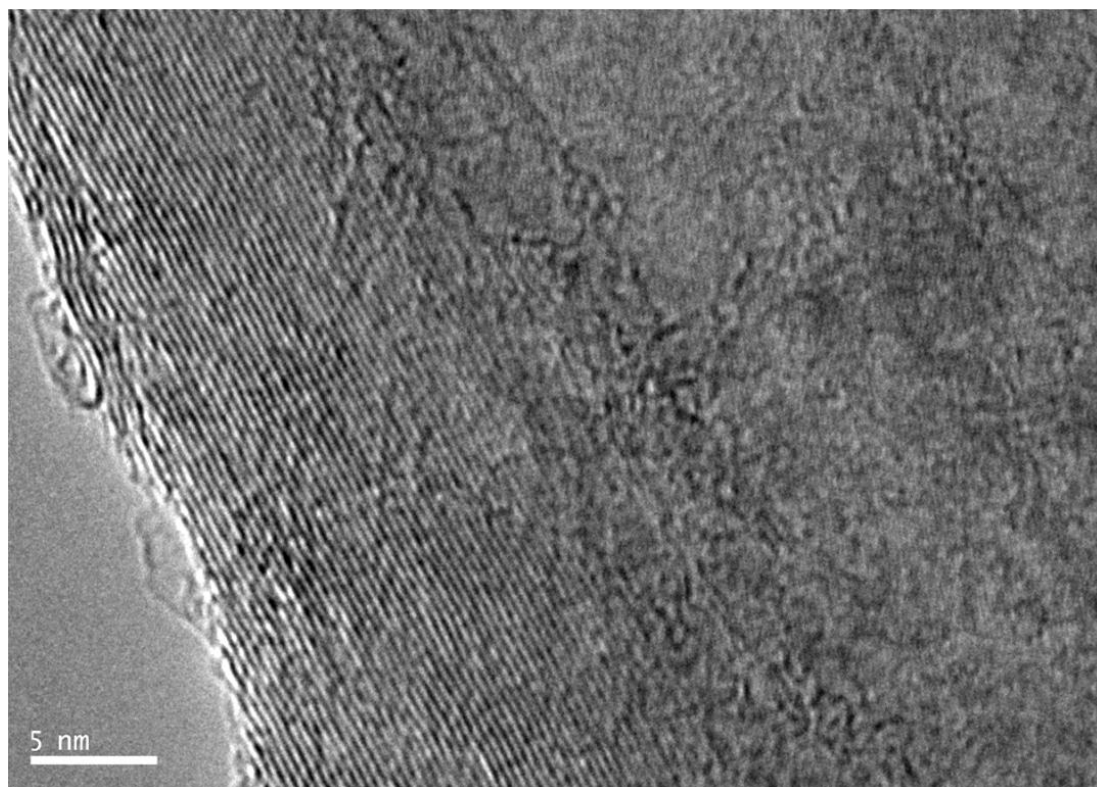


Figure 109 : Zone lamellaire d'une particule traitée à 950 °C au CO_2 . Les zones lamellaires sont restées intactes, seuls les quelques bords de feuillets dégradés ont réagi.

Pour compléter cette étude structurale et nanostructurale, des clichés de MEB ont été réalisés pour visualiser l'évolution de la morphologie moyenne des microparticules de graphite broyé après carboxy-gazéification en fonction de la température.

Il est constaté qu'à partir de 950 °C, les particules de résidu de carboxy-gazéification sont devenues plus plates avec des bords nets tandis que pour les résidus de carboxy-gazéifications effectuées à 850 et 900 °C, le graphite broyé traité a préservé son aspect initial, à savoir froissé et irrégulier.

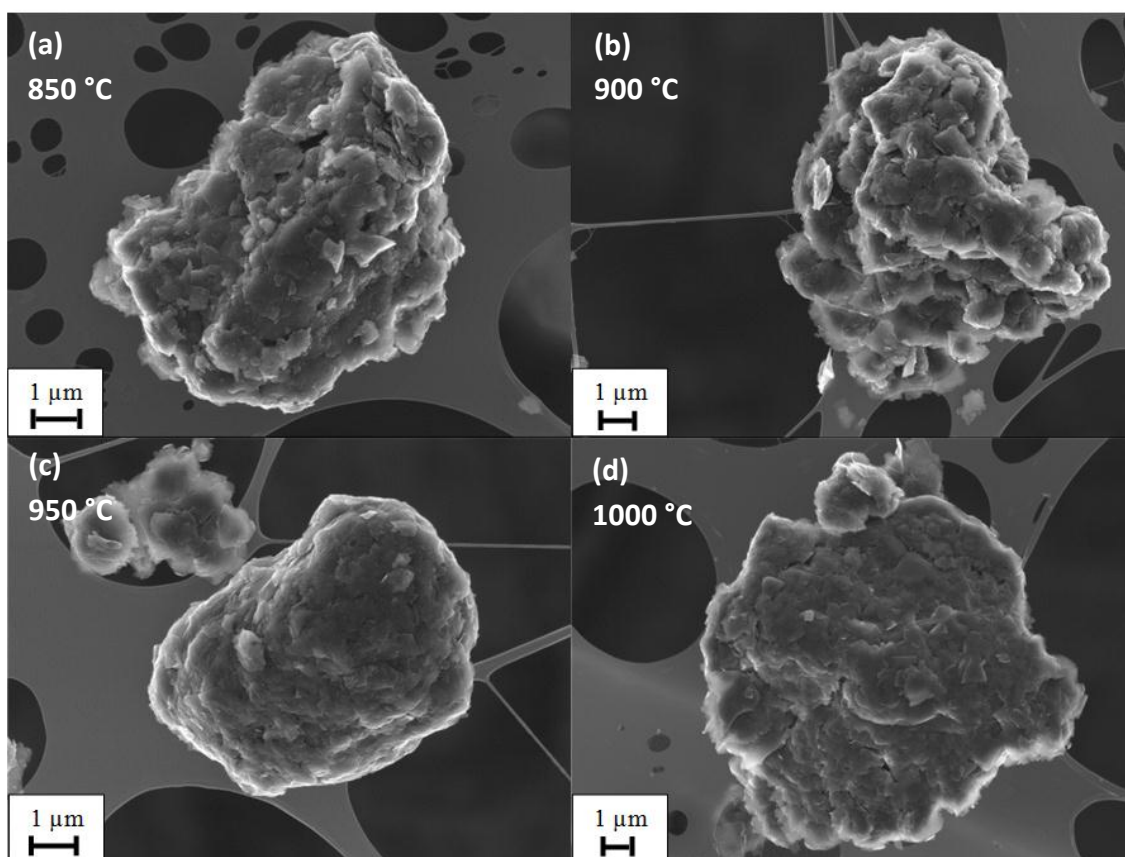


Figure 110 : Morphologie des particules des résidus de gazéification visualisée par MEB des graphites broyés gazéifiés à 850 et 1000 °C.

En conclusion, après une heure de carboxy-gazéification, la température de réaction influence grandement l'état final du résidu de gazéification. Ces observations confirment la gazéification préférentielle de la composante nanoporeuse ainsi que la sélectivité de ce traitement, qui est maximale entre 950 et 1000 °C :

- En dessous de 950 °C, la structure et la nanostructure du matériau restent relativement identiques après traitement. Néanmoins, pour une gazéification à 900 °C, un léger changement structural est perceptible dans les résidus caractérisés en microspectrométrie Raman et suggère que l'augmentation de la durée de gazéification pourrait jouer un rôle.
- A partir de 950 °C et jusqu'à 1000 °C, la forte sélectivité est révélée par une consommation presque complète des particules nanoporeuses.
- A 1050 °C et au-delà, la perte de masse est très importante et la sélectivité est nulle puisque des lamelles planes sont également largement consommées.

VI.4.3 Effet de la durée de gazéification

La durée de gazéification est également un paramètre important à prendre en compte. En effet des phénomènes d'accessibilité et d'ouverture de porosité sont importants à considérer. De plus la morphologie, la nanostructure et la structure évoluent pendant la réaction de traitement par carboxy-gazéification.

Ainsi des traitements de 3 heures ont été réalisés à 900, 950 et 1000 °C. Seules ces températures ont été étudiées car celles inférieures à 900 °C n'ont montré aucune modification, alors qu'à 1050 °C, les changements se sont révélés radicaux avec une consommation importante de la composante lamellaire du graphite. L'enjeu est à présent de savoir si l'augmentation de la durée de traitement conduit à une élimination sélective des zones nanoporeuses dès 900 °C et si elle améliore les sélectivités observées précédemment à 950 et 1000 °C.

La même méthode a été employée que pour l'étude de l'effet de la température avec une analyse statistique Raman sur des particules micrométriques des résidus de gazéification.

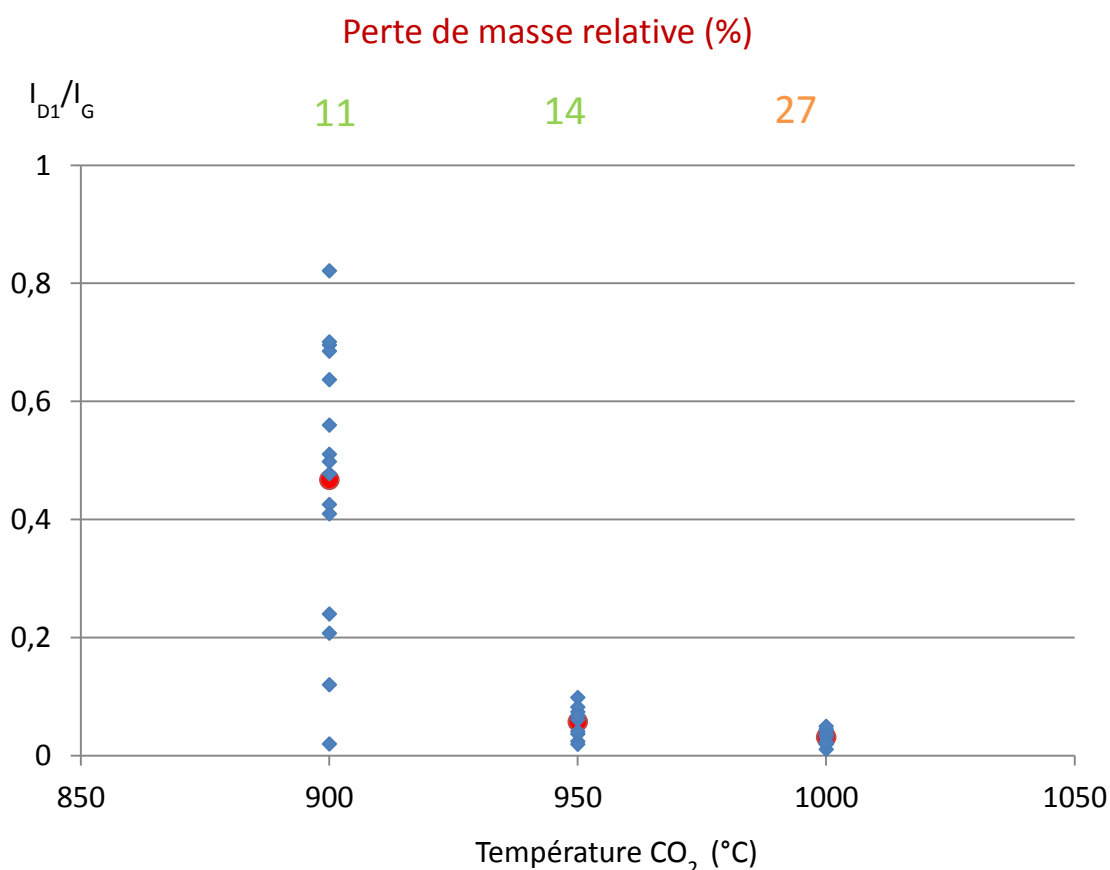


Figure 111 : Perte de masse relative, statistiques (bleues) et valeurs médianes (rouges) de rapports Raman I_{D1}/I_G des résidus en fonction de la température de gazéification pour 3 heures de traitement. Pour le graphite broyé non traité, le rapport I_{D1}/I_G est compris entre 0 et 1 et a des valeurs médiane et moyenne autour de 0,64.

Premièrement, la différence de perte de masse relative entre les traitements de 1 heure et 3 heures diffèrent seulement de quelques pourcents. Cela signifie que la vitesse instantanée de réaction diminue dans le temps, et ce de manière considérable après 1 heure de réaction.

Ensuite, un résultat similaire à l'effet du traitement pendant 1 heure est constaté pour 3 heures de traitement :

- A 900 °C, des particules micrométriques ayant un rapport I_{D1}/I_G élevé, pouvant atteindre 0,8, sont observées. Cependant l'état structural global est légèrement meilleur mais cela n'est pas suffisant pour éliminer les zones nanoporeuses.
- Entre 950 °C et 1000 °C, l'état des particules restantes est très proche structuralement du graphite avec un rapport I_{D1}/I_G systématiquement inférieure à 0,1.

Ces données structurales ont été reliées à l'observation par MET, et il est visible qu'à 900 °C, la morphologie des particules est toujours d'aspect froissé (figure 112), avec localement une nanostructure nanoporeuse qui n'a pas réagi (figure 113). L'augmentation de durée de gazéification n'aura donc pas permis d'obtenir leur élimination complète à cette température.

A 950 °C et 1000 °C, les résidus de gazéification se présentent exclusivement sous la forme de plaquette de graphite (figure 114). Cependant, la diminution drastique du ratio I_{D1}/I_G se traduit certainement par une consommation du matériau dans ses zones faiblement dégradées voire intactes. La preuve est que des zones lamellaires commencent à réagir. Des piqures de gazéification sont assez clairement identifiables sur l'image MET figure 114.

Sur l'image HRTEM de la Figure 115, la nanostructure des résidus de gazéification est parfaitement lamellaire ce qui est en accord avec les mesures de microspectrométrie Raman.

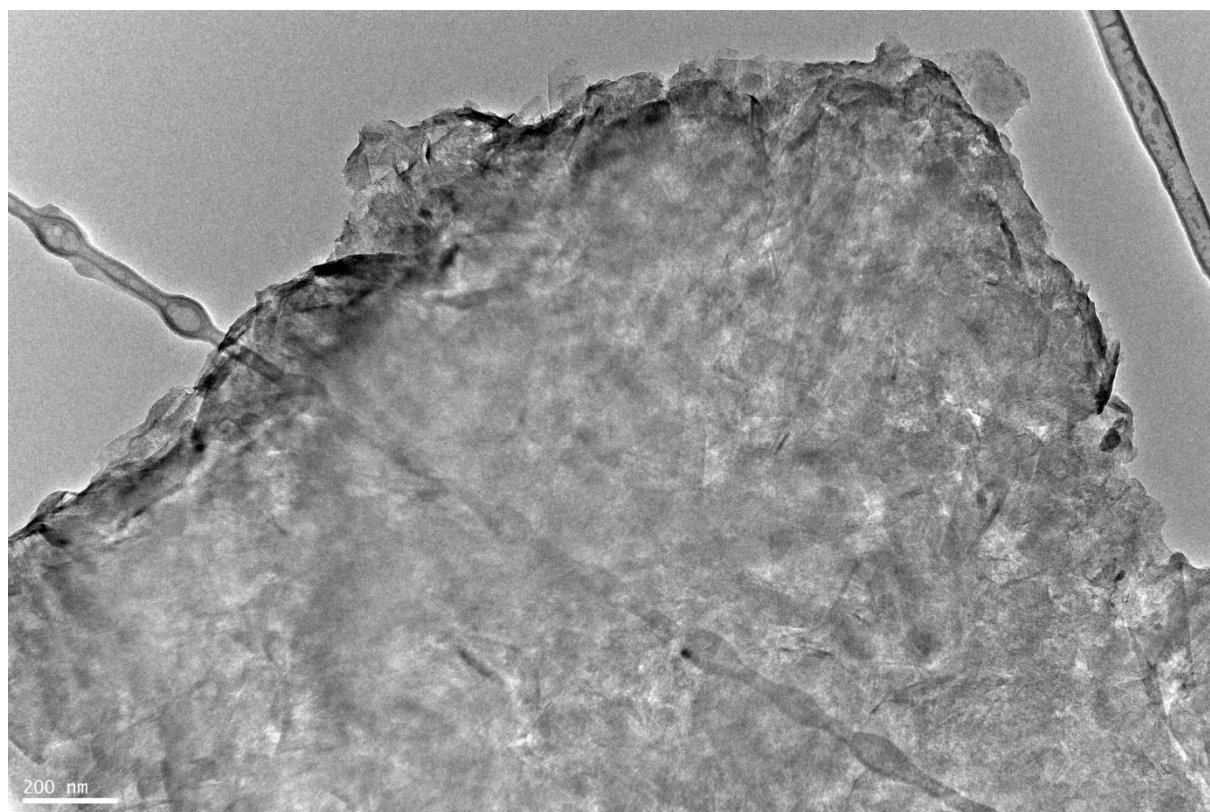


Figure 112 : Image MET montrant l'état morphologique encore « froissé » d'un résidu de gazéification après un traitement pendant 3 heures à 900 °C.

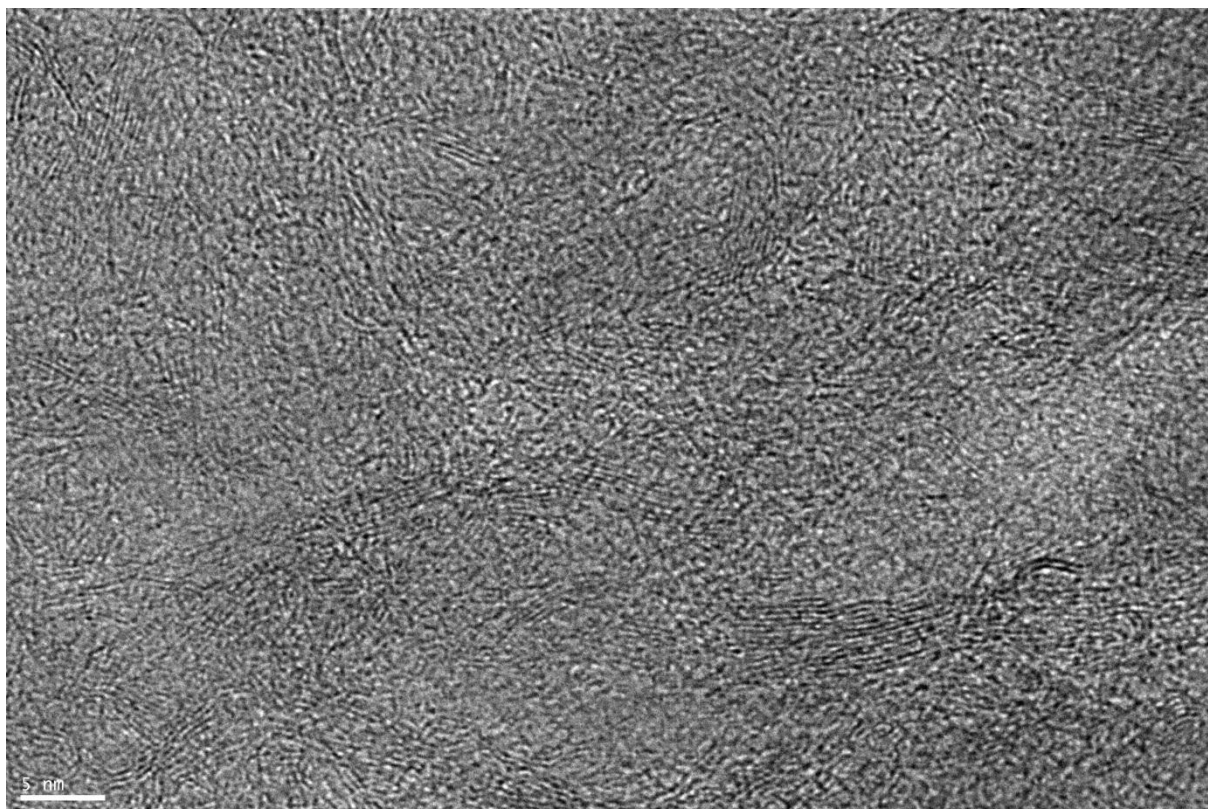


Figure 113 : Image HRTEM montrant la nanostructure nanoporeuse d'un résidu de gazéification pendant 3 heures à 900 °C.

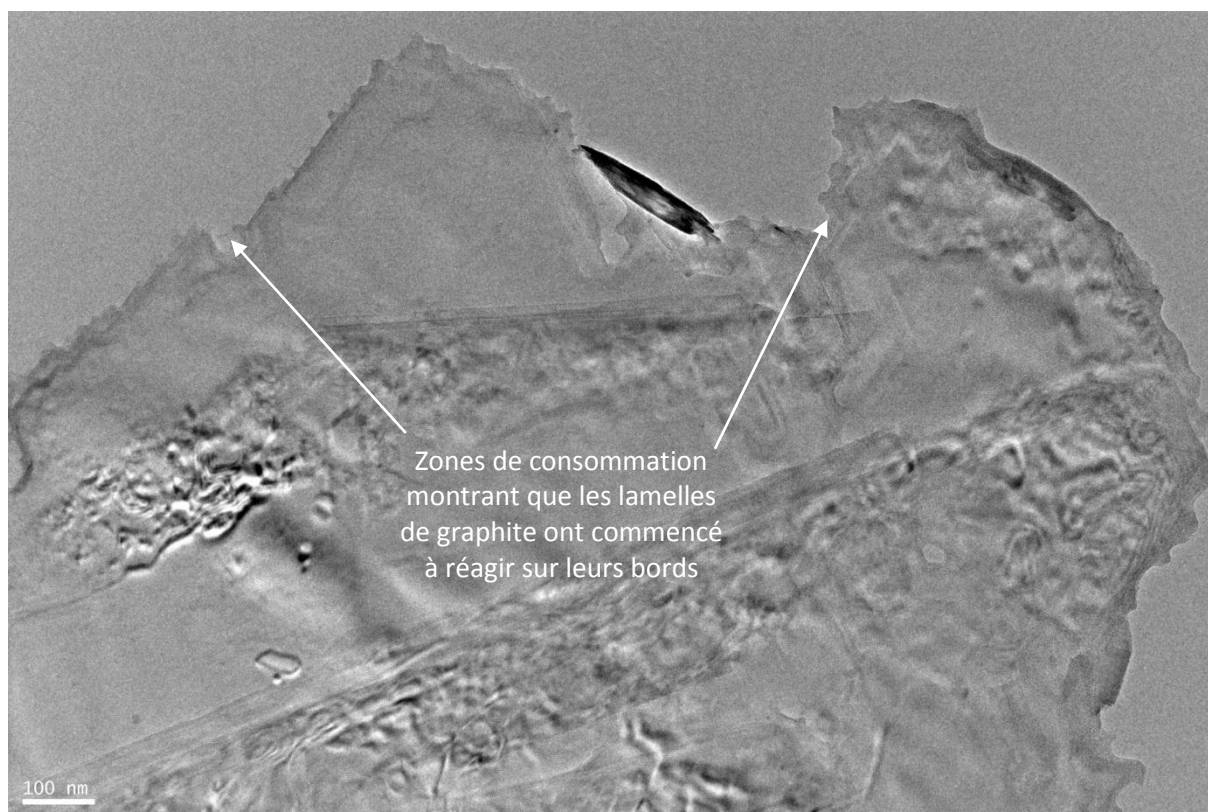


Figure 114 : Image MET montrant la morphologie des résidues de gazéification après 3 heures de traitement à 950 °C. La composante lamellaire commence à réagir.

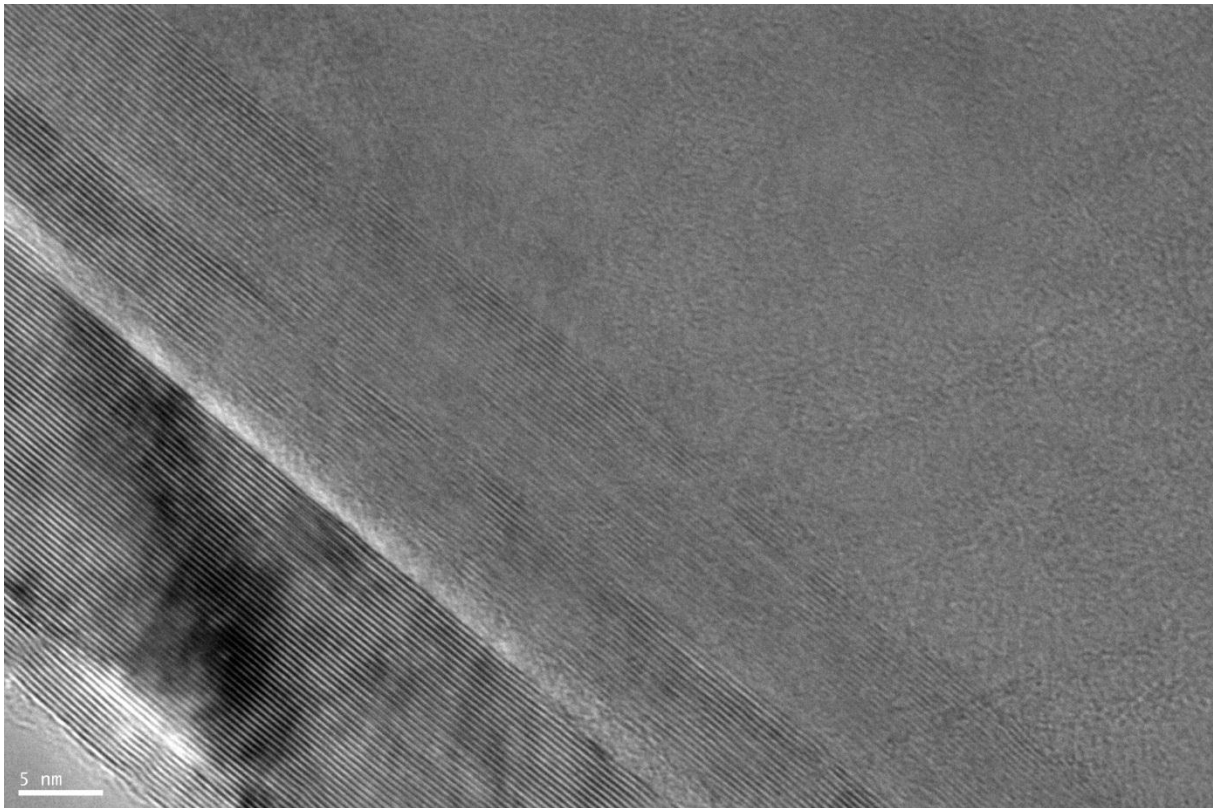


Figure 115 : Image HRTEM montrant des plans de graphène parfaitement empilés d'un résidu de gazéification après 3 heures de traitement à 950 °C.

Pour conclure sur l'effet de la durée de gazéification :

- La vitesse instantanée de réaction diminue après 1 heure de gazéification et ainsi la perte de masse relative diffère peu entre 1 et 3 heures de gazéification.
- L'état structural et nanostructural des résidus de gazéification est légèrement meilleur à 900 °C avec l'augmentation de la durée de réaction avec cependant la présence résiduelle non négligeable de particules ayant une nanostructure nanoporeuse. L'objectif de sélectivité n'est donc pas atteint à cette température, même au bout de trois heures de traitement.
- A 950 °C, les résidus obtenus après 3 heures de gazéification ont une structure proche du graphite avec une nanostructure parfaitement lamellaire. Les zones nanoporeuses ont été complètement consommées. Cependant le graphite parfaitement lamellaire lui-même commence à être consommé, ce qui abaisse fortement la sélectivité de la gazéification.
- La durée de gazéification doit être maîtrisée pour ne consommer que les zones nanoporeuses et ainsi obtenir la meilleure sélectivité possible.

VI.5 Interprétations et conséquences sur le procédé de décontamination des graphites nucléaires

A pression et température constantes, la réactivité des matériaux carbonés est liée à la densité de sites actifs (essentiellement situés en bords de feuillets) et à leurs accessibilités. De plus, dans les pores les plus petits (correspondant aux zones les plus dégradées nanostructuralement et structuralement), la réaction est favorisée grâce à un régime de type Knudsen et à une probabilité de choc paroi – molécule optimale. Mais cet effet est également accompagné d'une baisse de pression de gaz réactif dans les pores les plus petits *via* des phénomènes physiques d'interdiffusion poreuse. En effet, le CO₂ a du mal à pénétrer dans la porosité de faible dimension, et est également bloqué par le CO formé par la réaction (Yu & Zhang 2009).

En dessous de 900 °C, la réaction est contrôlée chimiquement voire par la diffusion interne selon la taille du pore et la nanostructure. La perte de masse relative est faible, et une sélectivité partielle est constatée, croissante avec la durée de réaction : les zones les plus nanoporeuses des matériaux étant préférentiellement gazéifiées, en raison de leur forte densité de sites actifs. Mais la température et donc la réactivité ne sont pas assez élevées pour permettre de consommer la totalité de ces zones. Il est à noter que certains des sites ne peuvent être activés à cette température. Ainsi, la sélectivité, dans le sens attendu dans cette thèse, c'est-à-dire la consommation sélective et complète des zones nanoporeuses, ne peut être atteinte. De plus, il est probable qu'une partie de la composante nanoporeuse soit piégée dans la porosité fermée du matériau, qui reste inaccessible à cette température.

Au-dessus de 950 °C, la réaction est probablement partiellement contrôlée par la diffusion de Knudsen dans les zones les plus nanoporeuses. La densité de sites actifs y est très élevée et la probabilité d'interaction entre le CO₂ et les parois des pores les plus petits est favorisée. Ainsi, grâce à l'augmentation de la température, plus de sites sont activés et les zones nanoporeuses réagissent sélectivement et entièrement par rapport aux zones lamellaires (densité de sites actifs plus faible et diffusion moléculaire qui ne favorise pas l'activation des sites). De plus, le graphite broyé est sous forme de poudre, la morphologie des particules est donc telle que les sites actifs sont facilement accessibles et le blocage des sites par le CO formé est négligeable. Avec la durée, la porosité s'agrandit au fur et à mesure de la réaction, rendant les sites actifs de plus en plus accessibles.

Au-delà de 1000 °C, la réactivité devient trop importante et la réaction trop rapide : toutes les composantes du matériau réagissent et sont gazéifiées indifféremment : la sélectivité de vient nulle. A 1050 °C, la perte de masse relative en 1 heure est très élevée et atteint 70 %.

Ainsi aux températures situées entre 950 et 1000 °C, les zones nanoporeuses sont susceptibles de réagir sélectivement et entièrement du fait de leur densité de sites actifs élevée et d'une accentuation de la réactivité potentielle *via* le régime de Knudsen en comparaison avec la faible réactivité potentielle des zones lamellaires (peu de sites actifs et diffusion moléculaire).

Rappelons que dans le cadre d'un procédé de décontamination du graphite nucléaire, l'objectif principal est de faire réagir sélectivement les zones les plus dégradées et nanoporeuses qui contiennent potentiellement la majorité du ¹⁴C. Cette étude préalable des graphites broyés, analogues pertinents des graphites irradiés, a permis de cibler un domaine de température optimal situé autour de 950 °C. Cette température permet de faire réagir sélectivement et complètement les zones nanoporeuses sans consommer massivement les zones plutôt lamellaires, le tout en ayant une perte de masse globale raisonnable (entre 10 et 25 %). C'est donc ce domaine de température qui sera retenu pour les essais de décontamination de déchets réels par carboxy-gazéification.

La durée de gazéification optimale pour atteindre une extraction sélective et maximale du ^{14}C devrait cependant dépendre de sa localisation dans le graphite irradié, c'est-à-dire s'il est exclusivement dans les zones nanoporeuses ou également partiellement présent dans les lamelles froissées.

VI.6 Limites de l'analogie

La principale limite de cette analogie réside dans le fait que le graphite broyé est sous forme de poudre, et qu'il n'y a pas de nanoporosité aussi finement incluse dans la matrice que dans le graphite irradié aux neutrons. Ainsi dans le cas des graphites broyés, l'accessibilité aux zones nanoporeuses est optimale en comparaison avec les graphites irradiés. Selon l'état d'endommagement, il semblerait utile d'augmenter l'énergie à apporter (température légèrement plus élevée) pour accéder aux zones nanoporeuses piégées dans la matrice de graphite irradié. Ces modifications pourraient cependant amener à une baisse de sélectivité et une perte de masse relative élevée, ce qui n'est pas le but recherché.

VI.7 Conclusion

Cette étude a porté sur des graphites broyés, sélectionnés comme étant des analogues pertinents de graphites nucléaires irradiés. Elle a permis l'obtention d'informations importantes pour le déroulement de cette thèse *via* :

- La possibilité d'étudier un matériau non radioactif disponible en grande quantité. Le graphite broyé est en effet un excellent analogue du graphite irradié avec des défauts structuraux et nanostructuraux répartis de manière hétérogène dans la matrice.
- Une étude de réactivité en thermogravimétrie. Cette étape a permis de mieux appréhender la réactivité des matériaux carbonés poreux hétérogènes dans l'optique d'une application aux déchets de graphite. En effet, n'étant plus du graphite, ces matériaux réagissent de manière différente selon leur nanostructure.
- Une méthode d'analyse couplée originale entre MET et microspectrométrie Raman. Cette méthode a permis de mettre en évidence l'élimination sélective et complète des zones nanoporeuses dans un domaine de températures de carboxy-gazéification situé entre 950 et 1000 °C. L'effet du temps a également pu être mesuré avec une augmentation de l'élimination des zones nanoporeuses mais cela entraîne aussi une consommation du graphite peu dégradé, ce qui n'est pas recherché. Le temps est donc un paramètre à maîtriser pour obtenir la meilleure sélectivité possible.

Cette étude permet donc de dire que le procédé de carboxy-gazéification sélective est transposable au traitement des déchets de graphites nucléaires irradiés. Avec une élimination complète et sélective des zones nanoporeuses, il devrait être possible d'extraire sélectivement une quantité importante de ^{14}C , avec une faible perte de masse, et ainsi d'abaisser la concentration en ^{14}C des déchets de graphite. Ceci fera l'objet du chapitre suivant.

Néanmoins, par rapport au graphite nucléaire, le graphite broyé présente l'avantage d'être sous forme de poudre fine et les sites actifs sont donc très accessibles. Dans le cas du graphite irradié, la porosité de très faible dimension est plus finement incluse dans la matrice et donc plus difficilement accessible. Une analogie ne pouvant être parfaite, des ajustements des conditions expérimentales sont donc à prévoir lors des manipulations sur les déchets de graphite.

Chapitre VII : Carboxy-gazéification de déchets de graphite concentrés en ^{14}C

Les chapitres précédents ont permis de mieux comprendre les effets de l'irradiation neutronique sur l'organisation multi-échelle du graphite irradié et de tester l'effet du procédé sur des analogues pertinents.

Deux grandes idées en ressortent : le graphite irradié n'est plus du graphite à proprement parler et un traitement par carboxy-gazéification permet d'éliminer sélectivement les zones nanoporeuses de matériaux carbonés analogues. Dans le graphite irradié, ces zones sont probablement concentrées en ^{14}C . Il existe ainsi une possibilité d'extraire une partie du ^{14}C sans pour autant consommer la totalité de ce déchet.

Ce traitement a donc été testé sur de réels déchets de graphite. Ces travaux font l'objet du présent chapitre. Ils ont été réalisés au CEA Cadarache dans l'installation ChiCaDe (Laboratoire d'Expertise et de Caractérisation Destructive – LECD) et au Laboratoire d'Analyse RadioChimique (LARC).

VII.1 Dispositifs et méthodes

Pour atteindre l'objectif de décontamination, un dispositif de thermogravimétrie implanté en zone nucléarisée au CEA de Cadarache a été utilisé. Pour connaître l'impact du procédé de gazéification, la perte de masse et la concentration en ^{14}C ont été les principaux paramètres à mesurer.

VII.1.1 Échantillons choisis pour l'expérience de traitement

Les échantillons G2-27 et SLA2-53 ont été choisis pour tester le traitement. Ce sont les échantillons les plus irradiés et les plus concentrés en ^{14}C disponibles et ils présentent un endommagement conséquent (le rapport Raman I_{D1}/I_G peut aisément atteindre 0,9). D'autre part, ce sont les échantillons dont les caractéristiques sont les mieux connues *via* des cartographies ou des statistiques. De plus, ces deux échantillons ont eu des vies différentes de par la nature du réacteur. Il est donc intéressant de cerner quelle influence cela pourrait avoir sur le potentiel traitement. Ainsi, deux blocs de plusieurs grammes ont donc été acheminés au CEA de Cadarache.

Dans un premier temps, des mesures de concentration en ^{14}C de ces lots d'échantillons ont été réalisées par scintillation liquide bêta pour connaître l'activité initiale des déchets de graphite et pour éliminer la possibilité de traiter un lot d'échantillon dont la teneur en ^{14}C est anormalement faible par rapport aux valeurs d'activités connues pour les échantillons G2-27 ou SLA2-53.

Sur les lots utilisés pour ces expériences, la concentration en ^{14}C mesurée est de $43\,000\text{ Bq/g} \pm 5\%$ pour G2-27, et de $71\,000\text{ Bq/g} \pm 5\%$ pour SLA2-53, ce qui est cohérent avec les valeurs connues. La mesure par scintillation liquide bêta est présentée dans le chapitre général matériels et méthodes (cf. Chapitre III), l'incertitude moyenne étant de 5 % par rapport à la valeur mesurée.

Le stock de G2-27 étant bien plus important, ce sera donc l'échantillon le plus testé. Seules les manipulations les plus intéressantes seront reproduites une seconde fois pour l'échantillon SLA2-53 au vu du faible volume disponible.

VII.1.2 Méthode analytique globale

Les échantillons ont dans un premier temps été concassés en boîte à gants. Ils possèdent une granulométrie de taille allant du millimètre jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. Cette

opération a eu pour but de morceler les blocs de déchets de graphite pour pouvoir réaliser un maximum d'expériences reproductibles de thermogravimétrie et de mesure de concentration en ^{14}C . Ensuite, pour réaliser le traitement, 250 mg de matériau concassé ont été placés dans un creuset de diamètre centimétrique. Cette importante masse est nécessaire pour réaliser la mesure de concentration en ^{14}C .

Dans le chapitre précédent, les températures de carboxy-gazéification de 950 et 1000 °C se sont révélées particulièrement efficaces pour éliminer sélectivement les zones nanoporeuses sur les analogues. Néanmoins, du fait des limites probables de l'analogie, il n'est pas exclu qu'une température plus élevée soit nécessaire pour ouvrir correctement la porosité ou bien qu'une température plus basse permette une meilleure sélectivité. Quatre températures intéressantes (900, 950, 1000 et 1050 °C) ont donc été testées pendant des paliers de différents temps sur les deux échantillons. Les expériences ont été réalisées à 1 bar de pression sous atmosphère pure de CO_2 .

Pour ce qui est de la durée du traitement, un large panel de temps a été testé. Des expériences très courtes (1 h) ainsi que de très longues (24 h) ont été réalisées. Un temps moyen de 6 heures a été mis en œuvre pour toutes les températures et pour les deux échantillons.

L'enregistrement de la perte de masse a été réalisé à l'aide de la thermobalance. La diminution de la concentration en ^{14}C a été déduite grâce aux mesures de scintillation liquide bêta sur l'échantillon initial puis sur les résidus de gazéification. Celle-ci est calculée de la manière suivante :

$$\% [^{14}\text{C}]_{\text{diminution}} = 100 \times \left(1 - \frac{[^{14}\text{C}]_{\text{finale}}}{[^{14}\text{C}]_{\text{initiale}}} \right)$$

$[^{14}\text{C}]_{\text{ini}}$ et $[^{14}\text{C}]_{\text{finale}}$ représentent respectivement les mesures initiale et après traitement exprimées en Bq/g.

Enfin, la mesure de décontamination a été corrélée avec la perte de masse enregistrée. En complément, un suivi du paramètre CO/CO_2 a été réalisé par spectrométrie de masse.

Notons que la diminution de la concentration en ^{14}C est une notion différente de la perte de ^{14}C qui concerne l'inventaire extrait en ^{14}C :

$$\% ^{14}\text{C}_{\text{perte}} = 100 \times \left(1 - \frac{\text{Activité } ^{14}\text{C}_{\text{finale}}}{\text{Activité } ^{14}\text{C}_{\text{initiale}}} \right) = 100 \times \left(1 - \frac{[^{14}\text{C}]_{\text{finale}}}{[^{14}\text{C}]_{\text{initiale}}} \times \frac{m_{\text{finale}}}{m_{\text{initiale}}} \right)$$

Ce paramètre n'a pas été utilisé, car il dépend trop fortement de la perte de masse relative. Il a cependant été spécifié pour certaines expériences.

Pour déterminer le ratio de décontamination (ou le rendement d'extraction du ^{14}C) qui peut s'apparenter à une efficacité, le rapport entre diminution de concentration en ^{14}C et perte de masse a également été calculé :

$$\eta = \frac{\% [^{14}\text{C}]_{\text{diminution}}}{\text{perte de masse relative}}$$

Ce paramètre permet de rendre compte des meilleures conditions opératoires et est exprimé en pourcentage de diminution de la concentration de ^{14}C par pourcentage de perte de masse relative. La diminution en concentration de ^{14}C peut être corrigée par un éventuel effet thermique.

La figure 116 résume la méthode analytique globale utilisée pour ces expériences de carboxy-gazéification des déchets de graphite irradié :

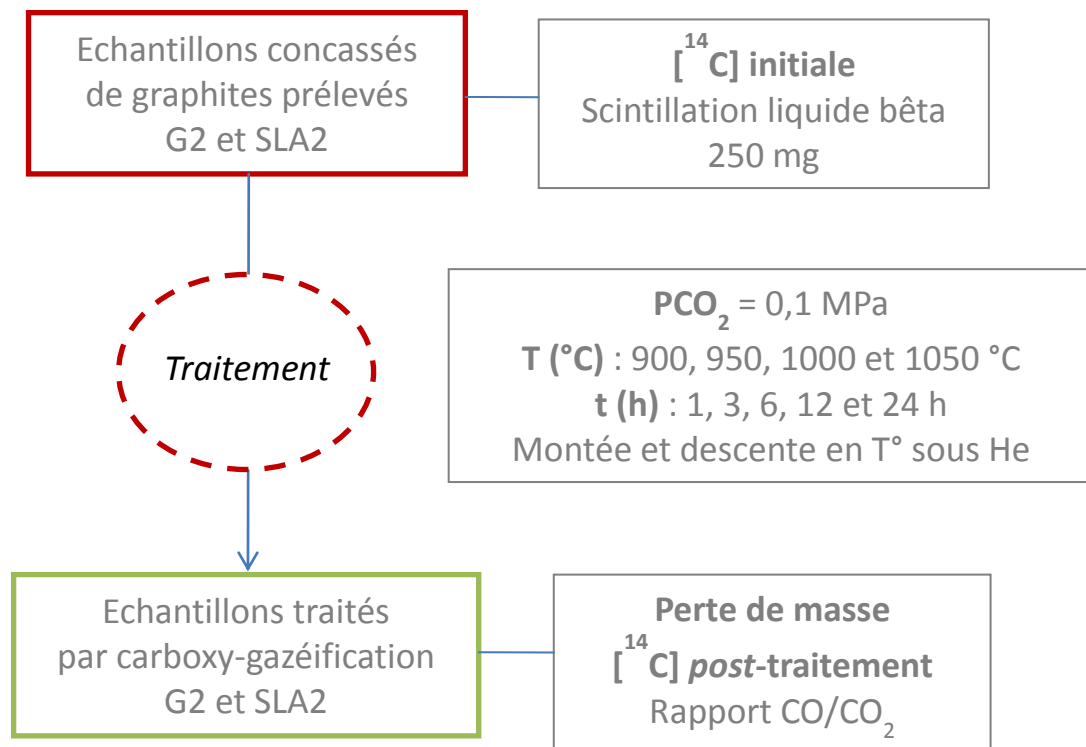


Figure 116 : Méthode analytique pour mesurer la décontamination.

VII.1.3 Déroulement du traitement

La manipulation se fait en plusieurs séquences décrites ci-dessous :

- Une opération de mise en condition à 50 °C est nécessaire au début de chaque manipulation afin de purger la colonne réactive et l'argon qui régule l'élément chauffant du dispositif.
- Ensuite, un grand débit de gaz neutre (hélium) est introduit à 250 °C pendant 15 minutes pour éliminer la présence de gaz résiduel (eau, oxygène...) adsorbé dans la porosité ouverte de l'échantillon.
- Pour atteindre la température de traitement, la montée en température s'effectue sous hélium à faible débit. Le but de l'opération est de chauffer rapidement l'enceinte contenant le creuset et de permettre une évacuation rapide du gaz neutre après l'introduction du CO₂ une fois la température réactive atteinte.
- Durant le palier sous gaz réactif (CO₂), le débit gazeux est de 40 mL/min et la pression est de 1 bar. La durée et la température de gazéification sont fixées pour une manipulation donnée.
- A la fin de la réaction, une trempe sous fort débit d'hélium est réalisée pour stopper la réaction et ainsi pouvoir comparer les manipulations entre elles en fonction de la température et de la durée de carboxy-gazéification.

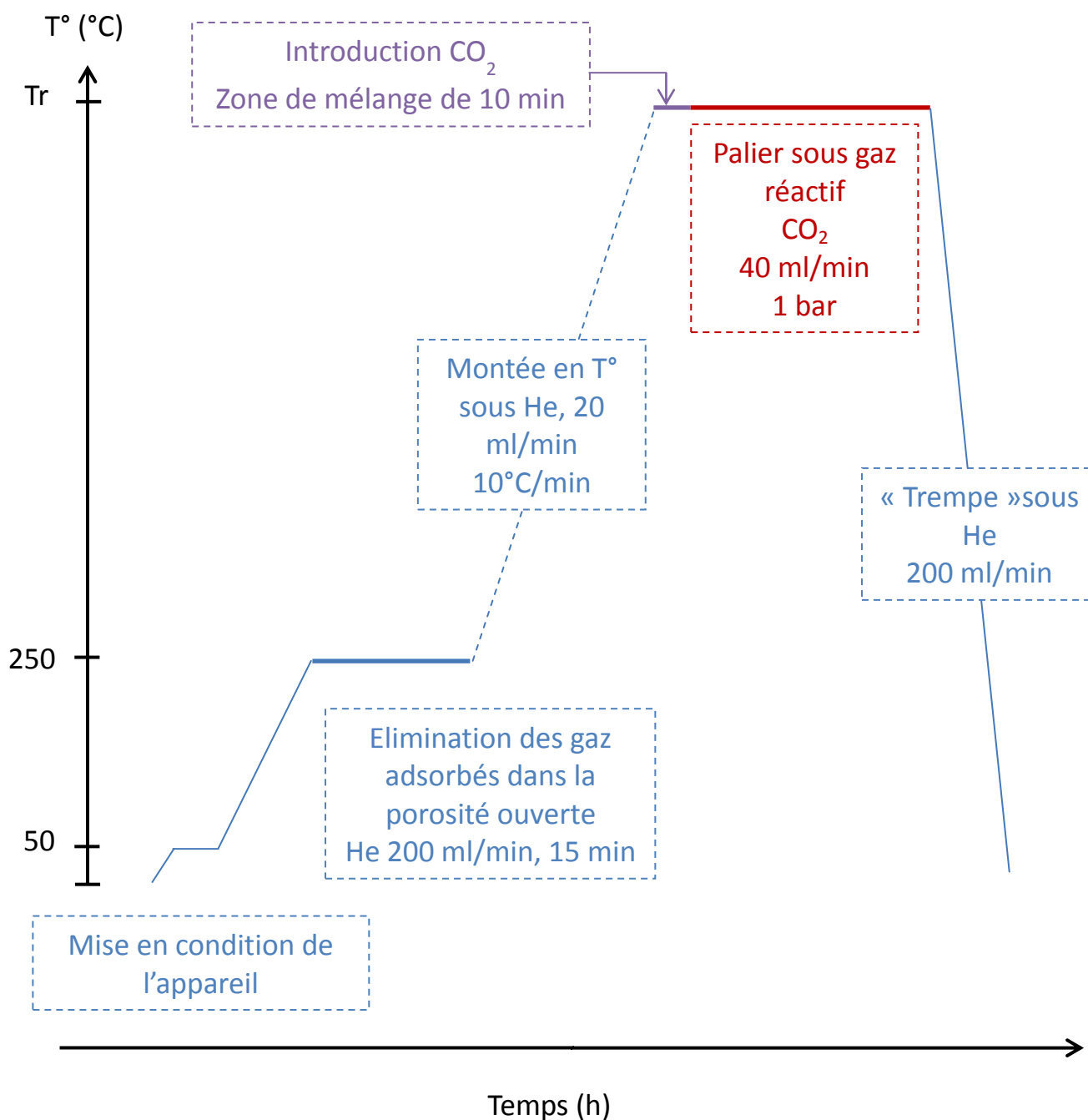


Figure 117 : Etapes de la carboxy-gazéification dans la thermobalance.

L'étude de l'influence du débit n'a pas pu être abordée mais pourra faire l'objet de perspectives d'optimisation du procédé. Ce débit relativement moyen a été choisi pour ne pas avoir un effet « extrême » de ce paramètre. Néanmoins, le CO_2 est largement en excès en quantité de matière relative par rapport au matériau.

VII.2 Effet thermique

Les deux échantillons ont été chauffés sous He à 1000 °C pendant 6 heures afin de détecter une éventuelle perte de masse ou une décontamination du ^{14}C par un pur effet thermique.

Les deux échantillons n'ont pas enregistré de perte de masse significative ou supérieure à l'incertitude expérimentale de l'équipement.

L'échantillon G2-27 a enregistré une légère diminution de concentration en ^{14}C . En effet, la concentration en ^{14}C est passée de 43 000 à 41 500 Bq/g. Cela correspondrait à une diminution de la concentration en ^{14}C de 3,25 %. Ce chiffre donne une tendance quant à l'existence d'un effet thermique sur la concentration en ^{14}C dans cet échantillon.

La concentration en ^{14}C de SLA2-53 est restée relativement identique. L'effet thermique n'a *a priori* aucun effet sur cet échantillon.

Du fait de l'absence d'effet thermique sur l'échantillon SLA2-53, il est probable que du ^{14}C soit faiblement lié au matériau dans le cas de l'échantillon G2-27 et exclue probablement un phénomène d'oxydation des zones riches en ^{14}C par un éventuel gaz résiduel contenu dans la porosité.

VII.3 Réactivité au CO_2 du graphite irradié

VII.3.1 Méthode de mesure et erreur sur la mesure

Dans un premier temps, chaque manipulation doit être traitée pour connaître la perte de masse exclusivement due au traitement.

Pour cela, des « blancs » (même procédure que celle présentée précédemment mais sans échantillon) ont tout d'abord été réalisés pour connaître les biais dus à des effets de dilatation des gaz *via* la température ou de masse *via* le changement de gaz et de débit. Ils ont été évalués au maximum à environ 1 mg de biais. Pour s'en affranchir, une tare est effectuée en début de réaction et la valeur de perte de masse relevée est égale à la valeur affichée en thermogravimétrie au temps t fixé pour chaque manipulation, à la température étudiée.

Les deux erreurs principales sont introduites au début et à la fin de la réaction : d'une part, une période de 10 minutes a été évaluée nécessaire pour remplacer l'He par du CO_2 . D'autre part, une fois la réaction terminée, la trempe se fait sous He, aussi instantanément que possible, mais un peu de gaz oxydant pourrait éventuellement continuer de réagir. A partir de ces considérations et en comparaison avec les blancs, l'erreur globale sur la mesure de la perte de masse relative par thermogravimétrie été évaluée à $\pm 0,4$ % sur un échantillon d'environ 250 mg.

En termes de reproductibilité, les pertes de masse relatives peuvent, dans le pire des cas observés, différer d'environ 1 %, en raison (probablement) de différences de granulométrie qui n'est pas parfaitement homogène et de la masse introduite pour l'expérience.

VII.3.2 Perte de masse relative lors de la carboxy-gazéification de G2-27

Une douzaine d'expériences ont donc été réalisées sur l'échantillon G2-27 à quatre températures différentes. Sur la figure 118, les enregistrements thermogravimétriques des expériences les plus longues sont tracés pour chaque température. La figure 119 est un zoom de ce qui se passe au début de la réaction. Le tableau 17 récapitule les différentes expériences réalisées ainsi que les pertes de masse relatives associées.

Tableau 17 : Récapitulatif des expériences de carboxy-gazéification effectuées sur G2-27 et pertes de masse relative associées en fonction de la température et de la durée du palier.

Temps(h) T°(°C)	1	3	6	12	24
900	-	0	0,76	1,42	-
950	-	0,56	1,65	3,93	-
1000	0,12	2,11	5,72	-	37,1
1050	-	-	13,5	-	-

Masse relative (%)

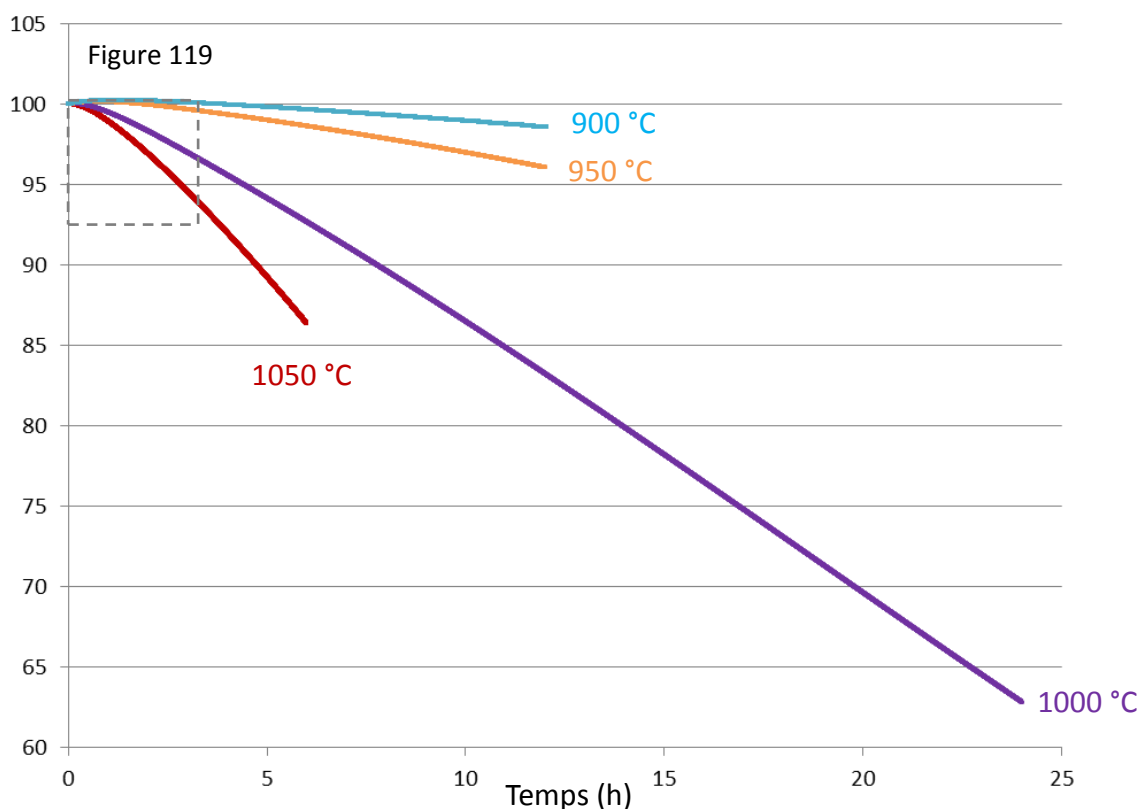


Figure 118 : Enregistrements thermogravimétriques des manipulations sur G2-27 en fonction du temps.

A 900 et 950 °C, la réaction met un temps supérieur à 2 heures pour véritablement démarrer, commençant avec une prise de masse perceptible de quelques dixièmes de pourcents, non visible pour une carboxy-gazéification d'un graphite vierge dans les mêmes conditions.

Le réseau poreux complexe et la nanostructure du graphite irradié semblent jouer un rôle dans cet « effet retard » de la réaction à ces températures. Plusieurs hypothèses peuvent être considérées comme la difficulté du CO₂ à infiltrer la porosité de très petite dimension ou encore un blocage physique par du CO formé.

A 1000 et 1050 °C, la réaction démarre relativement rapidement et des pertes de masse significatives sont observées dès les premiers instants du traitement. Un état stationnaire se met en place avec cependant avec une très légère accélération de la vitesse de réaction avec la durée. Celle-ci pourrait être liée à l'ouverture de la porosité, qui permet d'augmenter légèrement la pression de CO₂ dans les pores.

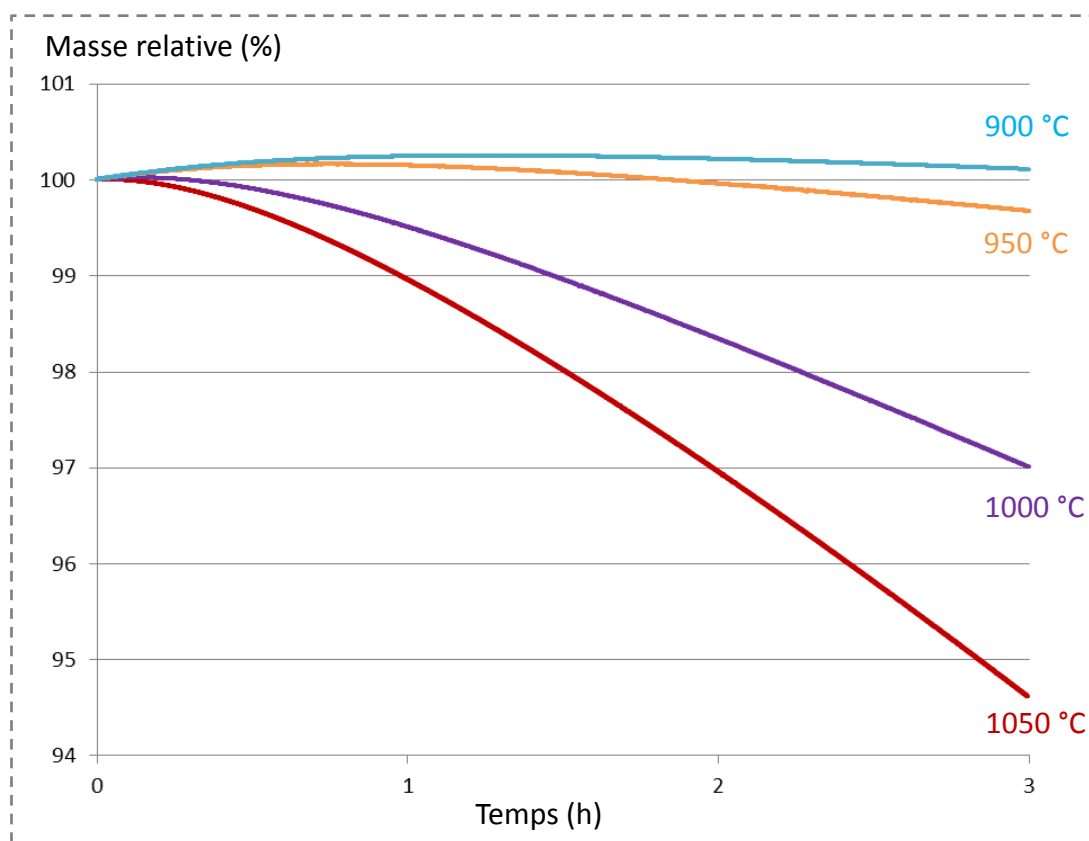


Figure 119 : Zoom sur les premières heures de la carboxy-gazéification de G2-27.

VII.3.3 Perte de masse relative lors de la carboxy-gazéification de SLA2-53

Sur cet échantillon, seules les manipulations paraissant les plus intéressantes pour G2-27, après analyses des mesures de concentration en ^{14}C , ont été reproduites (tableau 18). Comme précédemment, la figure 120 représente les enregistrements thermogravimétriques des expériences les plus longues et la figure 121 un zoom sur les premières heures du traitement.

Tableau 18 : Récapitulatif des expériences de carboxy-gazéification effectuées sur SLA2-53 et pertes de masse relative associées en fonction de la température et de la durée du palier.

Temps(h) T°(°C)	1	3	6	12	24
900	-	-	2,17	-	-
950	-	-	2,82	-	-
1000	-	3,09	8,19	-	41,09
1050	-	-	21,8	-	-

Comme pour l'échantillon G2-27, des comportements distincts sont observés pour les températures de 900 et 950 °C d'une part et 1000 et 1050 °C d'autre part. Dans le premier cas, la réaction est lente et la perte de masse relative reste faible. De plus, la différence de réactivité effective entre ces deux premières températures est très faible.

Pour cet échantillon, les prises de masse constatées en début des réactions à 900 et 950 °C sont moins importantes alors que les pertes de masse relative ont tendance à être plus importantes que pour l'échantillon G2-27.

Masse relative (%)

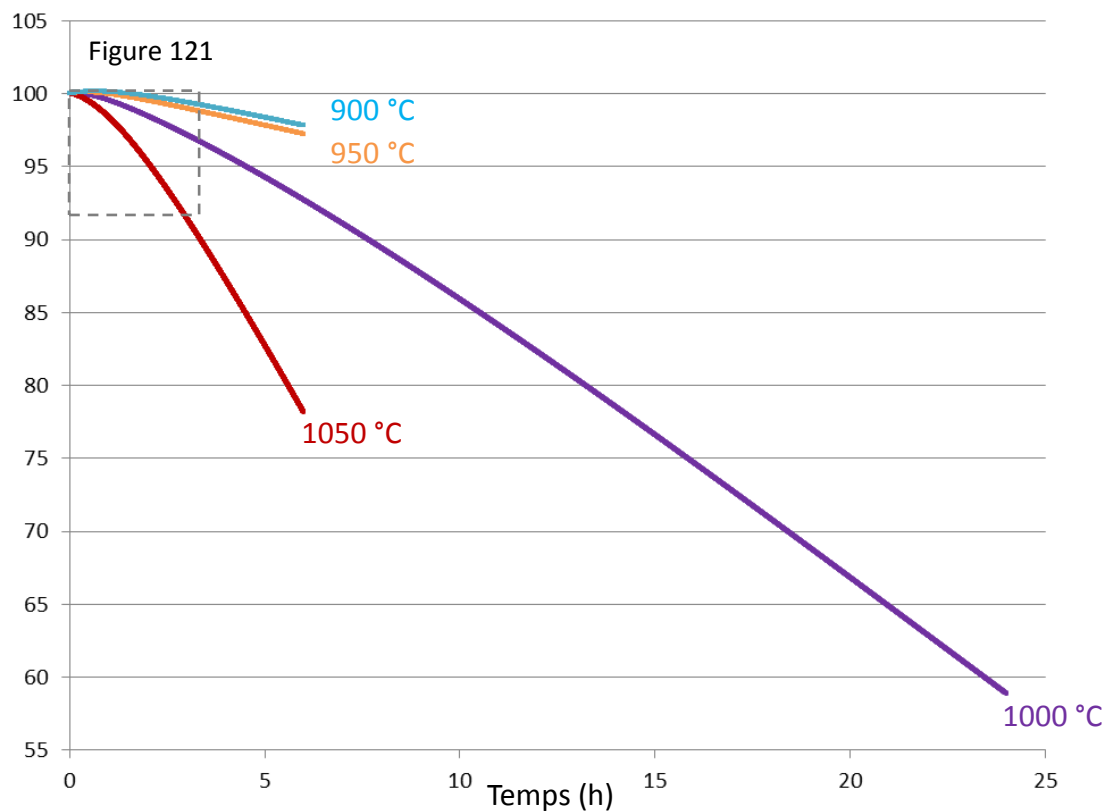


Figure 120 : Enregistrements thermogravimétriques des manipulations sur SLA2-53 en fonction du temps.

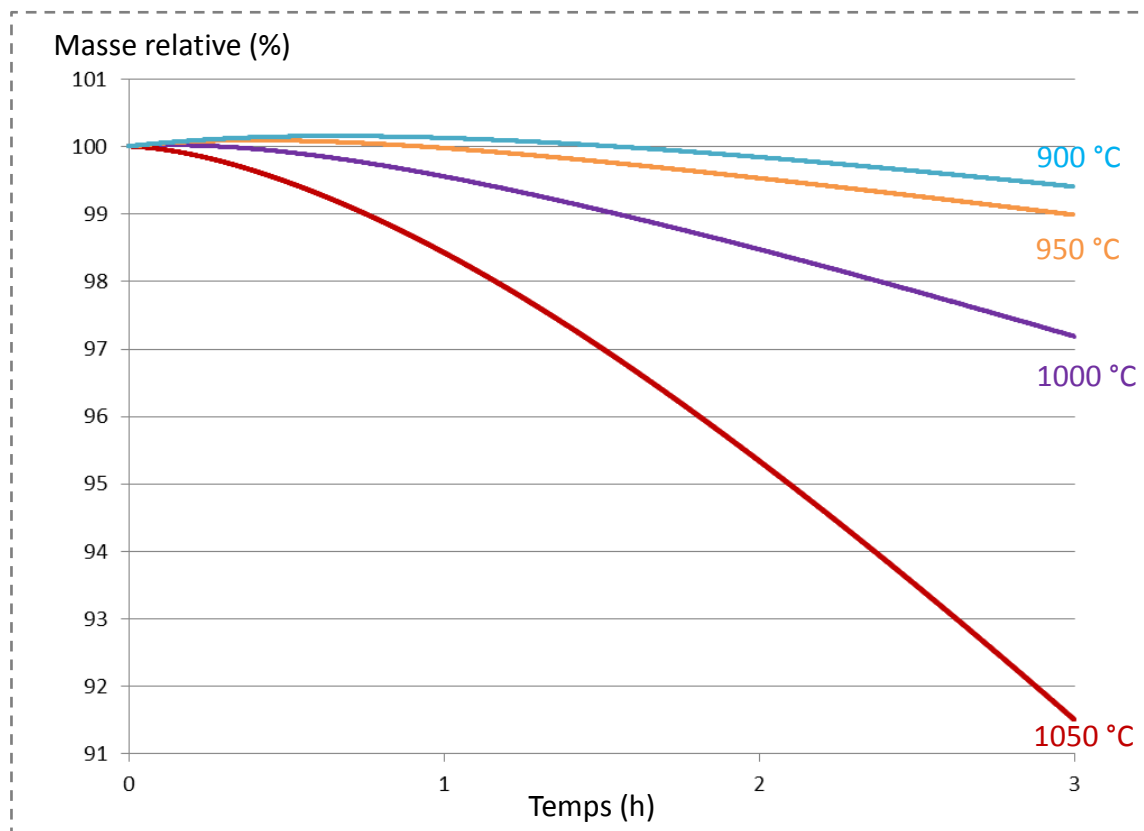


Figure 121 : Zoom sur les premières heures de la carboxy-gazéification de SLA2-53.

VII.3.4 Comparaison de la réactivité de SLA2/G2 irradié et vierge

Des échantillons de graphite G2 vierge ont été gazéifiés pendant une heure à 900, 950 et 1000 °C afin de comparer la réactivité du graphite vierge avec celle du graphite irradié. La première différence est qu'il n'y a pas de prise de masse aux débuts des traitements par carboxy-gazéification. Le graphite vierge réagit directement *via* des sites actifs très accessibles.

La figure 122 représente la perte de masse relative horaire mesurée pour G2-27, SLA2-53 et G2 vierge. Les pertes de masse relative horaires pour les échantillons irradiés ont été moyennées sur 6 heures de réaction pour pouvoir comparer avec les réactions de 1 heure sur graphite vierge, qui ne présentent pas de régime transitoire en début de réaction.

Perte de masse relative par heure (%/h)

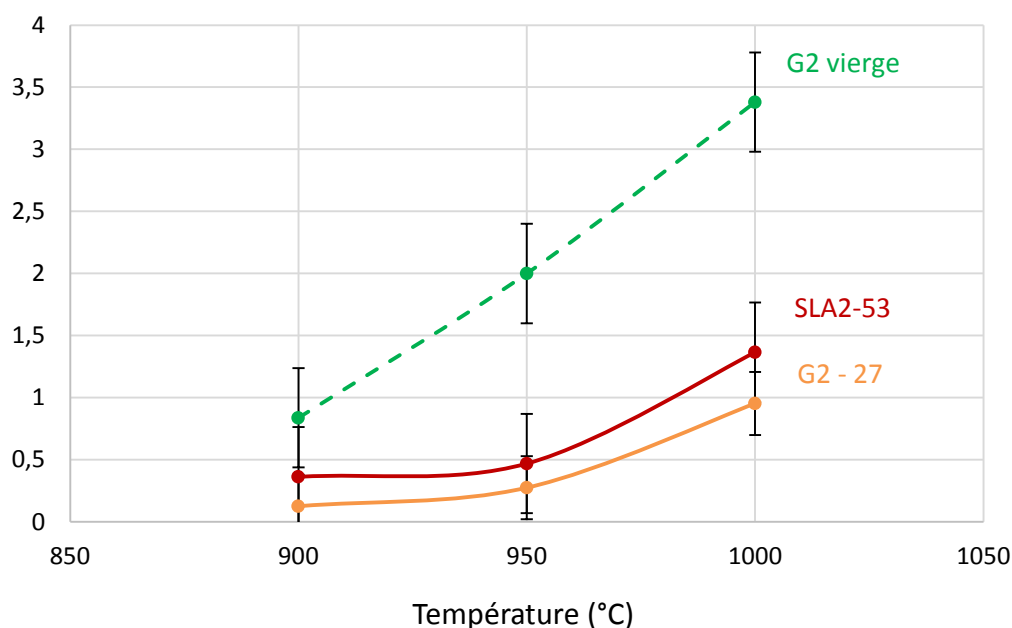


Figure 122 : Pertes de masse relative horaires de G2-27, SLA2-53 et G2 vierge en fonction de la température. Les vitesses de G2-27 et SLA2-53 sont moyennées sur 6h de carboxy-gazéification pour prendre en compte les effets de diffusion sur le long terme importants pour ce type de nanostructure.

Entre les échantillons G2-27 et SLA2-53, des profils similaires sont enregistrés avec une courbe décalée vers des pertes de masse relative légèrement plus importantes pour SLA2-53. Ces deux matériaux semblent quasiment similaires au vu de leurs réactivités. Néanmoins, la légère différence qui existe pourrait s'expliquer par un endommagement légèrement supérieur pour l'échantillon SLA2-53 qui serait un peu plus nanoporeux, mais aussi par une distribution de taille de pores qui permettrait une meilleure accessibilité aux zones les plus réactives.

Des pertes de masse relative 2 à 4 fois plus élevées sont enregistrées pour le graphite vierge que pour le graphite irradié. Ce résultat est *a priori* surprenant étant donné la faible réactivité potentielle du graphite, mais l'accessibilité optimale aux sites actifs explique ce résultat. Cela est une preuve supplémentaire pour affirmer que le graphite irradié n'est plus du graphite et que sa nouvelle nanostructure modifie complètement sa réactivité réelle : la réactivité potentielle est certes très élevée, mais l'accessibilité aux sites actifs est très difficile.

En effet, les sites actifs du graphite vierge, bien que peu nombreux, sont beaucoup plus accessibles que dans le cas du graphite irradié du fait d'une porosité de grande dimension micrométrique permettant une diffusion aisée des gaz. De surcroît, l'évacuation du CO produit durant le traitement, s'effectue aussi plus facilement. La pression dans les pores reste ainsi élevée, permettant une réactivité optimale du graphite vierge. La réactivité mesurée devrait donc être très proche de la réactivité potentielle déterminée par la densité de sites actifs.

Cette observation ne remet pas en cause le principe de sélectivité qui concerne les différences de densité de sites actifs des différentes nanostructures. La sélectivité reste donc valable entre une zone lamellaire pauvre en sites actifs et une zone nanoporeuse riche en sites actifs, dans les mêmes conditions locales d'accessibilité et donc de pression. En effet dans le graphite irradié, les zones de différentes nanostructures sont intimement liées jusqu'à une échelle nanométrique. La réaction se fait donc à pression constante sur ces zones, ce qui permet le processus de sélectivité entre zones lamellaires et nanoporeuses.

VII.3.5 Mesures de concentration de gaz

A l'aide d'un spectromètre de masse, le rapport CO/CO₂ a pu être mesuré. Quelle que soit la température ou le temps de réaction, dans le cadre de ces expériences, ce rapport est égal à $0,11 \pm 0,01$. Néanmoins il est intéressant de remarquer sur les graphiques que les valeurs absolues des concentrations mesurées semblent légèrement fluctuer avec le temps. Ce n'était pas le cas pour la carboxy-gazéification sur graphite vierge.

Cela signifie sans doute que la réaction est bien gouvernée par des phénomènes plutôt physiques que chimiques dans le graphite irradié, et que le CO₂ pénètre difficilement dans la porosité de faible dimension du graphite irradié.

VII.3.6 Résumé de l'influence des phénomènes de transport

Les informations tirées de la perte de masse relative suggèrent fortement l'importance capitale des phénomènes de transport des gaz, à savoir du CO₂ mais aussi du CO. Ce phénomène avait déjà été évoqué dans les limites de l'analogie entre graphite broyé et graphite irradié.

En effet, la faible taille des pores des zones les plus nanoporeuses semble gêner l'accessibilité du CO₂ aux sites actifs mais aussi l'évacuation du CO. Ainsi, la pression baisse dans les pores et la réaction devient lente.

Ce phénomène a principalement une influence « macroscopique » sur la perte de masse relative, et la réactivité globale réelle. A l'échelle nanométrique et à pression constante, la sélectivité serait probablement conservée. La principale conséquence est que la pression en CO₂ risque d'être nulle dans certaines zones intéressantes et concentrées en ¹⁴C qui sont ainsi inaccessibles (porosité fermée ou de très petites dimensions), du moins en début de réaction. Une consommation du matériau peu dégradée sera sans doute nécessaire pour atteindre ces zones nanoporeuses.

VII.4 Diminution de la concentration en ¹⁴C et corrélation avec la perte de masse

Pour vérifier l'efficacité du procédé pour la décontamination des déchets, la concentration en ¹⁴C est le paramètre indispensable à mesurer. Il remplace par analogie les caractérisations MET et Raman de l'étude sur les graphites broyés.

VII.4.1 Diminution de la concentration en ^{14}C dans G2-27

L'échantillon G2-27 a été testé dans différentes conditions (tableau 17) et la figure ci-dessous représente les mesures de ^{14}C réalisées en fonction de la durée et de la température de réaction.

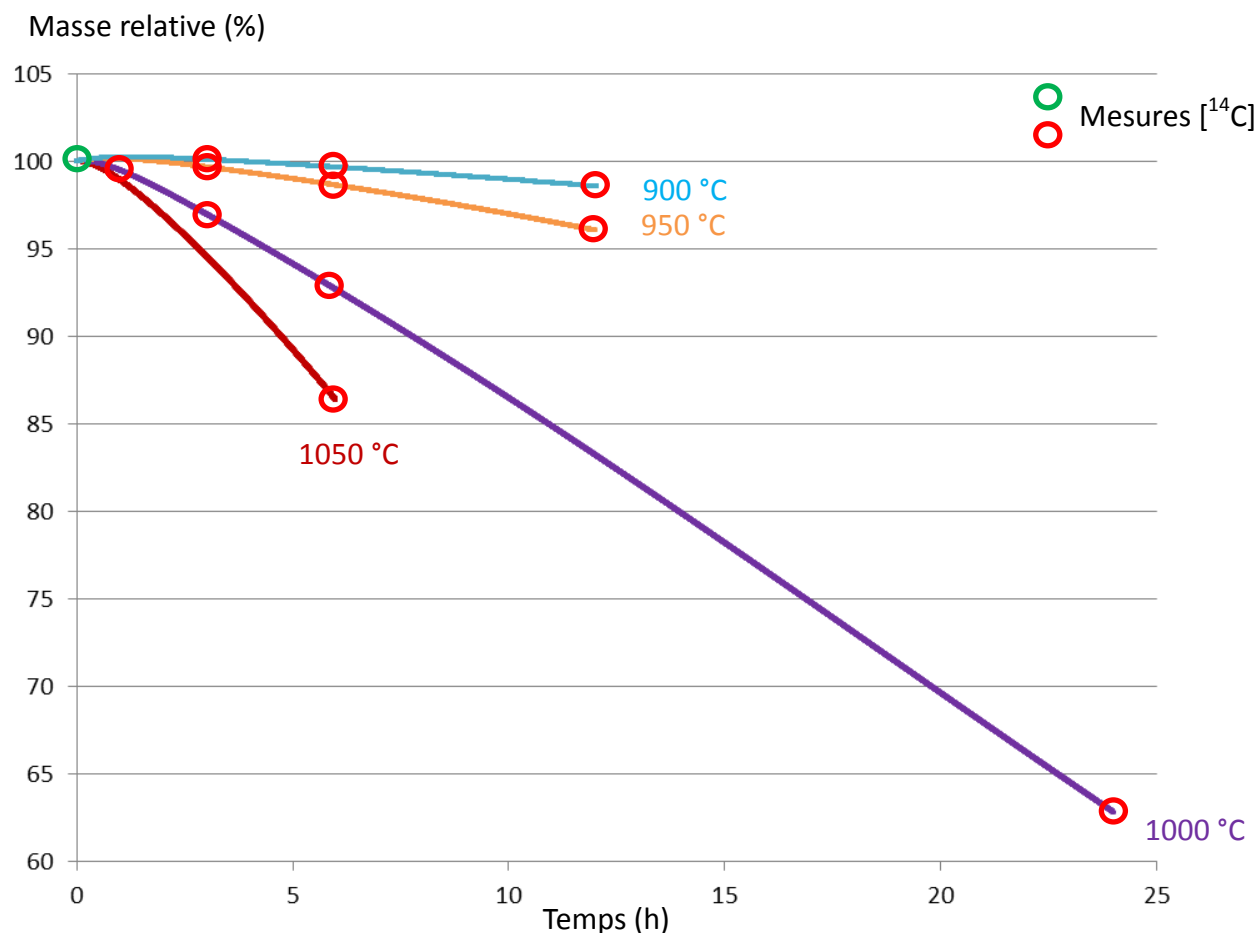


Figure 123 : Mesures de concentration en ^{14}C réalisées après carboxy-gazéification sur l'échantillon G2-27.

Le choix des expériences s'est déroulé en trois phases pour déterminer les meilleures conditions de décontamination du ^{14}C . Entre chacune d'elles, la diminution de la concentration en ^{14}C a été mesurée pour pouvoir prendre des décisions sur les nouvelles conditions à tester :

- Au départ, des expériences de carboxy-gazéification ont été réalisées pour des durées de 3 et 6 heures aux températures de 900, 950 et 1000 °C.
- Ensuite, une expérience à temps court (1 heure) a été réalisée à 1000 °C, et deux expériences aux temps plus longs de 12 heures ont été réalisées à 900 et 950 °C.
- Enfin, une expérience de 24 heures a été réalisée pour la température qui a semblé la plus intéressante (1000 °C). Une expérience de 6 heures à 1050 °C a également été réalisée. Ces deux manipulations ont eu pour but d'atteindre de forts taux de décontamination, malgré une consommation importante du graphite irradié.

Pour se rendre compte de l'efficacité du procédé, la diminution de la concentration en ^{14}C a été tracée en fonction de la perte de masse relative sur la figure 124. La valeur de la diminution en ^{14}C

est affectée d'une erreur évaluée autour de $\pm 5\%$ en considérant que l'erreur faite sur la concentration initiale est plus faible et surtout constante pour tous les points.

Pour les extractions les plus significatives, le pourcentage d'inventaire initial en ^{14}C extrait est spécifié. Rappelons également qu'un relâchement de ^{14}C est constaté par effet thermique, de l'ordre d'une diminution de 3% de la concentration, la concentration initiale étant de 43 000 Bq/g.

Diminution [^{14}C] (%)

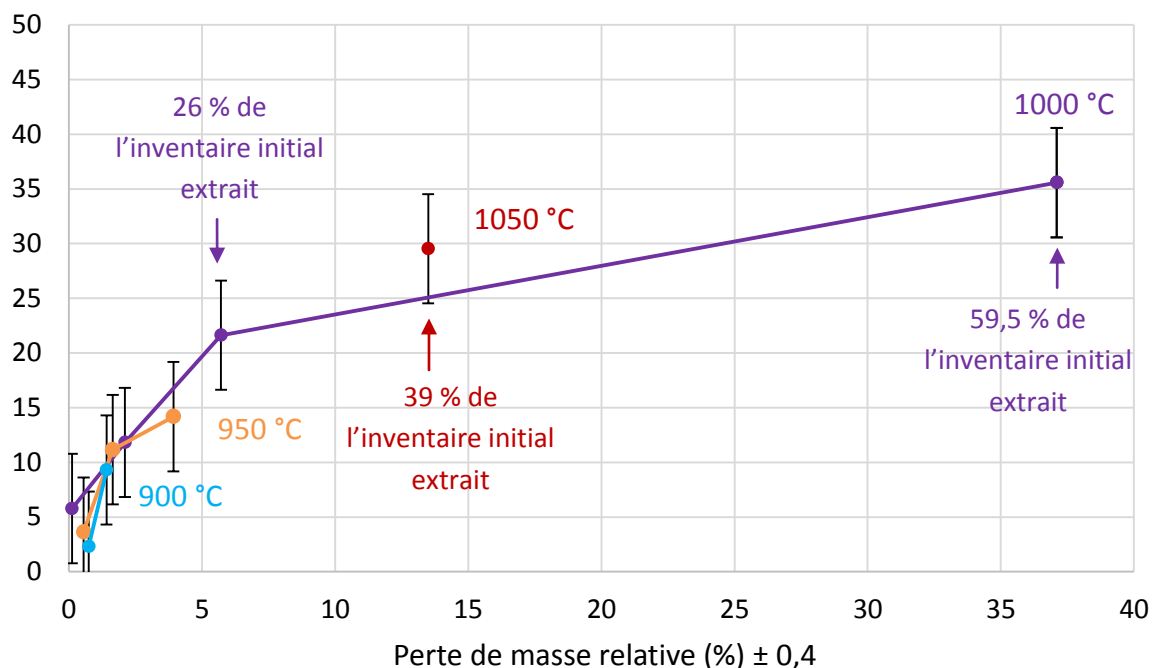


Figure 124 : Diminution de la concentration en ^{14}C en fonction de la perte de masse relative pour les expériences sur G2-27.

La première chose à tirer de ces expériences est que le traitement de carboxy-gazéification fonctionne et que du ^{14}C est sélectivement extrait de la matrice pour une perte de masse relative assez faible. Si ce n'était pas le cas, la diminution de concentration en ^{14}C et les pentes sur le graphique ci-dessus seraient nulles. Des résultats prometteurs sont constatés à 950, 1000 et 1050 °C pour 6 heures de réaction avec respectivement 12, 22 et 29 % de diminution de concentration en ^{14}C pour des pertes de masse relativement faibles (respectivement 1,65, 5,72 et 13,5 %).

De plus, des comportements différents vis-à-vis de la décontamination sont visibles selon la température et la durée de palier :

- A « faibles » températures de carboxy-gazéification (900 et 950 °C) :

La perte de masse étant relativement faible, l'effet de décontamination reste également relativement faible. Aux temps de 12 heures pour 900 °C et de 6 heures pour 950 °C, un bon ratio de décontamination (rapport entre la diminution de concentration en ^{14}C et perte de masse relative) est observé. L'augmentation de la durée à 950 °C a montré que le ratio de décontamination s'abaissait considérablement avec le temps. En conclusion, ces « basses » températures ne semblent pas assez élevées pour consommer complètement les zones nanoporeuses. Comme pressenti, la réactivité étant faible, la porosité s'ouvre peu et l'accessibilité du CO_2 aux zones nanoporeuses devient difficile.

- A « hautes » températures de carboxy-gazéification (1000 et 1050 °C) :

A plus hautes températures, la diminution de la concentration en ^{14}C est beaucoup plus probante avec des extractions de ^{14}C significatives pour les expériences relativement longues de 6 heures. Dans ces cas, une ouverture de la porosité est probablement la cause d'une plus grande extraction du ^{14}C . Les temps courts à 1000 °C donnent un résultat mitigé, comparable aux températures les plus basses. L'« effet retard » pour la pénétration du CO_2 y joue certainement un rôle. Comme pour les « basses » températures, le temps diminue le rendement d'extraction. Néanmoins, une diminution relativement importante de concentration en ^{14}C est atteinte pour ces longues durées mais au prix d'une consommation de matériau non négligeable.

- Evolution l'extraction du ^{14}C en fonction de la durée de gazéification :

Avec le temps, le taux de diminution de concentration en ^{14}C par rapport à la perte de masse diminue et ce quelle que soit la température. A 950 °C, cette diminution semble plus importante qu'à 1000 °C. Deux étapes d'extraction sont visibles. Les dix premiers pourcents de diminution de ^{14}C sont obtenus relativement facilement, alors qu'ensuite une consommation significative du graphite irradié est nécessaire pour extraire le ^{14}C .

Ces observations sont résumées dans la figure ci-dessous où le ratio entre diminution de la concentration en ^{14}C et la perte de masse relative est tracé en fonction de la température de carboxy-gazéification. Une correction de l'effet thermique de 3,25 % est prise en compte. Celle-ci est qualitative du fait des marges d'erreur, mais permet de mieux comparer les températures. Ce ratio représente donc le pourcentage moyen de décontamination (diminution de ^{14}C) par pourcentage de perte de masse relative sur toute la durée de la réaction.

Ratio Diminution [^{14}C]
Perte de masse relative

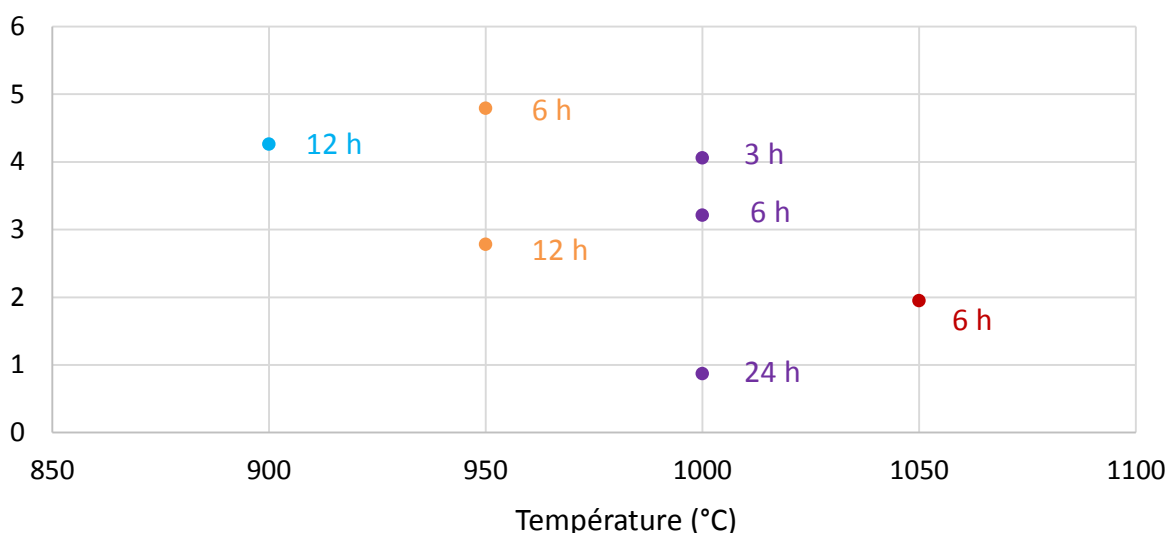


Figure 125 : Ratios de décontamination de G2-27 en fonction de la température et de la durée de la carboxy-gazéification.

Dans ce graphique, il faut également prendre en compte que pour les températures de 900 et 950 °C, la décontamination ne dépasse pas 10 % alors qu'à 1000 °C, le ratio reste proche de la valeur maximale obtenue mais avec une décontamination globale bien plus importante. De ce point de vue,

cette température de 1000 °C semble être la meilleure température pour décontaminer cet échantillon. L'effet de la durée de gazéification est particulièrement perceptible avec une décroissance du ratio avec le temps. Il est par contre plus difficile d'évaluer les ratios des temps courts à cause de l'effet thermique.

Remarque : La valeur de l'effet thermique est strictement valable pour 6 heures à 1000 °C. Cette valeur n'est pas forcément égale à 3,25 % pour une manipulation de 12 heures à 900 °C mais l'effet thermique, étant relativement faible, reste du même ordre. De plus, quelle que soit cette valeur, la part de ce ^{14}C extrait fait partie du ^{14}C relativement facilement extractible que ce soit par carboxy-gazéification ou effet thermique (10 premiers %).

VII.4.2 Diminution de la concentration en ^{14}C dans SLA2-53

L'échantillon SLA2-53 a été testé pour certaines conditions observées comme étant favorables pour la décontamination de G2-27 notamment pour une température de 1000 °C (tableau 18). La figure ci-dessous représente les mesures de concentration en ^{14}C réalisées.

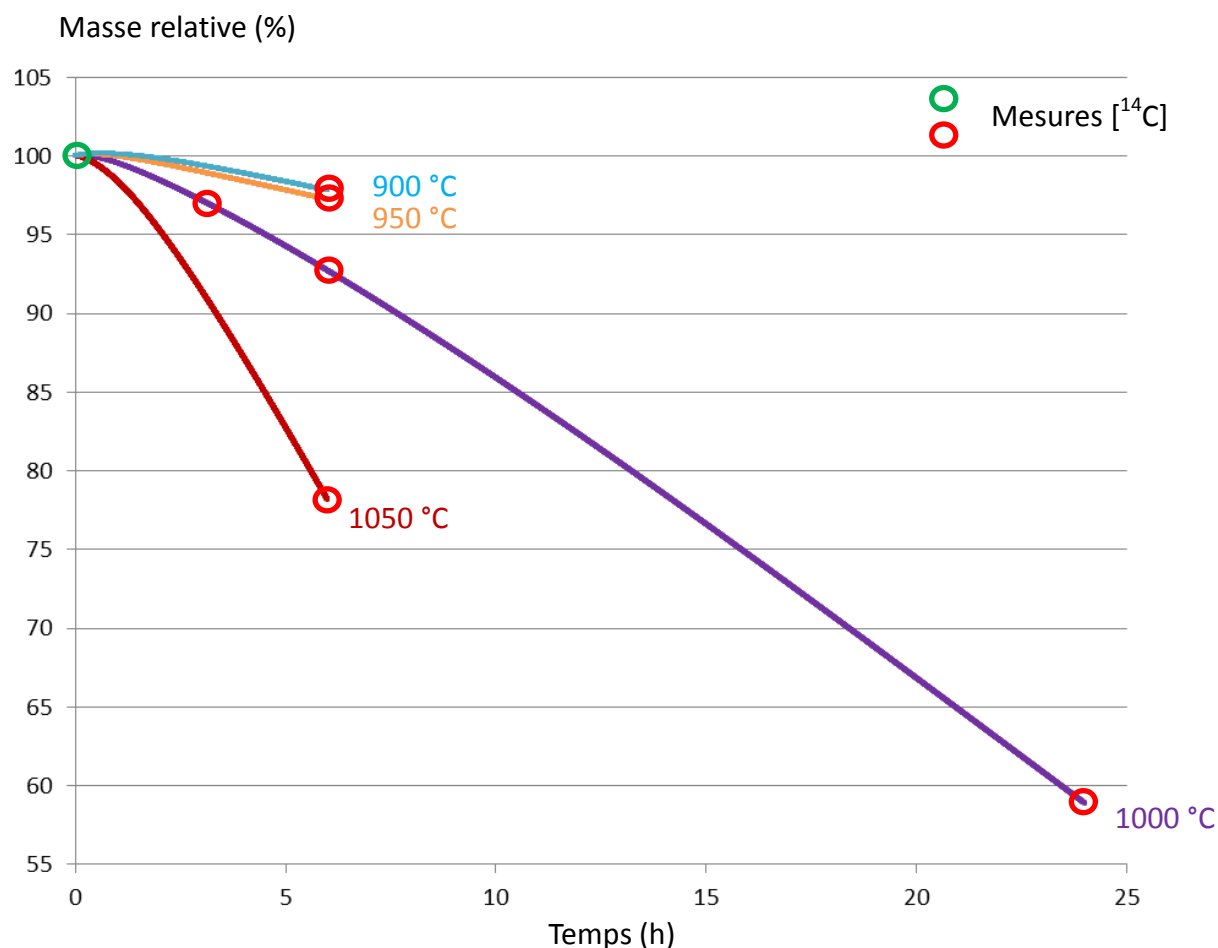


Figure 126 : Mesures de concentration en ^{14}C réalisées après carboxy-gazéification sur l'échantillon SLA2-53.

La matière étant en quantité limitée pour cet échantillon, un choix concernant les expériences à réaliser a été requis. Seule la température de 1000 °C a bénéficié d'une étude sur l'effet de l'allongement de la durée de la gazéification afin de tenter d'atteindre un meilleur rendement pour cet échantillon. Les autres températures ont été testées pour une durée de 6 heures de carboxy-gazéification.

Rappelons dans un premier temps que l'effet thermique s'est révélé inexistant pour cet échantillon. Cela facilitera les interprétations sur cet échantillon et permettra de vérifier le véritable effet de la carboxy-gazéification sur les premiers pourcents de diminution du ^{14}C . De plus, cet échantillon possède une concentration en ^{14}C de 71 000 Bq/g, presque deux fois plus importante que dans le cas précédent, ce qui pourrait avoir une influence sur l'efficacité de la décontamination.

Comme précédemment, la diminution de la concentration en ^{14}C a été tracée en fonction de la perte de masse relative. Pour certaines données intéressantes, les pourcentages d'inventaire en ^{14}C extrait sont spécifiés.

Diminution [^{14}C] (%)

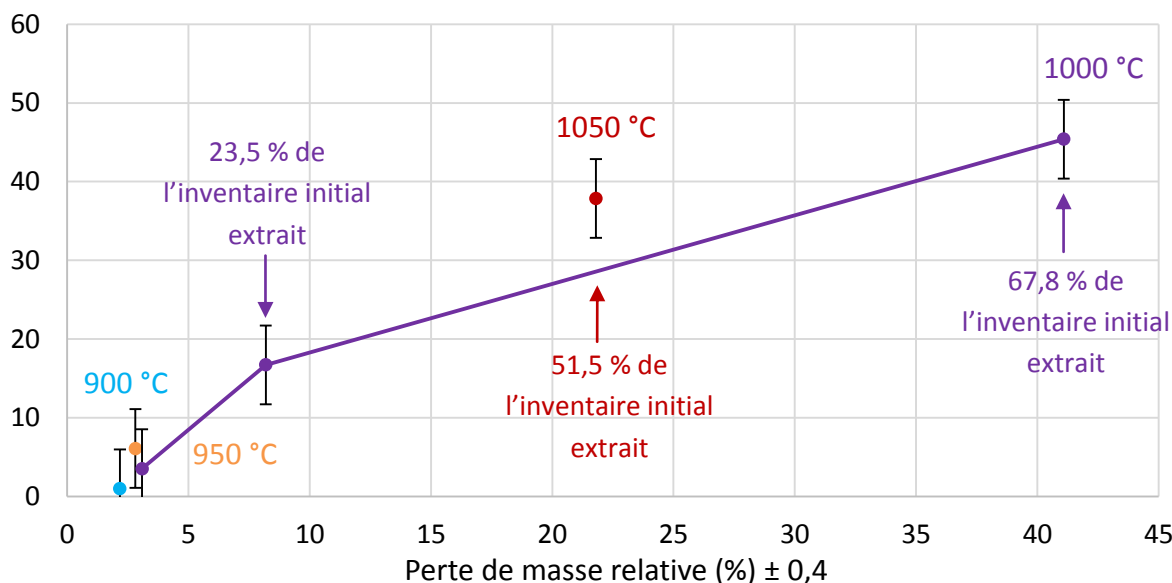


Figure 127 : Diminution de la concentration en ^{14}C en fonction de la perte de masse relative pour les expériences sur SLA2-53.

Des résultats comparables à ceux acquis pour l'échantillon G2-27 sont obtenus pour SLA2-53 avec des observations similaires sur l'effet de la température. En effet, le graphite irradié réagit trop peu à 900 et 950 °C. Comme pour l'échantillon G2-27, la réactivité n'est pas assez importante pour ouvrir la porosité et ainsi obtenir une valeur significative de décontamination.

Il est ainsi nécessaire de réaliser le traitement autour de 1000 °C et au moins pendant 6 heures pour obtenir une décontamination significative.

Cependant, à 950 °C, plus de 6 % de décontamination sont observés avec moins de 3 % de perte de masse alors que pour la même valeur de perte de masse à 1000 °C, après 3 heures de gazéification, le procédé semble inefficace. Cela renforce le rôle du temps dans le processus de décontamination lié à l'infiltration du CO_2 dans les pores. En effet, un temps de 3 heures ne semble pas efficace même à 1000 °C pour pénétrer et accéder à la porosité.

La figure suivante, représente les ratios entre la diminution de concentration en ^{14}C et les pertes de masse relative.

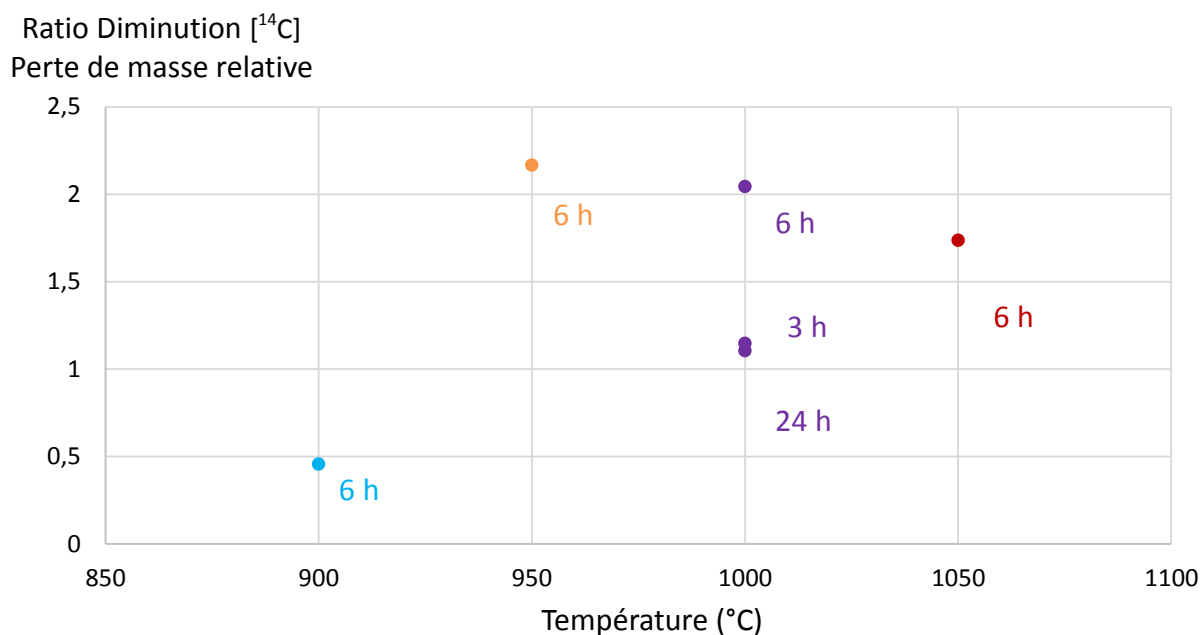


Figure 128 : Ratios entre la diminution en concentration de ^{14}C et la perte de masse relative pour la décontamination de SLA2-53 en fonction de la température.

Il apparaît que l'efficacité du procédé est maximale pour des températures de gazéification comprises entre 950 et 1000 °C, et ce pour des durées de 6 heures. A partir de 950 °C, la sélectivité est maximale, mais la décontamination globale reste faible. Concernant ce dernier point, une température de 1000 °C permet de garder une sélectivité correcte mais d'extraire plus de ^{14}C du graphite irradié. A 1050 °C, le ratio de décontamination a diminué, ce qui indique une sélectivité décroissante, mais la quantité de ^{14}C extrait et la diminution de la concentration sont très intéressantes, même si cela se fait au prix d'une plus grande consommation du matériau. A noter que la forte concentration initiale en ^{14}C de l'échantillon SLA2-53 fait que les chiffres de décontamination sont plus faibles en proportion que pour G2-27. Cela s'explique, dans une moindre mesure, par l'absence d'effet thermique. La quantité de ^{14}C extrait est quant à elle logiquement plus importante.

L'effet de la durée de gazéification est particulièrement visible pour ces expériences à 1000 °C avec une décontamination peu effective les trois premières heures, mais dont l'efficacité augmente pour 6 heures, puis qui retombe au niveau des trois premières heures aux temps très longs (24 heures).

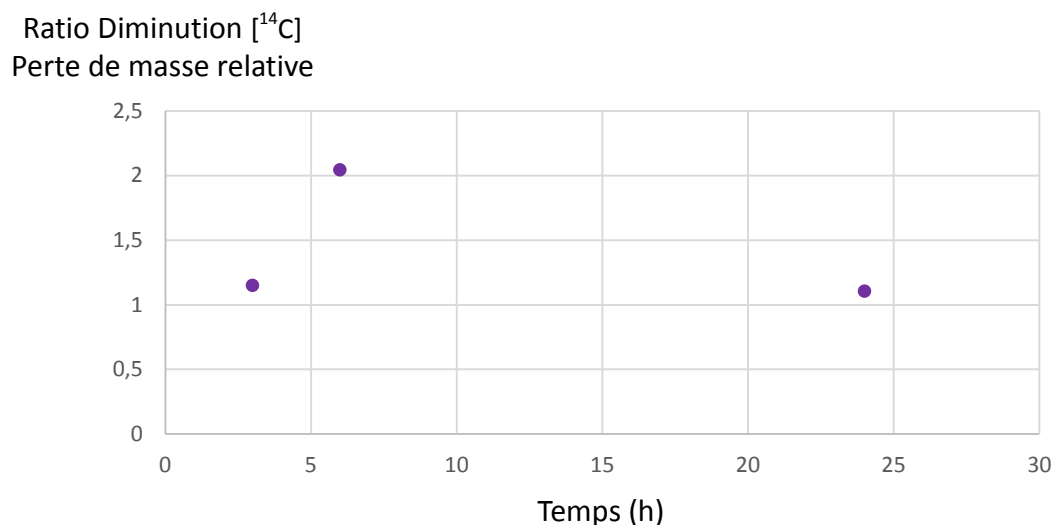


Figure 129 : Ratios entre la diminution en concentration de ^{14}C et la perte de masse relative pour la décontamination de SLA2-53 en fonction du temps pour une température de 1000 °C.

VII.4.3 Interprétations

VII.4.3.1 Effet de la température

Comme pour la perte de masse relative, deux domaines de températures sont donc *a priori* bien distincts. Aux « faibles » températures, la réactivité n'est pas assez importante pour espérer ouvrir la porosité et consommer de nouvelles zones nanoporeuses. Cela dit la sélectivité observée à ces températures est bonne et permet d'extraire du ^{14}C , probablement situé dans des zones très accessibles.

Pour G2-27, l'effet thermique permettait de diminuer la concentration en ^{14}C très faiblement lié à la matrice, localisé à la surface accessible du matériau.

A « hautes » températures, l'énergie apportée apparaît suffisante pour ouvrir la porosité fermée et gazéifier sélectivement de nouveaux sites actifs susceptibles d'être du ^{14}C . Une température autour de 1000 °C (à 1 bar de pression en CO_2) semble donc être une température optimale pour les deux graphites irradiés. La température de 1050 °C est cependant intéressante, mais le matériau semble se consommer un peu trop rapidement, et le ratio de sélectivité est ainsi plus faible qu'à 1000 °C.

VII.4.3.2 Effet du temps et ^{14}C « facilement » ou plus « difficilement » extractible

La durée de gazéification joue un rôle essentiel et deux phases se dessinent :

- Au début de la réaction, le CO_2 semble « s'installer » et commence à pénétrer dans la porosité. Certains sites actifs sont très accessibles. Suivant les cas, plus ou moins de ^{14}C est « facilement » extrait, avec ou sans l'aide d'un éventuel effet thermique.
- Ensuite, si la température le permet, la porosité s'ouvre et le CO_2 consomme sélectivement de plus en plus de zones susceptibles d'être riches en ^{14}C en atteignant une bonne sélectivité (traitement de 6 heures à 1000 et 1050 °C). Si la température ne permet pas d'ouvrir la porosité, le CO_2 peut, après avoir consommé de manière sélective les zones nanoporeuses, être en contact de zones lamellaires et les consommer.

Dans tous les cas, la sélectivité baisse significativement avec le temps et le ^{14}C devient alors de plus en plus difficile à extraire. Plusieurs hypothèses peuvent être attribuées à cette baisse de sélectivité avec le temps :

- Un procédé non optimisé peut être responsable de cette baisse de sélectivité. En effet, ces travaux ont été réalisés dans une thermobalance, qui n'est pas dimensionnée pour réaliser ce genre d'essai où la gazéification doit être partielle mais également bien répartie sur l'ensemble du volume. En effet, du fait des mesures de concentration de ^{14}C , 250 mg de graphite concassé ont été nécessaires à la réalisation de ces manipulations. La hauteur du lit étant conséquente, il est probable que dans ce mode apparenté à un lit fixe, seules les couches les plus superficielles de la poudre ont pu être mises en contact avec le CO_2 . Ainsi, les couches de poudre situées au fond du creuset ont été faiblement gazéifiées et donc traitées à une pression différente. Des résultats plus pertinents pourraient être obtenus en optimisant le contact gaz – solide par exemple et/ou en ajustant les paramètres de pression, de granulométrie et de débit.
- Un problème de localisation du ^{14}C est également possible avec une part non négligeable du ^{14}C qui serait piégée au sein des plans de graphène situés dans des zones ayant des

nanostructures restées plus ou moins lamellaires. Si cela se vérifie, ce ^{14}C serait donc très difficile voire impossible à extraire sélectivement sans gazéifier la totalité du matériau. Ce radionucléide pourrait donc être extrêmement bien confiné.

VII.4.3.3 Différences de comportement entre les deux échantillons de graphite irradié

L'effet thermique est la principale différence entre ces deux échantillons. En effet, il semblerait qu'environ 3 à 5 % du ^{14}C de G2-27 puisse être extrait par simple effet thermique.

Pour les traitements de carboxy-gazéification de longue durée, il semblerait que le procédé fonctionne mieux sur SLA2-53. Un effet de la taille de pores pourrait être en jeu. Cela suggère des perspectives d'essais sur de nouveaux échantillons irradiés qui pourraient donner des résultats différents.

VII.4.4 Perspectives d'amélioration du rendement d'extraction du ^{14}C

Les résultats obtenus sont prometteurs. Cependant, il semble envisageable d'améliorer le rendement d'extraction sélective du ^{14}C en faisant appel à des connaissances de génie chimique. Plusieurs voies pourraient être explorées : modifier certains paramètres de la gazéification (pression et granulométrie en tête) ou même le réacteur de gazéification lui-même.

VII.4.4.1 Nouvelles études paramétriques

Trois paramètres n'ont pas été abordés dans cette étude pour des raisons techniques : la pression, la granulométrie et le débit de gaz injecté par minute.

La pression du gaz dans les pores est un des paramètres très importants dans la réactivité $\text{C} - \text{CO}_2$. Ici la pression a été choisie à 1 bar. Un essai à haute pression, comme c'est le cas pour l'activation du charbon actif, pourrait apporter une amélioration. Un essai à faible pression pourrait également avoir un intérêt à « haute » température.

Le débit a été choisi pour être dans une zone où le CO_2 serait largement en excès par rapport au solide présent dans la nacelle. Un test à très faible débit pourrait être testé suivant le même principe qu'un test à basse pression et « haute » température.

Enfin, l'influence de la granulométrie apparait complexe sur le traitement de décontamination. Un essai sur un bloc de graphite pourrait amener des réponses intéressantes.

VII.4.4.2 Génie chimique

Considérons le problème de génie chimique posé par l'utilisation de la thermobalance. Cet appareil a permis une étude de la décontamination dans des conditions données. Il serait maintenant intéressant de faire varier des paramètres purement dus à la géométrie du réacteur afin d'optimiser le contact entre le gaz et le solide pour permettre au CO_2 de s'infiltrer dans toute la porosité de tout le volume à traiter et de manière homogène. Il faudrait étudier la possibilité d'utiliser un lit fluidisé ou traversé dans un objectif d'amélioration du rendement. Dans le même objectif, le CO_2 supercritique pourrait également être une piste à étudier.

VII.4.4.3 Tests sur de nouveaux échantillons irradiés

Ces échantillons traités, à savoir G2-27 et SLA2-53, sont les plus irradiés disponibles. Cela dit, il est possible que ces conditions d'irradiation aient permis à une partie du ^{14}C d'être située dans des zones

très difficiles à atteindre. Ce n'est peut-être pas le cas pour d'autres échantillons riches en ^{14}C dans des conditions de fluence et de température différentes.

VII.5 Conclusion sur la pertinence du traitement par carboxy-gazéification et applications du procédé

Tout d'abord, rappelons que notre objectif était d'extraire sélectivement le ^{14}C du graphite irradié, tout en limitant la consommation globale du matériau. Cet objectif a été atteint avec par exemple une diminution de la concentration en ^{14}C supérieure à 20 % avec quelques pourcents de perte de masse pour un traitement à 1000 °C pendant 6 heures.

Deux paramètres ont pu être étudiés et permettent d'affiner nos conclusions.

➤ La température est un paramètre essentiel à la décontamination du ^{14}C :

A 900 et 950 °C, la sélectivité se produit, certainement à la surface du matériau mais la gazéification est trop faible et ne permet pas d'atteindre les zones nanoporeuses piégées dans la porosité fermée. Seul le ^{14}C le plus faiblement lié ou situé dans des zones nanoporeuses très accessibles peut être extrait. De plus sur G2-27, une part du ^{14}C « facilement » accessible peut en partie être extraite par simple effet thermique.

A 1000 et 1050 °C, les résultats sont intéressants (plus de 20 % de diminution de la concentration en ^{14}C) et la sélectivité reste importante (autour de 5 % de perte de masse relative). La réactivité est assez importante pour ouvrir la porosité et ainsi atteindre de nouvelles zones nanoporeuses au fur et à mesure de la réaction. C'est pourquoi une part significative de ^{14}C est extraite et avec des pertes de masse relative raisonnables.

➤ La durée de réaction conditionne également la décontamination du ^{14}C :

Deux étapes ont été observées dans l'extraction du ^{14}C . Dans un premier temps, le CO_2 est dans une phase d'ouverture et d'infiltration de la porosité. Seul le ^{14}C très accessible (faiblement lié ou en surface) est extrait, et cela avec une grande sélectivité. Ensuite une phase d'extraction significative de ^{14}C des zones nanoporeuses atteintes par l'infiltration du CO_2 est observée pour les températures qui le permettent, avant de connaître une baisse de sélectivité avec le temps. Des zones lamellaires accessibles sont alors probablement consommées à la place des zones nanoporeuses. Cela peut être dû à l'installation qui est non optimisée pour ces expériences ou à du ^{14}C qui est à présent inaccessible car piégé au sein des plans de graphène. L'extraction de ce dernier nécessiterait une gazéification totale du matériau. Les deux explications sont à considérer.

Ces expériences sont des résultats très intéressants avec la preuve que le procédé d'extraction sélective du ^{14}C fonctionne et ce même pour les longues expériences. En effet, une baisse de concentration en ^{14}C (indépendante de la perte de masse) est observée quelle que soit l'expérience.

Pour poursuivre ce travail, une étude de conception d'un réacteur adapté (lit fluidisé, traversé voire utilisant du CO_2 supercritique ainsi que différentes conditions de pression) est à réaliser pour être certain de traiter de manière homogène et à la bonne pression la totalité du volume introduit dans le réacteur et ainsi connaître les véritables limites du procédé.

Chapitre VIII : Discussion générale

Les déchets de graphite constitueront en France une importante quantité estimée à 23 000 tonnes de matériaux contenant notamment du ^{14}C . Le but de cette thèse a été d'extraire de manière sélective ce radionucléide du déchet nucléaire. Pour cela, il a tout d'abord été nécessaire d'améliorer les connaissances sur l'irradiation neutronique du graphite et de se demander où pourrait se localiser le ^{14}C . Des opérations de traitement sur matériaux analogues et déchets réels ont ensuite été mises en œuvre dans le but d'extraire sélectivement ce radionucléide.

Au commencement de ce travail, plusieurs questions essentielles se sont donc posées :

- Qu'est devenu le graphite après l'irradiation neutronique et où se trouve le ^{14}C ?
- La carboxy-gazéification est-elle bien un moyen d'éliminer sélectivement les zones les plus dégradées des matériaux carbonés ?
- Le procédé de décontamination par carboxy-gazéification est-il véritablement efficace pour extraire le ^{14}C des déchets de graphite ?
- Comment peut être utilisé ce potentiel procédé de décontamination ?

Ainsi, des éléments de réponse seront apportés au vu de nos résultats pour chacun de ces points et des perspectives seront proposées pour clore cette discussion.

Avant cela, rappelons ce qu'est un graphite nucléaire vierge en comparaison d'un graphite polycristallin « idéal » de type HOPG.

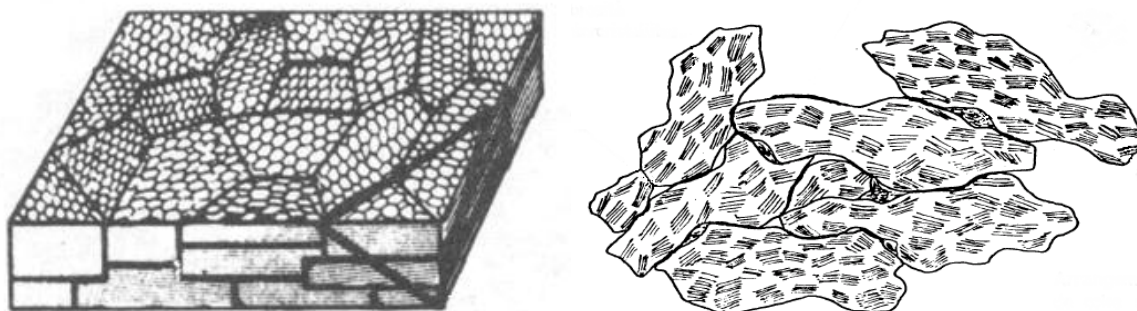


Figure 130 : Différences d'organisation multi-échelle entre un graphite polycristallin « idéal » de type HOPG (à gauche) et un graphite nucléaire poly-granulaire.

Contrairement au graphite « idéal » de type HOPG, dont les cristallites de dimension micrométrique sont toutes orientées dans la même direction au degré de mosaïcité près, le graphite nucléaire est un assemblage de grains de coke de pétrole graphitisés. Ceux-ci ne contiennent pas de cristallites caractérisées par un ordre tripériodique (dû à l'empilement AB des plans de graphène) mais des domaines cohérents ou des unités structurales de base formées de d'empilements de plans de graphène de l'ordre de $0,1\ \mu\text{m}$ et dont l'ordre n'est pas parfaitement tripériodique. L'orientation statistiquement en parallèle de ces unités structurales de base est responsable de la nanostructure lamellaire à l'échelle des grains de ces graphites nucléaires, sans atteindre le haut degré de parallélisme des cristallites dans le HOPG (figure 130).

En outre, et il est très important de le souligner, l'organisation multi-échelle est déjà hétérogène dans le graphite vierge, c'est-à-dire avant qu'il subisse l'irradiation neutronique. De plus, le degré de graphitisation des grains et le parallélisme des unités structurales peuvent être sensiblement différents selon qu'ils proviennent de la graphitisation de coke de pétrole ou de brai servant de liant.

Pour rappel, ces graphites de qualité nucléaire se doivent d'être les plus isotropes possibles et l'orientation de leurs grains est aléatoire. Cependant, une tendance à ce que les grains soient parallèlement orientés à la direction de filage peut être observée, d'où la texture et la morphologie lamellaires du matériau (cf. figure 3, Chapitre I). Ces considérations sur les différences entre graphite « idéal » et graphite nucléaire réel sont essentielles pour aborder et comprendre l'impact neutronique sur l'organisation multi-échelle ainsi que la relation avec la réactivité au dioxyde de carbone, qui est un point essentiel de ce travail de thèse.

VIII.1 Qu'est devenu le graphite après irradiation neutronique ?

Avant de traiter les déchets de graphite, il est indispensable de se poser cette question. Dans la littérature, le graphite irradié était initialement considéré comme un matériau avec des défauts structuraux ponctuels (lacunes, interstitiels) mais ayant globalement gardé l'organisation multi-échelle et polycristalline attribuée au graphite vierge. Cette interprétation découlait en particulier des expériences de DRX classique. Cette dernière étant peu adaptée à la caractérisation des matériaux carbonés désordonnés, cette vision du graphite irradié a été remise en question par les travaux de cette thèse, notamment grâce aux statistiques et/ou cartographies de microspectrométrie Raman couplées à la MET qui ont permis d'obtenir des informations cruciales sur la dégradation du graphite nucléaire. Ces caractérisations ont notamment mis en évidence des modifications structurales et nanostructurales majeures, caractéristiques des graphites irradiés. Il a donc été montré que c'est l'organisation du graphite entre les échelles micrométriques et nanométriques qui est complètement modifiée dans le cas d'une forte irradiation aux neutrons. Ces informations sont essentielles pour comprendre la réactivité et la carboxy-gazéification des graphites irradiés.

VIII.1.1 Une nouvelle vision de l'organisation multi-échelle des graphites irradiés aux neutrons : prise en compte de la nanostructure

Avant irradiation, le graphite nucléaire possède localement une structure proche de celle du graphite et une nanostructure lamellaire. Après irradiation, la structure est effectivement dégradée, mais pas uniquement. Les images MET de haute résolution ont montré que la nanostructure pouvait être plus ou moins atteinte avec de fortes disparités selon les zones observées. Le graphite irradié est donc un matériau carboné composé de zones lamellaires dont la structure est dégradée (qui pourraient correspondre à ce qui est caractérisé par DRX) ainsi que de zones nanoporeuses dont la structure est très dégradée (difficilement détectables en DRX). Ces zones très dégradées ont été corrélées avec un rapport Raman ($I_{D1}/I_G > 0,6$) ou une largeur à mi-hauteur de G ($FWHM_G > 50 \text{ cm}^{-1}$) particulièrement élevés.

Les plus fortes modifications structurales sont systématiquement accompagnées d'une modification nanostructurale : passage d'une nanostructure lamellaire à une nanostructure poreuse. Les feuillets de graphène, dans les zones les plus impactées, sont devenus très courts et orientés de manière chaotique.

Les dégradations structurales dues à l'irradiation neutronique provoquent des défauts ponctuels (pentagones, carbone sp^3 ou défauts de Stone-Wales par exemple), qui pourraient induire des courbures responsables par accumulation d'un changement de nanostructure dans les zones les plus dégradées.

Ainsi dans les cas extrêmes d'unités structurales de dimensions nanométriques (2 ou 3 feuillets courbés, très courts et plus ou moins empilés) aléatoirement orientés, les feuillets ménagent des vides nanométriques et la nanostructure devient alors nanoporeuse. A l'échelle micrométrique, les particules sont plus ou moins « froissées » en fonction des dégradations structurales et nanostructurales. Cette nouvelle organisation multi-échelle est représentée ci-dessous.

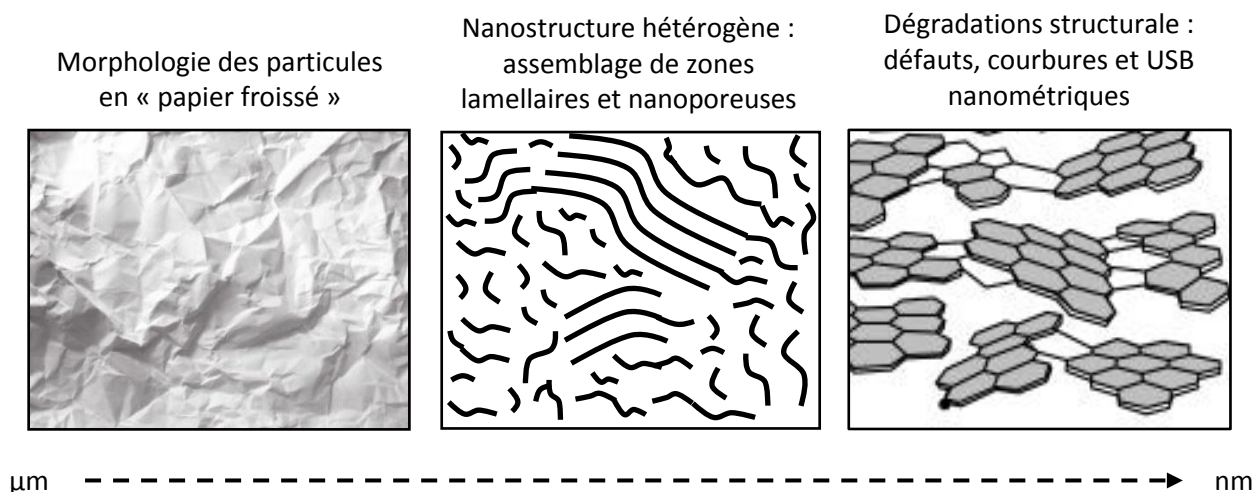


Figure 131 : Schéma de l'organisation multi-échelles des graphites irradiés.

Cette nouvelle vision du graphite irradié apporté par ce travail tranche avec la vision classique qui considère que l'organisation multi-échelle du graphite irradié est restée la même avec quelques défauts structuraux. Or cela n'est plus le cas pour les zones les plus dégradées des échantillons qui ont subi une haute fluence, pour lesquels l'organisation multi-échelle est modifiée à partir de l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle nanométrique et ce de manière hétérogène.

VIII.1.2 Origines possibles de l'hétérogénéité des dommages

Quelles que soient les conditions d'irradiation (pour les échantillons disponibles), une hétérogénéité en termes de dommages a systématiquement été constatée. Que ce soit entre plusieurs particules ou au sein de l'une d'entre elles, il est possible d'observer des extrêmes en termes de morphologies (froissée et plane), de nanostructures (lamellaire et nanoporeuse) ainsi que des disparités en termes de structures (paramètre Raman I_{D1}/I_G variant de 0,3 à 1 pour les graphites les plus irradiés).

Les travaux d'implantation ionique au ^{13}C sur du graphite nucléaire SLA2 (cf. Chapitre IV) ont mis en évidence un effet de l'orientation globale des plans de graphène par rapport au faisceau d'ions incident. Une zone dont les plans sont orientés perpendiculairement à ce faisceau incident est visiblement beaucoup plus impactée qu'une zone ayant ses plans orientés parallèlement à ce faisceau. Ceci semble logique du fait de la très grande anisotropie de la structure du graphite : la distance (0,142 nm) entre deux atomes de carbone au sein d'un cycle aromatique est faible en comparaison avec la distance inter-feuillets (0,336 nm). La désorientation mutuelle des domaines cohérents au sein d'un même grain accentue également à l'échelle supérieure les différences de probabilités d'interaction ions – matière, avec un flux de particules de direction constante, la densité d'atomes au sein de la matrice graphite étant anisotrope.

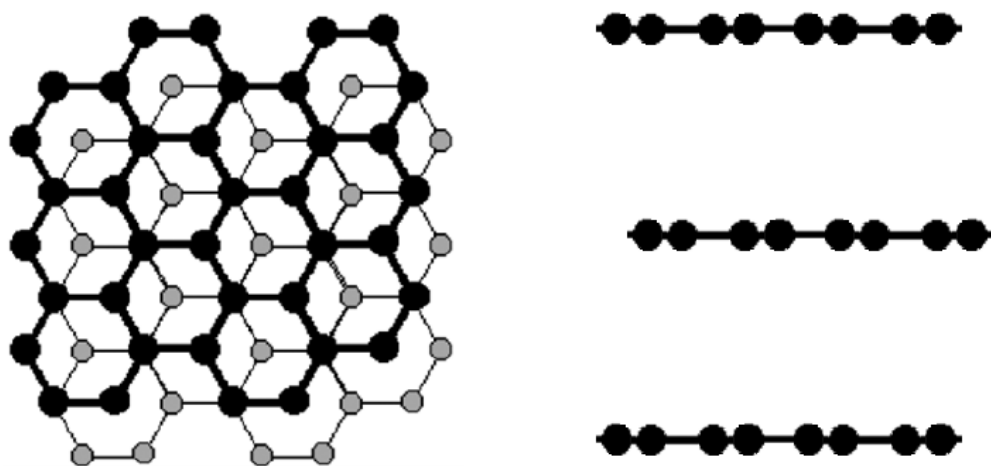


Figure 132 : Projections de la structure du graphite parallèlement et perpendiculairement aux plans de graphène.

Ainsi, des zones avec une forte densité d'atomes par rapport à un faisceau de particules présente une forte probabilité d'interaction ions – matière, et vont donc accumuler un maximum de défauts structuraux, ce qui va conduire à une nanostructure nanoporeuse. De plus, l'augmentation du désordre dans ces zones, et donc de la densité moyenne en atomes de carbone dans la direction traversée, pourrait également augmenter cette probabilité d'interaction ions – matière et accentuer très localement les hétérogénéités entre ces zones différemment orientées.

En outre, des zones subissant moins de dégâts, vont être plus sensibles à une « guérison » induite par la température d'irradiation. A noter qu'il est impossible de recréer, par un recuit postérieur à une dégradation, une nanostructure lamellaire à partir d'un carbone nanoporeux comme cela a été montré pour des graphites broyés puis recuits à 3000 °C (Salver-Disma et al. 1999). En conséquence, dans le cas d'une zone fortement impactée, la « guérison », assimilable à un recuit par la température d'irradiation, n'a quasiment aucun effet. Au contraire, une zone faiblement impactée accumule des défauts moins rapidement et laisserait donc le temps et la possibilité à la structure de bénéficier, dans une certaine mesure, d'une « guérison » par la température. Ainsi un équilibre s'installe entre défauts créés et « guérison » et ces zones gardent une nanostructure lamellaire, malgré les défauts de structure.

Dans un réacteur UNGG, dont les géométries des sources de neutrons et de l'empilement sont particulières, il est possible que le flux de neutrons ne soit pas totalement isotrope en termes de directions et de spectres énergétiques des neutrons, également à cause de potentiels « effets d'ombre » dus à la densité d'atome très anisotrope et évolutive du graphite nucléaire (zones protégées par d'autres très impactées par les flux de particules). Ces éventuelles, mais non avérées (les neutroniciens considèrent le flux totalement isotrope), anisotropies de probabilités d'interactions particules – matière pourraient donc causer localement des hétérogénéités en termes de dommages (qui viennent majoritairement des cascades de déplacements des atomes éjectés) au sein de l'empilement de graphite.

Ainsi, certaines zones pourraient, d'une part, être très affectées par l'impact neutronique et surtout, d'autre part, par les cascades de déplacements qui en découlent (à l'échelle très locale de quelques dizaines de nanomètres). Suivant l'orientation des cristallites, l'atome de carbone éjecté du fait d'un choc avec neutron et à l'origine d'une cascade de déplacement, pourrait localement faire des dégâts importants et irréversibles dans le cas où il serait éjecté perpendiculairement à un empilement de

plans de graphène ou être « canalisé », et donc faire moins de dégâts, s'il est éjecté plutôt parallèlement à ceux-ci.

La figure suivante schématise cette proposition, dans l'hypothèse d'un flux de particules de direction privilégiée pour expliquer l'hétérogénéité des dommages constatée dans les déchets de graphite.

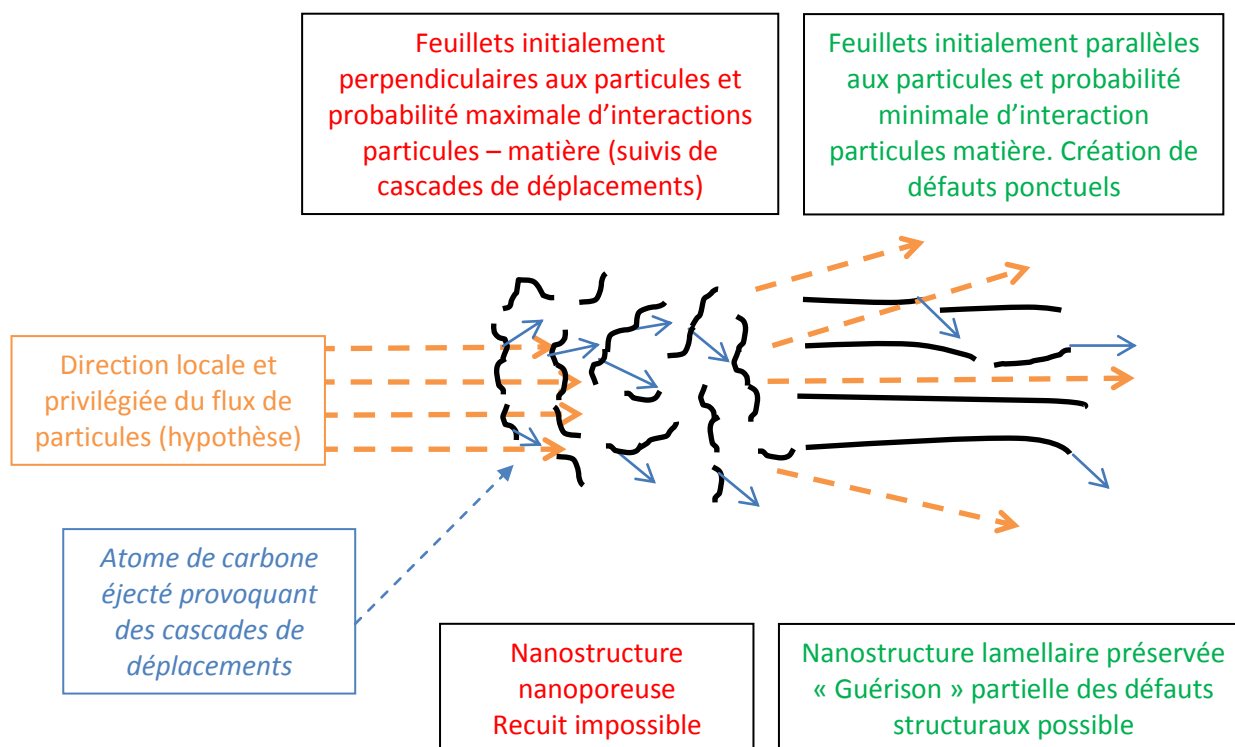


Figure 133 : Schéma proposant une explication à l'hétérogénéité des dégâts constatée dans les graphites irradiés. Un effet de l'orientation des cristallites est possible en considérant un flux de particules orienté préférentiellement.

Ainsi, avec l'augmentation de la température d'opération, les zones protégées pourraient être partiellement guéries au fur et à mesure, tandis que les zones les plus impactées atteignent un état d'endommagement provoquant la nanostructure nanoporeuse et sont insensibles au recuit, ce qui augmente les hétérogénéités structurales et nanostructurales.

En outre, Il est à noter que, quand une zone se dégrade, les probabilités d'interactions particules – matière pourraient augmenter, et ainsi augmenter les phénomènes d'hétérogénéités.

Rappelons également que lors de son activation, l'atome de ^{13}C qui absorbe le neutron peut subir une énergie de recul relativement importante (de l'ordre du keV, bien supérieure à l'énergie de la liaison carbone – carbone de l'ordre que 7 eV), et ainsi être éjecté. Ce dernier créerait donc localement et de manière ponctuelle une cascade de déplacements. Ce phénomène pourrait également être à l'origine, dans une moindre mesure, d'hétérogénéités en termes de dommages.

VIII.1.3 Origines et localisation du ^{14}C

Le ^{14}C , actuellement présent dans les déchets de graphite vient principalement des précurseurs ^{13}C voire du ^{14}N initialement lié chimiquement à un cycle aromatique. En effet, lors du fonctionnement du réacteur, la majeure partie du ^{14}C venant du ^{14}N a été relâchée (Poncet & Petit 2013). Il est

probable que le ^{14}C activé de cette manière, associé à une « contamination », soit peu lié au graphite et extractible par simple effet thermique. Dans cette thèse, le ^{14}C venant du ^{13}C a été l'objet principal de notre attention, car à l'heure actuelle il représente la majorité du ^{14}C des déchets de graphite français et sa spéciation ainsi que sa localisation restent à ce jour très discutées.

A l'échelle globale, la concentration en ^{14}C dépend de la fluence reçue dans des conditions données. Les hautes concentrations en ^{14}C coïncident avec des particules de type « froissée » qui ont des structures endommagées. Dans le cas du réacteur G2, il est constaté qu'à partir d'une fluence critique, la nanostructure de certaines zones très dégradées structuralement est devenue subitement nanoporeuse. Dans le même temps, la concentration en ^{14}C a spectaculairement augmenté.

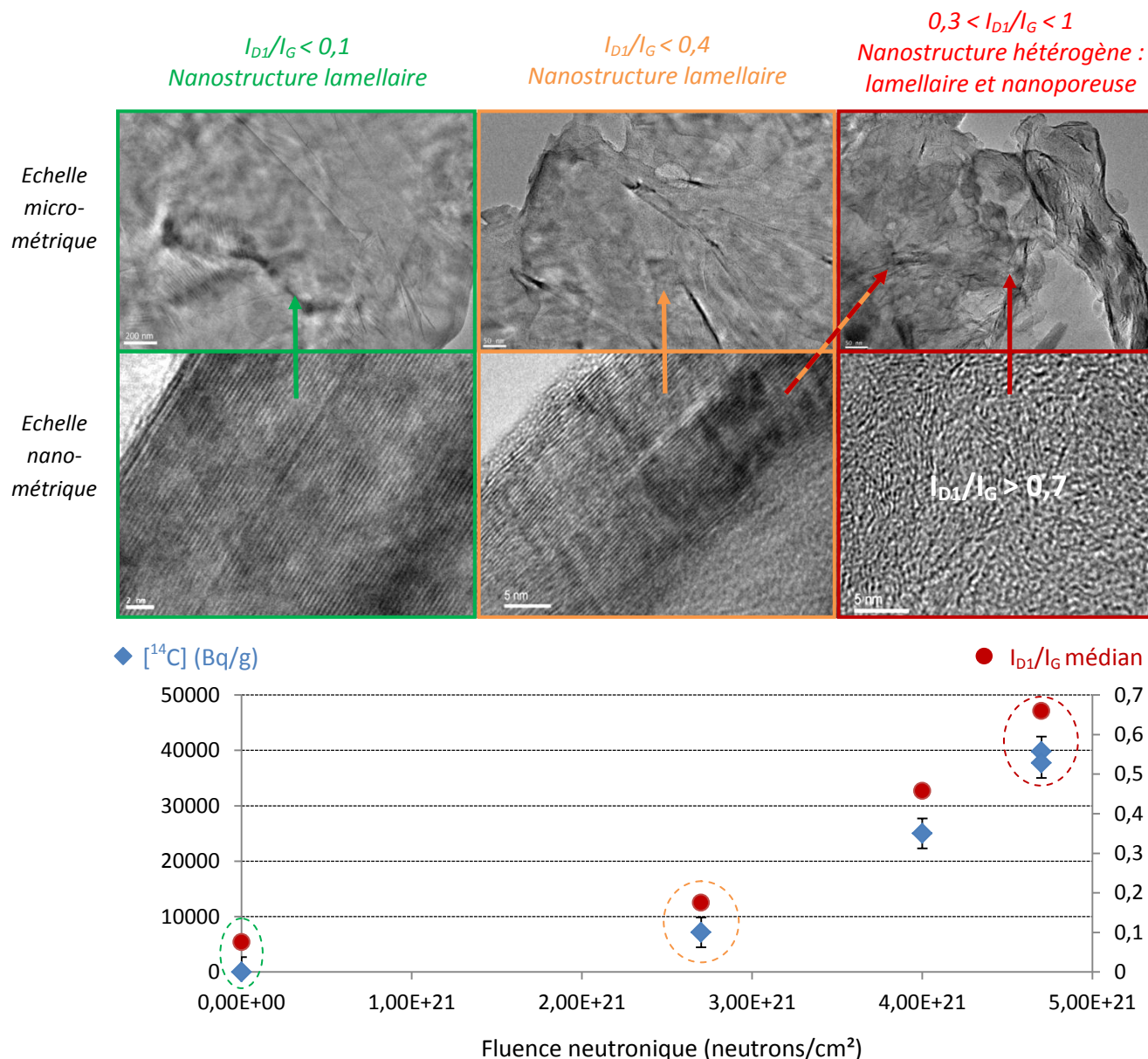


Figure 134 : Lien entre concentration en ^{14}C , structure et nanostructure. Mise en évidence de phénomènes liés se produisant à partir d'une fluence dite critique. Cette observation est valable pour le réacteur G2, dont les températures d'irradiation sont comprises entre 240 et 310 °C.

Il est donc remarquable de constater que le graphite « résiste » aux effets d'irradiation jusqu'à une fluence supérieure à 10^{21} neutrons/cm² ($E > 0,1$ MeV) et qu'il devient subitement nanoporeux et très concentré en ^{14}C au-delà. De plus, ces deux phénomènes se produisent simultanément.

Ainsi à l'échelle nanométrique, il est fortement supposé que la création de ^{14}C puisse être liée avec l'apparition de la nanostructure nanoporeuse. En effet, les zones les plus dégradées finissent par devenir nanoporeuses et ont donc plus de chance de voir un atome de ^{13}C (voire de ^{14}N) d'un cycle aromatique être activé.

Cependant, il faut noter que suivant l'énergie du neutron, l'interaction neutron – atome de carbone peut être différente. En effet, lorsque le neutron a une grande énergie, ce dernier va avoir tendance à créer des dégâts, notamment *via* les cascades de déplacements. Lorsque ce neutron est de faible énergie, il existe une possibilité d'activation du ^{13}C . Nous pensons, au vu des résultats de cette thèse, que ces événements se produisent dans les mêmes zones de hautes probabilités d'interactions.

En outre, le ^{14}C créé pourrait ne pas être éjecté si l'énergie incidente du neutron est faible. Cependant, dans la plupart des cas, du fait de l'énergie de recul, il serait éjecté et provoquerait à son tour une cascade de déplacements au sein de sa zone qui est déjà nanoporeuse ou le deviendrait. La distance parcourue est plus faible que la dimension d'une cascade de déplacement, ce ^{14}C resterait donc dans son environnement et pourrait même avoir la possibilité de recréer une liaison chimique avec un atome de carbone. Ce ^{14}C serait alors soit solidement lié à la matrice carbonée ou pourrait aussi avoir de fortes chances d'être situé au bord d'un court feuillet de graphène, ce dernier étant préférentiellement réactif dans le cas du procédé de gazéification.

En revanche, il est possible que des zones moins dégradées par la fluence neutronique soient tout de même activées. *A priori* cela ne concernerait pas la majorité de l'inventaire en ^{14}C , en considérant ce qui a été dit précédemment. Cependant, une part de la contribution se trouverait alors fortement piégée dans des zones lamellaires et peut être même au sein de cycles aromatiques (en cas de non éjection ou de recombinaisons). Cette part du ^{14}C , dont la proportion est non connue, est non extractible, à moins de gazéifier l'ensemble du matériau.

VIII.2 La carboxy-gazéification est-elle un moyen d'éliminer sélectivement les zones les plus dégradées des matériaux carbonés ?

En accord avec ce qui précède, la majeure partie du ^{14}C pourrait être probablement et préférentiellement concentrée dans les zones les plus dégradées et les plus nanoporeuses du graphite irradié. Il est de plus possible que ces atomes soient particulièrement accessibles car en bordure de feuillets (comme évoqué précédemment) ou alors qu'ils soient intercalés entre des petits feuillets de graphène (dans l'hypothèse d'atomes interstitiels). La réactivité des carbones est un domaine bien connu (Walker et al. 1959; Duval et al. 1988; Rouzaud et al. 1991) depuis des dizaines d'années (industries des coques sidérurgiques, des électrodes de graphite ou encore des charbons actifs). Les zones nanoporeuses sont particulièrement riches en sites actifs (bords de feuillets) et devraient potentiellement être gazéifiées plus rapidement que les zones lamellaires. L'idée du procédé est directement inspirée du fonctionnement des haut-fourneaux qui ont fonctionné sur le principe de la carboxy-gazéification sélective des coques réactifs par rapport au graphite inerte de la paroi intérieure de l'édifice.

Le CO_2 a donc été choisi pour cet aspect majeur de sélectivité, en comparaison avec l'oxygène ou dans une moindre mesure la vapeur d'eau, qui sont des oxydants plus réactifs. De plus, la carboxy-gazéification possède l'avantage de ne produire que du CO, pour lequel des solutions de gestion peuvent être envisagées.

Le principe du procédé vise donc à se servir des propriétés réactives du CO_2 vis-à-vis des matériaux carbonés pour éliminer sélectivement et complètement les zones nanoporeuses concentrées en ^{14}C . En effet, dans ces zones contenant plusieurs millions d'atomes de carbones, seuls quelques-uns d'entre eux sont activés, et il nous faut donc éliminer en totalité ces zones pour extraire

sélectivement le ^{14}C par rapport aux zones lamellaires, où le ^{14}C est potentiellement minoritaire et très bien piégé.

Grâce à la fabrication d'analogues non radioactifs (graphites broyés) présentant des dommages structuraux et nanostructuraux similaires et répartis de manière hétérogène, la propriété de réactivité sélective du CO_2 sur les zones nanoporeuses a pu être vérifiée. En effet, le couplage entre statistiques de microspectrométrie Raman et observations MET a mis en évidence une élimination complète et sélective de ces zones avec une faible perte de masse relative dans certaines conditions de temps et de température à pression atmosphérique de CO_2 pur.

Les températures optimales pour cette élimination sélective sont de 950 et 1000 °C. Ces températures permettent des différences de réactivité selon la nanostructure des zones et dans le même temps une consommation plutôt lente du matériau. Cela dit, il ne faut pas que la température soit trop faible afin d'avoir une réactivité suffisante qui permette une ouverture de porosité pour pouvoir accéder aux zones nanoporeuses qui ne sont pas accessibles initialement.

Le temps est un paramètre difficile à prendre en compte, car il dépend de l'accessibilité du CO_2 vers les sites actifs et donc de l'organisation multi-échelle de chaque matériau carboné. Pour le graphite broyé, l'augmentation de la durée de réaction s'est traduite par une stagnation de la vitesse de réaction. Ainsi, à un certain moment, la totalité des zones nanoporeuses ayant été consommées, la densité de sites actifs est devenue faible et la réactivité également. A ce moment, il n'y a plus de sélectivité et seules des zones lamellaires et accessibles sont consommées. Le traitement doit alors être arrêté pour ne pas consommer du matériau qui ne contiendrait pas ou très peu de ^{14}C . Cette consommation n'est pas « utile » si elle ne permet pas d'atteindre de nouvelles zones nanoporeuses.

La carboxy-gazéification est donc un moyen d'éliminer sélectivement les zones nanoporeuses des matériaux carbonés ayant une organisation multi-échelle hétérogènes comme le sont les graphites irradiés aux neutrons. Cependant, les conditions de temps et température doivent être affinées pour appliquer le procédé de traitement aux déchets de graphite de manière optimale. En effet, ces derniers possèdent notamment la particularité d'avoir une porosité de très petite dimension, et des zones nanoporeuses très peu accessibles, car entremêlées avec des zones lamellaires.

VIII.3 Le procédé de décontamination par carboxy-gazéification est-il véritablement efficace pour extraire le ^{14}C des déchets de graphite ?

Le procédé de traitement mis en place a été efficace pour extraire une partie importante du ^{14}C pouvant atteindre 70 % de l'inventaire initial. Cela dit, il est préférable de raisonner en termes de diminution de concentration en ^{14}C , qui rend compte de la décontamination et de ce qu'il reste dans le déchet de graphite, quelle que soit la perte de masse relative. Il est donc observé jusqu'à 40 % de diminution de concentration de ^{14}C dans le résidu, mais au prix d'une consommation élevée (plus de 30 % de perte de masse relative). Le meilleur ratio de sélectivité est obtenu pour une température de carboxy-gazéification de 1000 °C appliquée pendant 6 heures de réaction, ce qui permet d'abaisser la concentration en ^{14}C de plus de 20 % avec une perte de masse relative très faible, autour de 5 %.

Qualitativement, même si le ratio entre diminution de la concentration en ^{14}C et perte de masse relative n'est pas élevé lorsqu'une part significative du ^{14}C est extraite (au-delà de 30 % de diminution), la sélectivité existe toujours. Si ce n'était pas le cas, la concentration en ^{14}C serait constante entre les différents temps de traitement.

Parmi les températures testées, deux types de comportements de décontamination ont été observés et dépendent de la compétition entre réactivité potentielle et accessibilité aux sites :

- Les « basses » températures ($< 950\text{ }^{\circ}\text{C}$) sont sélectives sur les zones très nanoporeuses et accessibles grâce, par exemple, à de grands pores ou des fissures. Du fait d'une faible réactivité, le CO_2 n'ouvre et ne pénètre pas complètement dans la nanoporosité pour réagir sélectivement avec de nouvelles zones nanoporeuses, potentiellement très réactives mais inaccessibles. Ainsi avec la durée de réaction, la sélectivité diminue très fortement, car les zones lamellaires sont, elles, très accessibles du fait de la taille micrométrique des pores. Les particules sont traitées de manière très sélective mais seulement en « surface »

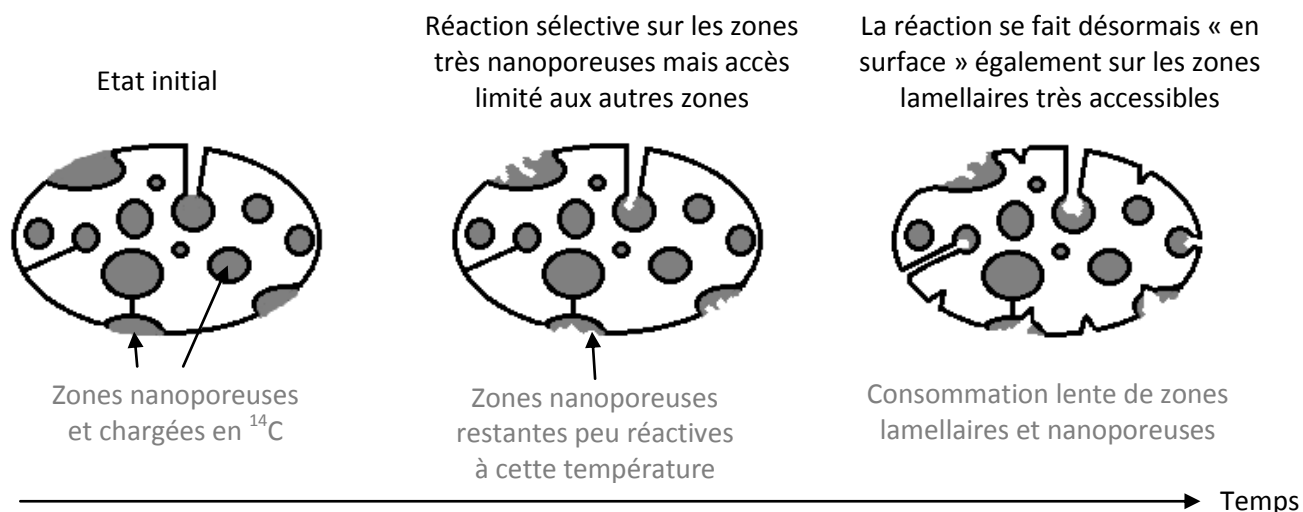


Figure 135 : Carboxy-gazéification d'une particule millimétrique à micrométrique en conditions de « basse » température en fonction du temps. Les zones nanoporeuses ne sont pas complètement consommées et la nanoporosité ne s'ouvre pas.

- Les « hautes » températures ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) permettent l'ouverture de la nanoporosité via une gazéification complète des zones nanoporeuses, pour accéder à un maximum de zones nanoporeuses. Malgré une moins bonne sélectivité, le contact entre zones nanoporeuses et CO_2 est favorisé. Cela n'empêche pas une baisse de sélectivité avec le temps, mais celle-ci n'est jamais ramenée à zéro, et le procédé fonctionne même après 24 heures de réaction.

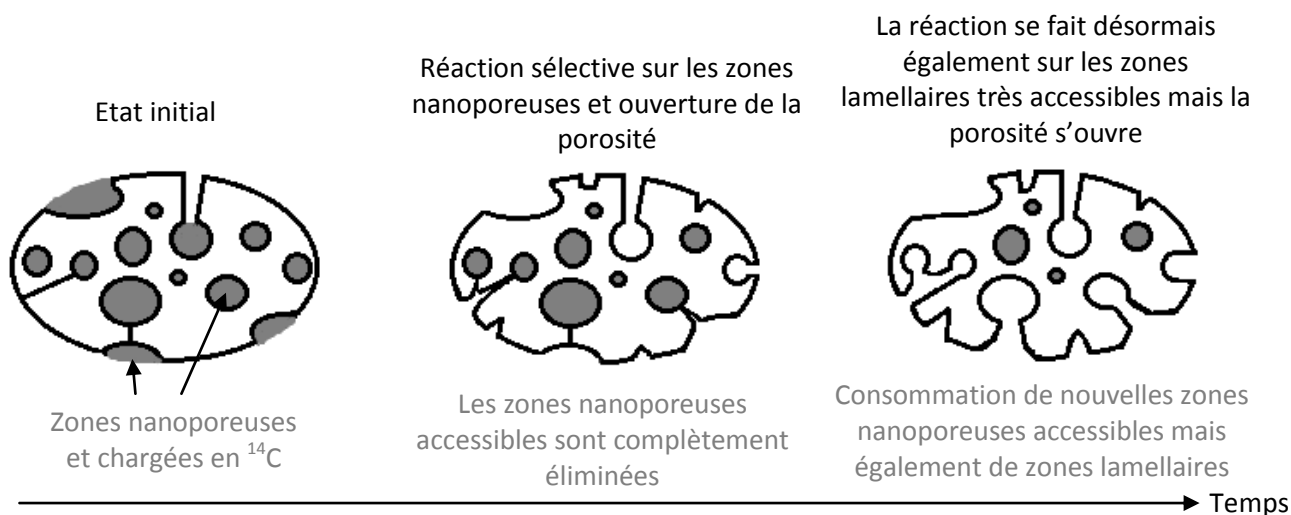


Figure 136 : Carboxy-gazéification d'une particule millimétrique à micrométrique en condition de « haute » température en fonction du temps. Les zones nanoporeuses sont complètement consommées, ce qui permet un accès à de nouvelles zones nanoporeuses. En revanche, la quantité de matériau consommée est élevée du fait d'une gazéification significative des zones lamellaires.

Dans le second cas, l'accès aux zones nanoporeuses est plus important, et ainsi il y a plus de ^{14}C extrait, malgré une perte de masse plus importante.

Le principal problème du procédé est donc cette baisse d'efficacité observée avec la durée du traitement. Elle est probablement due à deux phénomènes :

- Dans un premier temps, le procédé utilisé et les conditions opératoires ne sont pas encore optimisés pour obtenir le rendement maximal de ce traitement. Une étude et des tests faisant varier de nouveaux paramètres (pression, granulométrie, type réacteur) sont requis pour connaître le rendement maximal qui n'est certainement pas atteint dans cette étude.
- Dans un second temps, la part non connue du ^{14}C contenu dans les zones lamellaires n'est pas extractible à moins de consommer totalement le matériau, ce qui n'est pas le but de ces travaux. Au fur et à mesure du traitement de gazéification, la baisse de la sélectivité est également due au fait que le ^{14}C est probablement de plus en plus difficile à extraire jusqu'à ce que cela soit impossible de manière sélective. Il est possible que ce ^{14}C soit très fortement lié chimiquement au sein de grands plans de graphène des nanostructures lamellaires.

Pour connaître la part exacte de ce ^{14}C impossible à extraire (hormis par gazéification totale du matériau), les suggestions précédentes proposées pour optimiser le procédé seraient très utiles en plus de l'amélioration du rendement. Si à partir d'une certaine perte de masse relative, aucune diminution de concentration ^{14}C n'est constatée, il pourra être considéré qu'il ne reste plus que du ^{14}C immobilisé et piégé au sein des cycles aromatiques, probablement dans les zones lamellaires.

VIII.4 Comment pourrait être mis en œuvre ce procédé ?

L'efficacité du procédé de décontamination par carboxy-gazéification a été prouvée, au moins sur une part du ^{14}C facilement extractible située soit en extrême surface et dans des zones très nanoporeuses accessibles (faible part qui est éliminée par effet thermique ou par un traitement à « faible » température), soit contenu dans des zones nanoporeuses qui nécessitent une ouverture de porosité (« hautes » températures). Le pourcentage optimal de diminution de concentration en ^{14}C doit donc être déterminé *via* une optimisation des conditions opératoires et du réacteur.

- Si ce pourcentage de diminution de concentration en ^{14}C optimal est élevé (par exemple et dans l'idéal 90 % avec une faible perte de masse relative), c'est que la très grande majorité du ^{14}C se trouve dans les zones nanoporeuses. Dans ce cas-là, il est imaginable de « décontaminer » les déchets de graphite et d'isoler le ^{14}C sous forme d'un matériau carboné insoluble.
- Si ce pourcentage optimal est moins élevé (par exemple autour de 50 % avec une faible perte de masse relative), le ^{14}C extrait serait traité de la même manière que dans le cas précédent. Cependant, en ce qui concerne le ^{14}C restant dans les déchets de graphite, il est extrêmement et durablement confiné dans des nanostructures lamellaires au sein des cycles aromatiques. Ainsi, en prenant en compte l'immobilité durable de ce radionucléide, ce graphite partiellement décontaminé pourrait faire l'objet d'une étude d'un scénario alternatif de gestion.

Les prochaines étapes à cette étude sur la décontamination des déchets de graphite sont donc de connaître l'effet de l'optimisation du procédé et de préciser la part de ^{14}C non extractible sélectivement. La conversion du CO marqué au ^{14}C en un matériau insoluble doit également faire l'objet de recherches approfondies.

Conclusion générale

En France, les graphites représenteront après le démantèlement des réacteurs UNGG une importante quantité de déchets radioactifs évaluée à 23 000 tonnes et font donc l'objet d'études spécifiques de l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra). Ces déchets de Faible Activité et à Vie Longue (FAVL) contiennent en particulier du ^{14}C . Ce radionucléide constituera la contribution majeure de l'activité de ces déchets dans un millier d'années. Des solutions de traitement sont actuellement à l'étude pour réduire l'activité de ces déchets afin d'envisager de nouvelles solutions de gestion alternatives au stockage direct. Ainsi, un procédé de carboxy-gazéification a été proposé (Rouzaud et al. 2011). Ce traitement, inspiré du fonctionnement d'un haut-fourneau, vise à éliminer de manière sélective les zones les plus dégradées et potentiellement riches en ^{14}C des déchets de graphite.

Antérieurement à ces travaux, l'organisation du graphite irradié avait essentiellement été caractérisée à l'échelle structurale grâce à des études de Diffraction des Rayons X (DRX) et de microspectrométrie Raman. Ces études ont montré que la structure du graphite nucléaire est clairement altérée après irradiation neutronique *via* la formation de lacunes et d'interstitiels au sein de la structure du graphite.

Dans ce travail, à l'aide d'une démarche influencée par les « sciences des carbones », l'organisation du graphite irradié a tout d'abord été étudiée au niveau de la nanostructure, c'est-à-dire l'orientation mutuelle des domaines cohérents (ou unités structurales de base), des échelles nanométriques à micrométriques. La nanostructure, n'étant accessible ni par la DRX ni par la microspectrométrie Raman, a été visualisée avec la Microscopie Electronique par Transmission en mode Haute Résolution. L'étude de la nanostructure, jusqu'alors peu prise en compte, a donc amené dans un premier temps à caractériser scrupuleusement les organisations multi-échelle hétérogènes des graphites vierges et irradiés afin de comprendre les liens entre structure et nanostructure. Ensuite, un couplage original entre MET et microspectrométrie Raman a été mis en place sur les mêmes particules micrométriques déposées sur des grilles de microscopie. Cette méthode a permis de mieux quantifier les dégâts de structure et de nanostructure, et a été réutilisée pour prouver l'aspect sélectif de la carboxy-gazéification.

D'après les caractérisations effectuées au cours de cette thèse, les graphites les plus irradiés sont non seulement dégradés structuralement avec un impact fort sur la taille et l'empilement des feuillets, mais aussi nanostructuralement, avec l'apparition de nanostructures nanoporeuses dans les zones les plus dégradées. De plus, ces graphites irradiés sont systématiquement hétérogènes en termes de dommages structuraux et nanostructuraux. Un modèle totalement nouveau d'organisation multi-échelle des graphites irradiés découle donc de ces observations. Cette nouvelle vision des graphites irradiés tranche avec la vision structurale classique des graphites irradiés où seuls des défauts locaux altéraient partiellement la structure du graphite vierge. En effet, l'organisation multi-échelle du graphite nucléaire est fortement impactée après une forte irradiation et ce n'est donc plus le même matériau. Le « graphite » irradié aux neutrons ne peut plus être associé à du graphite. Ces observations permettent de faire le lien avec des propriétés macroscopiques dont la réactivité au dioxyde de carbone.

Ces nouvelles caractérisations multi-échelles ont ensuite été corrélées aux valeurs de concentration en ^{14}C propres à chaque échantillon ayant reçu une fluence neutronique globale donnée. Mesurées à l'échelle micrométrique, les dégradations moyennes sur la morphologie et la structure des graphites irradiés sont liées à ces valeurs de concentration en ^{14}C . De plus, à partir d'une certaine fluence, il est observé une forte augmentation de la concentration en ^{14}C de l'échantillon associée à l'apparition

importante de zones ayant des nanostructures nanoporeuses à l'échelle nanométrique. Ainsi, un des apports de ce travail est d'avoir renforcé les liens qui existent potentiellement entre une teneur élevée en ^{14}C et les zones présentant une nanostructure nanoporeuse.

En outre, la grande hétérogénéité des dommages a été confirmée et se retrouve inévitablement dans les graphites irradiés. Les expériences d'implantation de ^{13}C sur du HOPG et du graphite nucléaire vierge SLA2 ont permis de mettre en évidence un effet potentiel de l'orientation des feuillets de graphène des unités structurales de base par rapport au faisceau d'ions. Cette étude a permis de donner des pistes de réflexions sur l'origine de l'hétérogénéité des dommages observée.

Après avoir étudié la nouvelle organisation multi-échelle du graphite irradié et collecté de nouvelles corrélations avec la nanostructure quant à la localisation du ^{14}C , les opérations de traitement par carboxy-gazéification ont été envisagées dans un second temps. Des expériences sur un analogue non-radioactif ont donc été conduites pour affiner les paramètres de temps et de température à pression atmosphérique de CO_2 pur avant d'appliquer le procédé sur des déchets réels.

Du graphite broyé mécaniquement s'est révélé être un analogue pertinent du graphite irradié à l'échelle de la structure et de la nanostructure. Il a été utilisé pour définir un domaine de température efficace pour le but de sélectivité recherchée, à savoir l'élimination préférentielle des zones nanoporeuses. Ce domaine est situé autour de $950\text{ }^\circ\text{C}$, pour une pression de $0,1\text{ MPa}$ en CO_2 pur. La composante nanoporeuse a pu être sélectivement et entièrement éliminée avec une faible gazéification globale (faible perte de masse relative).

Fort de ces nouveaux acquis, et conscient des limites de toutes analogies, des expériences sur des déchets réels issus des réacteurs Saint-Laurent-des-Eaux A2 et G2 ont pu être mises en place au CEA Cadarache. Les expériences ont montré que le procédé de « décontamination » de ces déchets fonctionne grâce ces expériences de carboxy-gazéification réalisées dans une thermobalance et les mesures de concentration de ^{14}C associées. Dans certaines conditions, ces tests se sont montrés très encourageants avec une diminution de la concentration en ^{14}C significative de l'ordre de 20% pour une faible perte de masse relative, autour de 5% . Au maximum, une diminution de 40% de la concentration en ^{14}C a été observée mais au prix d'une consommation plus élevée. Cette donnée de diminution de concentration est effectivement la plus pertinente car elle permet réellement de caractériser ce qu'il reste dans le déchet, sans prendre en compte la perte de masse relative. En outre, ces expériences ont conforté l'hypothèse selon laquelle du ^{14}C serait notamment contenu dans les zones nanoporeuses du déchet, car toutes les expériences ont amené à une extraction sélective de ^{14}C , même aux temps les plus longs. A présent, pour améliorer le rendement du traitement, et connaître les limites du procédé, des études d'optimisations (pression, type de réacteur, granulométrie) sont préconisées.

Ainsi, ce procédé pourrait fournir des solutions pour la gestion de ces déchets de graphite. Ce traitement peut, dans l'état actuel des recherches, extraire du graphite irradié du ^{14}C faiblement lié voire mobile ou bien du ^{14}C lié à des zones nanoporeuses plus ou moins accessibles selon les conditions opératoires. Avec une optimisation, ce procédé pourrait potentiellement atteindre un taux plus élevé de diminution de concentration en ^{14}C . Dans les deux cas, une étude d'optimisation est nécessaire pour connaître la part de ^{14}C piégé dans les nanostructures lamellaires. Ce dernier serait probablement durablement non extractible et immobile à moins que le matériau ne subisse une gazéification totale.

Enfin, le ^{14}C produit sous forme de CO doit quant à lui être géré et faire l'objet d'une étude de conversion en matériau carboné insoluble. En connaissance de ces nouvelles pistes sur le traitement et des éventuelles optimisations, les déchets de graphite partiellement ou totalement décontaminés du ^{14}C pourraient donc faire l'objet d'un potentiel nouveau scénario de gestion.

Bibliographie

A

- Ammar, M.R., 2010. Caractérisation structurale multi-échelles de graphites nucléaires. *Rapport Andra-ENS*.
- Ammar, M.R. et al., 2010. Characterization of graphite implanted with chlorine ions using combined Raman microspectrometry and transmission electron microscopy on thin sections prepared by focused ion beam. *Carbon*, 48(4), pp.1244–1251.
- Andra, 2012. Etude des scénarios de gestion à long terme des déchets de faible activité massique à vie longue. *Rapport Andra*.
- Arthur, J.R., 1951. Reactions between carbon and oxygen. *Trans. Faraday Soc.*, 47, pp.164–178.

B

- Banhart, F., 1999. Irradiation effects in carbon nanostructures. *Rep. Prog. Phys.*, 62, pp.1181 – 1221.
- Bernard, S. et al., 2010. XANES, Raman and XRD study of anthracene-based cokes and saccharose-based chars submitted to high-temperature pyrolysis. *Carbon*, 48(9), pp.2506–2516.
- Blondel, A., 2013. Effets de la température et de l'irradiation sur le comportement du chlore 37 dans le graphite nucléaire : Conséquences sur la mobilité du chlore 36 dans les graphites irradiés. *Thèse de l'Université de Lyon 1*.
- Blondel, A. et al., 2014. New advances on the thermal behaviour of chlorine in nuclear graphite. *Carbon*, 73, pp.413–420.
- Bonal, J.P., 2001. Le graphite dans les réacteurs à haute température 1ère partie : le graphite avant irradiation. *Document technique CEA*.
- Bonal, J.P., Brésard, I. & Parraud, S., 2002. Caractérisations du graphite des réacteurs de la filière UNGG. *Document technique CEA*.
- Bonal, J.P. & Robin, J.C., 2006. Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz. *Document technique CEA*.
- Burchell, T.D., Pappano, P.J. & Strizak, J.P., 2011. A study of the annealing behavior of neutron irradiated graphite. *Carbon*, 49(1), pp.3–10.

C

- Cançado, L., 2006. Raman spectroscopy of nanographites. *Thèse de l'Universidade federal de Minas Gerais*.

Carabineiro, S.A., McKee, D.W. & Silva, I.F., 2001. Uncatalysed and catalysed CO₂ reaction using metal catalysts and binary vanadium mixtures supported on activated carbon. *Carbon*, 39(3), pp.451–463.

Charon, E., 2012. Géochimie et nanostructures des carbones des achondrites primitives : recherche de signatures pré-accrétionnelles par SIMS, Raman et METHR. *Thèse de l'Université de Paris 11*.

Charon, E., Rouzaud, J.-N. & Aléon, J., 2014. Graphitization at low temperatures (600–1200°C) in the presence of iron implications in planetology. *Carbon*, 66, pp.178–190.

D

Day, R.J., Walker, P.L. & Wright, C.C., 1958. The carbon-oxygen reaction at high temperatures and high gas flow rates. *Industrial Carbon & Graphite*.

Duval, B. et al., 1988. Coke properties and their microtexture. Part III: First results about relationship between microtexture and reactivity of some cokes. *Fuel Processing Technology*, 20, pp.163–175.

Duval, B., 1989. Relation entre microtexture et reactivite des cokes. *Thèse de l'Université d'Orléans*.

E

Ergun, S., 1956. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon. *J. Phys. Chem.*, 60, pp.480–485.

F

Fachinger, J., 2012. 5.21 Graphite. *Comprehensive Nuclear Materials*, 5, pp. 539–561.

Fachinger, J., von Lesa, W. & Podruzhina, T., 2008. Decontamination of nuclear graphite. *Nuclear Engineering and Design*, 238(11), pp. 3086–3091

Ferrari, A.C. & Robertson, J., 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. , 61(20), pp.95–107.

G

Goring, G.E. et al., 1952. Kinetics of carbon gasification by steam. Effect of high temperature pretreatment on reactivity of low temperature char to steam and carbone dioxide. *Ind. Eng. Chem.*, 44(5), pp.1051–1057.

Gosmain, L., Comte, J., Parraud, S., et al., 2010. Caractérisation avant et après irradiation du graphite de l'empilement du réacteur EDF de Saint-Laurent A2. *Document technique CEA*.

Gosmain, L. & Bonal, J.P., 2003. Le graphite dans les réacteurs à haute température 2ème partie : le comportement du graphite sous irradiation. *Document technique CEA*.

Gosmain, L., Comte, J. & Ammar, M.R., 2010. Synthèse des caractérisations microstructurales réalisées sur les graphites vierges et irradiés des réacteurs G2 et SLA2. *Document technique CEA*.

H

Heggie, M.I. et al., 2011. Buckle, ruck and tuck: A proposed new model for the response of graphite to neutron irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 413, pp.150–155.

Heggie, M.I., 1992. Interstitial string model for defective graphites. *Carbon*, 30(1), pp.71–74.

Hong, J., Hecker, W.C. & Fletcher, T.H., 2000. Modeling high-pressure char oxidation using langmuir kinetics with an effectiveness factor. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(2), pp.2215–2223.

J

Jalan, B.P. & Rao, Y.K., 1978. A study of the rates of catalyzed Boudouard reaction. *Carbon*, 16(3), pp.175–184.

K

Kelly, B.T., 1982. Graphite—the most fascinating nuclear material. *Carbon*, 20(1), pp.3–11.

Kelly, B.T., 1985. The radiolytic corrosion of advanced gas-cooled reactor graphite. *Progress in Nuclear Energy*, 16(1), pp.73–96.

L

Lang, F.M., Magnier, P. & May, S., 1963. Contribution à l'étude de l'oxydation du carbone. *Carbon*, 1, pp.33–45.

Langmuir, I., 1917. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the Franklin Institute*, 183(1), pp.102–105.

M

- Marchon, B. et al., 1988. TPD and XPS studies of O₂, CO₂, and H₂O adsorption on clean polycrystalline graphite. *Carbon*, 26(4), pp.507–514.
- Marsh, H. & Rand, B., 1971. The process of activation of carbons by gasification with CO₂-I. Gasification of pure polyfurfuryl alcohol carbon. *Carbon*, 9(1), pp.47–61.
- Maslova, O.A. et al., 2012. Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 86, 134205, pp.1–5.
- McKee, D.W., 1974. Effect of metallic impurities on the gasification of graphite in water vapor and hydrogen. *Carbon*, 12(4), pp.453–464.
- McKee, D.W., 1983. Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon. *Fuel*, 62, pp.170–175.
- McKee, D.W., 1970. Metal oxides as catalysts for the oxidation of graphite. *Carbon*, 8(5), pp.623–635.
- Moneger, C., 1998. Etude de la graphitisabilité des résines phénoliques et influence sur leur réactivité. *Thèse de l'Université d'Orléans*.

O

- Oberlin, A., 1979. Application of dark-field electron microscopy to carbon study. *Carbon*, 17(1), pp.7–20.
- Oberlin, A., 1984. Carbonization and graphitization. *Carbon*, 22(6), pp.521–541.

P

- Perrot, J.M. & Bastick, M., 1971. Etude théorique de la réaction d'un gaz sur un solide poreux. Application à l'activation des carbones par le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Introduction générale et Etude du bilan matière. *Bulletin de la société chimique de France* n°2.
- Poncet, B. & Petit, L., 2013. Method to assess the radionuclide inventory of irradiated graphite waste from gas-cooled reactors. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298(2), pp.941–953.

R

- Radovic, L., Walker, Jr., P.L. & Jenkins, R.G., 1983. Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars. *Fuel*, 62(7), pp.849–856.

- Radovic, L.R., 2005. The mechanism of CO₂ chemisorption on zigzag carbon active sites: A computational chemistry study. *Carbon*, 43(5), pp.907–915.
- Rand, B. & Marsh, H., 1971. The process of activation of carbons by gasification with CO₂-III. Uniformity of gasification. *Carbon*, 9(1), pp.79–85.
- Raynal, P.I., Monthieux, M. & Dugne, O., 2014. Multi-scale quantitative analysis of carbon texture, nanotexture and structure: I. Electron diffraction-based anisotropy measurements. *Carbon*, 66, pp.493–503.
- Remusat, L. et al., 2012. D-depleted organic matter and graphite in the Abee enstatite chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 96, pp.319–335.
- Rietsch, J.-C. et al., 2013. Evidence of water chemisorption during graphite friction under moist conditions. *Carbon*, 55, pp.90–97.
- Rietsch, J.-C. et al., 2010. The influence of the composition of atmosphere on the mechanisms of degradation of graphite in planetary ball millers. *Journal of Alloys and Compounds*, 491(1-2), pp.L15–L19.
- Rodriguez-Reinoso, F. & Thrower, P.A., 1974. Microscopic studies of oxidized highly oriented pyrolytic graphites. *Carbon*, 12, pp.269–279.
- Rodriguez-Reinoso, F., Thrower, P.A. & Walker, Jr., P.L., 1974. Kinetic studies of the oxidation of highly oriented pyrolytic graphites. *Carbon*, 12, pp.63–70.
- Rosberg, V.M. & Wicke, E., 1956. Transportvorgänge und Oberflächenreaktionen bei der Verbrennung Graphitischen Kohlenstoff. *Chem. Ing. Tech.*, 28, p.181.
- Rouzaud, J.-N., 1984. Relations entre la microtexture et les propriétés des matériaux carbonés—Applications à la caractérisation des charbons. *Thèse de l'Université d'Orléans*.
- Rouzaud, J.-N. et al., 2011. How to characterize the organization of irradiated nuclear graphite ? Possible consequences on the nuclear graphite waste management. In *Carbon conference Shanghai (China)*. Shanghai: Carbon.
- Rouzaud, J.-N., Duval, B. & Leroy, J., 1991. Coke microtexture: one key for coke reactivity. *Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity*, 192, pp.257–267.
- Rouzaud, J.-N. & Oberlin, A., 1989. Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons. *Carbon*, 27(4), pp.517–529.
- Rouzaud, J.-N., Oberlin, A. & Beny-Bassez, C., 1983. Carbon films: Structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy). *Thin Solid Films*, 105(1), pp.75–96.

S

- Sadezky, A. et al., 2005. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8), pp.1731–1742.

- Salver-Disma, F. et al., 1999. Transmission electron microscopy studies on carbon materials prepared by mechanical milling. *Carbon*, 37(12), pp.1941–1959.
- Sejourné, L., 2012. Mise au point d'un système d'analyse par spectroscopie Raman en cellule blindée : Application au graphite nucléaire. *Mémoire ingénieur CEA/CNAM*.
- Silbermann, G., 2013. Effets de la température et de l'irradiation sur le comportement du ^{14}C et de son précurseur ^{14}N dans le graphite nucléaire. Etude de la décontamination thermique du graphite en présence de vapeur d'eau. *Thèse de l'Université de Lyon 1*.
- Silbermann, G. et al., 2014. Temperature effects on the behavior of carbon 14 in nuclear graphite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 332, pp.106–110.
- Simmons, J.H.W., 1965. *Radiation Damage in Graphite*, Pergamon Press Oxford, New York.
- Strange, J.F. & Walker, Jr., P.L., 1976. Carbon-carbon dioxide reaction: Langmuir-Hinshelwood kinetics at intermediate pressures. *Carbon*, 14(6), pp.345–350.
- Strickland-Constable, F., 1950. the kinetics of the oxidation of carbon; a survey of some recent results. *J. Chim. Phys.*, 47, pp.328–330.

T

- Thiele, E.W., 1939. Relation between catalytic activity and size of particle. *Ind. Eng. Chem.*, 31(7), pp.916–920.
- Thrower, P.A., 1971. The structure of reactor graphites and its relation to high temperature irradiation dimensional stability. *Carbon*, 9, pp.265–277.
- Thrower, P.A., 1969. The study of defects in graphite by transmission electron microscopy. In *Chemistry and Physics of Carbon* 5. pp. 217–319.
- Thrower, P.A. & Loader, R.T., 1969. Interstitial atom energies in graphite. *Carbon*, 7, pp.467–477.
- Thrower, P.A. & Mayer, R.M., 1978. Points defects and self-diffusion in graphite. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 47, p.11.
- Tien, R.H. & Turkdogan, E.T., 1970. Incomplete pore diffusion effect on internal burning of carbon. *Carbon*, 8(5), pp.607–621.
- Tuinstra, F. & Koenig, L., 1970. Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53, pp.1126–1130.
- Turkdogan, E.T. et al., 1968. Rate of oxidation of graphite in carbon dioxide. *Carbon*, 6(4), pp.471–484.
- Turkdogan, E.T., Olsson, R.G. & Vinters, J.V., 1970. Pore characteristics of carbons. *Carbon*, 8(4), pp.545–564.

Turkdogan, E.T. & Vinters, J. V., 1969. Kinetics of oxidation of graphite and charcoal in carbone dioxide. *Carbon*, 7(1), pp.101–117.

V

Vaudey, C.E., 2010. Etude des effets de la température et de la radiolyse sur la distribution du chlore dans le graphite nucléaire. Impact sur le comportement à la lixiviation. *Thèse de l'Université de Lyon 1*.

Villey, M., Oberlin, A. & Combaz, A., 1979. Influence of elemental composition on carbonization pyrolysis of sporopollenin and lignite as models of kerogens. *Carbon*, 17(1), pp.77–86.

W

Walker, Jr., P.L., Austin, L.G. & Strange, J.F., 1965. 87. Kinetics of the carbon-carbon dioxide reaction. *Carbon*, 3(3), pp.348–349.

Walker, Jr., P.L., Rusinko, F. & Austin, L.G., 1959. Gas Reactions of Carbon. *Advances in Catalysis*, 11, pp.133–221.

Wallace, P.R., 1966. Configuration of interstitial atoms in irradiated graphite. *Solid State Communications*, 4, pp.521–524.

Weisz, P.B. & Prater, C.D., 1954. Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis. *Advances in Catalysis*, 6, pp.143–196.

Wickham, A.J., Best, J.V. & Wood, C.J., 1977. Recent advances in the theories of carbon dioxide radiolysis and radiolytic graphite corrosion. *Radiation Physics and Chemistry* (1977), 10(2), pp.107–117.

Y

Yu, J. & Zhang, M.C., 2009. Mass Transfer Coefficients for the Combustion of a Char Particle in O₂/CO₂. *Energy & Fuels*, 23(11), pp.5717–5724.

Z

Zielke, C.W. & Gorin, E., 1955. Kinetics of carbon gasification. Interaction of hydrogen with low temperature char at 1500° to 1700° F. *Ind. Eng. Chem.*, 47(4), pp.820–825.

Annexes

Annexe 1 : Prélèvements des échantillons

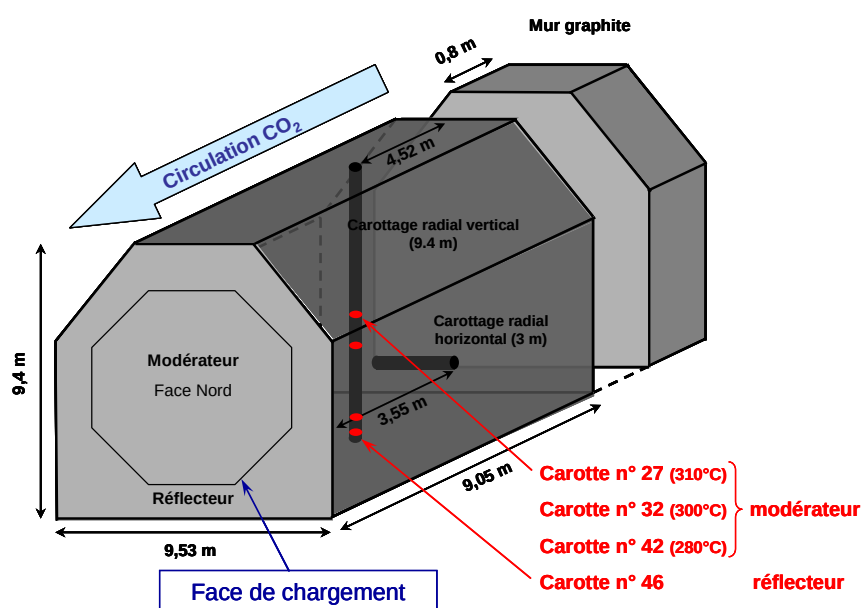


Figure 137 : Plan de prélèvement des échantillons de G2.

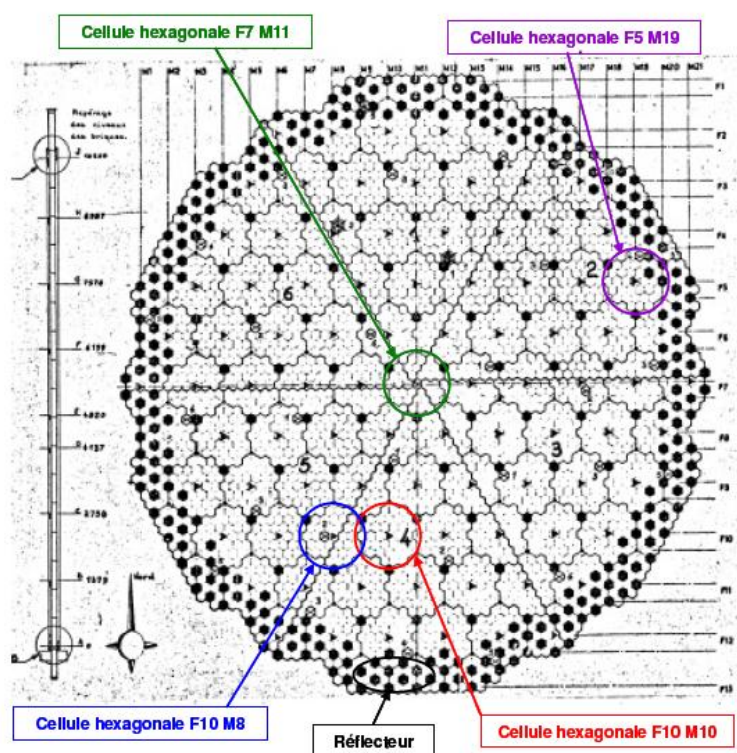


Figure 138 : Plan de prélèvement des échantillons de SLA2.

Les échantillons SLA2-122, SLA2-129 et SLA2-139 sont tirés du canal F7M15-C19 à différentes altimétrie. Les autres échantillons de SLA2 sont tirés du canal F10M16-C20.

Annexe 2 : Simulation SRIM pour l'implantation du graphite

Formules utilisées pour la conversion (Vaudey 2010):

$$\%[{}^{13}_6C] = \left(\frac{C \cdot \Phi}{C \cdot \Phi + \frac{X \cdot \rho_{graphite} \cdot N_a}{M}} \right) \times 100$$

Avec C, la valeur brute en concentration d'atomes implantés exprimée en (at.cm⁻³)/(at.cm⁻²), Φ la fluence neutronique (at.cm⁻²), X un facteur de structure égal à 1 dans le cas du graphite, ρ la masse volumique, N_a le nombre d'Avogadro et M la masse molaire du carbone.

$$dpa = \frac{C' \cdot \Phi}{X \cdot \rho_{graphite} \cdot N_a / M \cdot 10^8}$$

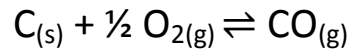
Avec C', la valeur brute des défauts exprimée en nombre de lacunes par Angstrom et par ion implanté.

Annexe 3 : Différents types de gazéifications des matériaux carbonés

Les principaux gaz oxydants pour réaliser une gazéification sur un matériau carboné sont l'oxygène, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone.

- Oxy-gazéification

L'équation simplifiée de la réaction de l'oxygène sur un matériau carboné est la suivante :

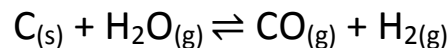


Cette réaction est très rapide, d'ordre zéro et une importante part du matériau carboné peut être oxydée et transformée en gaz dans des conditions données (à 800 °C par exemple). Cette réaction est non sélective. En effet, la formation des complexes de surface est très rapide et demande une énergie plus faible que pour les autres types de gazéification (Walker et al. 1959).

Le dioxyde de carbone est aussi un produit primaire de cette réaction (Day et al. 1958). Mais cette réaction ($\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)}$) est négligeable devant la réaction principale (Arthur 1951).

- Vapo-gazéification

L'équation simplifiée de la réaction de la vapeur d'eau sur un matériau carboné est la suivante :

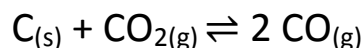


Cette réaction produit du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. Il est à noter que l'hydrogène peut réagir avec le carbone pour former du méthane voire des hydrocarbures ou des goudrons. Cette réaction est néanmoins négligeable devant la vapo-gazéification (Zielke & Gorin 1955; Walker et al. 1959).

La vapo-gazéification possède des caractéristiques cinétiques proches de la carboxy-gazéification. Elle est cependant 2 à 5 fois plus rapide (Goring et al. 1952). Elle possède également une sélectivité similaire à la carboxy-gazéification vis-à-vis de la nanostructure des matériaux carbonés (Duval 1989).

- Carboxy-gazéification

L'équation simplifiée de la réaction du dioxyde de carbone sur un matériau carboné est la suivante :



Cette réaction possède la plus forte énergie d'activation parmi les différents types de gazéifications (Walker et al. 1959).

Mais dans les hypothèses du traitement des déchets graphites, elle présenterait les avantages d'être la plus sélective et de n'émettre que du monoxyde de carbone gazeux inerte et potentiellement transformable en matériau carboné insoluble afin de confiner le ^{14}C .

- Résumé et choix de la carboxy-gazéification

Le tableau 19 s'inspire des travaux de Walker et al. (1959) et de Rossberg et al. (1956) pour les énergies d'activation. Pour les vitesses de réactions, les travaux de Goring et al. (1952) ont été utilisés.

*Tableau 19 : Tableau comparatif des gaz oxydants pour la gazéification des carbones.
La température de gazéification correspond à la température à partir de laquelle un carbone de type « graphite irradié » subirait une perte de masse relative non négligeable (> 5 %/h).*

Gaz oxydant	T° gazéification (°C)	Energie d'activation graphite (kJ/mol)	Vitesse relative de réaction à 800 °C	Production	Inconvénients possibles
C – O ₂	450	210 - 240	10 000	Monoxyde de carbone	Non sélectif, oxydation de surface
C – H ₂ O	850	330	3	CO, H ₂ , méthane, résidus solides (goudrons, hydrocarbures).	Encrassement, modules de traitement complexes, produits secondaires
C – CO ₂	900 – 1000	360	1	Monoxyde de carbone	Haute température

Les valeurs données dans ce tableau sont des ordres de grandeurs dans le but de comparer les différents types de gazéifications et n'a pas pour but de déterminer une température optimale.

En conclusion, l'oxygène gazéifie les matériaux carbonés à faible température et à une vitesse importante. Les gazéifications à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone nécessitent de plus d'énergie mais ces gazéifications sont sélectives vis-à-vis des nanostructures et pourraient permettre une extraction sélective du ¹⁴C de la matrice graphite irradié. Le CO₂ se démarque de la vapeur d'eau pour de la décontamination des déchets de graphite car il ne produit que du gaz inerte, à savoir le CO qui est potentiellement convertissable en un matériau carboné insoluble.

Annexe 4 : Compétition entre réactivité chimique et diffusion poreuse

Dans le cadre d'une décontamination sélective, seuls les régimes dits chimique et de diffusion interne interviennent. Le module de Thiele permet de déterminer quel est régime qui contrôle la gazéification en fonction de paramètres calculables ou mesurables (Thiele 1939). Il s'écrit :

$$\phi^2 = \frac{rL^2}{D_e C_s}$$

Avec r le débit de production de la réaction chimique en régime chimique en mol.s^{-1} par unité de volume, L une longueur caractéristique égale au rapport du volume des pores sur la surface extérieure de la particule, D_e le coefficient de diffusion effectif tenant compte de la porosité et de la tortuosité ($D_e = \varepsilon D / \tau$, D le coefficient de diffusion de CO_2 dans le pore) et C_s la concentration de réactif à l'interface réactive.

- Si $\phi^2 \ll 1$, le régime est dit chimique,
- si $\phi^2 \gg 1$, le régime est dit de diffusion interne ou externe.

Si $\phi^2 \gg 1$ et dans le cas d'une cinétique simple suivant une loi d'Arrhenius, le facteur d'efficacité est défini pour une réaction isotherme d'ordre n tel que :

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{2}{n+1} \right)^{1/2}$$

Le facteur d'efficacité est compris entre 0 et 1. Si sa valeur est égale à 1, alors le régime est chimique et la diffusion est complète. Pour des valeurs autour de $\frac{1}{2}$, le régime est contrôlé par la diffusion dans les pores, tandis que si η tend vers zéro alors le régime est contrôlé par la diffusion externe. D'autres expressions de Φ et η existent suivant les auteurs, et les modèles cinétiques choisis.

Tableau 20 : Expressions des vitesses, des valeurs ϕ et η en régime de diffusion interne pour la réaction graphite – CO_2 .

Cinétique (auteurs)	Vitesse	Φ	η
Cinétique d'ordre 1 (Jalan & Rao 1978)	$V = k_c (p\text{CO}_2 - p\text{CO}_{2eq})$ $N = \frac{k}{RT} (p\text{CO}_{2pore} - p\text{CO}_{2S})$ N étant le flux de matière	$\phi = L \sqrt{\frac{kcRT}{D_e}}$	$\eta = \frac{1}{k_cRTL \left(\frac{1}{k} + \frac{\cosh \phi}{\sqrt{\frac{kcRT}{D_e}}} D_e \right)}$
Cinétique d'ordre n (Hong et al. 2000)	$V = \eta k_c C_s^n$	$\phi = L \sqrt{\left(\frac{n+1}{2} \right) \frac{k_c C_s^{n-1}}{D_e}}$	$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi}$ Coordonnées cartésiennes
Cinétique de Langmuir simplifiée (Hong et al. 2000)	$V = \eta \frac{k_c C_s}{1 + KC_s}$ K étant la constante d'équilibre de la réaction en surface.	$\phi = L \sqrt{\frac{k_c}{2D_e} \frac{KC_s}{1 + KC_s} [KC_s - \ln(1 + KC_s)]^{-1/2}}$	$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh 3\phi} - \frac{1}{3\phi} \right)$ Coordonnées sphériques

Annexe 5 : Transferts de matières et propriétés de diffusion dans les milieux poreux

Pour présenter l'effet du transfert de matière dans la carboxy-gazéification des matériaux carbonés poreux, il est essentiel d'effectuer un rappel théorique sur ces phénomènes.

La porosité d'un solide, noté ε , est définie comme le rapport entre le volume de vide (volume poreux) sur le volume totale du solide. Dans un solide, il faut considérer les porosités ouverte et fermée pour connaître la porosité totale. L'aire spécifique est en partie reliée à la porosité *via* la densité du matériau.

Lors d'une réaction gaz – solide, un transfert de matière s'effectue au sein des pores selon des mécanismes différents, qui sont :

- La diffusion moléculaire de Fick :

Ce modèle est valable lorsque la diffusion est contrôlée par les chocs entre les molécules. Dans ce cas, le flux moléculaire de dioxyde de carbone dans le solide dû à la diffusion J_{CO_2} (mol.s⁻¹.m⁻²) s'exprime grâce à la loi de Fick (cas unidimensionnel) :

$$\overrightarrow{J_{CO_2}} = -D_{CO_2} \overrightarrow{grad} C_{CO_2}$$

Avec D_{CO_2} (en m².s⁻¹), la diffusivité du dioxyde de carbone dans le graphite, C_{CO_2} (mol) la quantité de matière en dioxyde de carbone en un point donné.

L'expression de la diffusivité du dioxyde de carbone dans les pores du solide est la suivante :

$$D = \frac{1}{3} \overline{u_a} \lambda$$

Avec u_a la vitesse des molécules due à l'agitation thermique et λ le libre parcours moyen du gaz. Les expressions de la valeur moyennée de u_a et du libre parcours moyen sont :

$$\overline{u_a} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{gaz}}}$$

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} P_{tot} 4\pi R_{gaz}^2}$$

Avec R la constante molaire des gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température en K, M_{gaz} la masse molaire du gaz considéré, k la constante de Boltzmann ($k = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), P_{tot} la pression totale du gaz considéré en Pa et R_{gaz} son rayon moléculaire en nm (entre 0,16 et 0,17 nm pour le CO₂ d'après des données publiques de Air liquide).

- La diffusion de Knudsen :

Ce modèle est valable lorsque la diffusion est contrôlée par les chocs des molécules avec les parois d'un pore. L'expression du flux moléculaire devient :

$$\overrightarrow{J_{CO_2}} = -D_{KCO_2} \overrightarrow{grad} C_{CO_2}$$

Avec D_{KCO_2} le coefficient de diffusion effective de Knudsen du CO_2 . Il dépend de la taille des pores et a pour expression :

$$D_K = \frac{1}{3} \overline{u_a} d_p$$

Avec u_a la vitesse des molécules due à l'agitation thermique et d_p le diamètre du pore en mètre. Etant donné que le graphite à une distribution non homogène, ce coefficient peut aussi être exprimé en fonction de la porosité ϵ , de la tortuosité τ , et du coefficient de diffusion Fickienne D tel que :

$$D_K = \frac{\epsilon D}{\tau}$$

Généralement $D > D_K$.

Le nombre de Knudsen est un rapport adimensionnel défini comme le rapport du libre parcours moyen de la molécule λ sur le diamètre du pore d_p :

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p}$$

Ainsi :

- Si $Kn \ll 1$, alors $\lambda \ll d_p$ et la diffusion sera dite Fickienne.
- Si $Kn \gg 1$, alors $\lambda \gg d_p$ et la diffusion sera dite de Knudsen.

Si Kn est de l'ordre de 1, la diffusion est dite mixte et le coefficient de diffusion s'écrit :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_{Fick}} + \frac{1}{D_{Knudsen}}$$

La taille du pore est un paramètre important qui déterminera le mode de diffusion.

Annexe 6 : Catalyse de la carboxy-gazéification

L'intérêt de catalyser la réaction $C - CO_2$, est d'abaisser l'énergie d'activation, car l'un des défauts de ce procédé de traitement est la forte dépense d'énergie qu'il faut apporter.

- Métaux de transitions et oxydes

La réaction entre l'oxyde de métal et le carbone possède une énergie d'activation moindre que la réaction $C - CO_2$. La figure 139 montre brièvement le principe du cycle catalytique (McKee 1970; McKee 1974; Carabineiro et al. 2001):

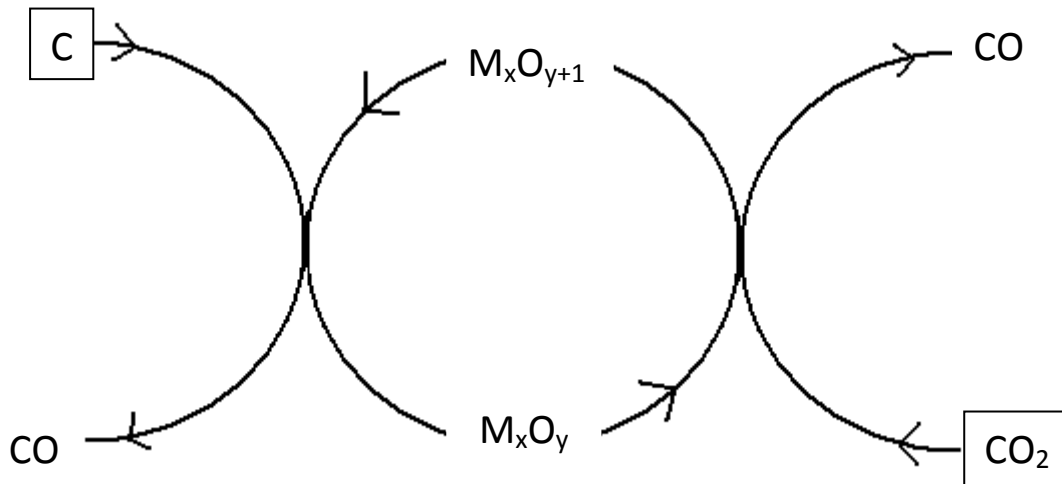


Figure 139 : Cycle catalytique de la carboxy-gazéification catalysée par les métaux de transitions.

En effet, le dioxyde de carbone va oxyder le métal qui lui-même va réagir avec le carbone. Le métal ou l'oxyde de métal se régénère dans un cycle fermé.

- Effet du vanadium

Le vanadium est également un catalyseur de graphitisation et se trouve naturellement dans le coke de pétrole. On peut alors retrouver des impuretés de vanadium dans le graphite qui peut alors catalyser sa carboxy-gazéification. Le vanadium agit ainsi sous la forme d'oxyde V_2O_5 , voire V_6O_{13} (McKee 1970; McKee 1974).

- Effet du fer

Le fer est, comme le vanadium, un catalyseur potentiel de graphitisation. Pour un graphite formé à une température dite faible, des impuretés en fer pourraient être présentes et favoriser la réaction de carboxy-gazéification. En effet, ces sites actifs possédant ces hétéroatomes sont des sites préférentiels d'oxydation. Généralement on retrouve les oxydes de fer Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 (McKee 1970; McKee 1974).

D'autres métaux peuvent catalyser la réaction de carboxy-gazéification comme le molybdène, le cuivre, le titane, le chrome, le nickel ou encore le cobalt.

La plupart de ces éléments ne sont pas présents dans les matériaux étudiés dans ces travaux.

- Métaux alcalins et alcalino-terreux

D'autre part les métaux alcalins (Li, K, Na,...) et alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba,...) vont aussi catalyser la carboxy-gazéification *via* un composé qui un peut être un oxyde (CaO, BaO,...) ou composé carbonaté (CaCO₃,...). Sur la figure 140, le cycle catalytique est représenté pour les éléments alcalino-terreux sous une forme carbonatée comme le carbonate de calcium (McKee 1970; McKee 1974; McKee 1983; Carabineiro et al. 2001) :

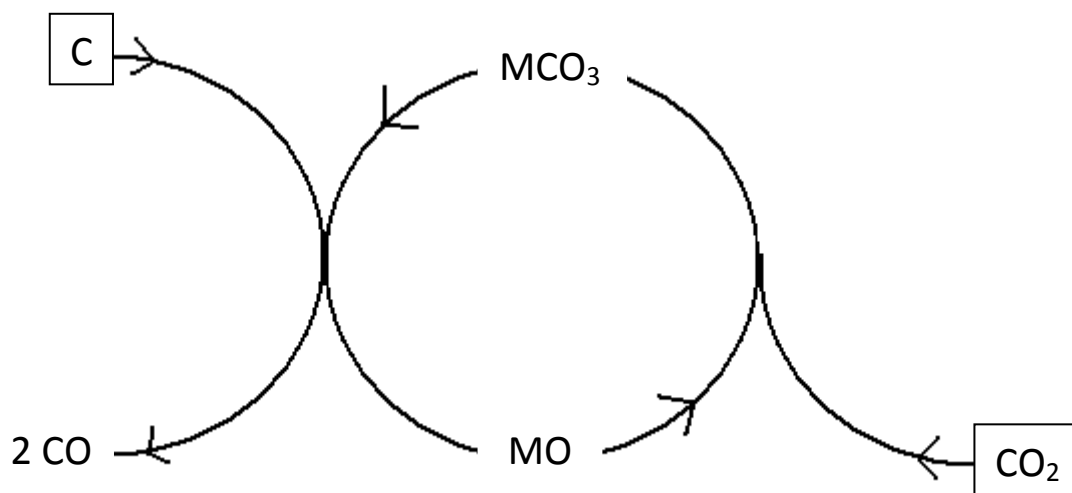


Figure 140 : Cycle catalytique de la carboxy-gazéification catalysée par les métaux alcalino-terreux.

Le cycle pour un métal alcalin carbonaté est plus complexe, car l'espèce formée est du type M₂CO₃, mais repose sur le même principe. Lorsque l'espèce est un oxyde, le cycle catalytique repose sur le même principe que pour un oxyde de métal (figure 139).

- Performances des différents catalyseurs

Ce tableau nous donne les résultats d'une étude sur les performances de différents catalyseurs sur la réaction de carboxy-gazéification de charbons actifs :

Tableau 21: Energies d'activation de carboxy-gazéification catalysées de charbons actifs (950 °C, 1 atm en CO₂). EaI a été déterminée par thermogravimétrie et EaII par étude cinétique de la réaction. (Carabineiro, 2001).

	EaI (kJmol ⁻¹)	EaII (kJmol ⁻¹)
Uncatalysed	290	248
V oxide	200	172
Cu oxide	190	177
Ba oxide	117	93
Fe oxide	124	93
Mg oxide	119	100
Cu + V oxide	122	91
Ba + V oxide	110	89
Fe + V oxide	101	82
Mg + V oxide	104	91

Les impuretés ont une influence non négligeable sur la réaction de carboxy-gazéification au vu de l'énergie d'activation. La catalyse augmente la vitesse de réaction.

En conclusion, les impuretés catalysent la réaction de carboxy-gazéification avec plus ou moins d'efficacité. Néanmoins les graphites nucléaires sont très purs et possèdent un taux de cendres très faible, inférieur à 300 ppm pour les plus vieux graphites nucléaires (Bonal 2001; Bonal et al. 2002). Il y a donc peu de chances d'observer ce phénomène lors des manipulations de carboxy-gazéification de graphites irradiés. Cependant il pourrait être judicieux d'injecter par exemple du fer dans le but d'abaisser la température du procédé.

- Réactivité du graphite irradié au dioxyde de carbone supercritique

Le dioxyde de carbone a la particularité de posséder un état supercritique relativement accessible (point critique à 31 °C et 70 bars). Utiliser du dioxyde de carbone supercritique n'est pas une opération de catalyse à proprement parler. L'intérêt majeur est que la densité de l'espèce oxydante serait plus grande (0,468 g/cm³ au point critique) mais que sa viscosité serait toujours proche de celle d'un gaz. Cela aurait un impact sur les phénomènes d'interdiffusion dans les pores. Cela pourrait permettre d'éviter le problème de l'accumulation du monoxyde de carbone au fond des pores et d'augmenter l'efficacité du procédé.

Annexe 7 : Schéma de la thermogravimétrie

Les expériences en milieu radioactif ont été réalisées dans une thermobalance Setsys. Celle-ci est couplée avec un spectromètre de masse.

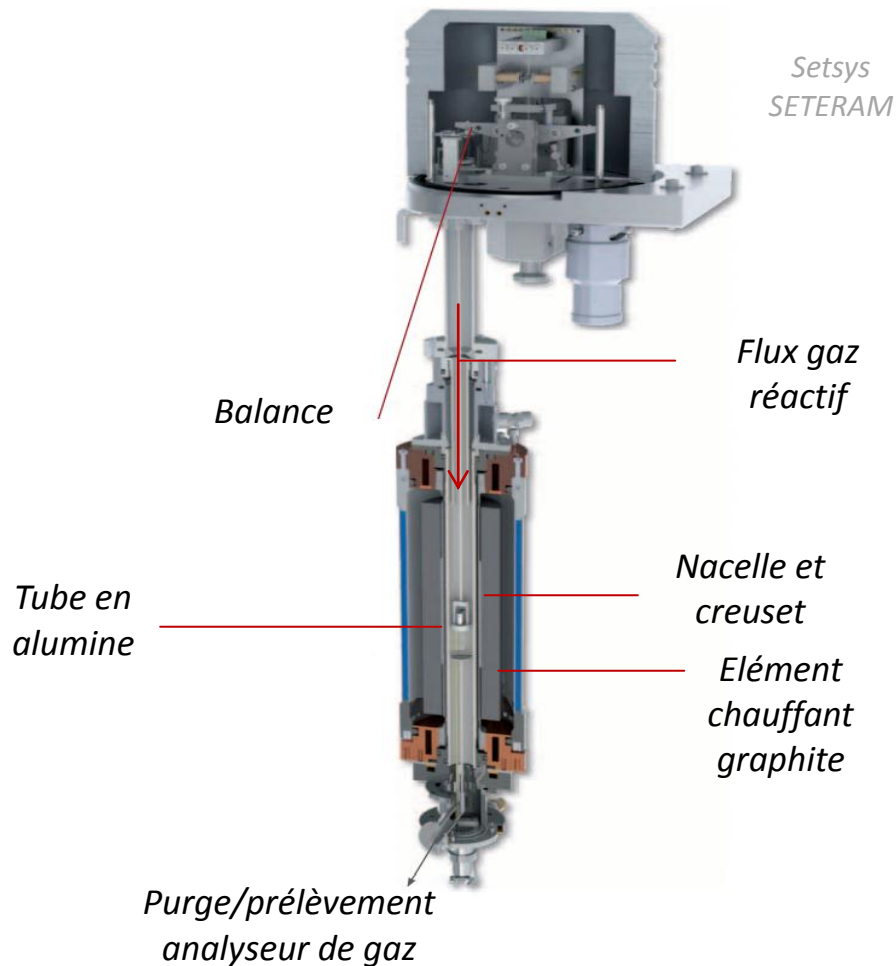


Figure 141 : Représentation thermobalance Setsys SETERAM (source SETERAM).

Une thermobalance permet de suivre avec précision la perte de masse à chaque instant, et de conserver des conditions de pression et de température constantes durant l'expérience.

Annexe 8 : Choix de l'analogue de graphite broyé

Dans le cadre de la décontamination du ^{14}C des graphites nucléaires, notre équipe est à la recherche d'un analogue non-radioactif qui nous permettrait de réaliser des tests de carboxy-gazéification. La cinétique de la réaction peut ainsi être étudiée en fonction des changements de structure et de nanostructure et des conditions de température de carboxy-gazéification.

Dans un premier temps, les graphites implantés ont été envisagés. Bien qu'ils présentent des avantages (bonne reproduction du phénomène d'irradiation *via* des interactions particules – atome), ils sont très difficiles à manipuler, du fait d'une faible couche implantée de quelques centaines de nanomètres piégée entre des couches de matériaux graphitiques.

Par ailleurs, des matériaux carbonés hétérogènes du point de la structure et de la nanostructure sont fabriqués par broyage mécanique à l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M). Suite à des études antérieures sur ces matériaux broyés (Salver-Disma et al. 1999), il a semblé que ces derniers pourraient présenter des dommages structuraux et nanostructuraux similaires à ceux des graphites irradiés. Ils ont de plus les même hétérogénéités des échelles nanométriques à micrométriques avec des zones nanoporeuses entremêlées à des zones lamellaires.

Dans un premier temps il a fallu analyser (MET, Raman) parmi ces matériaux fabriqués par l'IS2M, quelle nuance de graphite broyé est la plus reproductible du graphite irradié.

En effet, quatre types de graphite broyé ont été produits par l'IS2M à Mulhouse, à partir du graphite SLX-50, à l'aide d'un broyeur planétaire, dans lequel des sphères de zircone sont mises en rotation. Deux graphites ont été broyés sous O_2 , l'un pendant 3 heures, l'autre pendant 6 cycles de 3 heures. Les deux autres ont été broyés une heure, l'un sous atmosphère de NO , l'autre sous atmosphère de CO_2 .

- Graphite non broyé SLX-50

Le graphite SLX-50 est un graphite très bien cristallisé qui possède un haut degré d'ordre tripériodique. En microspectrométrie Raman, il est caractérisé par une bande G très fine (FWHM_G autour de 13 cm^{-1}) et aucune bande de défaut. Il se présente sous la forme d'une poudre de plaquettes ayant une granulométrie de $50 \mu\text{m}$. La dimension des cristallites L_a est comparable à celle du HOPG (plusieurs centaines de nm).

- Graphite broyé 1 heure sous atmosphère NO

➤ Raman ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) : Graphite quasiment intacte.

Sur cette figure, les spectres Raman de la particule la plus dégradée (spectre rouge), conservée (spectre vert) et médiane (spectre bleu) en termes de dégâts structuraux sont représentés :

Intensité (u.a.)

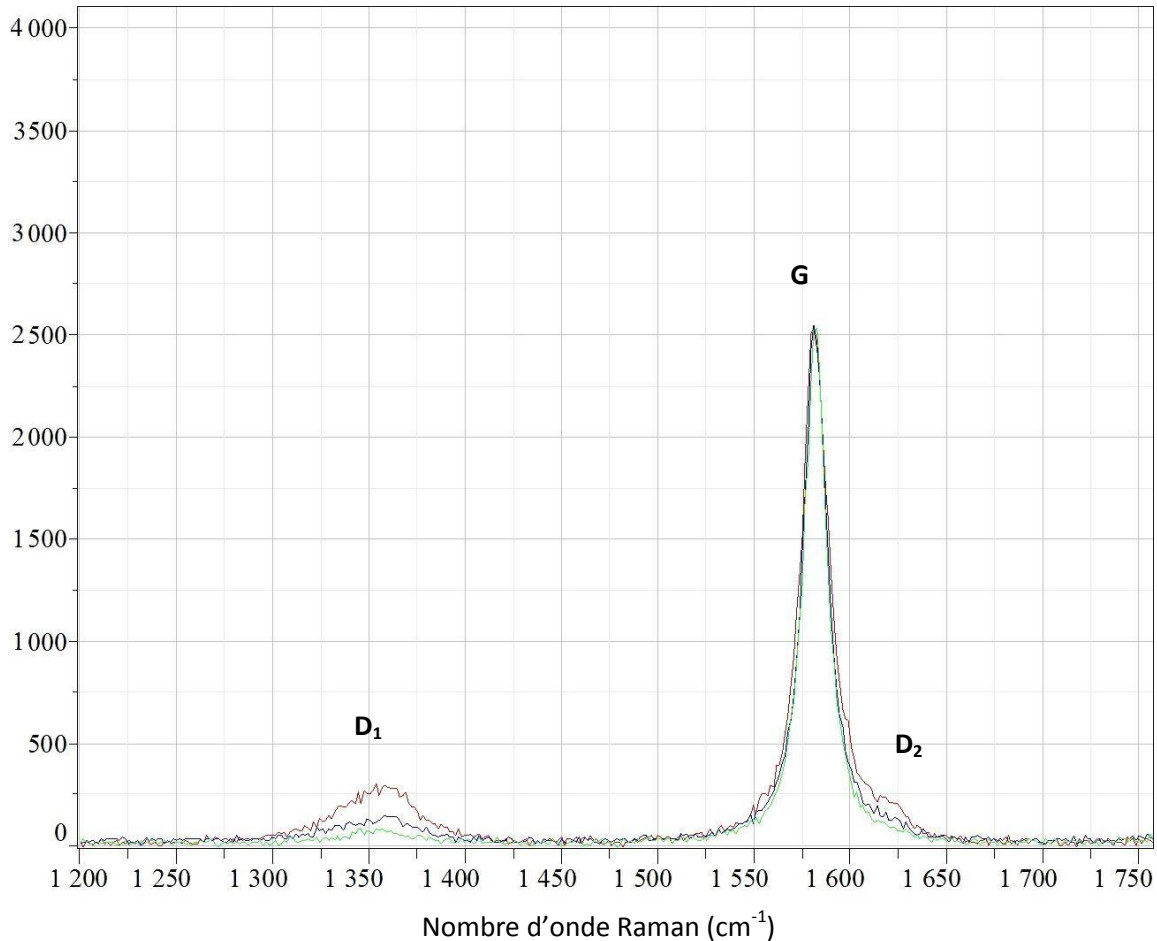


Figure 142 : Spectres Raman du graphite broyé sous NO. Particules dégradée (rouge), conservée (vert) et médiane (bleu).

Tableau 22 : Données structurales déduites des spectres Raman relatives à la figure 142.

Rapport des intensités I_{D1}/I_G médian	$0,06 \pm 0,01$
Estimation « La » (nm, $C(\lambda_L) = 12,26$)	204 ± 1
Rapport des intensités I_{D1}/I_G dégradé	$0,11 \pm 0,01$
Estimation « La » (nm, $C(\lambda_L) = 12,26$)	$111,5 \pm 1$
Rapport des intensités I_{D1}/I_G conservé	$0,04 \pm 0,01$
Estimation « La » (nm, $C(\lambda_L) = 12,26$)	$306,5 \pm 1$

- *MET* : Observation de très beau graphite, avec de très grands cristaux à contours anguleux

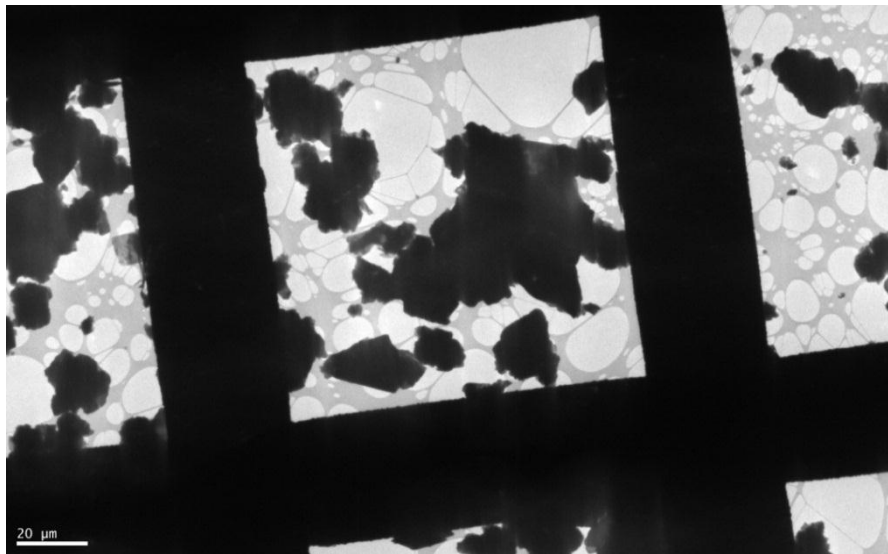


Figure 143 : Observation, à très faible grossissement, de la forme des particules de graphite broyé sous NO.

Sur cette image, les particules broyées font encore plusieurs dizaines de micromètres (particules non broyées faisant 50 µm). Les particules sont légèrement froissées sur leurs bords mais restent globalement en très bon état.

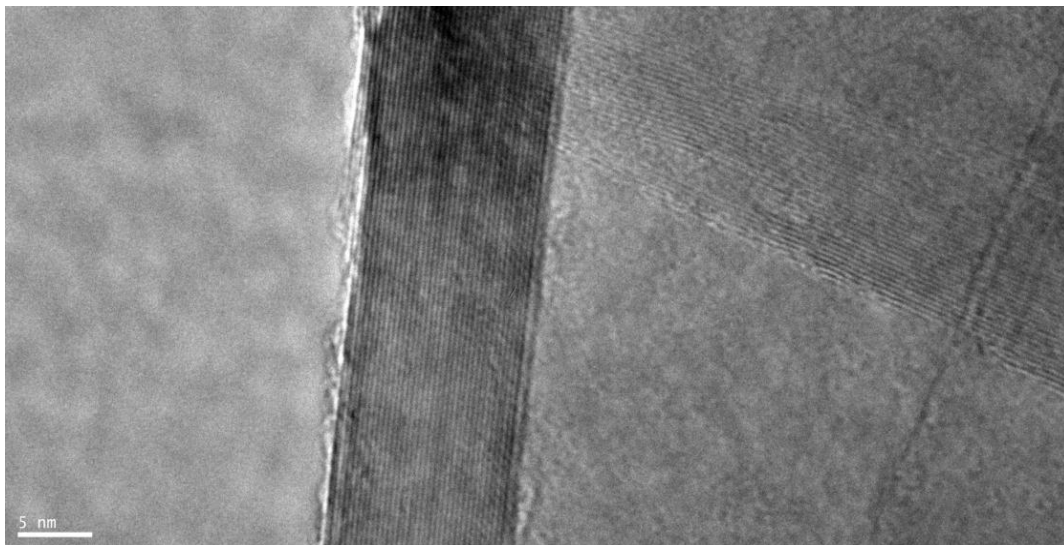


Figure 144 : Image Haute résolution du graphite broyé sous NO.

➤ *Conclusion :*

- Ce graphite broyé est très peu dégradé.
- L'ordre de grandeur de la taille des particules est de 10 µm. Les cristallites font au moins 100 nm et peuvent atteindre plusieurs centaines de nanomètres (identique au graphite initiale).
- Une faible réactivité au CO₂ est attendue.
- Ce matériau n'est pas analogue au graphite irradié.

- Graphite broyé 1 heure sous atmosphère CO₂

➤ Raman ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) : apparition d'une petite bande de défaut D₁ et apparition de la bande de défaut D₂.

Sur cette figure, les spectres Raman de la particule la plus dégradée (spectre rouge), la mieux conservée (spectre vert) et médiane (spectre bleu) sont représentés :

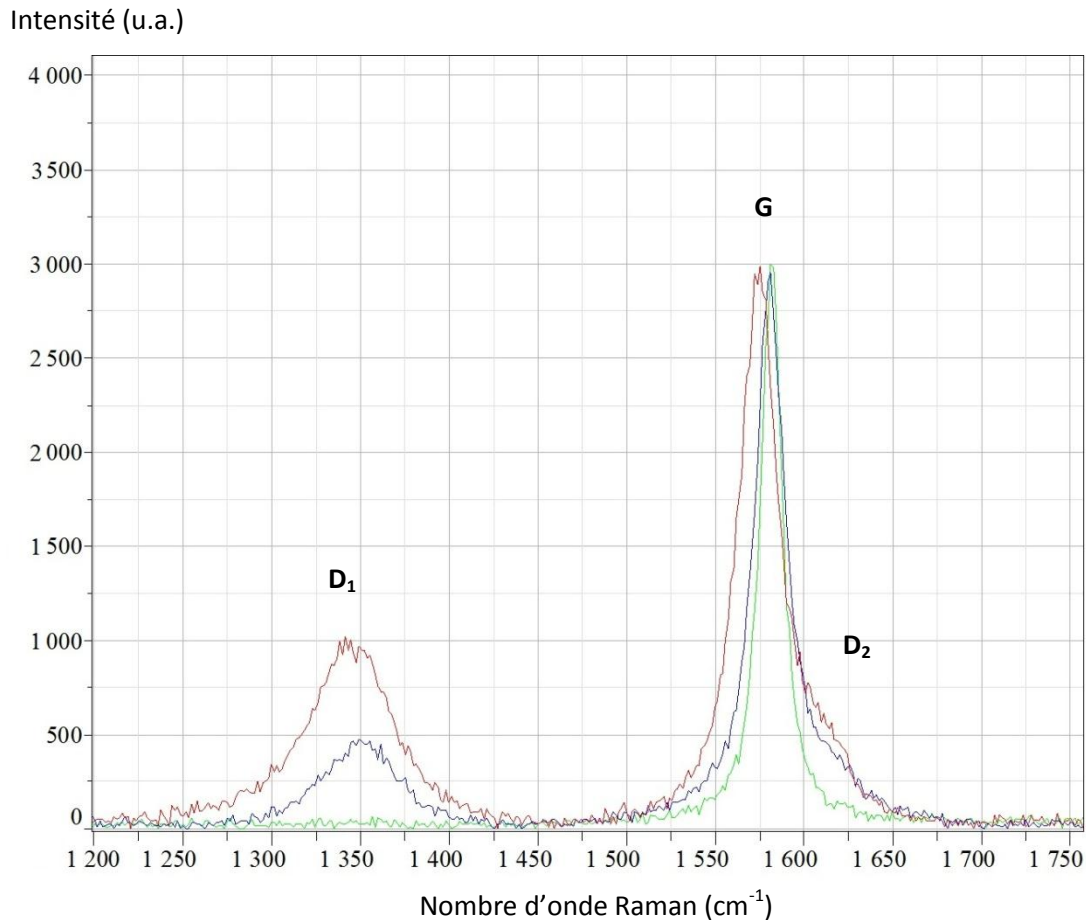


Figure 145 : Spectres Raman du graphite broyé sous CO₂. Particules dégradée (rouge), conservée (vert) et médiane (bleu).

Tableau 23 : Données Raman relatives à la figure 145.

Rapport des intensités I_{D1}/I_G médian	$0,16 \pm 0,01$
Estimation « La » (nm, $C(\lambda_L) = 12,26$)	$76,6 \pm 1$
Rapport des intensités I_{D1}/I_G dégradé	$0,33 \pm 0,1$
Estimation « La » (nm, $C(\lambda_L) = 12,26$)	38 ± 1
Rapport des intensités I_{D1}/I_G conservé	$0,03 \pm 0,01$
Estimation « La » (nm, $C(\lambda_L) = 12,26$)	408 ± 1

➤ MET :

Il semblerait que les particules soient plus arrondies que dans le cas précédent :

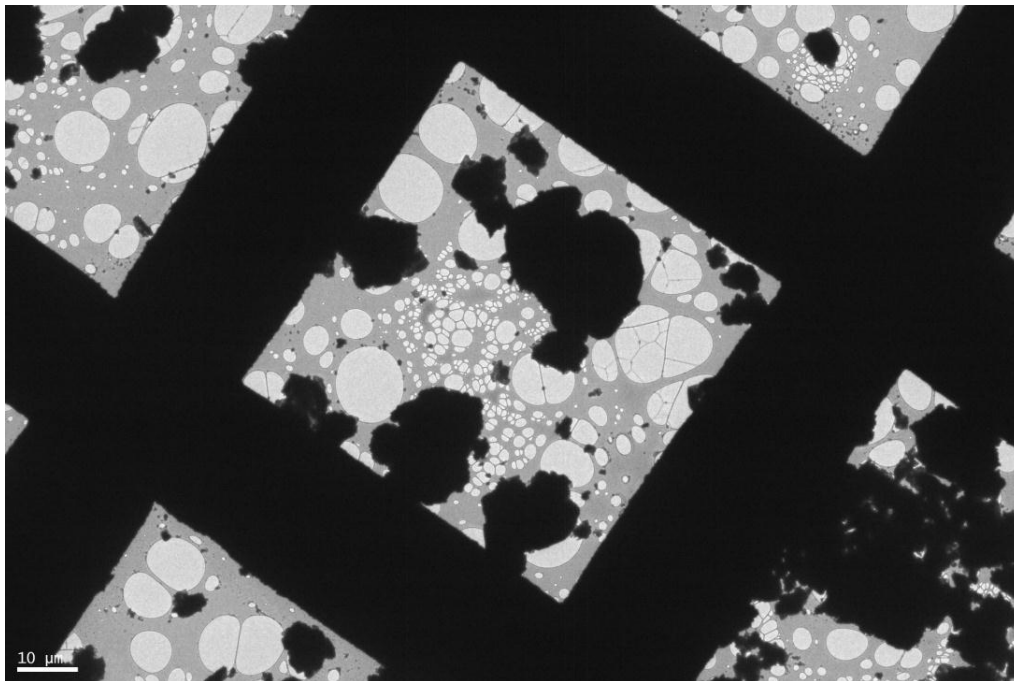


Figure 146 : Observation, à très faible grossissement, de la forme des particules de graphite broyé sous CO₂.

Il réside une forte hétérogénéité pour la taille des particules. De très grandes particules sont toujours présentes (10 µm) tandis que de très petites ont été formées (10 nm).

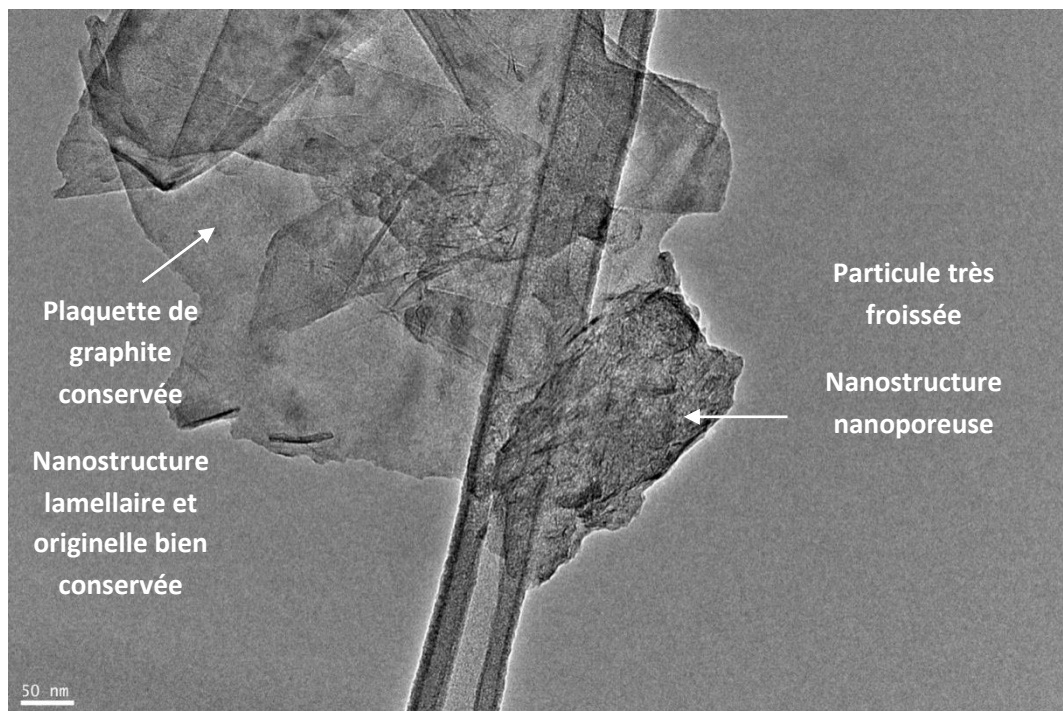


Figure 147 : Faible grossissement. Mise en évidence de l'hétérogénéité des dommages.

Il n'y a pas d'intermédiaire en termes de nanostructure. La répartition est totalement bimodale. A fort grossissement, il est possible de préciser cette différence de nanostructure.

- Graphite conservé : nanostructure lamellaire avec des bords très légèrement froissés :

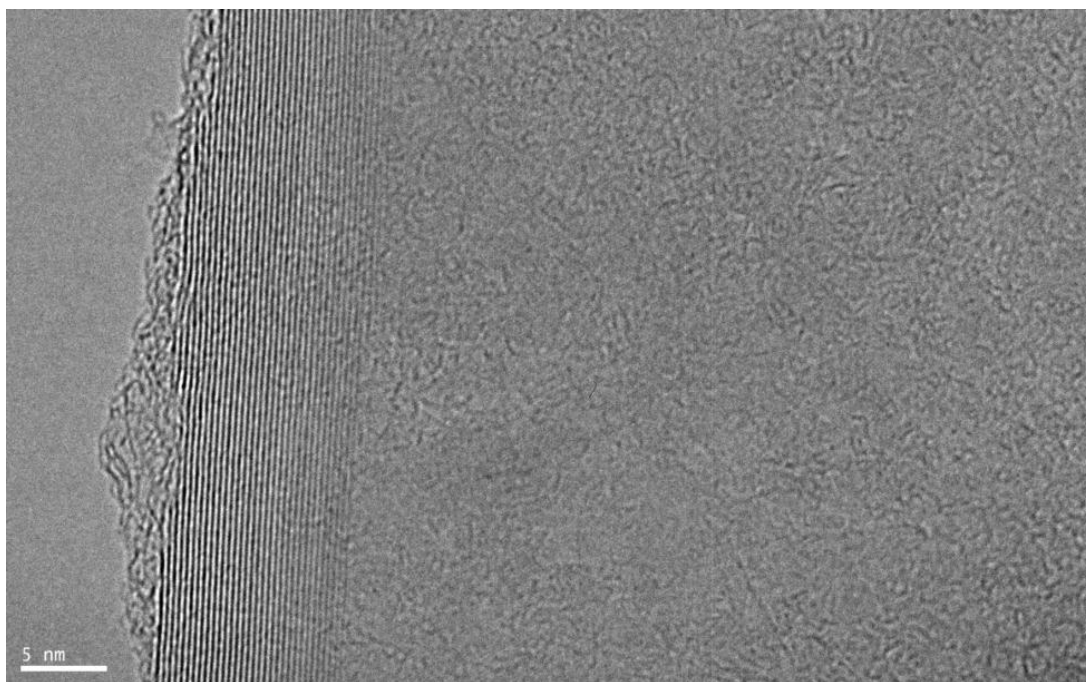


Figure 148 : Image METHR du graphite broyé sous CO_2 . Structure et nanostructure conservée.

- Graphite broyé et dégradé : nanostructure nanoporeuse due au froissement des feuillets par le broyage. Il en résulte une mésoporosité/nanoporosité :

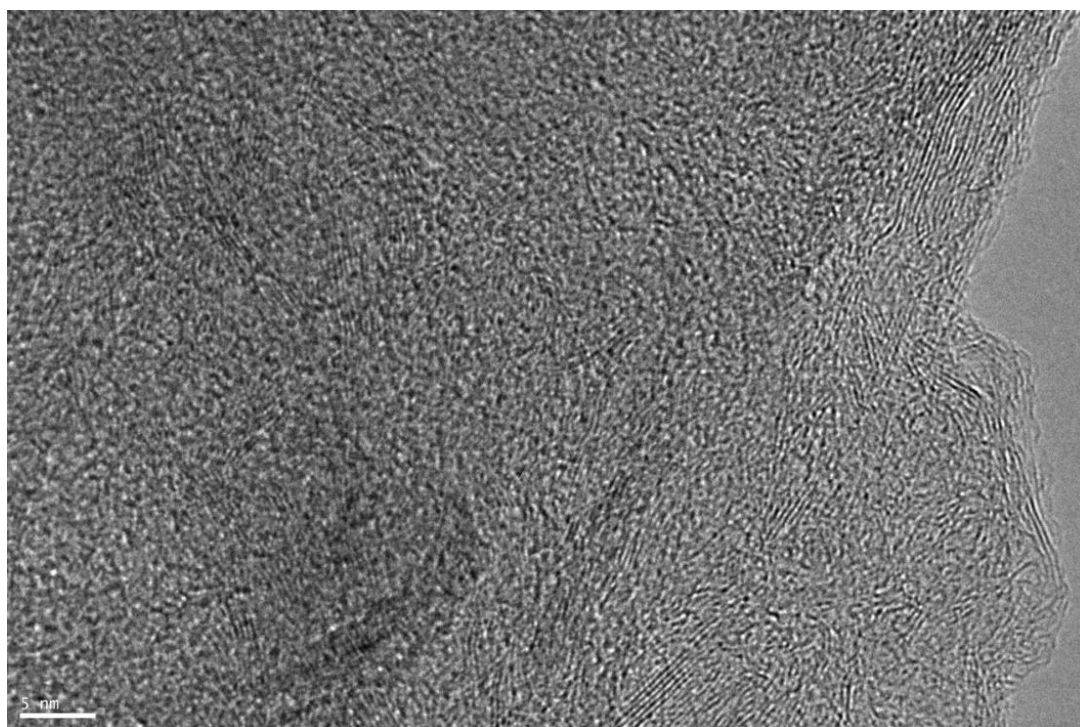


Figure 149 : Image METHR du graphite broyé sous CO_2 . Structure et nanostructure dégradée.

A noter, que les particules ayant une nanostructure dégradée et nanoporeuse sont dans cet échantillon de taille nanométrique.

➤ *Conclusion :*

- Ce graphite broyé est dégradé en partie, notamment en ce qui concerne les particules de taille nanométrique.
- Les plus petites particules semblent posséder la nanostructure la plus nanoporeuse.
- La dégradation est très hétérogène selon les particules et leurs tailles.
- Une réactivité partielle sur les particules dégradées au CO₂ est attendue (bords des feuillets réactifs plus nombreux et plus accessibles).
- Ce matériau est peu analogue au graphite irradié, car les nanostructures ne sont pas « mixées ».
- Graphite broyé 1 fois 3 heures sous atmosphère O₂

➤ *Raman ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) : Dégradations notables de certaines particules/zones.*

Sur cette figure, les spectres Raman de la particule la plus dégradée (spectre rouge), conservée (spectre vert) et médiane (spectre bleu) sont représentés :

Intensité (u.a.)

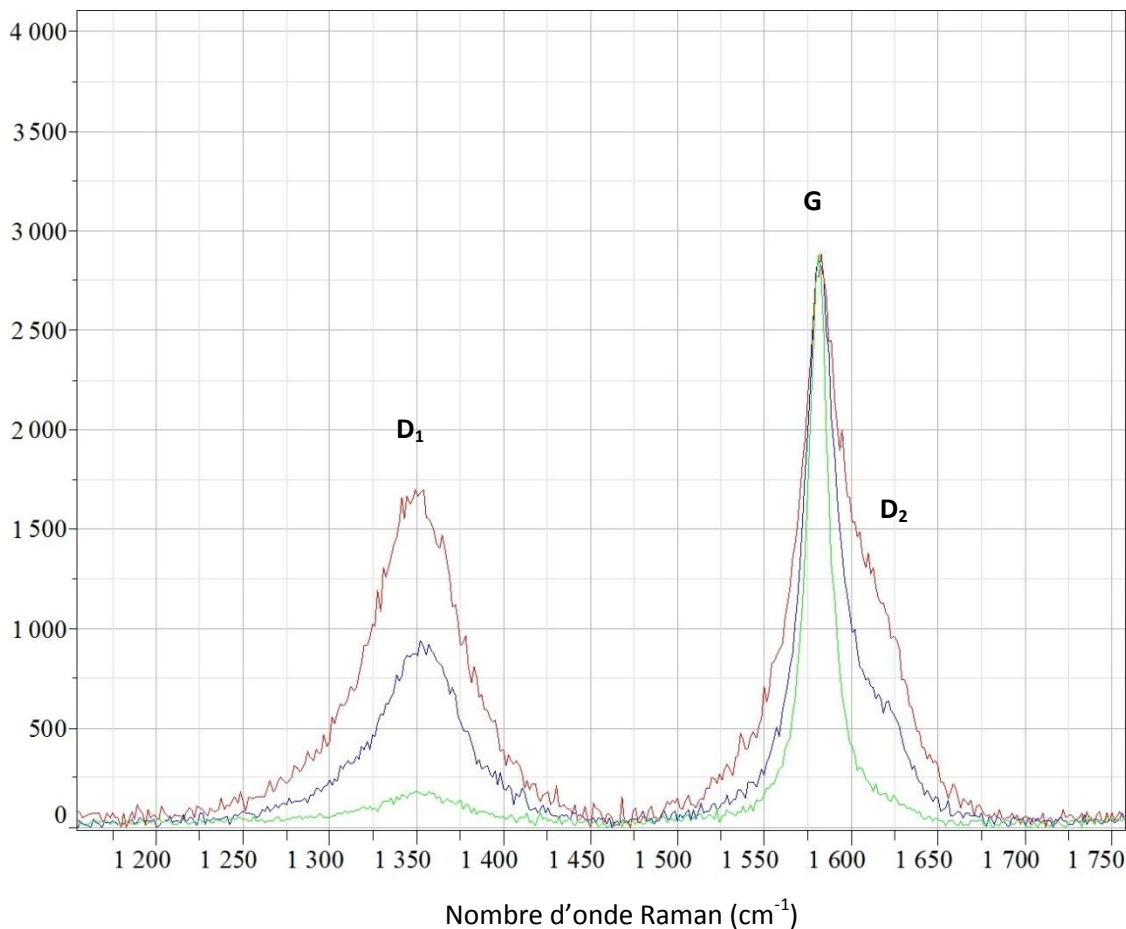


Figure 150 : Spectres Raman du graphite broyé sous O₂ pendant un cycle de 3 heures. Particules dégradée (rouge), conservée (vert) et médiane (bleu).

Tableau 24 : Données Raman relatives à la figure 150.

Rapport des intensités I_{D1}/I_G médian	$0,325 \pm 0,01$
Estimation « La » (nm, $C(\lambda_L) = 12,26$)	$37,7 \pm 1$
Rapport des intensités I_{D1}/I_G dégradé	$0,63 \pm 0,01$
Estimation « La » (nm, $C(\lambda_L) = 12,26$)	$19,5 \pm 1$
Rapport des intensités I_{D1}/I_G conservé	$0,055 \pm 0,01$
Estimation « La » (nm, $C(\lambda_L) = 12,26$)	223 ± 1

Ce type de broyage, *via* l'apparition significative de bandes de défauts, produit des matériaux beaucoup plus désordonnés que ceux obtenus précédemment.

➤ MET :

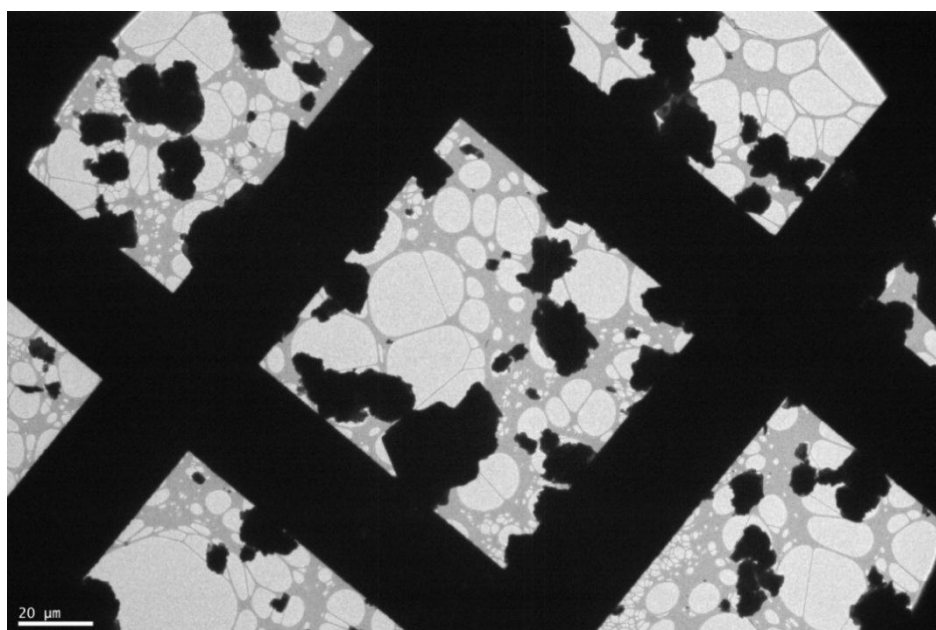


Figure 151 : Observation, à très faible grossissement, de la forme des particules de graphite broyé sous O_2 pendant un cycle de 3 heures.

A première vue, la plupart des particules sont de grandes plaquettes à bords fréquemment arrondis avec quelques petites particules très froissées accolées à celles-ci. Des particules associant des zones ayant les deux nanostructures (lamellaires et nanoporeuses) sont obtenues (figure 152). Il y a un développement d'une nanostructure nanoporeuse en bordure de la plaquette.

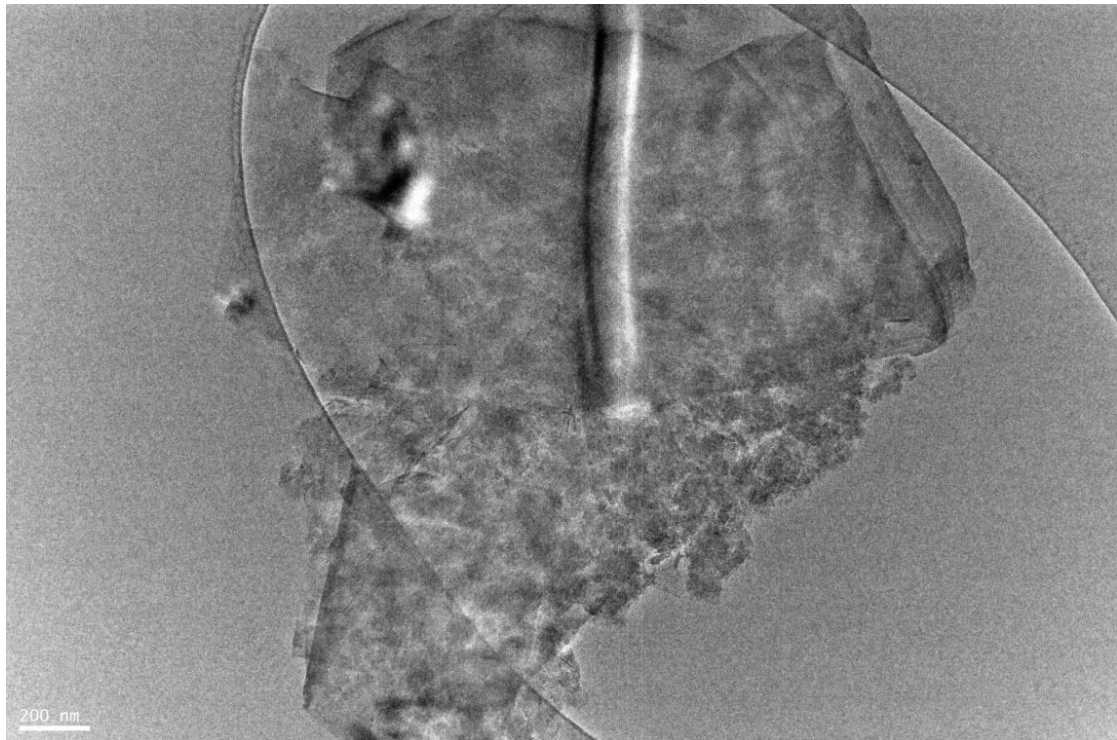


Figure 152 : Particule de graphite broyé sous O_2 1 fois 3 heures possédant les deux types de nanostructures.

- Dans les zones lamellaires, des plans de graphène sont observables et la structure ainsi que la nanostructure sont intactes.

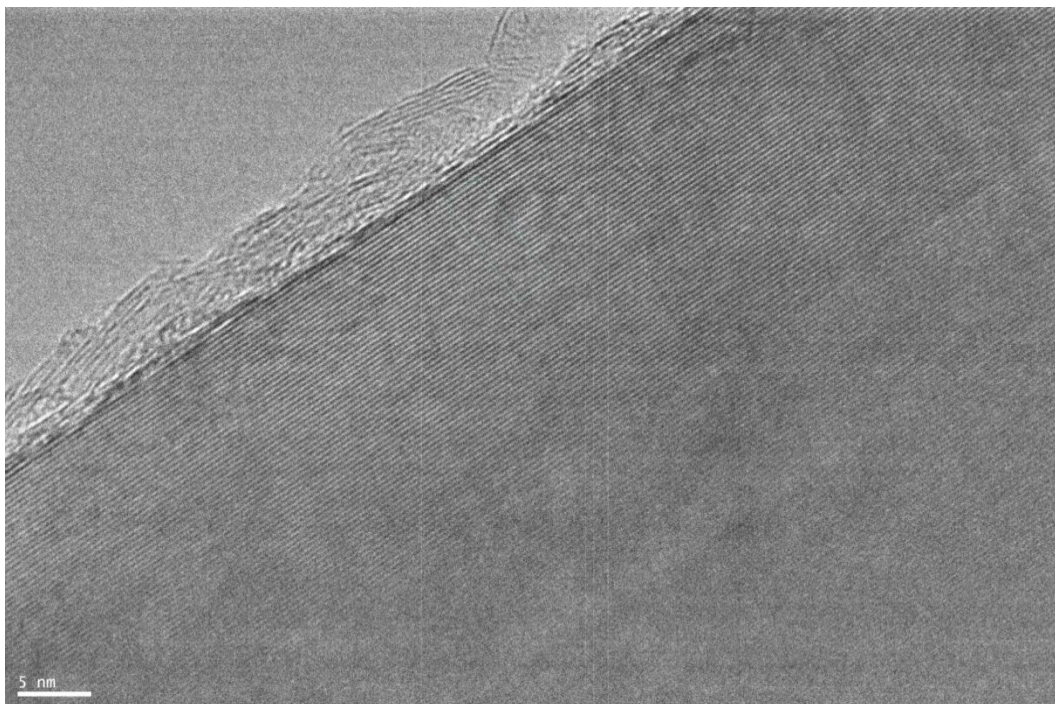


Figure 153 : Zone conservée par le broyage avec une nanostructure lamellaire.

- Dans les zones froissées à nanostructure nanoporeuse, les feuillets sont courts et distordus. Les empilements ne concernent plus que quelques feuillets et des nanopores résultent de ce froissement intense des feuillets.

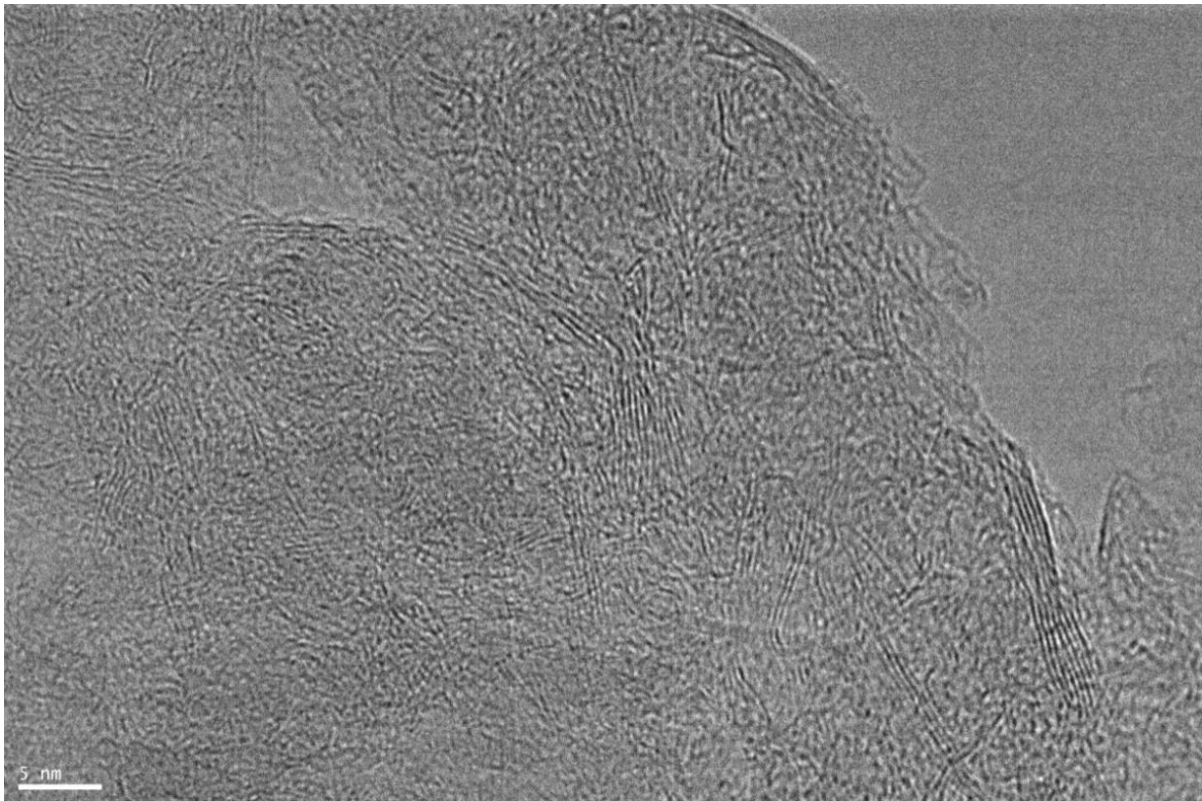


Figure 154 : Zone dégradée par le broyage avec une nanostructure nanoporeuse.

➤ *Conclusion :*

- Ce graphite broyé est peu dégradé dans l'ensemble mais possède une hétérogénéité intéressante dans le cadre de l'analogie avec les graphites irradiés.
- Deux types de morphologies sont observables : de grandes plaquettes planes de 10 microns ainsi que de petites particules de 100 nm contenant des zones ayant des nanostructures nanoporeuses ont pu être caractérisées.
- Une réactivité modérée au CO₂ est attendue.
- Ce matériau un analogue perfectible d'un graphite irradié. En effet, il comporte des zones nanoporeuses alors que la dégradation globale est plutôt faible.

- Graphite broyé 6 fois 3 heures sous atmosphère O_2

➤ Raman ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) : Analogie forte avec les graphites irradiés aux neutrons.

Sur cette figure, les spectres Raman de la particule la plus dégradée (spectre rouge), conservée (spectre vert) et médiane (spectre bleu) sont représentés :

Intensité (u.a.)

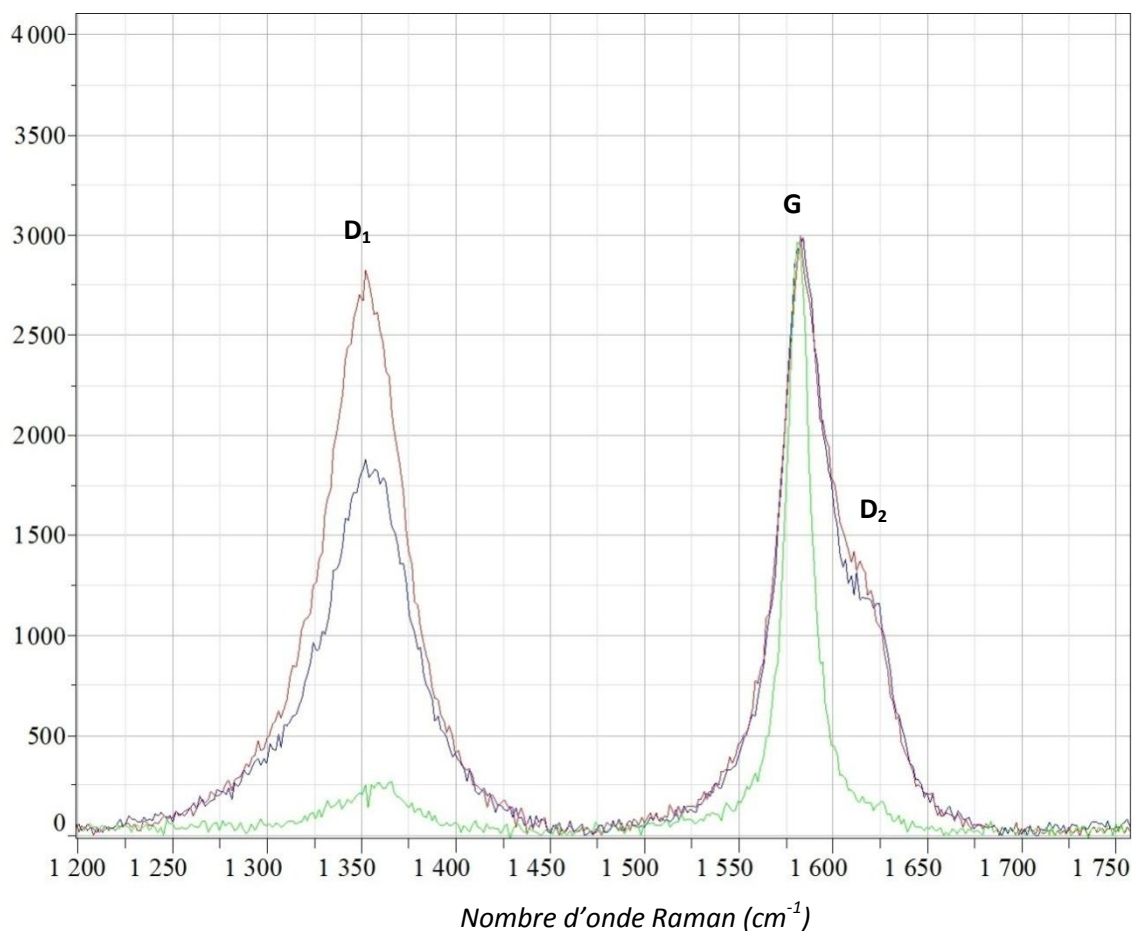


Figure 155 : Spectres Raman du graphite broyé sous O_2 pendant 6 cycles de 3 heures. Particules dégradée (rouge), conservée (vert) et médiane (bleu).

Tableau 25 : Données Raman relatives à la figure 155.

Rapport des intensités I_{D1}/I_G médian	$0,64 \pm 0,01$
Estimation « La » (nm, $C(\lambda_L) = 12,26$)	$19,5 \pm 1$
Rapport des intensités I_{D1}/I_G dégradé	$0,97 \pm 0,01$
Estimation « La » (nm, $C(\lambda_L) = 12,26$)	$12,6 \pm 1$
Rapport des intensités I_{D1}/I_G conservé	$0,075 \pm 0,01$
Estimation « La » (nm, $C(\lambda_L) = 12,26$)	$163,5 \pm 1$

Les modifications structurales modifiées sont proches de ce qui peut être observé sur les graphites irradiés, avec une bande de défaut intense et une grande hétérogénéité.

➤ MET :

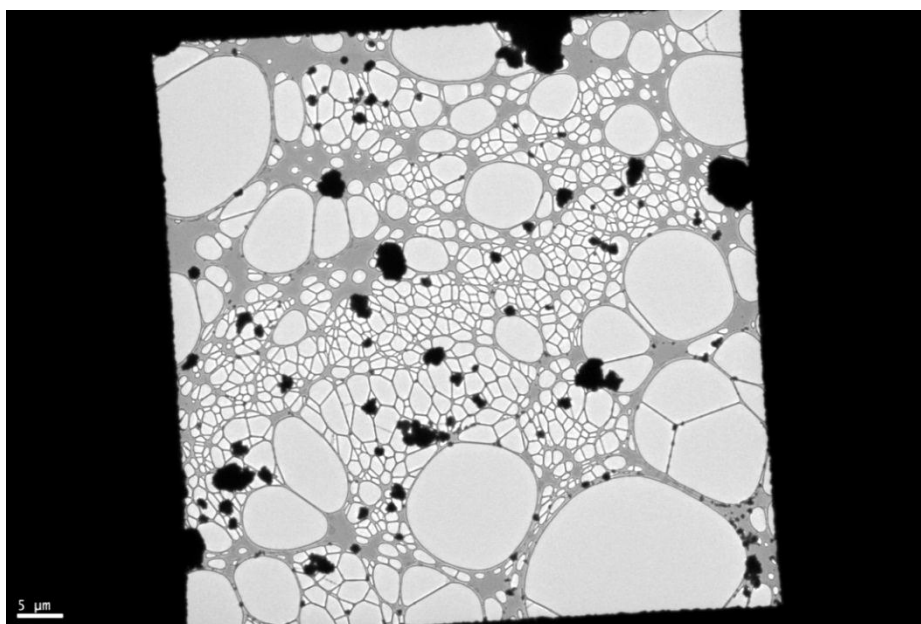


Figure 156 : Observation, à très faible grossissement, de la forme des particules de graphite broyé sous O₂ pendant six cycles de 3 heures.

A première vue, la granulométrie paraît beaucoup plus faible que pour les autres broyages. Beaucoup de particules ont une taille d'environ 1 μm et rares sont celles qui dépassent 5 μm. Comme précédemment, il y a de grandes plaquettes qui paraissent conservées ainsi que de petites particules froissées mais beaucoup plus nombreuses que pour les autres broyages dans cet échantillon. Certaines particules présentent même une ressemblance très poussée avec les particules de G2-27 :

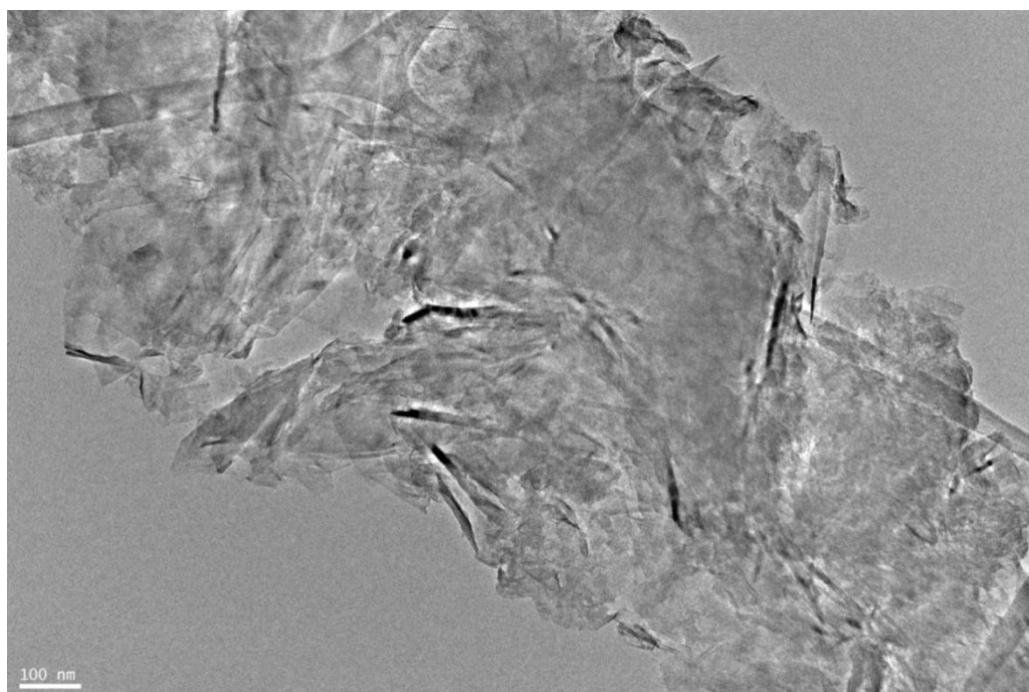


Figure 157 : Particule de graphite broyé sous O₂ 6 fois 3 heures possédant les deux types de nanostructures.

Comme pour les autres graphites broyés, les deux types de nanostructures sont observables, avec un pourcentage plus élevé de nanostructure nanoporeuses pour ce type de broyage, ce qui concorde avec les observations Raman.

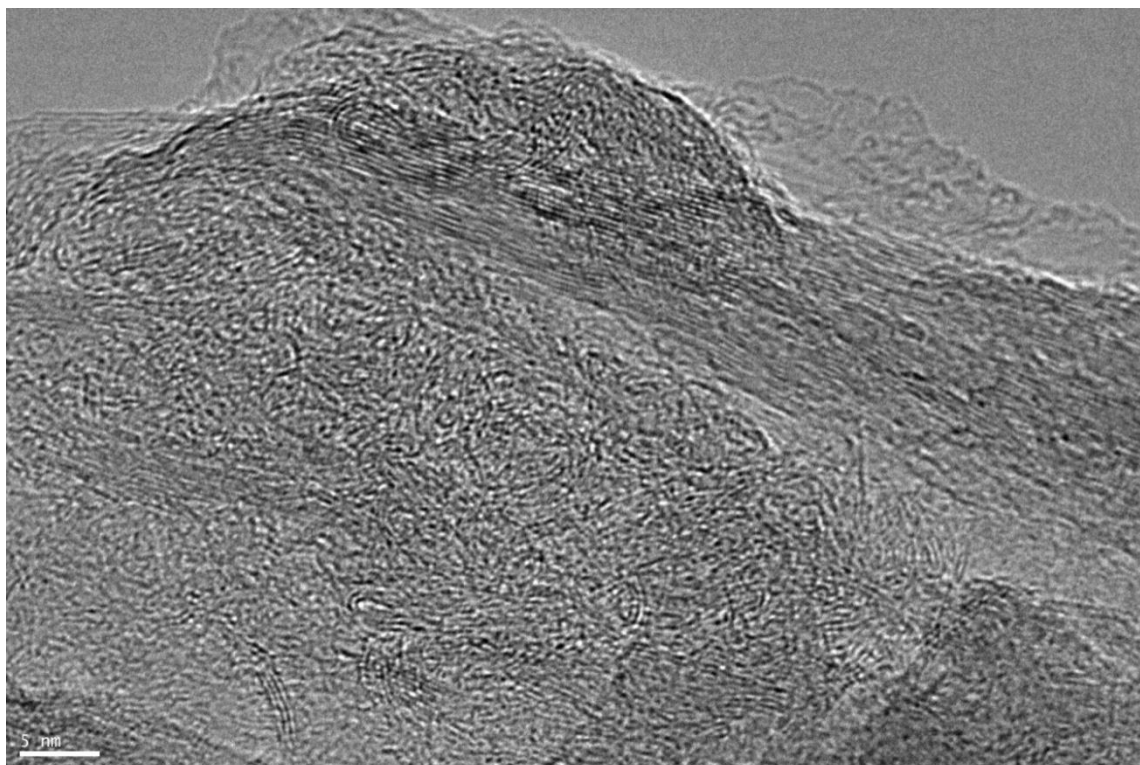


Figure 158 : Zone dégradée par le broyage avec une nanostructure nanoporeuse.

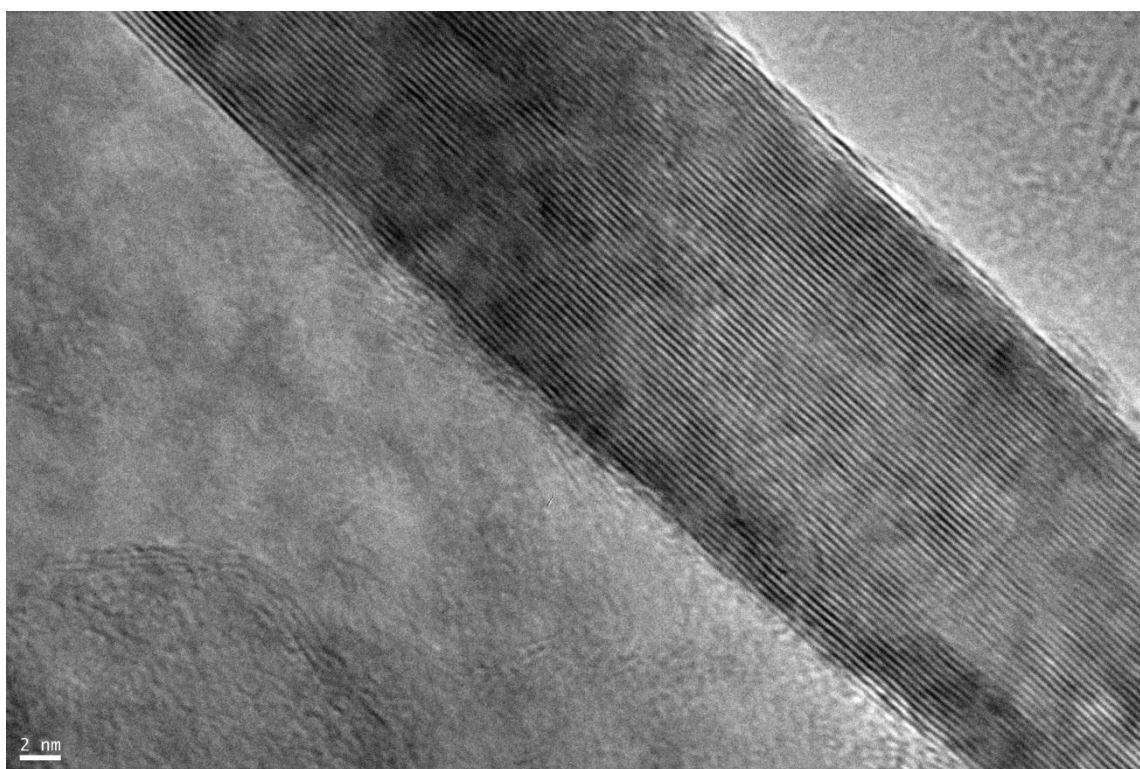


Figure 159 : Zone conservée du broyage avec une nanostructure lamellaire.

Pour quantifier ce pourcentage de zones dégradées, quelques images en fond noir ont été réalisées :



Figure 160 : Images d'une particule de taille moyenne ($1\ \mu\text{m}$), possédant des hétérogénéités au sein de sa nanostructure (Image réalisée au Centre de Recherche sur la Matière Divisée - CRMD).

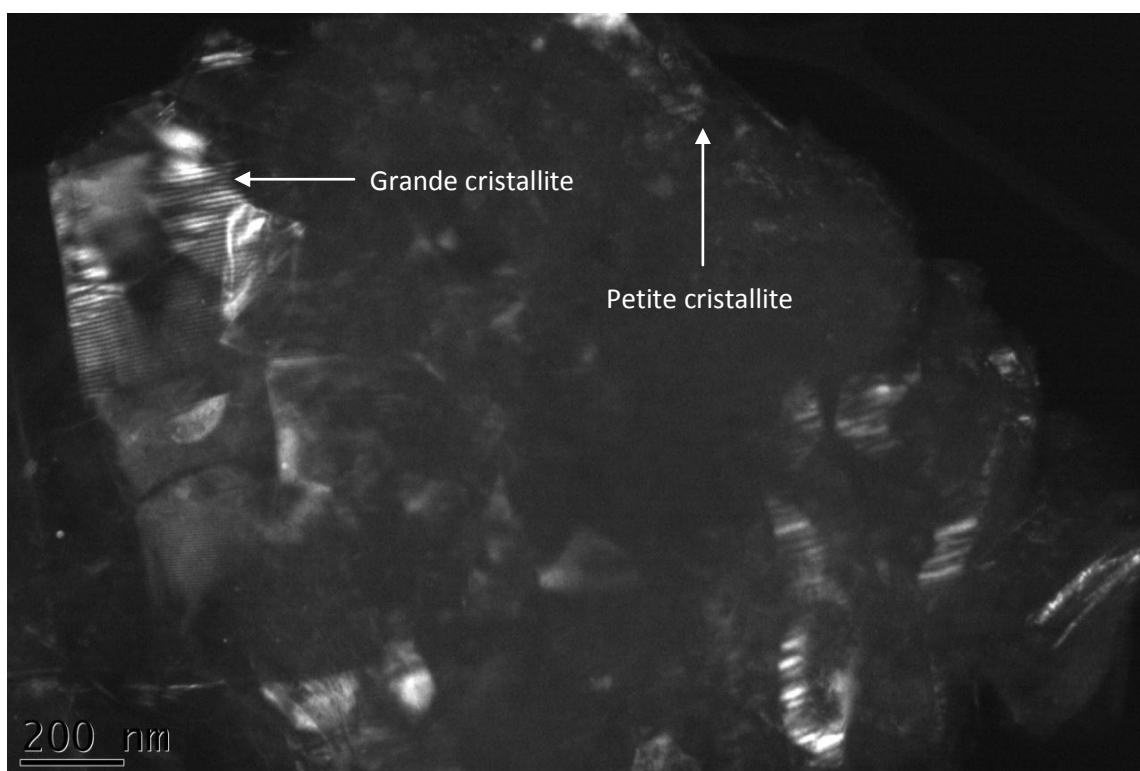


Figure 161 : Image en fond noir (110) d'une particule conservée du broyage ; cristallite faisant plus de 200 nm en haut à gauche (Image réalisée au CRMD).

Les hétérogénéités, de cette particule (figure 160) sont révélées ci-après grâce aux modes fond noir 110 (figure 162) grâce aux franges de Moiré qui correspondent au diamètre des cristallites et au fond noir 002 (figure 163), grâce à la mise en évidence de plis sous forme de bande blanches dont la largeur correspond à la hauteur des cristallites.

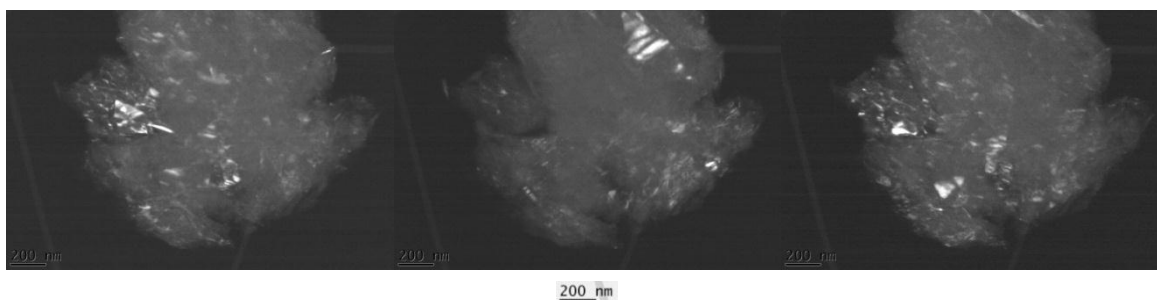


Figure 162 : Fond noir 110, révélateur de zones conservées (cristallites faisant jusqu'à 200 nm environ) de la particule de la figure 160 (Image CRMD).

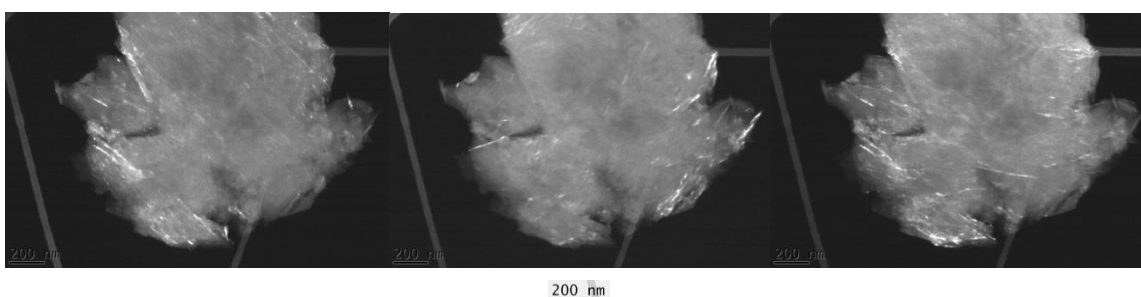


Figure 163 : Fond noir 002, révélateur de zones froissées de la particule de la figure 160.

➤ *Conclusion :*

- Ce graphite broyé est le plus dégradé des échantillons étudiés.
- La granulométrie et nanostructure sont hétérogènes.
- Des particules possédant les deux nanostructures (lamellaire et nanoporeuse) sont observables.
- Des zones nanoporeuses au sein de les particules de taille micrométriques et sont particulièrement représentatives du graphite irradié aux neutrons.
- Une réactivité forte est attendue au CO₂ du fait de l'importante présence de zones nanoporeuses (forte densité de sites actifs).
- C'est un très bon analogue du graphite fortement irradié de type G2-27 ou SLA2-53.
- Conclusion sur l'analogie de l'irradiation neutronique des graphites par broyage mécanique :
 - Le broyage sous NO pendant 1 heure dégrade très peu le graphite originel.
 - Le broyage au CO₂ pendant 1 heure dégrade très partiellement le graphite. La granulométrie et la nanostructure deviennent assez hétérogènes avec de très grandes plaquettes et de très petites particules froissées de nanostructure nanoporeuse.
 - Les particules broyées 3 heures sous oxygène permettent d'obtenir des analogues *via* une dégradation hétérogène en termes de structure et de nanostructure.
 - Le graphite broyé 6 fois 3 heures sous O₂ a donc été étudié en thermobalance pour simuler le traitement par carboxy-gazéification de G2-27 par exemple.