N°d'ordre NNT : 2016LYSE1297

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale de Physique et d'Astrophysique

Spécialité de doctorat : Physico-chimie des Matériaux

Soutenue publiquement le 12 décembre 2016, par :

Nicolas Galy

Comportement du ^{14}C dans le graphite nucléaire : Effets de l'irradiation et décontamination par vaporéformage

---

Devant le jury composé de :

M.	R. Gadiou	Professeur, Université de Haute-Alsace	Président du jury
M.	M.-R. Ammar	Maître de Conférences, Université d'Orléans	Rapporteur
M.	N. Dacheux	Professeur, Université de Montpellier	Rapporteur
M.	E. Balanzat	Directeur de Recherche, CIMAP	Examinateur
M.	J. Buttin	Chargé d'affaires, EDF	Examinateur
Mme	B. Prevel	Maître de Conférences, ILM	Examinatrice
Mme	N. Moncoffre	Directrice de Recherche, IPNL	Directrice de thèse
Mme	N. Toulhoat	Ingénieur - Chercheur CEA, IPNL	Co-directrice de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. le Professeur Frédéric FLEURY**
Président du Conseil Académique	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Fabrice VALLÉE
Directrice Générale des Services	Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur G.RODE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUER-RA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. X. PERROT
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E.PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Le contenu de ce manuscrit est le fruit de plus de trois années de recherche au sein du groupe Aval du Cycle Electronucléaire (ACE) de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL). Ces trois années de thèse n'ont en aucun cas été réalisées en solitaire. Elles ont toujours été ponctuées de nombreux échanges et collaborations. C'est pourquoi je souhaite remercier toutes les personnes ayant contribué au bon déroulement de ce travail.

Je remercie tout d'abord **Guy Chanfray**, directeur de l'IPNL, de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Je tiens bien évidemment à exprimer toute ma reconnaissance et ma très sincère gratitude à **Nathalie Moncoffre**, ma directrice de thèse, qui a su me transmettre les valeurs de la science et du travail en laboratoire. J'adresse également mon infinie reconnaissance à **Nelly Toulhoat**, ma co-directrice de thèse, qui a su me transmettre sa passion du sujet graphite, sa passion de la science, ses conseils de rédaction (notamment en me répétant une citation de Nicolas Boileau : « Ce que l'on conçoit bien s'énonce clairement et les mots pour le dire arrivent aisément »). Merci pour ton aide précieuse dans le traitement de données des clichés de MET auquel nous avons consacré tous les deux plusieurs mois de travail et surtout merci pour ton soutien pendant la rédaction. Merci à toutes les deux pour votre générosité, votre gentillesse, votre implication dans ce sujet et toutes les discussions toujours très constructives qu'on a pu avoir. Ces trois années de thèse passées à vos côtés ont été une très belle expérience et un vrai bonheur. Je vous suis très reconnaissant.

Je remercie également **Nicolas Bérerd** et **Yves Pipon** pour toutes les discussions qu'on a eues (souvent à propos des « nuages de points » des résultats de MET) et l'aide qu'ils ont pu m'apporter sur ce matériau bien embêtant qu'est le graphite. Je les remercie également de m'avoir offert l'opportunité d'enseigner à l'IUT Lyon 1 et pour leur soutien tout au long de la rédaction et tout au long de ces trois années. Je remercie également **Clotilde Gaillard** pour ses discussions, sa gentillesse et nos protocoles d'arrêt de la micro GC et **Nathalie Millard Pinard** et **Stéphane Gavarini** pour leur sympathie.

Ces trois années passées à leurs côtés au sein du groupe ACE ont été une expérience riche et un réel plaisir.

Je remercie également EDF-CIDEN devenu EDF-DP2D pour avoir co-financé cette thèse. J'adresse tout particulièrement mes remerciements à **Gérard Laurent**, toujours de bon conseil (jusqu'aux dernières répétitions avant la soutenance) et chargé de nouvelles idées et **Jérémy Buttin** qui ont tous deux suivi régulièrement mon travail et avec qui j'ai eu des discussions très enrichissantes.

Je remercie, bien sûr, tous les membres du jury de soutenance et notamment **Nicolas Dacheux**, qui m'accompagne dans ma formation depuis ma troisième année de licence et **Mohamed-Ramzi Ammar** d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Merci également à **Roger Gadiou** d'avoir présidé ce jury mais aussi à **Brigitte Prével**, **Emmanuel Balanzat** et **Jérémy Buttin** d'avoir accepté d'être examinateurs de mon travail. Les discussions que j'ai eu avec eux lors de la soutenance ont été constructives, enrichissantes et ont beaucoup contribué au murissement de ce travail.

Toutes les étapes de cette thèse ont été le fruit de nombreuses collaborations.

Je commence donc par remercier **Jean-Noël Rouzaud** de l'ENS Paris pour son immense connaissance des matériaux carbonés, son aide précieuse concernant les traitements de données de MET ou l'interprétation des spectres Raman et ses bons conseils jusqu'aux derniers jours avant la soutenance. Un grand merci également à **Damien Deldicque** de l'ENS Paris pour les heures passées devant « Canal + » en crypté à essayer de trouver des belles zones à analyser sur les lames minces !!!

Au CEMHTI à Orléans, je souhaite remercier **Patrick Simon** pour tous ses conseils sur l'utilisation de la microspectrométrie Raman et pour les bonnes soirées de l'école Carboraman !!! Je remercie, bien sûr, **Mohamed-Ramzi Ammar** pour toutes les discutions (parfois complexes) sur le sens physique des bandes observées en Raman et tous les bons moments passés ensemble. Je remercie également **Aurélien Canizarès** pour la mise en place très précise et délicate des expériences de Raman *in situ*. Et je remercie toutes les autres personnes du CEMHTI qui nous ont aidés à mettre en place la cellule d'irradiation et à préparer les faisceaux d'ions.

Je remercie également l'ensemble du service faisceau d'ions de l'IPNL et plus particulièrement **Clément Bernard**, **Raphaël Fillol**, **Christophe Peaucelle**, **Anthony Duranti** et **Jean Michel Solbes** avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer. Merci pour votre sympathie et les journées de manip malgré les problèmes que nous a posé l'accélérateur 4MV.

Je remercie également toute l'équipe du Tandem d'Orsay pour les expériences d'irradiations, **Roger Gadiou** et **Frédérique Bourlet** de l'IS2M à Mulhouse pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée pendant les étapes de préparation et l'analyse des graphites de SLX 50 broyés, **Yann le Gall** du laboratoire iCube à Strasbourg pour les implantations, **David Troadec** de l'IEMN à Lille pour la préparation des lames MET, **Philippe Sainsot** de l'INSA Lyon pour sa grande disponibilité, pour les mesures par interférométrie optique et les nombreux tests de mesure d'altitude sur mes graphites déstructurés !!! Je remercie également **Julien Amalric** (et nos discutions rugbystiques) et **Jacques Brissot** de Science et Surface pour leur sympathique accueil et la réalisation des très nombreuses analyses SIMS. Je souhaite également adresser mes remerciements à **Angela Perrat-Mabilon** pour son intérêt pour nos recherches, sa gentillesse et ses yeux de lynx en MEB.

Je souhaite remercier les membres du Groupe de Travail R&D Graphite pour toutes les discussions et échanges et notamment **Justin Pageot** dont les travaux ont fait émerger quelques nouvelles idées pour compléter le cinquième chapitre de ma thèse.

Je remercie également **Béatrice Perdriolat** et **Josiane Leblanc** pour leur générosité et leur aide toujours efficace dans les démarches administratives à EDF.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel de l'IPNL et en particulier **Florence Jacmart**, **Sandra Goncalves** et **Maryté Costa** pour leur sympathie et leur efficacité dans toutes les démarches administratives à l'IPNL et **Françoise Olivier** pour son aide à la gestion du stock de bouteilles de gaz. Je remercie également **Clément Chauvet** qui a parfaitement joué son rôle de parrain au sein de l'institut et qui a maintenu mon ordinateur en vie jusqu'à la soutenance !!! D'ailleurs, je remercie également mon ordinateur de ne pas m'avoir lâché au cours de ces trois ans et surtout au moment de la rédaction !!! Je n'oublierai pas les petites frayeurs que tu m'as faites, les pauses obligatoires pour te laisser souffler et les sauvegardes automatiques parfois très longues. Merci également à **Sylvie Flores** pour ses discutions, son aide dans les démarches administratives de l'école doctorale PHAST depuis le premier jusqu'au dernier jour de thèse et pour son extrême gentillesse.

Je souhaite également remercier l'ensemble des doctorants que j'ai eu le plaisir de croiser au sein du groupe ACE pour leur bonne humeur quotidienne. **Gwennaelle Silbermann** qui a fait un travail extraordinaire sur le ^{13}C dans le graphite au cours de sa thèse sur lequel j'ai pu m'appuyer et qui a su me transmettre toutes les techniques d'analyses en laboratoire au cours de mon stage de M2. Tous tes conseils m'ont été très utiles tout au long de ma thèse. **Maël le Guillou**, mon premier co-bureau, avec qui les drôles de discutions sans queue ni tête et les conflits entre Bretons et Catalans ont toujours pimenté nos journées. J'en profite d'ailleurs pour te « marronner ». **Lola Sarrasin**, ma co-bureau depuis 2014, pour qui les pauses café sont les éléments majeurs de sa journée. Merci pour tes techniques sur word parfois farfelues et nos conversations dénuées de sens. Cruciverbiste de talent, je suis persuadé que tu sauras trouver les mots justes pour rédiger ta thèse. Bon courage pour ta dernière ligne droite. **Guillaume Victor** (et son B_4C impolissable), mon autre « co-bureau » puisqu'il a passé plus de temps dans le bureau 418 que le 415. Merci pour ton aide précieuse dans toutes les épreuves de la thèse (manip 24/24h à Orsay avec explosion d'eau à 3h du matin, tous les moments passés à monter et démonter notre cellule d'irradiation, et bien sûr l'épreuve de la rédaction …) Je me souviendrai toujours de notre soutien mutuel dans toutes ces péripéties. Capitaine auto-proclamé de l'équipe de volley du groupe ACE, tu as su nous mener à la victoire trois années consécutives. Merci de nous avoir transmis ton amour du cinéma et ta passion du voyage. Bonne continuation sur les routes de notre belle planète. **Joffrey Baillet**, le troueur de filet qui ne laissait aucune chance à ses adversaires lors du championnat de volley, merci pour toutes les soirées crêpes, jeux et pour tes blagues pas toujours drôles … **Lénaïc Desfougères**, merci pour le travail que tu as fourni au cours de ton stage et ta contribution au chapitre V de ma thèse. Je te souhaite bonne continuation pour ta thèse. **Clémentine Panetier**, à qui je lègue ma co-bureau, et **Luis Escobar** je vous souhaite une bonne thèse au sein du groupe ACE, n'achevez pas l'accélérateur !!! Merci également à **Vianney Motte** pour tes nombreuses blagues lors du congrès IBAF 2016 et bon courage pour la suite et à **Romain Graziani** le cosmologiste perché dans ses galaxies. Je remercie également les autres doctorants de l'IPNL pour les pauses café et plus particulièrement **Boris Teyssier** pour l'organisation d'évènements entre doctorants.

Je voudrais également remercier toutes les personnes qui ont assisté à ma soutenance le lundi 12 décembre 2016.

Je remercie également ma famille, ma belle-famille et mes amis pour leur soutien sans faille pendant ces trois années ponctuées d'excellents moments et de journées plus difficiles (comme la période de rédaction). Même s'ils n'ont pas toujours compris ce que je faisais, ils ont toujours su me remonter le moral. Un grand merci à ceux d'entre eux qui ont organisé le merveilleux repas catalan d'après thèse en pleine fête des lumières 2016.

Je remercie donc **Amélia Fernandez** (de A à Z) ma plus vieille amie mais aussi ma coloc du début de thèse. Généreuse et pleine de vie, passionnée de paillettes, licornes et petites fleurs, elle a toujours réussi à me motiver pour sortir boire un coup en terrasse ou faire les marchés du dimanche matin. Merci également à **José Bolivar**, son compagnon vénézuélien à qui je souhaite bon courage jusqu'à sa soutenance. Merci pour votre compagnie durant les allers-retours à Céret. Merci à tous mes amis de Céret et du Vallespir **Pablo Fernandez**, **Guillem Raynaud**, **Jean Contié, Laurianne Borsnak** dite « **Lolo** », **Juliana Melo-Raynaud** (parce que ça sonne bien), **Marie Nuns** et **Thomas Ribes** (l'ours de Prats) pour leur soutien dans les moments difficiles et leurs soirées de détente quand je rentrais au pays. *Amics per sempre !*

Merci à toute ma famille et en particulier à **Serge Huch**, mon parrain, et **Marie Huch**, ma cousinette, qui m'ont accueilli à chacun de mes passages à Paris et avec qui je garde d'excellents souvenirs gastronomiques, de spectacles et de match de rugby. Merci à mes grand-mères **Anna** et **Josette**,

à ma grand-mère de cœur **Madeleine** mais aussi et surtout à mes parents **Hélène** et **Philippe** *i el meu germà* **Clément** « le lirou » qui ont toujours cru en moi, qui ont toujours su me remotiver et avec qui j'ai toujours un immense plaisir à partager d'incroyables moments. Je vous aime.

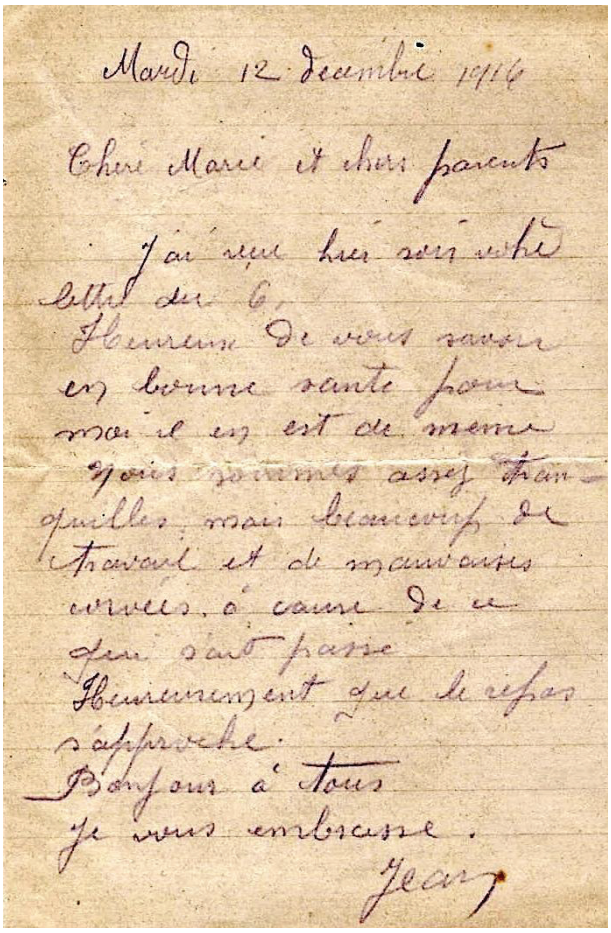
Et parce qu'il y a beaucoup de personnes avec qui on peut vivre mais une seule sans qui je ne peux pas vivre, je remercie de tout mon cœur **Camille Segatti**, qui a su me laisser travailler quand il fallait dans notre petit appartement et avec qui j'ai toujours passé des moments extraordinaires !!! Elle m'a toujours supporté et soutenu pendant la période de rédaction et elle a toujours été prête à me suivre dans les voyages pour « le travail ». Je te dois une fière chandelle pour l'ultime relecture de la thèse !!! Et un grand merci pour tout le reste.

A vous tous, je vous dis un très grand MERCI !! Cette thèse est aussi la vôtre et je vous la dédie.

Je dédie également cette thèse à toutes les personnes qui ont toujours su me soutenir mais qui sont malheureusement parties trop tôt. A tous ceux qui me manquent et à qui je pense toujours.

Mon grand-père **Jean Galy « Jeannot »**, **Marcel Borreil**, **Brigitte Huch**, et **Giselle Mas « Gisou »**.

Enfin, j'ai une pensée particulière pour mon trisaïeul Jean Galy qui, 100 ans jour pour jour avant ma soutenance, écrivait cette lettre depuis les tranchées de la grande guerre. Si nous sommes ici aujourd'hui c'est aussi grâce à eux.



Mardi 12 Décembre 1916

Chère Marie et chers parents

J'ai reçu hier votre lettre du 6.

Heureux de vous savoir en bonne santé pour moi il en est de même nous sommes assez tranquilles mais beaucoup de travail et de mauvaises nuits, à cause de ce feu s'est passé

Heureusement que le repos s'approche.

Bonjour à tous

Je vous embrasse.

Jean

Sempre endavant

Résumé

Le démantèlement des réacteurs nucléaires de première génération UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) génèrera en France environ 23 000 tonnes de déchets de graphites irradiés. Les principaux radionucléides présents dans ces déchets sont des produits d'activation tels que le ^{14}C, le ^{36}Cl et le ^{3}H. Les deux premiers sont dimensionnants pour le stockage, le ^{14}C (T =5730 ans) essentiellement en raison de son inventaire initial important et le ^{36}Cl du fait de sa longue période (302 000 ans). Le scénario de référence envisagé pour la gestion de ces déchets de faible activité à vie longue est le stockage mais une décontamination préalable plus ou moins poussée a également été envisagée. De ce fait, la connaissance de la localisation et la spéciation de ces radionucléides dans le graphite irradié est un prérequis indispensable pour l'optimisation d'un procédé de traitement et l'évaluation de la sûreté du stockage.

L'objectif de cette thèse CIFRE, réalisée en partenariat avec EDF, est de mettre en œuvre des études expérimentales permettant, dans une première partie, de simuler et d'évaluer l'impact de la température, de l'irradiation et de la corrosion radiolytique du graphite sur le comportement migratoire du ^{14}C en réacteur et sur les modifications structurales qui en découlent. Les données ainsi acquises servent d'appui à la deuxième partie de ce travail consacrée à l'étude d'un procédé de décontamination thermique du graphite en présence de vapeur d'eau.

Ce travail est mené par implantation de l'isotope stable ^{13}C permettant de simuler la présence de l'isotope radioactif ^{14}C. L'utilisation de différentes natures de graphite de référence tels qu'un graphite vierge de qualité nucléaire, un graphite modèle HOPG bien ordonné de structure lamellaire et un graphite de structure nanoporeuse de type SLX 50 broyé permet de simuler les différents états de structure rencontrés dans un graphite irradié par des neutrons. L'étude d'échantillons inactifs permet ainsi de s'affranchir des contraintes liées à l'étude d'échantillons radioactifs et de réaliser des études paramétriques du comportement migratoire de l'espèce implantée, difficiles à mettre en œuvre sur du graphite irradié.

La première partie de ce travail consiste en l'étude des effets couplés et découplés de la température et de l'irradiation ionique (simulant l'irradiation neutronique) sur le comportement migratoire du ^{13}C. Les résultats obtenus montrent que, dans la gamme de températures du graphite en réacteur (200 - 500 °C), le ^{13}C est stable quel que soit l'état de l'endommagement de la structure du graphite. D'une manière générale, l'irradiation et la température ont des effets antagonistes. L'irradiation induit une déstructuration du graphite compensée par les effets de recuit conduisant à la réorganisation de la structure dont le degré dépend de l'état initial. Ainsi, en fonction de la localisation du graphite au sein du modérateur, son état de structure sera contrasté selon qu'il aura été irradié dans les zones chaudes à haut flux neutronique ou dans les zones à bas flux et plus froides. Cependant, dans tous les cas, le ^{14}C aura été stabilisé.

La deuxième partie concerne l'étude du procédé de décontamination thermique en présence de vapeur d'eau qui a été réalisée sur un dispositif de thermogravimétrie couplé à un générateur de vapeur d'eau. L'influence de la température (700 °C et 900 °C) et de l'humidité relative (50 % HR et 90 % HR) a été testée à un débit de gaz humide fixe de 50 mL/min sur les différents échantillons de référence. L'utilisation d'eau marquée avec de l'^{18}O a permis de tracer la migration des espèces oxydantes dans le graphite. Ainsi, l'efficacité du procédé a été mise en évidence permettant une élimination préférentielle par gazéification des zones les plus nanoporeuses qui sont à priori également les plus concentrées en ^{14}C. De plus, l'ajout d'un catalyseur nickel préalablement au vaporéformage s'est révélé particulièrement efficace mais au prix d'une gazéification plus importante nécessitant d'ajuster les taux d'imprégnation de Ni.

Mots-clefs : Réacteur UNGG - Démantèlement - Graphite irradié - Carbone 14 - Irradiation ionique - Décontamination - Microspectrométrie Raman - Microscopies électroniques

Abstract

English title: Behavior of ^{14}C in irradiated nuclear graphite: effects of irradiation and decontamination by steam reforming

The decommissioning of French gas cooled nuclear reactors (UNGG) will generate around 23000 tons of irradiated graphite waste containing radionuclides such as ^{14}C, ^{36}Cl. Both might be dose determining at the outlet, ^{14}C as major contributor to the radioactive dose and ^{36}Cl due to its mobility in the clay repository. The reference management for this Low-Level Long-Lived Waste (LLW-LL) is disposal but its partial decontamination has also been foreseen. Therefore, information on inventory, location and speciation of the radionuclides in the irradiated graphite are mandatory for optimizing the decontamination process and to get reliable insights on the behavior of the radionuclides in the repository.

This thesis supported by EDF aims in a first part at studying the impact of temperature, graphite irradiation and radiolytic corrosion on the behavior of ^{14}C and following structure modification. Then, the acquired data are used to support the second part devoted to study ^{14}C decontamination by steam reforming.

^{13}C implantation is used to simulate the presence of ^{14}C. The experiments are carried out on different reference samples such as virgin nuclear graphite, a model and ordered lamellar HOPG graphite and a nanoporous graphite SLX 50 that allow simulating the different structural states of a neutron irradiated graphite.

The first part investigates the coupled and decoupled effects of ion irradiation (used to simulate neutron irradiation) on ^{13}C migration. The results show that, at reactor temperatures of 200 - 500 °C, ^{13}C remains stable whatever the graphite structural disorder level. Irradiation and temperature have antagonist effects: irradiation disorders graphite whereas temperature has an annealing effect leading to a reordering of the graphite structure at a level depending on its initial one. Thus, according to graphite position in the moderator this will lead to structure contrasts depending on whether it has been irradiated at high neutron flux and high temperature or low neutron flux and colder temperature. However, ^{14}C is stabilized in the graphite structure in all cases.

The second part is devoted the study of ^{14}C steam reforming using a thermogravimetric analyzer coupled to a steam generator. The reference samples were analyzed at temperatures of 700 °C and 900 °C and relative humidities of 50 % and 90 % at a constant humid gas rate of 50 mL/min. ^{18}O labelled water was used to follow the migration of the oxidizing species into graphite. Accordingly, the tests put in evidence the preferential gasification of nanoporous graphite that should also be the richest in ^{14}C. Moreover, the addition of Ni to graphite before steam reforming proved to be very efficient but the gasification was very important and needs adjusting Ni impregnation.

Keywords: UNGG reactor - Dismantling - Irradiated graphite - Carbon 14 - Ionic irradiation - Decontamination - Raman microspectrometry - Electronic microscopy

Table des matières

Acronymes 17

Introduction 19

Chapitre I - Contexte et positionnement de l'étude 21

1.1 | La filière Uranium Naturel-Graphite-Gaz (UNGG) - Le graphite dans l'industrie nucléaire 22

1.1.1 | Les réacteurs gaz graphites dans le monde 22

1.1.2 | Les débuts de la filière UNGG en France 24

1.1.3 | Fonctionnement des réacteurs UNGG 25

1.1.3.1 | L'élément combustible 27

1.1.3.2 | Le modérateur 29

1.1.3.3 | Le fluide caloporteur et les circuits primaires et secondaires 31

1.1.4 | Arrêt de la filière UNGG 33

1.2 | Le démantèlement de la filière UNGG 34

1.2.1 | Déconstruction du parc de réacteur d'EDF 34

1.2.2 | Choix du mode de déconstruction de l'empilement 36

1.2.3 | Avancement des travaux de déconstruction 37

1.2.3.1 | Bugey 1 37

1.2.3.2 | Saint Laurent A 38

1.2.3.3 | Chinon 38

1.2.4 | Le centre de conditionnement et d'entreposage ICEDA 39

1.3 | La gestion des déchets radioactifs 39

1.3.1 | Classification des déchets 40

1.3.2 | Inventaire radiologique des graphites irradiés 40

1.3.3 | Les différents scénarios de gestion envisagés et leurs centres de stockage dédiés 42

1.4 | Positionnement de la thèse 44

1.4.1 | Formation du ^{14}C en réacteur 45

1.4.2 | Description du travail de thèse 46

Chapitre II - Etat de l'art 47

2.1 | Le graphite nucléaire des réacteurs UNGG 49

2.1.1 | Synthèse du graphite nucléaire 49

2.1.1.1 | Matière première utilisée pour la synthèse du graphite nucléaire 50

2.1.1.2 | Etapes de fabrication et évolution de la structure du graphite nucléaire 51

2.1.1.3 | Structure multi-échelle du graphite 53

2.1.2 | Propriétés du graphite nucléaire 56

2.1.2.1 | Propriétés physiques 56

2.1.2.2 | Propriétés de symétrie et vibrationnelles du graphite 57

2.2 | Comportement du graphite nucléaire en réacteur 60
2.2.1 | Effets de l'irradiation sur le graphite nucléaire 60
2.2.1.1 | L'interaction des neutrons avec la matière 60
2.2.1.2 | L'interaction des ions avec la matière 62
2.2.1.3 | Modifications structurales induites par l'endommagement balistique sur le graphite 62
2.2.1.4 | Effet Wigner 66
2.2.1.5 | Modification des propriétés physiques du graphite sous irradiation 67
2.2.2 | Effets de l'oxydation thermique du graphite en réacteur 69
2.2.2.1 | Oxydation du graphite 69
2.2.2.2 | Régimes d'oxydation du graphite 71
2.2.3 | Effets de la corrosion radiolytique sur le graphite nucléaire 73
2.2.3.1 | Radiolyse du gaz caloporteur et corrosion radiolytique du graphite 73
2.2.3.2 | Inhibition de la corrosion radiolytique du graphite 75
2.2.4 | Les dépôts en surface du graphite : nature et conséquences 76
2.2.4.1 | Les dépôts carboxydés 77
2.2.4.2 | Les dépôts carboxyhydrogénés 77
2.2.5 | Activation neutronique des impuretés du graphite 78

2.3 | Comportement du ^{14}C dans le graphite nucléaire en réacteur 80
2.3.1 | Formation et localisation dans le graphite en réacteur 80
2.3.2 | Comportement migratoire du ^{14}C dans le graphite 80
2.3.2.1 | Effets de la température sur le comportement migratoire du précurseur ^{14}N 81
2.3.2.2 | Effets de la température sur le comportement migratoire du ^{14}C 82
2.3.2.3 | Effets de l'irradiation sur le comportement migratoire du ^{14}C 83

2.4 | Lixiviation en conditions de stockage 85

2.5 | Comportement du graphite et du ^{14}C sous l'effet de l'oxydation en vue d'une purification 88
2.5.1 | Carboxy-gazéification du graphite 88
2.5.2 | Traitement du graphite par procédés chimiques 91
2.5.3 | Vaporéformage 91
2.5.3.1 | Vaporéformage des graphites allemands 91
2.5.3.2 | Essais en atmosphère inerte 92
2.5.3.3 | Essais en atmosphère humide 94
2.5.3.4 | Vaporéformage du graphite français 96

2.6 | Conclusion et positionnement de l'étude 98

Chapitre III - Préparation et caractérisation des échantillons 99

3.1 | Choix des échantillons 101
3.1.1 | Echantillons de graphite nucléaire 101
3.1.2 | Echantillons de graphite HOPG 103
3.1.3 | Echantillons de graphite déstructuré (SLX 50 broyé) 104
3.1.3.1 | Broyage de la poudre SLX 50 104
3.1.3.2 | Imprégnation 106
3.1.3.3 | Pastillage 107

3.2 | Simulation de la présence du ^{14}C et de différents états de structure par implantation ionique 107
3.2.1 | Implantation ionique de ^{13}C 107
3.2.2 | Implantation ionique de ^{37}Cl 111

3.3 | Techniques de caractérisation 112
3.3.1 | Analyse élémentaire par SIMS 112
3.3.2 | Etude de l'état de surface par microscopie optique et par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 116
3.3.3 | Caractérisation structurale 120
3.3.3.1 | Etude de l'état de la microstructure du graphite par microspectrométrie Raman 120
3.3.3.2 | Etude de l'état de la microstructure par Microscopie Electronique à Transmission (MET) 122
3.3.4 | Caractérisation des poudres issues du graphite SLX 50 134

3.4 | Conclusion 144

Chapitre IV - Etude des effets de l'irradiation sur la mobilité du ^{14}C et sur la structure du graphite *145*

4.1 | Description du protocole expérimental des irradiations 147
4.1.1 | Choix des conditions d'irradiation 147
4.1.2 | Description des dispositifs d'irradiation 152
4.1.2.1 | Dispositif d'irradiation sous vide 152
4.1.2.2 | Dispositif d'irradiation sous « gaz UNGG » avec analyse Raman *in situ* 152

4.2 | Effet de la température seule 155
4.2.1 | Sur des échantillons de graphite initialement très déstructurés par l'implantation 155
4.2.1.1 | Comportement structural du graphite 155
4.2.1.2 | Comportement migratoire du ^{13}C dans le graphite 156
4.2.2 | Sur des échantillons de graphite initialement peu déstructurés 156

4.3 | Effet de l'irradiation en régime majoritairement balistique 157
4.3.1 | Sur des échantillons de graphite initialement très déstructurés 157
4.3.1.1 | Etude de l'état de la surface par MEB 157
4.3.1.2 | Etude des effets des contraintes liées à l'irradiation aux ions argon 163
4.3.1.3 | Etude de la structure du graphite par microspectrométrie Raman 167
4.3.1.4 | Etude microstructurale du graphite par MET 169
4.3.1.5 | Comportement migratoire du ^{13}C dans le graphite 170
4.3.2 | Sur des échantillons de graphite initialement peu déstructurés 172
4.3.2.1 | Etude de l'état de la surface par microscopie optique 172
4.3.2.2 | Etude de la structure du graphite par microspectrométrie Raman 173
4.3.2.3 | Etude microstructurale du graphite par MET 174
4.3.3 | Conclusion sur les effets de l'irradiation en régime majoritairement balistique 174

4.4 | Effet de l'irradiation en régime majoritairement électronique 175
4.4.1 | Sur des échantillons de graphite initialement très déstructurés 175
4.4.1.1 | S_e inférieur au seuil de création de trace (S_e = 3700 keV/µm) 175
4.4.1.2 | S_e supérieur au seuil de création de trace (S_e = 16700 keV/µm) 179
4.4.1.3 | S_e du même ordre de grandeur qu'en réacteur (S_e = 75 keV/µm) 181
4.4.2 | Sur des échantillons de graphite initialement peu déstructurés 182
4.4.2.1 | S_e inférieur au seuil de création de trace 182
4.4.2.2 | S_e supérieur au seuil de création de trace (S_e = 16700 keV/µm) 184
4.4.2.3 | S_e du même ordre de grandeur qu'en réacteur (S_e = 75 keV/µm) 185
4.4.3 | Conclusion sur les effets de l'irradiation en régime majoritairement électronique 200

4.5 | Discussions et conclusions 201

Chapitre V - Etude d'un procédé de décontamination du ^{14}C du graphite nucléaire irradié par traitement thermique en présence de vapeur d'eau ____ *207*

5.1 | Protocole général du vaporéformage ____ **209**
5.1.1 | Rappels sur l'oxydation du graphite ____ 209
5.1.2 | Description du dispositif de vaporéformage ____ 210
5.1.3 | Choix des conditions expérimentales de vaporéformage ____ 212
5.1.3.1 | Rappel des conditions antérieures ____ 212
5.1.3.2 | Conditions choisies pour cette étude ____ 213

5.2 | Etude du vaporéformage du graphite nucléaire de type SLA2 ____ **216**
5.2.1 | Diffusion des espèces oxydantes à température ambiante ____ 216
5.2.2 | Influence de la durée de traitement, de la température et du taux d'humidité relative sur la mobilité du ^{13}C implanté et sur la perte de masse du graphite ____ 218
5.2.2.1 | Mise en évidence de l'altération de la surface ____ 218
5.2.2.2 | Etude de la perte de masse en fonction de la durée du traitement ____ 218
5.2.2.3 | Etude du comportement du ^{13}C implanté et de l'^{18}O ____ 219

5.3 | Etude du vaporéformage d'un échantillon de graphite HOPG ____ **225**
5.3.1 | Mise en évidence de l'altération de surface de l'échantillon ____ 225
5.3.2 | Etude de la perte de masse ____ 229
5.3.3 | Influence du traitement sur la mobilité du ^{13}C implanté ____ 229

5.4 | Etude du vaporéformage du graphite SLX 50 ____ **231**
5.4.1 | Etude du vaporéformage du graphite SLX 50 non imprégné ____ 231
5.4.1.1 | Etude de la perte de masse ____ 231
5.4.1.2 | Etude de la diffusion du ^{18}O dans les pastilles ____ 236
5.4.1.3 | Etat de surface des échantillons ____ 237
5.4.2 | Utilisation de catalyseurs dans le procédé de vaporéformage ____ 240
5.4.2.1 | Etude de la perte de masse du graphite en fonction du taux d'imprégnation ____ 240
5.4.2.2 | Mise en évidence par MEB de la forte dégradation des pastilles imprégnées ____ 241

5.5 | Conclusions ____ **244**

Conclusion générale ____ *245*

Annexes ____ *247*

Annexe A - Simulation Monte-Carlo : SRIM ____ **248**

Annexe B - Logiciel AnalysePlan ____ **249**

Liste des figures ____ *251*

Liste des tableaux ____ *261*

Références bibliographiques ____ *265*

Acronymes

ACE	Aval du Cycle Electronucléaire
AGR	*Advanced Gas-cooled Reactor* – Réacteur Avancé refroidi au Gaz
AIEA	Agence Internationale de l'Energie Atomique - *International Atomic Energy Agency (IAEA)*
Andra	Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs
ASN	Autorité de Sûreté Nucléaire
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BUA	Bugey A
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
CEMHTI	Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation
CHA	Chinon A
CIDEN	Centre d'Ingénierie de Déconstruction et Environnement
Cigeo	Centre industriel de stockage géologique
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CTμ	Centre technologique des Microstructures
DP2D	Direction des Projets Déconstruction et Déchets
dpa	Déplacement par atome
EDF	Electricité de France
EDX	*Energy Dispersive X-ray spectrometry* - Analyse Dispersive en Energie
EL	Eau Lourde
ENS	Ecole Normale Supérieure
FA-VL	Faible Activité à Vie Longue
FIB	*Focused Ion Beam* - Sonde Ionique Focalisée
FWHM	*Full Width at Half maximum* - Largeur à Mi-Hauteur
HOPG	*Highly Ordered Pyrolytic Graphite* - Graphite Pyrolytique Hautement Ordonné
HR	Humidité Relative

ICEDA	Installation de Conditionnement et d'Entreposage de Déchets Activés
IEMN	Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie
IN2P3	Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules
IPNL	Institut de Physique Nucléaire de Lyon
LaMCoS	Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures
Magnox	*Magnesium non-oxidising* – Magnésium inoxydable
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
NRA	*Nuclear Reaction Analysis* - Analyse par Réaction Nucléaire
PF	Produit de Fission
REP	Réacteur à Eau Pressurisée - *Pressurized Water Reactor (PWR)*
SCI	Stockage sous Couverture Intacte
SCR	Stockage sous Couverture Remaniée
SIMS	*Secondary Ion Mass Spectrometry* - Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire
SLA	Saint-Laurent A
SRIM	*Stopping and Range of Ions in Matter* - Arrêt et Parcours des Ions dans la Matière
TEL	Transfert d'Energie Linéique
TQI	Tel Qu'Implanté
UCBL	Université Claude Bernard Lyon 1
UNGG	Uranium Naturel-Graphite-Gaz
USB	Unité Structurale de Base
XPS	*X-ray Photoelectron Spectroscopy* - Spectroscopie de Photoélectrons X
ZOE	Zéro (faible puissance)-Oxyde d'uranium-Eau lourde (EL1)

Introduction

En France, la première génération de réacteurs nucléaires, la filière Uranium Naturel-Graphite-Gaz (UNGG), a été développée dans les années 1950 par le Commissariat à l'Energie Atomique[1] (CEA) avec l'objectif de produire le plutonium destiné à l'armement nucléaire. Trois réacteurs à vocation plutonigène ont alors été mis en service sur le site du CEA de Marcoule entre 1956 et 1959. Par la suite, dans le cadre d'une politique visant à assurer l'indépendance énergétique de la France, l'entreprise Electricité de France (EDF) a construit et exploité à des fins civiles six réacteurs UNGG pour la production d'électricité. Ils ont été mis en service entre 1963 et 1972 à Chinon, Saint-Laurent-des-Eaux et Bugey. En 1969, l'Etat français choisit d'abandonner, pour des raisons principalement économiques, la technologie UNGG au profit de la filière américaine REP (Réacteur à Eau Pressurisée). Les neuf réacteurs UNGG exploités par le CEA et EDF sont progressivement mis à l'arrêt définitif entre 1968 et 1994.

Le démantèlement de ces neuf réacteurs génèrera à terme une quantité importante de déchets dont environ 23 000 tonnes de graphite irradié, provenant majoritairement du modérateur neutronique. Ces déchets, classés dans la catégorie des déchets de faible activité à vie longue du fait de l'activité et des périodes des radionucléides qu'ils contiennent, devront être stockés. Quel que soit le scénario de gestion envisagé, les études de sûreté à long terme montrent que la performance du stockage dépendra entre autres de l'inventaire radiologique des déchets et des caractéristiques du site de stockage. Ainsi, un traitement de décontamination des graphites a été envisagé afin d'en extraire les radioéléments à vie longue tels que le ^{36}Cl et ceux qui contribuent le plus fortement à l'activité initiale tels que le ^{14}C ou le tritium. Leur inventaire pourrait alors être abaissé à un niveau acceptable pour un stockage en surface ou en subsurface.

Dans ce contexte, ce travail de thèse, réalisé dans le cadre d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (CIFRE), cofinancé par EDF, a été mené au sein du Groupe Aval du Cycle Electronucléaire (ACE) de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL). Dans un premier temps, il a pour objectif d'apporter les données expérimentales nécessaires à la compréhension du comportement du ^{14}C et de celui du graphite lui-même lors de l'irradiation en réacteur. Les trois paramètres qui peuvent avoir une influence sur ces comportements sont la température, la corrosion radiolytique et l'irradiation. Les deux premiers ont déjà été étudiés par Gwennaelle Silbermann au cours de sa thèse [Silbermann 2013]. Le premier volet de la thèse est donc axé sur les effets de l'irradiation couplée ou non à la température. Le second volet de la thèse est consacré à l'étude d'un procédé de purification des déchets. Cette partie s'appuie sur les résultats préliminaires obtenus sur le sujet par G. Silbermann au cours de sa thèse, et prend en considération les résultats de la première partie de la thèse concernant le comportement du ^{14}C en conditions réacteur. L'objectif est de démontrer la faisabilité d'un procédé de décontamination thermique du ^{14}C en atmosphère oxydante en se basant sur le brevet déposé par EDF [Laurent 2010] utilisant de le vaporéformage. Tous ces travaux sont menés par implantation ionique de l'isotope stable minoritaire du carbone, le ^{13}C, dans des graphites plus ou moins déstructurés. Cette méthode permet de simuler la présence du ^{14}C dans le graphite en s'affranchissant des contraintes liées à l'utilisation de matières radioactives.

Le Chapitre 1 permet d'introduire le contexte de l'étude en décrivant la filière Uranium Naturel, graphite gaz (UNGG) et en détaillant le rôle du graphite en réacteur et son devenir. Le Chapitre 2

[1] Depuis 2010, Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives

est un travail de recherche bibliographique et détaille l'évolution des propriétés du graphite et du ^{14}C depuis la synthèse du graphite jusqu'au stockage des déchets en passant par leur comportement en réacteur. Le Chapitre 3 permettra de présenter les différents types d'échantillons utilisés et leurs caractéristiques initiales, ainsi que la technique d'implantation ionique et toutes les techniques d'analyse mises en œuvre tout au long des expériences. Le Chapitre 4 expose les effets observés sur le comportement structural du graphite et le comportement migratoire du ^{14}C sous irradiation. Enfin, le Chapitre 5 détaille l'étude du procédé de purification thermique du graphite en présence d'espèces oxydantes.

Chapitre I
Contexte et positionnement de l'étude

Ce premier chapitre permet d'introduire le contexte de l'étude. Nous abordons le fonctionnement des réacteurs UNGG, leur démantèlement ainsi que la gestion des déchets générés. Enfin, nous introduisons la problématique de l'étude qui est liée à la présence du ^{14}C dans le graphite irradié, radionucléide d'intérêt pour le retraitement et le stockage des déchets de graphite.

1.1 | La filière Uranium Naturel-Graphite-Gaz (UNGG) - Le graphite dans l'industrie nucléaire 22
1.1.1 | Les réacteurs gaz graphites dans le monde 22
1.1.2 | Les débuts de la filière UNGG en France 24
1.1.3 | Fonctionnement des réacteurs UNGG 25
1.1.3.1 | L'élément combustible 27
1.1.3.2 | Le modérateur 29
1.1.3.3 | Le fluide caloporteur et les circuits primaires et secondaires 31
1.1.4 | Arrêt de la filière UNGG 33

1.2 | Le démantèlement de la filière UNGG 34
1.2.1 | Déconstruction du parc de réacteur d'EDF 34
1.2.2 | Choix du mode de déconstruction de l'empilement 36
1.2.3 | Avancement des travaux de déconstruction 37
1.2.3.1 | Bugey 1 37
1.2.3.2 | Saint Laurent A 38
1.2.3.3 | Chinon 38
1.2.4 | Le centre de conditionnement et d'entreposage ICEDA 39

1.3 | La gestion des déchets radioactifs 39
1.3.1 | Classification des déchets 40
1.3.2 | Inventaire radiologique des graphites irradiés 40
1.3.3 | Les différents scénarios de gestion envisagés et leurs centres de stockage dédiés 42

1.4 | Positionnement de la thèse 44
1.4.1 | Formation du ^{14}C en réacteur 45
1.4.2 | Description du travail de thèse 46

Ce premier chapitre aborde le contexte dans lequel s'inscrit mon travail de thèse en présentant la filière Uranium Naturel-Graphite-Gaz depuis le choix de cette filière par l'industrie nucléaire jusqu'au démantèlement des réacteurs et la gestion des déchets engendrés. La problématique liée à la gestion des déchets de graphite y est abordée et permet de positionner cette étude du point de vue des radionucléides à considérer et notamment du ^{14}C qui fait l'objet de cette thèse.

1.1 | La filière Uranium Naturel-Graphite-Gaz (UNGG) - Le graphite dans l'industrie nucléaire

1.1.1 | Les réacteurs gaz graphites dans le monde

Le graphite est un matériau de choix pour l'industrie électronucléaire car un certain nombre de ses propriétés font de lui un modérateur neutronique relativement efficace. Il a donc été très largement utilisé depuis la première pile atomique dite de « Fermi » construite en 1942 aux Etats-Unis [Sachs 1984] jusqu'aux plus récents prototypes de réacteurs qualifiés de « réacteurs du futur » [Bonin 2006] en passant par des réacteurs électrogènes toujours en exploitation actuellement dans le monde [AIEA 2006, AIEA 2016].

Les principaux types de réacteurs nucléaires utilisant ou ayant utilisé du graphite peuvent être répertoriés en quatre grandes catégories :

- les piles refroidies à l'air destinées à la production de plutonium militaire comme les piles X-10 aux USA, Windscale au Royaume-Uni et G1 en France ;
- les réacteurs électrogènes de puissance refroidis à l'eau légère comme les réacteurs graphites à eau bouillante de type RBMK dont une trentaine d'exemplaires est encore en exploitation en Russie, Ukraine et Lituanie ;
- les réacteurs électrogènes de puissance refroidis au dioxyde de carbone comme les réacteurs de la filière UNGG en France ou leurs analogues de la filière Magnox qui a été développée indépendamment à la même période dans les années 1950 au Royaume-Uni. La filière Magnox a par ailleurs été exploitée en Italie, au Japon et en Corée du Nord. La filière UNGG de conception française a également été exportée à Vandellos en Espagne, seul réacteur UNGG vendu. Cette catégorie inclut également les réacteurs AGR (successeurs des réacteurs Magnox) dont 14 sont en exploitation commerciale actuellement au Royaume-Uni.
- les divers prototypes de réacteurs électrogènes à haute température (HTR ou VHTR) de génération IV, généralement refroidis à l'hélium qui sont en cours de développement dans divers pays.

En raison de la diversité des installations nucléaires mettant en œuvre du graphite nucléaire et des nombreuses fonctions auxquelles le graphite peut être associé dans un seul et même réacteur (modérateur, réflecteur, protection radiologique, support d'élément combustible, etc.), il est difficile de recenser avec précision les quantités de graphite nucléaire existant actuellement dans le monde [Andra 2015]. D'après le document publié en 2006 par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) [AIEA 2006], la quantité de graphite nucléaire représente environ 164 000 tonnes au niveau mondial. Les recensements les plus récents [Bonal 2004, AIEA 2016] évaluent toutefois la quantité de graphite irradié dans le monde à 250 000 tonnes. La figure 1-1 montre que les trois principaux producteurs de déchets de graphite nucléaire sont le Royaume-Uni, la Russie et les Etats-Unis d'Amérique. La France arrive en quatrième position avec 23 000 tonnes.

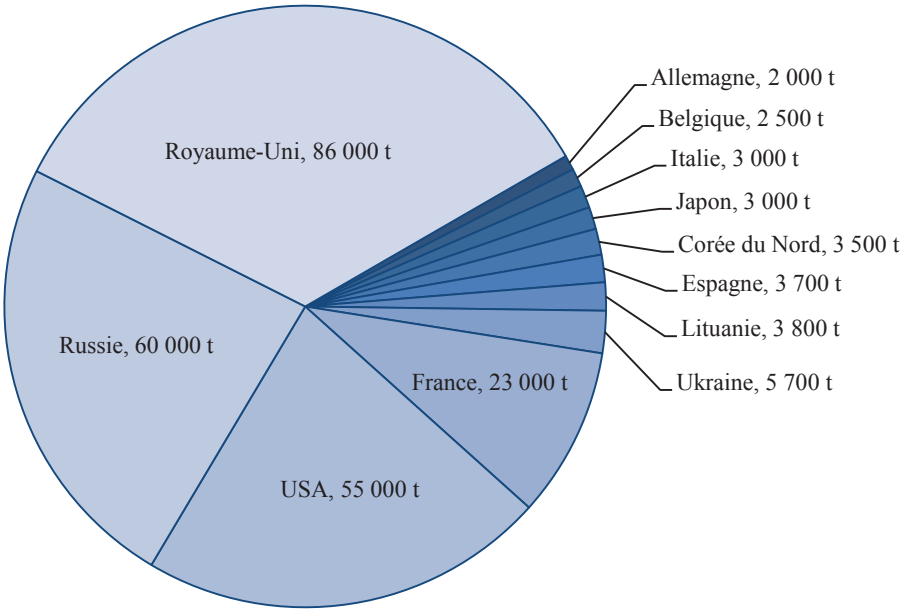


Figure 1-1 : *Estimation de l'inventaire mondial en déchets de graphite irradié [AIEA 2016]*

Contrairement à la France, de nombreux pays ont choisi une stratégie de démantèlement différé. De ce fait, le financement de la recherche de solutions de stockage du graphite nucléaire irradié n'est pas une priorité dans ces pays non soumis à un cadre réglementaire à échéance proche.

1.1.2 | Les débuts de la filière UNGG en France

En 1945, le monde émerge de plusieurs années d'une guerre durant laquelle les américains ont montré leur maitrise de l'énergie atomique. Dès lors, en France, le général de Gaulle perçoit les enjeux de cette nouvelle énergie et crée en octobre 1945 le Commissariat à l'énergie atomique (CEA), un organisme de recherche consacré à l'énergie atomique. Rapidement, le CEA oriente ses travaux sur les applications militaires et civiles de l'énergie atomique en travaillant sur des réacteurs expérimentaux tels que la pile Zoé (Zéro (faible puissance)-Oxyde d'uranium-Eau lourde). A cette époque, la France dispose de minerais d'uranium en quantité suffisante pour répondre au besoin de combustible nucléaire, cependant elle ne possède pas d'eau lourde[2] ni d'usine d'enrichissement car cette technologie n'est pas encore maîtrisée à l'échelle industrielle. Ces contraintes réduisent considérablement les choix de la filière de réacteur à exploiter. Les différentes options possibles se caractérisent par une combinaison de trois éléments principaux : le combustible, le modérateur et le caloporteur. En France, l'industrie du graphite est suffisamment développée depuis un certain nombre d'années pour les besoins des industries électrochimiques et électrométallurgiques. Ainsi, l'ensemble de ses propriétés sont déjà bien connues. Le graphite est un modérateur intéressant car il absorbe peu les neutrons et permet ainsi l'utilisation d'un combustible en uranium naturel non-enrichi. Concernant le caloporteur, le premier réacteur sera refroidi à l'air mais les suivants utiliseront le dioxyde de carbone car il est disponible, peu couteux et déjà bien connu dans le monde industriel. Il possède de bonnes caractéristiques

[2] Protoxyde de deutérium (D_2O)

de transfert thermique (pour un gaz) et de bonnes propriétés neutroniques et il est chimiquement compatible avec l'utilisation du graphite comme modérateur et avec les matériaux de gainage et le combustible [Barré 2006].

La décision est donc prise de s'orienter vers la filière de conception française, analogue de la filière britannique des réacteurs Magnox, de réacteurs modérés au graphite, refroidis au dioxyde de carbone sous pression, avec des éléments combustibles en uranium naturel. Dans les années 1950, l'objectif initial de ces réacteurs est indissociable de la volonté des gouvernements français de l'époque d'accéder à un combustible suffisamment enrichi en matière fissile pour des applications militaires en vue de la fabrication de l'arme atomique. La France et la Grande-Bretagne qui, à cette époque ne maîtrisent pas à l'échelle industrielle les techniques de séparation isotopique, ont donc produit en réacteur graphite-gaz un isotope fissile dont la séparation des autres radionucléides était alors maîtrisée : le plutonium 239. En effet, l'activation neutronique de l'^{238}U suivie des désintégrations β^- successives du ^{239}U et du ^{239}Np permet la production de ^{239}Pu selon la réaction [1-1] suivante :

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}U + \gamma \rightarrow {}^{239}_{93}Np + {}^{0}_{-1}e + \overline{\nu} \rightarrow {}^{239}_{94}Pu + {}^{0}_{-1}e + \overline{\nu} \qquad [1\text{-}1]$$

La filière à neutrons thermiques UNGG, de conception française, voit donc le jour à Marcoule où sont construits successivement les réacteurs G1 en 1956 (G pour Graphite) à vocation plutonigène pour la force de frappe française, puis G2 en 1959 et G3 en 1960. Suivront ensuite six autres réacteurs mis en service entre 1963 et 1972 et exploités par EDF.

1.1.3 | Fonctionnement des réacteurs UNGG

Finalement, entre 1956 et 1994, 9 réacteurs de la filière UNGG ont été exploités en France. Les trois réacteurs de Marcoule (G1, G2 et G3), les trois réacteurs de Chinon (CHA1, CHA2 et CHA3), les deux réacteurs de Saint Laurent des Eaux (SLA1 et SLA2) et celui de Bugey (BUA1) sont localisés sur la carte de France de la figure 1-2 [Le Guillou 2014 b].

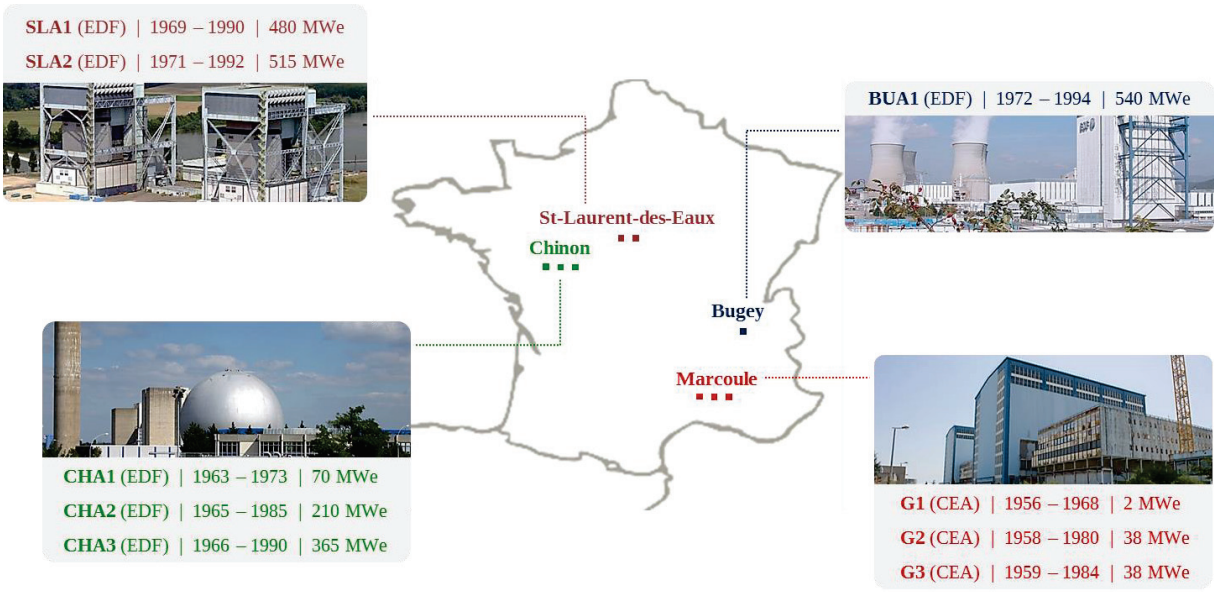


Figure 1-2 : *Localisation des 9 réacteurs UNGG français [Le Guillou 2014 b]*

Le tableau 1-1 rassemble les principales caractéristiques des réacteurs français de la filière UNGG. Ce tableau sera utilisé dans la suite de ce chapitre pour comparer les caractéristiques des réacteurs durant toute l'évolution de la filière. Nous pouvons noter une évolution importante du design du réacteur et de la structure de l'empilement et du caisson suite aux trois réacteurs plutonigènes de Marcoule, rendue indispensable par l'augmentation de la pression opérationnelle du gaz caloporteur passant de 15 bars pour G2 à 43 bars pour Bugey1.

Tableau 1-1 : *Caractéristiques des réacteurs UNGG et évolution par tranches de 3 réacteurs [Le Guillou 2014 a, Andra 2015]*

Réacteur UNGG	**G1**	**G2**	**G3**	**CHA1**	**CHA2**	**CHA3**	**SLA1**	**SLA2**	**BUA1**
Site	Marcoule			Chinon			St-Laurent-des-Eaux		Bugey
Exploitant	CEA			EDF			EDF		
Dates d'exploitation	01/1956	07/1958	06/1959	06/1963	02/1965	08/1966	03/1969	08/1971	04/1972
	10/1968	02/1980	06/1984	04/1973	06/1985	06/1990	04/1990	04/1992	05/1994
Puissance thermique (MWth)	46	250	250	300	850	1560	1650	1700	1920
Puissance électrique (MWe)	2	38	38	70	210	365	480	515	540
Empilement	Horizontal			Vertical			Vertical		
Masse totale de graphite (t)	1200	1302	1302	1120	2200	2670	3272	3220	2585
Masse de l'empilement (t)	1200	1300	1300	1120	1650	2350	2572	2440	2039
Température de fonctionnement (°C)	30-230	140-400	140-400	150-360	190-390	240-410	230-430	240-440	220-530
Gaz caloporteur	Air	CO_2		CO_2			CO_2		
Pression (bar)	10	15	15	25	26	26	27	29	43
Ecoulement	Longitudinal			Ascendant			Descendant		
Echangeurs	Non-intégrés			Non-intégrés			Intégrés		

D'autre part, depuis 2007, en France, un Groupe de Travail GT Graphite réunit les différents acteurs des recherches menées sur le graphite nucléaire en sortie de réacteur. Afin de pouvoir comparer leurs résultats, les membres de ce GT ont décidé de travailler sur le graphite issu d'un réacteur en particulier : le réacteur Saint-Laurent A2 (SLA2). Ainsi, les études menées au cours de cette thèse ont en partie été réalisées sur du graphite provenant d'un rondin non irradié du réacteur SLA2. C'est pour cette raison que tout au long de ce document, des renseignements complémentaires seront donnés sur ce réacteur.

Le principe de fonctionnement des réacteurs UNGG repose sur 3 éléments principaux composant le cœur : le combustible (uranium naturel), le modérateur neutronique (graphite) et le fluide caloporteur (mélange gazeux majoritairement composé de CO_2) [Barré 2006]. L'adoption d'un combustible uranium naturel (composé de seulement 0,72 % at. de ^{235}U) (cf. section 1.1.2) a influencé le choix du modérateur et du caloporteur afin de développer une technologie permettant d'obtenir des conditions de fonctionnement favorisant la fission de l'isotope ^{235}U.

1.1.3.1 | L'élément combustible

La production d'énergie d'un réacteur UNGG est assurée par la réaction en chaîne de fission de l'^{235}U sous bombardement neutronique. La probabilité qu'une capture neutronique induise la fission d'un atome d'^{235}U dépend de l'énergie du neutron incident. La figure 1-3 décrit l'évolution de la section efficace de fission de ^{235}U et de ^{238}U en fonction de l'énergie des neutrons incidents.

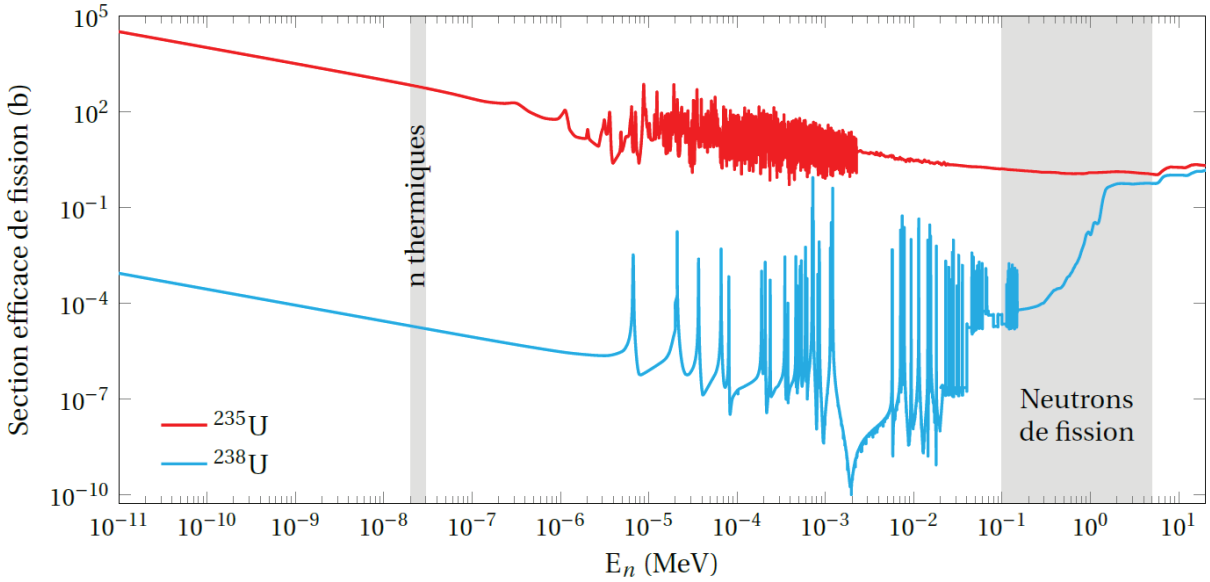


Figure 1-3 : *Evolution des sections efficaces de fission de ^{235}U et ^{238}U en fonction de l'énergie des neutrons incidents [Le Guillou 2014 a, ENDF 2016]*

La figure 1-3 montre que la section efficace de fission de ^{235}U et de ^{238}U augmente fortement lorsque l'énergie des neutrons est inférieure à 1 eV et que la probabilité de fission de l'uranium 235 est largement plus élevée que celle de l'uranium 238. Dans cette gamme d'énergie (< 1 eV), les neutrons sont dits « thermiques » car ils sont à l'équilibre thermique avec la matière dans laquelle ils se propagent (énergie cinétique ≈ 0,025 eV). La réaction en chaîne de fission générée est la réaction [1-2] suivante :

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{236}_{92}U \rightarrow PF1 + PF2 + k\,{}^{1}_{0}n \qquad [1\text{-}2]$$

avec PF1 et PF2 désignant les produits de fission (^{85}Kr, ^{90}Sr, ^{99}Tc, ^{129}I, ^{137}Cs, etc.), k le nombre moyen de neutrons prompt émis (k = 2,43). Cette réaction s'accompagne en effet d'une émission de neutrons prompts environ 10^{-17} secondes après la fission, de neutrons retardés[3], de particules alpha, beta et de rayonnements gamma [Métivier 2006].

D'après l'approximation de Maxwell, le spectre énergétique des neutrons prompts indique que l'énergie moyenne d'émission des neutrons issus de la fission de l'uranium est de 2 MeV [Reuss 2003] [Reuss 2012]. De façon à maintenir et à contrôler la réaction de fission en chaîne, deux conditions sont nécessaires. D'une part, les neutrons émis doivent être ralentis pour atteindre la gamme des neutrons thermiques à une énergie inférieure à 1 eV et donc favoriser leur capture par les noyaux fissiles du combustible pour produire les réactions de fission. D'autre part, il est nécessaire d'absorber une partie

[3] Suite aux désintégrations β^- de certains PF, des neutrons dits « retardés » sont émis entre 10^{-2} s et quelques dizaines de secondes après la fission. Ils ne représentent que 1 % des neutrons émis lors de la fission mais sont essentiels au pilotage du réacteur.

des neutrons de façon à diminuer le nombre de neutrons émis depuis 2,43 vers une valeur de 1 afin d'éviter un emballement de la réaction et de maintenir un réacteur critique. Ces conditions vont jouer un rôle déterminant dans le choix du modérateur d'autant plus qu'en utilisant de l'uranium naturel (non enrichi), le nombre de réactions de fission au sein du combustible est limité et rend la thermalisation des neutrons primordiale pour le rendement de la filière UNGG.

Le combustible utilisé dans les réacteurs UNGG, illustré en figure 1-4, se présentait sous forme de minces tubes d'uranium naturel à l'état métallique de manière à fournir une densité de matière suffisante à l'entretien de la réaction en chaîne sous bombardement neutronique. Ces tubes étaient introduits dans une gaine à chevrons en alliage de Mg/Zr, elle-même insérée dans une chemise de graphite (à partir de la construction du réacteur Chinon A2) [Petit 2009, Bastien 1993]. Dans cette configuration, les échanges thermiques entre le combustible et le gaz caloporteur circulant entre la gaine et la chemise sont optimisés. En effet, des turbulences sont provoquées au niveau des ailettes de la gaine et la surface de contact combustible/gaz caloporteur est augmentée. Plusieurs améliorations ont été apportées pour les réacteurs UNGG les plus récents. Ainsi à partir du réacteur Saint-Laurent A2, une barre de graphite appelée « âme », reposant sur une selle en graphite et maintenue à l'intérieur de la chemise par des fils en acier inoxydable, confère au combustible une résistance aux contraintes de compression. Et pour le dernier réacteur de la génération UNGG, Bugey 1, l'utilisation d'éléments combustibles annulaires refroidis sur les deux faces est rendu nécessaire par la montée en puissance de la filière.

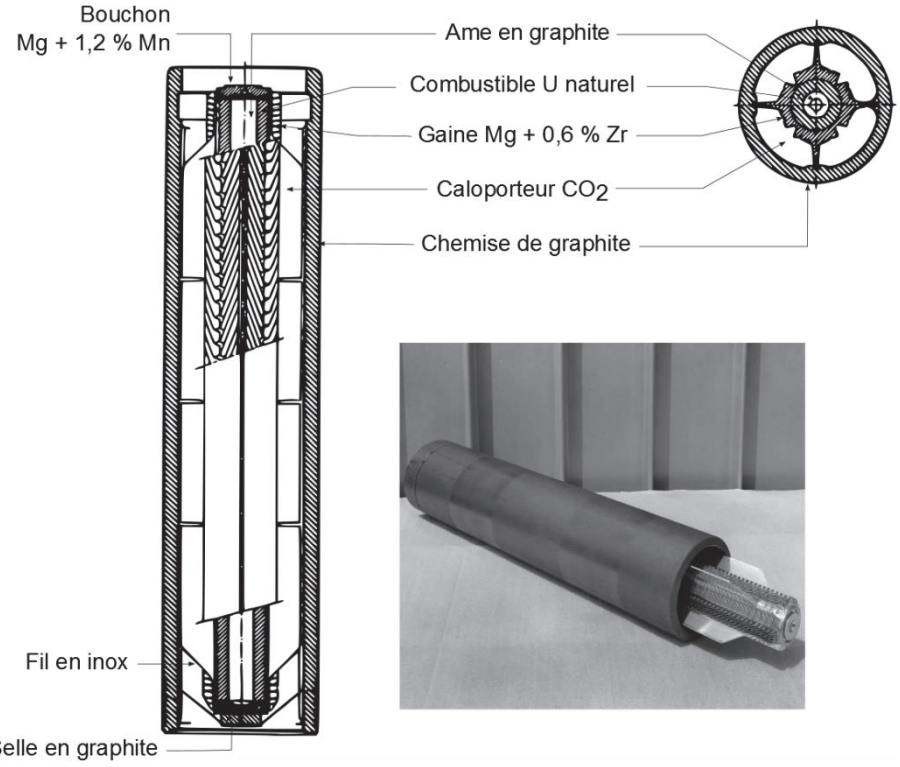


Figure 1-4 : *Présentation d'une cartouche de combustible de SLA2 [Petit 2009, AIEA 2006, Le Guillou 2014]*

En raison de la faible quantité de matière fissile contenue dans l'uranium naturel, deux à trois canaux de combustible devaient être renouvelés tous les jours afin de minimiser les captures neutroniques stériles par les produits de fission qui réduisaient le rendement du réacteur.

1.1.3.2 | Le modérateur

Comme nous l'avons vu dans la section 1.1.3.1, la nécessité de thermaliser les neutrons rapides a fortement orienté le choix du modérateur. Afin de maximiser la quantité d'énergie cédée par les neutrons lors des collisions élastiques avec les noyaux des atomes constituant le modérateur, ces derniers doivent être des atomes légers. Trois éléments ont été envisagés pour constituer le modérateur : l'hydrogène, le deutérium et le carbone. L'hydrogène ayant une section efficace de diffusion élastique très importante, l'eau légère était un très bon candidat. Cependant, il possède également une section efficace de capture neutronique beaucoup trop importante et n'était donc pas compatible avec l'utilisation d'un combustible non-enrichi. Le deutérium a lui aussi été abandonné du fait des difficultés de la France à produire de l'eau lourde à l'échelle industrielle (cf section 1.1.2). Le choix s'est donc porté sur un modérateur graphite possédant à la fois une faible section efficace de capture neutronique et une bonne tenue mécanique au flux neutronique et à la température. Bien que pour obtenir un graphite de qualité « nucléaire » une purification soit nécessaire, le graphite présente l'avantage d'être déjà bien connu de l'industrie française à l'époque du développement de la filière UNGG et par conséquent d'être peu coûteux à la fabrication.

L'empilement du réacteur G1 est illustré en figure 1-5 et celui de BUA1 et CHA3 en figure 1-6. Il est constitué de briques en graphite hexagonales pleines ou creuses. Les briques creuses forment des canaux cylindriques au sein desquels sont insérées les cartouches de combustible décrites en section 1.1.3.1. Initialement, le modérateur était construit horizontalement (pour les réacteurs G1, G2 et G3) mais à partir de Chinon A1, les briques ont été empilées à la verticale afin de faciliter le rechargement du combustible pendant le fonctionnement du réacteur. Cette modification de la structure du réacteur a nécessité l'ajout de chemises de graphite autour des cartouches de combustible (à partir de Chinon A2) afin de supporter les contraintes mécaniques de compression liées au poids des barres supérieures (≈ 50 kg par cartouche) [Silbermann 2013]. Le modérateur ne pouvait pas être remplacé pendant la période de fonctionnement du réacteur. Ainsi sa durée de vie (entre 10 et 24 ans selon le réacteur) sous flux neutronique fixait également celle du réacteur.

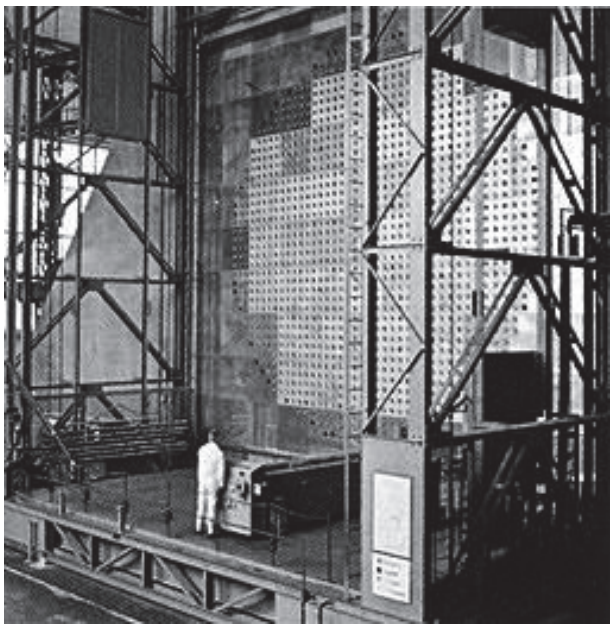


Figure 1-5 : *Empilement du réacteur G1 à Marcoule*

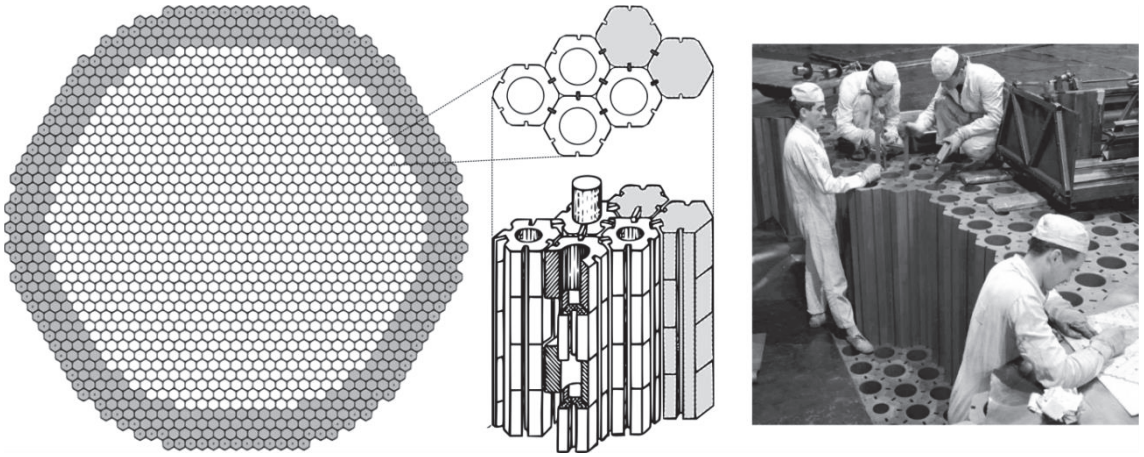


Figure 1-6 : *Présentation du modérateur de BUA1 et de la mise en place de l'empilement de CHA3 [Photothèque EDF, Poncet 2013, Petit 2009, AIEA 2006]*

Les briques placées en périphérie de l'empilement (en gris sur la présentation du modérateur de BUA1 de la figure 1-6) sont pleines. Elles permettent de former un réflecteur neutronique en graphite d'environ 1 m d'épaisseur destiné à contenir les neutrons issus de la fission à l'intérieur du cœur. Une protection biologique composée de rondins en graphite est placée entre l'empilement et les échangeurs thermiques. Elle a pour but d'assurer une protection neutronique des structures internes inférieures des réacteurs à caisson intégré présentés dans la section 1.1.3.3 ainsi que de limiter l'exposition aux rayonnements des éventuels intervenants sur ces parties lors d'opérations de maintenance. Elle est appelée aire-support.

L'empilement du réacteur SLA2 a la forme d'un cylindre droit à axe vertical de 10,2 m de hauteur et de 15,7 m de diamètre pour une masse totale d'environ 2 440 t. Les briques élémentaires en graphite ont une forme prismatique et une section hexagonale. Elles sont assemblées sur une quinzaine de niveaux (appelés lits) et constituent le cœur du réacteur [Barré 2006, Bastien 1993]. Le cœur est constitué de 3 256 colonnes percées parmi lesquelles 3 075 sont aptes à recevoir les éléments combustibles avec leurs chemises et 181 sont réservées aux barres de commande. Ce cœur actif est entouré par le réflecteur radial constitué de 828 colonnes de graphite non percées. La figure 1-7 présente les caractéristiques géométriques des briques d'empilement utilisées dans les différents réacteurs UNGG exploités par EDF [Andra 2015].

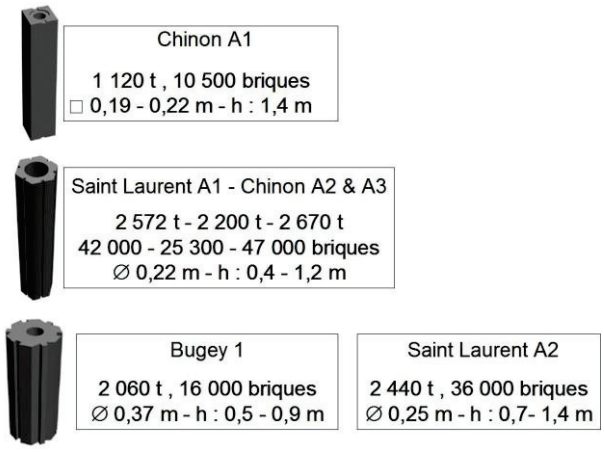


Figure 1-7 : *Caractéristiques géométriques des briques constituant les empilements des différents réacteurs exploités par EDF [Andra 2015]*

Finalement, comme cela a été présenté au cours des trois sections précédentes, les multiples formes de graphite jouaient des rôles différents au sein d'un réacteur UNGG. Ainsi, lors du démantèlement, le mode de gestion des grandes quantités de graphite pourrait varier selon l'emplacement du graphite dans le réacteur et la fonction qu'il exerçait : empilement, réflecteur, rondin ou chemise.

1.1.3.3 | Le fluide caloporteur et les circuits primaires et secondaires

Le fluide caloporteur (ou de refroidissement) est utilisé pour évacuer la chaleur émise par les réactions de fission vers les échangeurs de chaleur. Le premier réacteur UNGG (G1) était refroidi à l'air. A partir de G2, le fluide caloporteur était un gaz composé majoritairement de CO_2 et dont la composition est détaillée par [Blanchard 1984] dans le tableau 1-2.

Tableau 1-2 : *Composition du gaz caloporteur d'un réacteur UNGG obtenue par analyses du gaz de la centrale de Saint-Laurent-des-Eaux [Blanchard 1984]*

Elément	Concentration
CO_2	97,43 % vol
CO	2,50 % vol
CH_4	500 ppmv[a]
O_2	100 ppmv
H_2	100 ppmv
H_2O	5-100 ppmv

[a] La teneur en méthane dans le gaz caloporteur UNGG a été augmentée pour remédier aux problèmes de corrosion radiolytique du graphite (expliqués en section 2.2.3.2)

Après G1, le choix du caloporteur s'est orienté vers le CO_2 du fait de son bon coefficient thermique et de ses bonnes propriétés neutroniques. De plus, ce gaz présentait les avantages d'être bien connu de l'industrie française à cette époque, d'être disponible facilement et donc relativement peu couteux et surtout d'être compatible chimiquement avec le modérateur qui avait été choisi : le graphite [Barré 2006].

Le gaz circulait dans le circuit primaire, représenté en jaune sur le schéma de fonctionnement du réacteur SLA2 en figure 1-8, à une pression de 10 à 43 bars selon le réacteur. Il était entrainé à travers l'empilement graphite entre la gaine et la chemise des cartouches de combustible par quatre turbosoufflantes à grande vitesse de rotation. Celles-ci étaient mises en mouvement par une chaudière lors du démarrage puis par une partie de la vapeur d'eau du circuit secondaire entrainant une perte de rendement du réacteur. L'utilisation d'un fluide gazeux nécessite une puissance de pompage plus élevée que pour un fluide liquide. Par exemple, le gaz caloporteur du réacteur SLA2 circulait avec un débit total de 8,6 tonnes par seconde à une pression de 29 bars. Au contact des gaines, le gaz absorbait et évacuait l'énergie libérée par la fission du combustible vers les quatre échangeurs de chaleur situés sous l'empilement dans lesquels l'eau alimentaire liquide circulant dans le circuit secondaire (en bleu sur le schéma de la figure 1-8) était alors vaporisée [Petit 2009]. La vapeur sous pression sortant des échangeurs entraînait ainsi les turbines actionnant le turboalternateur, puis elle était condensée et redirigée vers les échangeurs. Un dispositif de détection de la présence de gaz de fission dans le caloporteur permettait de déceler les éventuelles ruptures de gaines et de les localiser.

Dans le cas du réacteur SLA2, la circulation du gaz caloporteur étant descendante, celui-ci atteignait une température d'environ 200 °C dans la partie la plus froide du réacteur située au-dessus du cœur et d'environ 400 °C dans sa partie inférieure chaude (après avoir traversé tout l'empilement)

[Barré 2006]. La température de l'empilement variait également entre 240 et 440 °C car, en plus d'être au contact du gaz caloporteur, il était soumis au flux neutronique issu des barres de combustible (de l'ordre de 10^{12} n.cm^{-2}.s^{-1} pour les réacteurs de Chinon et 10^{13} n.cm^{-1}.s^{-2} pour BUA1).

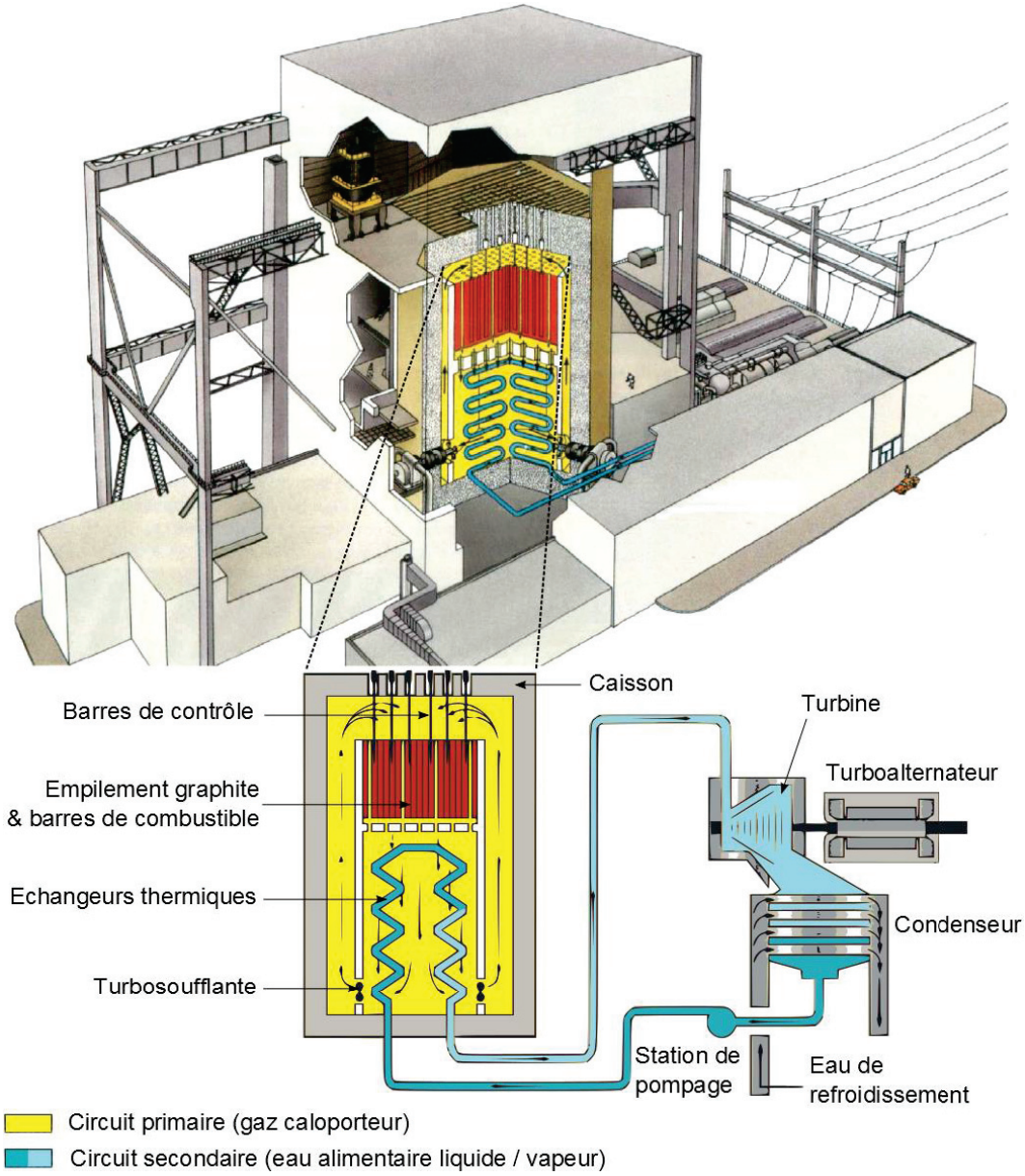


Figure 1-8 : *Schéma de fonctionnement d'un réacteur UNGG de type SLA2 [Petit 2009]*

Dans les dernières versions de la technologie UNGG en terme de confinement du circuit primaire (à partir de SLA1), le cœur et les échangeurs thermiques ont été intégrés dans un unique caisson en béton précontraint[4] d'environ 50 m de haut et 30 m de diamètre (48 m de haut et 33 m de diamètre pour SLA2), doublé à l'intérieur d'une peau d'acier épaisse de 25 mm permettant d'assurer l'étanchéité du réacteur et d'éviter la dissémination des radionucléides dans l'environnement en cas d'accident [Petit 2009]. Avant SLA1, d'autres configurations de confinement excluant les échangeurs du caisson avaient déjà été utilisées pour des questions de sûreté.

[4] Evolution technique du béton armé consistant à tendre les armatures du béton, donc à comprimer celui-ci lorsqu'il n'est soumis à aucune contrainte, afin de pallier le risque de fissuration sous contrainte en traction.

1.1.4 | Arrêt de la filière UNGG

Comme cela a été présenté au cours des sections précédentes (section 1.1.3, tableau 1-1), les réacteurs exploités par le CEA ont été des prototypes de la filière qui a été en constante évolution durant les 16 années séparant la construction du premier de celle du dernier réacteur UNGG. En effet des changements ont été opérés à tous les niveaux : nature, pression et sens de circulation du gaz caloporteur, orientation et taille de l'empilement, taille du caisson de confinement, utilisation de chemises pour le combustible etc. Ces modifications ont permis à la filière de se développer et d'augmenter la puissance électrique des réacteurs de 2 à 540 MWe. D'autre part l'amélioration des procédés industriels de fabrication du graphite a permis de diminuer les concentrations en impuretés réduisant ainsi les captures neutroniques stériles qui abaissaient le rendement des réacteurs [Petit 2009].

En parallèle du développement du parc des six réacteurs UNGG d'EDF à vocation de production industrielle d'électricité, l'industrie nucléaire française a acquis la maîtrise de l'enrichissement de l'uranium avec la mise en service de l'usine d'enrichissement de Pierrelatte en 1964. EDF a ainsi orienté ses recherches vers les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) au travers d'une collaboration franco-belge pour le réacteur Chooz A mis en service en 1967. Dès lors, il est apparu que la filière UNGG était économiquement moins compétitive que la filière REP car la technologie des réacteurs UNGG est difficilement extrapolable pour les réacteurs de puissance supérieure à 600 MWe impliquant l'utilisation de volumes de graphite trop importants du fait du faible pouvoir modérateur de celui-ci. En 1969, Georges Pompidou décide d'abandonner le projet graphite-gaz de 600 MWe pour le premier réacteur français de la filière REP d'une puissance de 900 MWe destiné à l'exploitation commerciale sur le site de Fessenheim [Andra 2015]. Plus sûre et économiquement plus compétitive, la mise en service de la filière REP (ou Pressurized Water Reactor) développée depuis 1957 par Westinghouse aux Etats-Unis signe alors la fin de la filière UNGG.

A l'heure actuelle, l'utilisation du graphite dans l'industrie nucléaire est encore envisagée pour les réacteurs HTGR (High Temperature Gas-cooled Reactor) aussi connus sous l'acronyme VHTR (Very High Temperature Reactor). Ce type de réacteur fait partie des six réacteurs sur lesquels le Forum International Génération IV porte ses efforts de recherche. Il a été choisi pour son rendement supérieur à 50 % et sa capacité à produire du dihydrogène sans émission de CO_2. Plusieurs modèles de ce réacteur ont été étudiés. L'un d'entre eux soutenu actuellement par la Chine, le PBMR (Pebbled Bed Modular Reactor) présente un combustible conditionné au sein de la particule TRISO ; une bille de dioxyde d'uranium enrichi à moins de 5 % enrobée de plusieurs couches de carbone, de carbure de silicium et d'une dernière couche de 5 mm de graphite portant la particule TRISO à une taille de 60 mm de diamètre. Ces billes sont ensuite insérées dans le cœur constitué de blocs de graphite. Dans ce type de réacteur, le graphite est donc utilisé dans le cœur où il joue le rôle de modérateur neutronique, matériau de structure et barrière thermique [Bart 2006]. Les compétences en synthèse du graphite à l'échelle industrielle et les connaissances acquises sur son comportement en réacteur durant l'exploitation de la première génération de réacteurs en font un atout pour les générations à venir.

1.2 | Le démantèlement de la filière UNGG

En 1994, le dernier réacteur UNGG français est mis à l'arrêt. Dès lors, plusieurs options de démantèlement peuvent être envisagées. L'Agence de Sûreté Nucléaire (ASN) définit le démantèlement comme « toutes les activités techniques ou administratives réalisées après l'arrêt d'une installation afin d'atteindre un état prédéfini ». Il faut le distinguer de la déconstruction qui consiste à démonter et évacuer les gros équipements ; éliminer la radioactivité dans tous les locaux de l'installation ; démolir les bâtiments après avoir procédé à leur assainissement ; et éventuellement reconvertir une partie ou toute l'installation.

L'AIEA décrit dans un rapport de 2009 [AIEA 2009] trois stratégies de démantèlement des installations nucléaires après leur arrêt définitif :

- **Le démantèlement différé** : Les parties conventionnelles peuvent être démantelées dès l'arrêt de l'installation. Ce n'est pas le cas des parties actives qui doivent être maintenues dans un état sûr pendant une certaine période (de plusieurs dizaines d'années) le temps que les opérations de démantèlement soient engagées.

- **Le confinement sûr** : Les parties conventionnelles peuvent être démantelées dès l'arrêt de l'installation. Les substances radioactives sont placées dans une structure de confinement renforcée le temps que le niveau de radioactivité soit suffisamment faible pour pouvoir engager une libération du site.

- **Le démantèlement immédiat** : Les opérations de démantèlement de l'ensemble des installations sont entreprises sans période d'attente.

Bien que pour chacune de ces stratégies, les opérations de démantèlement soient longues et complexes, plus la période séparant l'arrêt de l'installation du démantèlement est courte et plus les opérations vont s'avérer difficiles du point de vue de la sûreté des intervenants sur le site en déconstruction, mais aussi de l'avancée des recherches de solutions de gestion des déchets radioactifs générés.

1.2.1 | Déconstruction du parc de réacteur d'EDF

Aujourd'hui, les 9 réacteurs UNGG français, répartis sur 4 sites, sont en cours de démantèlement (6 par EDF et 3 par le CEA). Le démantèlement de ces réacteurs va générer à terme, 23 000 tonnes de déchets de graphites irradiés. Le tableau 1-3 représente l'inventaire de ces déchets selon la fonction associée au graphite et l'exploitant.

Tableau 1-3 : *Inventaire des déchets français de graphite irradié [Andra 2015]*

		CEA	EDF	AREVA	**Total**
Réacteurs UNGG	Briques d'empilement (modérateur, réflecteur, protection biologique)	3 804 t	15 067 t	-	18 871 t
	Chemises	730 t	1 900 t	940 t	3 570 t
Autres (dont graphites des réacteurs expérimentaux)		121 t	100 t	-	221 t
Total		4 655 t	17 067 t	940 t	**22 662 t**

La vie d'une centrale nucléaire connaît trois périodes : sa construction, son exploitation puis sa déconstruction. En tant que propriétaire des installations nucléaires qu'elle exploite, EDF assume l'entière responsabilité technique et financière de la déconstruction de ses 6 réacteurs UNGG et assure la maîtrise d'ouvrage de leur déconstruction [EDF Déconstruction].

En France, un décret et des lois claires et transparentes décrivent les procédures réglementaires en matière de démantèlement, de déclassement des installations et de disponibilité des fonds [Décret n°2007-1557 ; Loi n°2006-686 ; Loi n°2006-739].

Avant les années 2000, EDF avait opté pour un démantèlement partiel des réacteurs et un report de 30 à 40 ans du démantèlement complet. En 2001, suite à une recommandation de l'ASN, EDF a revu sa position et a annoncé le démantèlement complet et immédiat (c'est-à-dire réaliser l'ensemble des opérations sans période d'attente) de ses 9 réacteurs à l'arrêt, dont les 6 réacteurs UNGG. Il s'agit de Brennilis, Bugey 1, Chinon A1, A2 et A3, Chooz A, Creys-Malville, Saint-Laurent A1 et A2. L'objectif est double : ne pas laisser aux générations futures la charge de la déconstruction et bénéficier de l'expertise et des compétences des salariés actuels qui ont participé à l'exploitation des centrales aujourd'hui à l'arrêt. EDF s'appuie également sur les filières opérationnelles de gestion de la majorité des déchets nucléaires et des programmes de recherche pour offrir des solutions d'entreposage et de stockage à l'ensemble des déchets [PNGMDR 2010-2012] mais aussi sur des retours d'expériences des déconstructions de réacteurs à l'international [EDF Déconstruction]. Le groupe EDF assume seul la responsabilité financière du démantèlement des centrales. Ce coût est pris en compte dès leur mise en fonctionnement et intégré au prix du kWh.

En 2001, EDF s'est doté d'une unité de 600 salariés en charge de la déconstruction, le CIDEN (Centre d'Ingénierie Déconstruction Environnement). Elle assure la maîtrise d'ouvrage de toutes les opérations liées au démantèlement des centrales. Ses principales missions consistent à maîtriser techniquement la déconstruction des 9 centrales nucléaires EDF définitivement arrêtées, au moindre coût, tout en respectant la sûreté des installations et la sécurité des travailleurs ; maîtriser les impacts environnementaux pour ses centrales nucléaires en construction, en exploitation et en déconstruction, en France et à l'international ; agir pour disposer de filières d'évacuation pour tous les déchets nucléaires et optimiser le coût global de leur traitement [EDF 2013]. Depuis le 1er janvier 2016, ces fonctions sont prises en charge par la Direction des Projets Déconstruction et Déchets (DP2D).

Pour chaque réacteur, le démarrage des opérations de démantèlement est autorisé par décret ministériel, suite à examen de l'ASN [ASN 2015] et après enquêtes publiques auprès des populations locales. Le cycle de déconstruction est classé par l'AIEA en trois niveaux [EDF Déconstruction, AIEA 2016, Averous 1997, Académie des sciences 2015] :

Niveau I : Mise à l'arrêt définitif de la centrale : Déchargement du combustible[5] et vidange des circuits, puis démontage et mise hors service des installations non nucléaires.

Niveau II : Démantèlement partiel : Démontage des équipements et des bâtiments, à l'exception de celui abritant le réacteur mis sous surveillance. Les déchets générés sont conditionnés et évacués vers les centres de stockage dédiés, gérés par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra).

[5] Le combustible est entreposé en piscine de désactivation du bâtiment réacteur pour une durée de 2 à 5 ans avant son envoi à l'usine de retraitement de La Hague.

Niveau III : Démantèlement total : Démontage du bâtiment réacteur, des matériaux et des équipements encore radioactifs.

99,9 % de la radioactivité des sites déconstruits est évacuée après le retrait du combustible nucléaire et la vidange des circuits en phase I. Les deux premiers niveaux s'effectuent dans les 10 ans suivant l'arrêt de la production d'électricité. Le troisième dure environ 10 ans. Une fois la déconstruction achevée, le site retrouve son niveau de radioactivité naturelle. Sa surveillance n'est plus nécessaire, il peut être réutilisé. Actuellement, les réacteurs du parc UNGG français sont en phase de démantèlement de niveau II [Petit 2009].

1.2.2 | Choix du mode de déconstruction de l'empilement

Si de nombreuses installations nucléaires ont été démantelées avec succès dans le monde, aucun réacteur commercial de type UNGG n'a fait l'objet d'une telle opération à ce jour. Le choix du démantèlement de l'empilement des réacteurs dépend fortement de la structure de celui-ci, mais également des conditions de fonctionnement.

Le scénario de référence initialement retenu pour le démantèlement du caisson de BUA1 choisi comme « site pilote », ainsi que pour ceux de SLA1 et SLA2 était un démantèlement sous eau pour le cœur du réacteur (les internes supérieurs) fortement activé et sous air pour les internes inférieurs isolés du cœur par la protection biologique et uniquement contaminés. Cette décision avait été dictée à la fois par les risques d'explosion et d'incendie liés aux poussières de graphite lors de la découpe des blocs mais aussi par les propriétés de l'eau qui lui permettent de constituer un écran de protection contre les rayonnements. Cette caractéristique apporte une souplesse dans la gestion des évènements imprévus inhérents à la complexité de la structure interne et elle rend également possible l'intervention d'opérateurs.

Cependant, en mars 2016, l'ASN a auditionné EDF sur la stratégie de démantèlement des réacteurs UNGG et sur le délai de mise en œuvre des opérations. Une note d'information récente (02 juin 2016) publiée par l'ASN [ASN 2016], indique qu'au cours de cette audition, EDF a informé l'ASN d'une nouvelle stratégie de démantèlement modifiant considérablement la méthode, le rythme et les scénarios des démantèlements. En effet, le démantèlement des caissons initialement prévu « sous eau » est abandonné au profit d'un démantèlement de tous les réacteurs UNGG « sous air ». Ce nouveau choix s'accompagne d'un changement du réacteur tête de série (initialement Bugey 1). EDF présentera, dans les prochaines semaines, sa nouvelle stratégie aux commissions locales d'information concernées [ASN 2016]. Dans l'attente de ces nouvelles informations, nous avons choisi de présenter les principales étapes du démantèlement des réacteurs, initialement prévu sous eau, qui pourraient être conservées.

La première étape de ce scénario consiste à découper des blocs de la première épaisseur de béton à l'aide de câbles diamantés suivant la méthodologie employée pour le démantèlement du réacteur de Fort Saint-Vrain (Platteville, Colorado, Etats-Unis) en 1995. La structure de pilotage du démantèlement des parties internes ainsi que l'extraction des briques de l'empilement graphite n'est pas encore connue à l'heure actuelle. Cependant, en se basant sur le protocole initialement prévu pour le démantèlement sous eau, nous pouvons imaginer qu'une fois sorties de l'empilement, les briques seront placées dans des paniers décrits en figure 1-9. Ils seront caractérisés puis immobilisés dans un coulis de blocage dans des conteneurs étanches. Cette prise en charge des déchets est susceptible d'évoluer selon la stratégie de gestion finale validée par l'Andra [Silbermann 2013]. En effet, de nombreux para-

mètres tels que le choix de la technique d'extraction, le milieu utilisé pour chacune des étapes ou encore le moyen de traitement des déchets ne sont pas encore clairement définis car les études sont en cours.

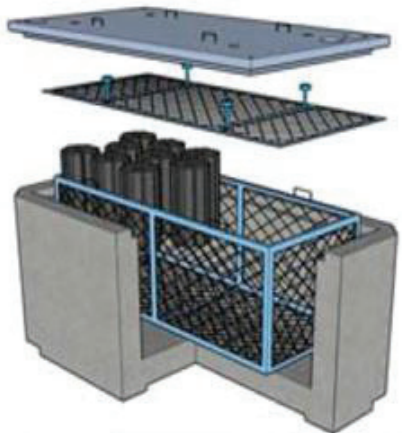


Figure 1-9 : *Vue d'artiste d'un panier de conditionnement de déchets graphite [Poncet 2014]*

Après le retrait de l'empilement, les internes inférieurs pourront être déconstruits. La dernière étape sera l'assainissement du caisson en vue de son déclassement [EDF Vidéo]. La phase finale de réhabilitation du premier site (initialement Bugey 1) était prévue pour s'achever à l'horizon 2035.

1.2.3 | Avancement des travaux de déconstruction

1.2.3.1 | Bugey 1

Bugey 1 (Ain) est le dernier réacteur de la filière UNGG construit par EDF. Mis en service en 1972, cette unité a été arrêtée définitivement en 1994 et les opérations de mise à l'arrêt définitif se sont terminées fin 2005. Ce réacteur avait initialement été choisi comme « site pilote » afin d'utiliser le retour d'expérience engrangé lors de son démantèlement total pour la déconstruction des cinq autres unités UNGG françaises du parc EDF. A l'heure actuelle, ce choix est abandonné.

Les principales opérations déjà réalisées ont consisté à évacuer le combustible, vidanger les circuits et réaliser les opérations de mise à l'arrêt définitif : démontage des installations non nucléaires (turbines, alternateurs, matériels de la station de pompage) ; vidange et assainissement de la piscine ayant servi au stockage du combustible ; démontage de la machine de chargement/déchargement du cœur ; évacuation des déchets vers les filières de stockage.

La dernière phase du démantèlement de Bugey 1 est autorisée par un décret d'autorisation de démantèlement complet, obtenu en novembre 2008 [JORF 2008] après une enquête publique réalisée en 2006. La parution de ce décret va permettre de poursuivre les travaux d'aménagement des installations nécessaires au démantèlement du caisson réacteur [ASN 2015]. La phase de démantèlement du caisson lui-même sera ensuite engagée en utilisant une méthode déjà mise en œuvre en 1995 à Fort Saint Vrain, dans le Colorado aux Etats-Unis et décrite dans la section 1.2.2. La phase finale de réhabilitation du site est prévue pour s'achever à l'horizon 2035.

A l'heure actuelle, les travaux de démantèlement en cours portent sur les installations situées en dehors du caisson réacteur. Ils permettent de vider les locaux de leurs équipements d'origine pour y

installer de nouveaux équipements nécessaires au démantèlement du caisson réacteur. La partie supérieure du cœur du réacteur en cours de démantèlement est illustrée en figure 1-10.



Figure 1-10 : *Bugey 1, l'unité en déconstruction en partie supérieure du cœur ©Mission Com [EDF Bugey]*

1.2.3.2 | Saint Laurent A

Les deux réacteurs UNGG A1 et A2 de la centrale de Saint Laurent ont été respectivement arrêtés en 1990 et 1992 et ils ont été déchargés de leur combustible nucléaire en 1992 et 1994. Cette étape, ainsi que les travaux de vidange des circuits, ont permis d'éliminer 99,9 % de la radioactivité. Dès 1994, la mise hors service définitif a consisté à retirer de l'exploitation les installations non-nucléaires. La salle de commande a également été mise hors service définitivement après transfert des alarmes sur un nouveau pupitre de surveillance. Pour poursuivre le chantier de déconstruction, un dossier de demande d'autorisation de démantèlement complet a été déposé en 2006, et une enquête publique réalisée en 2007 [EDF Saint Laurent].

1.2.3.3 | Chinon

Le réacteur de Chinon A1 « La Boule » a fonctionné jusqu'en 1973. Le démantèlement partiel de la centrale a été terminé en 1984. Depuis 1986, elle a été transformée en musée. Les réacteurs de Chinon A2 et A3 ont été arrêtés respectivement en 1985 et 1990. Le démantèlement partiel de Chinon A2 s'est achevé en 1992 et celui de Chinon A3 a été réalisé de 1993 à 2007. Plusieurs bâtiments conventionnels ont été démolis (les locaux des compresseurs, de la station de déminéralisation et des chaudières auxiliaires, le château d'eau de Chinon A3, la salle des machines de Chinon A et les stations de pompage). Depuis 2004, les déchets issus du démantèlement partiel (gravats, pièces métalliques massives…) sont en cours d'évacuation vers les centres de stockage agréés de l'Andra. Chinon A3 a fait l'objet d'une enquête publique en février 2007 en vue d'obtenir le décret d'autorisation de démantèlement complet des installations [EDF Chinon].

1.2.4 | Le centre de conditionnement et d'entreposage ICEDA

Afin de respecter ses engagements et d'assurer ses responsabilités d'industriel en matière de déconstruction, EDF construit une installation d'entreposage de déchets sur le site de la centrale du Bugey, dans l'attente du stockage géologique qui constituera une solution définitive de gestion de ces déchets. Cette installation, appelée ICEDA (Installation de Conditionnement et d'Entreposage de Déchets Activés) permettra de conditionner et d'entreposer des déchets radioactifs de moyenne activité à vie longue (période radioactive supérieure à 30 ans) issus des 9 réacteurs EDF actuellement en déconstruction. Sa mise en service est prévue pour 2017 [EDF Bugey]. ICEDA permettra entre autre de faire transiter les déchets graphites issus du démantèlement des réacteurs UNGG avant leur évacuation vers le futur centre de stockage définitif de l'Andra prévu à l'horizon 2025 par la loi [EDF ICEDA]. Une vue d'artiste ainsi qu'une photographie de l'avancement du chantier sont présentés en figure 1-11.

Contrairement au stockage, l'entreposage désigne une solution temporaire. La durée prévue d'exploitation d'ICEDA est de 50 ans. Le site de Bugey étant raccordé au réseau ferroviaire, cela facilitera également l'acheminement des déchets en provenance des autres sites en déconstruction.

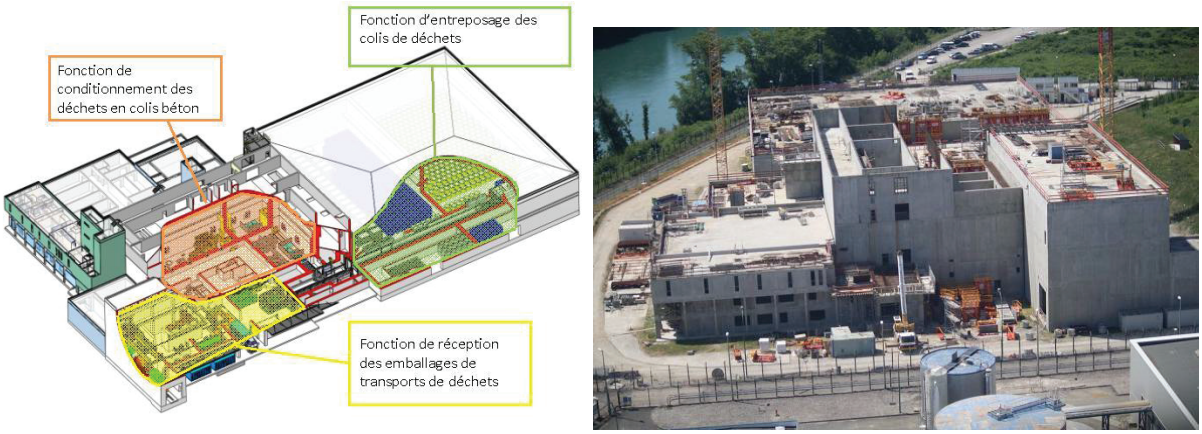


Figure 1-11 : *Vue d'artiste et photographie du chantier ICEDA en mai 2015*

1.3 | La gestion des déchets radioactifs

Comme nous l'avons vu précédemment, la dernière phase du démantèlement des réacteurs UNGG génèrera en France près de 23 000 tonnes de déchets de graphites irradiés provenant des empilements, des réflecteurs ou des chemises. D'un point de vue réglementaire, les acteurs intervenant à chaque étape du cycle électronucléaire français (EDF, le CEA et AREVA notamment) sont tenus responsables du tri et du conditionnement des volumes de déchets qu'ils génèrent. Par la suite, c'est à l'Andra que revient la charge de trouver, mettre en œuvre et garantir des solutions de gestion sûres pour l'ensemble des déchets radioactifs français. Ainsi, l'Andra impose ses spécificités à l'exploitant afin de disposer de colis de déchet directement manipulables par les opérateurs sur les sites de gestion. L'Andra classe les déchets selon leur nature, le niveau d'activité et la période des éléments radioactifs qu'ils contiennent et définit alors un conditionnement spécifique et un centre de stockage adapté au déchet. Certains déchets peuvent ainsi être immobilisés dans une matrice par enrobage ou blocage (ciments), ou encore par incorporation chimique (verres borosilicatés) [Andra a]. Ils sont ensuite placés en conteneurs et surconteneurs. Les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques (teneur en eau, propriétés thermiques, résistance à la corrosion, etc.) de ces derniers doivent répondre aux exi-

gences de manutention, de transport, d'entreposage et de stockage des déchets telles qu'elles ont été définies par l'Andra sur la base de différents critères (sûreté en phase d'exploitation et après fermeture, coûts, etc.).

1.3.1 | Classification des déchets

Les lois de décembre 1991 (loi Bataille) et de juin 2006 définissent des règles à respecter par l'Andra en matière d'étude et de mise en œuvre de solutions de gestion adaptées à chaque type de déchets. Elle doit également garantir la durabilité et la sûreté des sites d'entreposage et de stockage en fonction des risques spécifiques présentés par chacun d'eux. [Andra a, Le Guillou 2014]. Ces conditions ont conduit l'Andra à classer les déchets radioactifs en fonction de leur niveau d'activité et de la durée de vie des radionucléides qu'ils contiennent. La classification des déchets adoptée par l'Andra est présentée dans le tableau 1-4 [Andra 2012, PNGMDR 2010 et 2012].

Tableau 1-4 : *Classification des déchets radioactifs et filières de gestion associées [Andra 2012, PNGMDR 2010 2012]*

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">Période radioactive</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td>Vie Très Courte
T < 100 jours</td><td>Vie Courte
T ≤ 31 ans</td><td>Vie Longue
T > 31 ans</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Activité massique</td><td>Très Faible Activité
< 100 Bq.g^{-1}</td><td rowspan="3">VTC
Gestion par décroissance radioactive sur site, puis évacuation vers les filières conventionnelles</td><td colspan="2">TFA
Stockage de surface au centre de stockage des déchets TFA de l'Aube</td></tr>
<tr><td>Faible Activité
0,1 - 100 kBq.g^{-1}</td><td rowspan="2">FMA-VC
Stockage de surface au centre de stockage des déchets FMA-VC de l'Aube</td><td>FA-VL
Stockage à faible profondeur (à l'étude)</td></tr>
<tr><td>Moyenne Activité
0,1 - 100 MBq.g^{-1}</td><td rowspan="2">MA-VL & HA
Stockage réversible profond (à l'étude dans le cadre du projet Cigéo)</td></tr>
<tr><td>Haute Activité
≥ 100 MBq.g^{-1}</td><td></td></tr>
</table>

La suite du chapitre est centrée plus particulièrement sur le cas du graphite irradié, matériau d'intérêt pour notre étude. Ils entrent dans la catégorie des déchets de Faible Activité à Vie Longue (FA-VL) qui représentent 7 % du volume de déchets nucléaires produit fin 2010 mais qui ne contribuent qu'à 0,01% de l'activité totale. La plupart des déchets FA-VL sont entreposés sur leur site de production en attente de la mise en œuvre d'une solution de stockage à long terme.

1.3.2 | Inventaire radiologique des graphites irradiés

Comme cela a été décrit dans la section 1.3.1, la classification des déchets radioactifs réalisée par l'Andra est relative à l'activité ainsi qu'à la période de décroissance radioactive des isotopes radioactifs présents dans le déchet. Par conséquent, la caractérisation radiologique de celui-ci représente l'étape préliminaire à la mise en place d'une stratégie de gestion.

Les déchets de graphites générés par la filière UNGG peuvent être classés en deux catégories en raison de leurs différences d'inventaire radiologique même si l'essentiel des radionucléides contenus dans ces déchets sont des produits d'activation du graphite et de ses impuretés [Andra 2012 b].

Les déchets graphités dits « d'exploitation » correspondent aux chemises graphites des cartouches de combustible. Ils sont entreposés sur trois sites : à Saint-Laurent (environ 360 000 chemises soit 1 994 tonnes de déchets), à Marcoule (environ 730 tonnes) et à la Hague. Les principaux produits d'activation (PA) qui contribuent à l'activité des chemises sont le ^{3}H, le ^{60}Co, et le ^{55}Fe pour les PA à vie courte et le ^{14}C, le ^{36}Cl et le ^{63}Ni pour les PA à vie longue. D'autres éléments tels que le chrome, le plomb, le cadmium ou le bore présents dans les chemises à l'état d'impuretés doivent être pris en compte pour le scénario de gestion des déchets. L'activité des chemises donnée avant 2015 par l'Andra est largement majorée mais un nouvel inventaire est en cours et les résultats ne sont pas encore connus.

Les déchets graphités dits « de démantèlement » correspondent aux graphites d'empilement, de réflecteurs et de la protection biologique. Ils représentent le plus gros volume de déchets de graphite. L'activité initiale du graphite d'empilement est principalement due au ^{14}C, au ^{3}H et au ^{63}Ni. La figure 1-12 présente l'évolution dans le temps de l'activité des principaux radionucléides contenus dans les graphites irradiés. Les activités initiales indiquées sur cette figure reposent sur l'inventaire radiologique utilisé par l'Andra en 2008 dans son rapport d'étape [Andra 2008]. Cet inventaire a été très largement majoré et les données réactualisées ne sont pas encore accessibles à l'heure actuelle. Cependant la contribution de chaque radionucléide à l'activité totale ne changera probablement pas. Ainsi la figure 1-12 donne malgré tout un bon aperçu de l'activité des graphites irradiés.

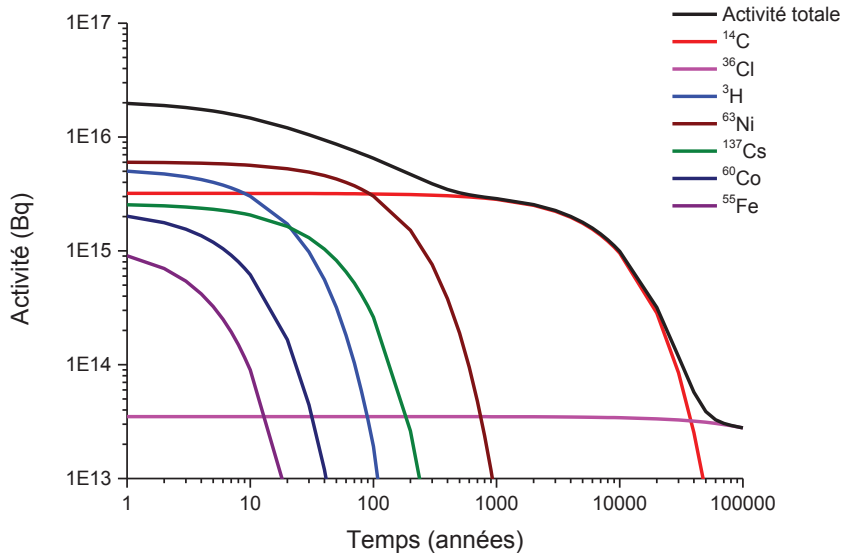


Figure 1-12 : *Evolution de l'activité des principaux radionucléides contenus dans les déchets graphités [Andra 2008]*

Les radionucléides les plus contraignants dans le cadre de la gestion des déchets de graphite sont le carbone 14, le chlore 36 et le tritium.

D'un point de vue radiologique, le ^{14}C est l'un des deux radioéléments à vie longue dimensionnant pour le stockage des déchets. En effet, il contribue fortement à leur activité initiale et il a une période relativement longue (≈ 5 700 ans) qui implique une activité à long terme.

Le ^{36}Cl ne contribue que faiblement à l'inventaire initial des déchets. Cependant, il est également dimensionnant du fait de sa longue période de 302 000 ans, rendant les déchets actifs à très long terme, mais surtout du fait de sa forte mobilité en milieux argileux (milieux envisagés pour accueillir le futur centre de stockage).

Le tritium, quant à lui, n'est pas un élément dimensionnant pour la gestion à long terme des graphites irradiés du fait de sa courte durée de vie (12,3 ans). En revanche, il présente une importante contribution à l'activité initiale des déchets et il est donc susceptible d'être rejeté lors du démantèlement des réacteurs et de la gestion des déchets, notamment pendant la phase opérationnelle du stockage.

1.3.3 | Les différents scénarios de gestion envisagés et leurs centres de stockage dédiés

La gestion des déchets radioactifs par l'Andra repose sur un concept dit « multi-barrières ». Il est destiné à isoler les radioéléments de l'environnement et des populations durant leur temps de décroissance. La sûreté de ce concept s'appuie sur trois composantes : le colis de déchets, les ouvrages de stockages et la géologie du site d'accueil du stockage (barrière naturelle) [Andra a]. La géologie devrait permettre à elle seule de limiter la migration des radioéléments vers l'environnement afin que les pics de dose à l'exutoire restent inférieurs aux limites fixées par la législation.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de solution bien définie pour la gestion des déchets FA-VL, cependant, le schéma général se précise d'année en année grâce à l'avancée des recherches.

Jusqu'en 2009, l'inventaire radiologique préliminaire des déchets de graphite était calculé par extrapolation à l'ensemble des déchets des activités maximales mesurées dans quelques réacteurs. Cette approche conduisait à une forte surestimation des inventaires et donc à un scénario de stockage des déchets de graphites « sous couverture intacte » (SCI) entre 100 et 200 m de profondeur dans le but d'assurer une barrière argileuse de diffusion épaisse et durable. Les études menées par l'Andra avaient en effet montré qu'un stockage à faible profondeur « sous couverture remaniée » (SCR) ne permettait pas d'atteindre des performances suffisantes pour ces déchets. Ces deux options de conception de stockage diffèrent principalement par leur profondeur et l'épaisseur de la couche d'argile hôte. Elles sont illustrées en figure 1-13.

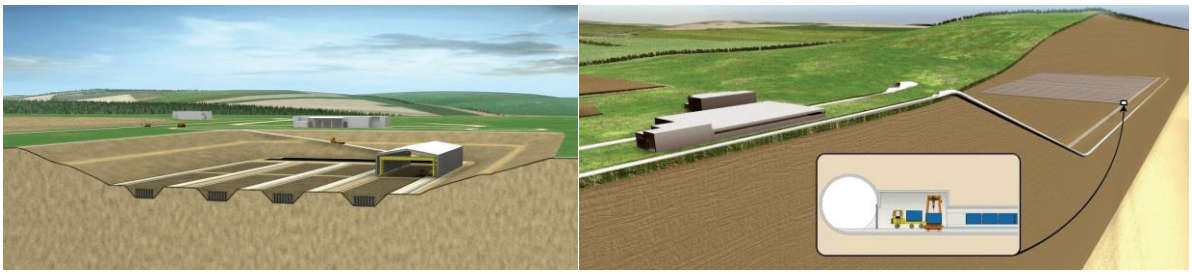


Figure 1-13 : *Vue d'artiste des centres de stockage des déchets FA-VL avec couverture remaniée (SCR) à gauche et avec couverture intacte (SCI) à droite*

Depuis 2010, des progrès importants ont été réalisés en matière de caractérisation radiologique des déchets de graphite. Plusieurs campagnes de mesures ont été réalisées sur des empilements de graphite français dont les résultats ont été analysés par une nouvelle approche statistique [Poncet 2013]. Cette méthodologie plus précise a permis de réduire sensiblement l'inventaire estimé des empilements de graphite.

Ainsi, à l'heure actuelle, compte tenu des nouvelles données disponibles et des études menées sur des solutions de gestion alternatives des déchets de graphite par décontamination partielle des graphites *via* des traitements thermiques ou chimiques, l'Andra propose de nouveaux scénarios de gestion [Andra 2015].

La première solution alternative est le tri des déchets préalablement au stockage. En effet, jusqu'en 2014, l'inventaire des chemises indiquait une teneur en ^{36}Cl plus importante que pour les empilements. Ces derniers étant encore en réacteur et les chemises étant entreposées sur différents sites, ce tri n'aurait pas apporté de contraintes supplémentaires à la gestion des déchets. Ainsi les empilements (environ 18 000 tonnes) auraient été dirigés vers un stockage à faible profondeur (- 15 m) tandis que les chemises (environ 5 000 tonnes) auraient été stockées dans le futur centre de stockage en profondeur appelé CIGEO (Centre Industriel de stockage GéOlogique) prévu pour les déchets de Moyenne Activité à Vie Longue. Ce centre de stockage implanté dans une couche d'argilite du callovo-oxfordien à 500 m de profondeur est illustré en figure 1-14. Les nouvelles données d'inventaire indiquent que la teneur en ^{36}Cl des chemises a été considérablement revue à la baisse. Par conséquent, ce scénario de tri ne sera plus considéré pour la suite des études. [Andra 2015].

Le second scénario alternatif est le traitement des déchets de graphite. Il s'agit de décontaminer les graphites en réalisant un traitement thermique ou chimique permettant d'extraire une partie des radionucléides qu'ils contiennent et ainsi de diminuer l'inventaire radioactif. En fonction des taux de décontamination obtenus, le graphite serait soit gazéifié sous forme de CO_2, soit stocké dans un centre de stockage de déchets FA-VL à faible profondeur. Les radionucléides extraits seraient piégés, conditionnés et envoyés à CIGEO.

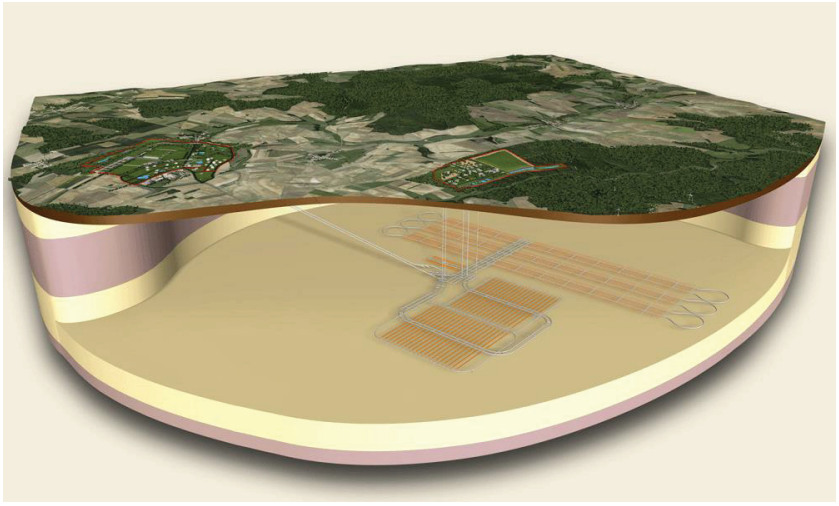


Figure 1-14 : *Vue d'artiste du centre de stockage géologique profond : CIGEO*

Les différents scénarios de gestion des déchets de graphite envisagés avec les données datant de 2014 sont schématisés sur la figure 1-15.

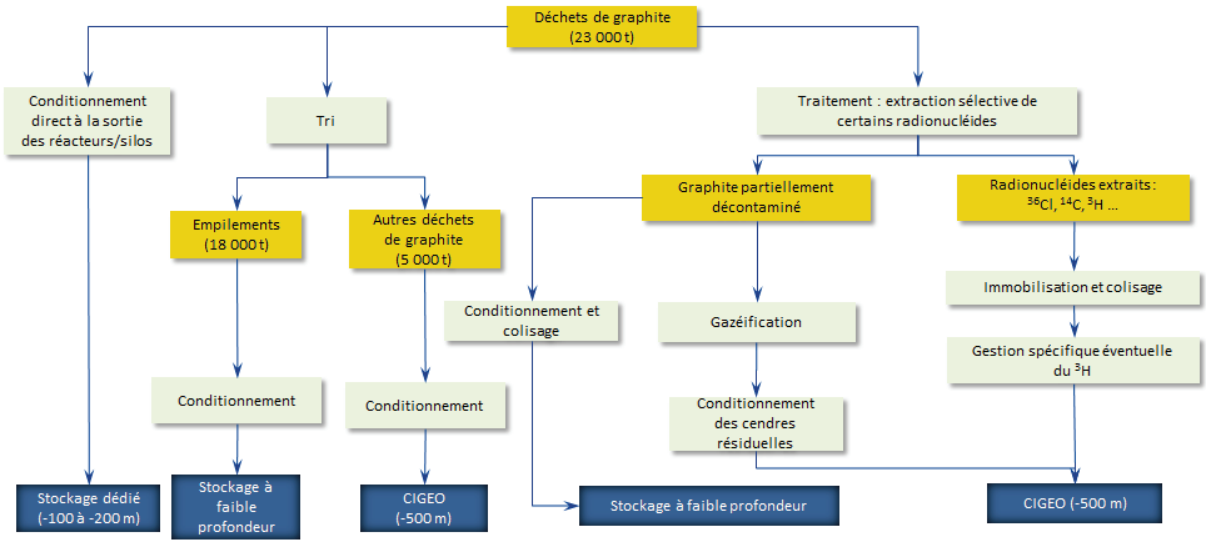


Figure 1-15 : *Scénarios de gestion à l'étude pour les déchets de graphite FA-VL [AIEA 2016, Andra 2015]*

Les avancées réalisées sur les différents scénarios ont amené l'Andra à proposer de nouvelles conclusions présentées dans le rapport d'étape du projet FA-VL [PNGMDR 2013-2015]. Tout d'abord, le site étudié par l'Andra est compatible avec un stockage à faible profondeur des déchets FA-VL, dont les graphites. Deux options de conception sont pour l'instant retenues. Dans la première option, la zone d'implantation du stockage serait obtenue par terrassement depuis la surface et dans la seconde option, le stockage se ferait dans des galeries souterraines. Dans les deux cas, la profondeur du stockage serait de 20 à 30 m selon l'épaisseur de la couche d'argile. Enfin, parmi les scenarios de gestion alternatifs du graphite, le tri n'est plus retenu. De plus, la décontamination n'est plus envisagée en tant que telle, mais comme une solution alternative en complément du stockage [Andra 2015]. Elle pourrait être envisagée dans le cas où les études du relâchement du ^{14}C conduiraient à une non acceptabilité des graphites en stockage.

1.4 | Positionnement de la thèse

Comme cela a été présenté en section 1.3.2, le ^{14}C est un radionucléide déterminant dans la gestion des déchets de graphite en raison de sa forte contribution à l'activité initiale des déchets mais également de sa longue période de décroissance radioactive (T ≈ 5 700 ans). Ce radionucléide est formé en réacteur par activation neutronique du ^{13}C et du ^{14}N. De nombreuses études ont déjà été réalisées sur sa formation et son comportement et seront décrites plus précisément au cours du chapitre 2. Uniquement au sein du groupe Aval du Cycle Electronucléaire de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL), plusieurs thèses ont été menées ces dernières années sur le comportement de divers radionucléides (^{36}Cl, ^{14}C et tritium) contenus dans les graphites irradiés en simulant leur présence par implantation ionique d'isotopes stables.

1.4.1 | Formation du ^{14}C en réacteur

Le ^{14}C est un émetteur β pur dont la période est de 5 730 ans et qui donne par désintégration radioactive du ^{14}N stable. Il est présent dans les graphites UNGG à une activité variant de 10^4 à 10^5 Bq/g. Il peut être formé en réacteur à partir des trois réactions d'activation neutronique présentées ci-après.

La réaction $^{14}N(n,p)^{14}C$, par activation de l'isotope 14 le plus abondant de l'azote, s'accompagne de l'émission d'un proton selon :

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}p \qquad [1\text{-}3]$$

La réaction $^{13}C(n,\gamma)^{14}C$, par activation de l'isotope 13 du carbone, s'accompagne de l'émission d'un photon γ selon :

$$^{13}_{6}C + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + \gamma \qquad [1\text{-}4]$$

La réaction $^{17}O(n,\alpha)^{14}C$, par activation de l'isotope 17 de l'oxygène, s'accompagne de l'émission d'un noyau d'hélium (α) selon :

$$^{17}_{8}O + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{4}_{2}He \qquad [1\text{-}5]$$

La section efficace de capture de ces réactions de production de ^{14}C ainsi que l'abondance naturelle des différents isotopes sont répertoriées dans le tableau 1-5 [Munghabghab 1981].

Tableau 1-5 : *Principales voies de formation du ^{14}C par activation neutronique [Munghabghab 1981]*

Réaction d'activation du ^{14}C	Section efficace de capture moyenne dans le domaine des neutrons thermiques (barns)	Abondance naturelle de l'isotope à l'origine de la formation du ^{14}C
$^{14}N(n,p)^{14}C$	1,81	99,63 % ^{14}N / azote
$^{13}C(n,\gamma)^{14}C$	0,0009	1,07 % ^{13}C / carbone
$^{17}O(n,\alpha)^{14}C$	0,235	0,04 % ^{17}O / oxygène

Le ^{13}C est présent naturellement à hauteur de 1,07 % at. dans la matrice graphite. L'azote, quant à lui, se trouve d'une part, à l'état d'impuretés du graphite d'origine et, d'autre part à l'état d'impuretés potentiellement apportées par le gaz caloporteur ou lors des entrées d'air réalisées pendant les cycles de maintenance. De ce fait, il a été absorbé sur les surfaces libres du graphite. La méthodologie de calcul d'inventaire développée récemment par EDF indique ainsi que la majorité du ^{14}N présent en réacteur se trouve en surface du graphite. Toutefois, ces calculs montrent également que, pour les réacteurs français ayant fonctionné sous CO_2 (hors G1), le ^{14}C restant dans le graphite après arrêt du réacteur est largement issu de l'activation du ^{13}C [Poncet 2013]. Il semble donc qu'un relâchement préférentiel du ^{14}C issu du ^{14}N, voire directement du ^{14}N lui-même, se soit produit en réacteur. La quantité de ^{17}O contenu dans le graphite nucléaire étant extrêmement faible, la quantité de ^{14}C issu de son activation est négligeable.

D'autre part, au sein du gaz caloporteur, le ^{14}C est essentiellement produit par activation du ^{14}N et du ^{17}O présent sous forme de CO_2 et de CO [Mardsen 2002].

1.4.2 | Description du travail de thèse

L'objectif général de cette thèse est d'étudier le comportement du ^{14}C au sein du graphite tout au long de sa vie en réacteur mais également lors des divers traitements pouvant être envisagés préalablement au stockage. En effet, dans un premier temps, le travail de thèse doit permettre de contribuer à affiner l'inventaire radiologique du ^{14}C dans le graphite irradié en fin d'exploitation en obtenant des données sur sa localisation et sa spéciation. Les trois paramètres qui peuvent avoir une influence sur son comportement en réacteur sont la température, la corrosion radiolytique et l'irradiation. Les deux premiers ont déjà été étudiés par Gwennaelle Silbermann au cours de sa thèse [Silbermann 2013]. Cette première partie est donc axée sur les effets de l'irradiation couplée ou non à la température.

Dans un second temps, le travail de thèse est développé autour de l'étude d'un procédé de purification du graphite en ^{14}C. Cette partie est basée sur les résultats préliminaires obtenus par G. Silbermann au cours de sa thèse, et s'appuiera également sur les résultats de la première partie de la thèse concernant le comportement du ^{14}C en conditions réacteur. L'objectif est de démontrer la faisabilité d'un procédé de décontamination thermique du ^{14}C en atmosphère oxydante en se basant sur le brevet déposé par EDF [Laurent 2010] utilisant de la vapeur d'eau.

La suite de ce manuscrit comporte quatre chapitres développés autour des objectifs décrits précédemment. Le chapitre II est un travail de recherche bibliographique qui détaille l'évolution des propriétés du graphite et du ^{14}C depuis la synthèse du graphite jusqu'au stockage des déchets en passant par leur comportement en réacteur. Le chapitre III permettra de présenter les différents types d'échantillons utilisés et leurs caractéristiques initiales, ainsi que la technique d'implantation ionique et toutes les techniques d'analyse mises en œuvre tout au long de cette étude. Le chapitre IV expose les effets observés sur le comportement structural du graphite et le comportement migratoire du ^{14}C sous irradiation. Enfin, le chapitre V détaille l'étude du procédé de purification du graphite par vaporéformage.

Chapitre II
Etat de l'art

Dans ce chapitre II, nous commençons par décrire les étapes de la synthèse du graphite nucléaire ainsi que les propriétés principales de ce matériau. Nous abordons ensuite son comportement sous l'effet de différents facteurs rencontrés en réacteur tels que l'irradiation, la température ou la corrosion radiolytique. Nous étudions également l'influence de ces paramètres sur le comportement du ^{14}C dans le graphite, cœur de notre problématique. Enfin, nous synthétisons les principaux résultats obtenus sur le comportement du ^{14}C dans le graphite nucléaire dans les conditions de lixiviation, dans le cas d'un stockage direct, mais aussi lors de différents traitements en vue de la décontamination des déchets préalable au stockage.

2.1 | Le graphite nucléaire des réacteurs UNGG *49*
2.1.1 | Synthèse du graphite nucléaire 49
2.1.1.1 | Matière première utilisée pour la synthèse du graphite nucléaire 50
2.1.1.2 | Etapes de fabrication et évolution de la structure du graphite nucléaire 51
2.1.1.3 | Structure multi-échelle du graphite 53
2.1.2 | Propriétés du graphite nucléaire 56
2.1.2.1 | Propriétés physiques 56
2.1.2.2 | Propriétés de symétrie et vibrationnelles du graphite 57

2.2 | Comportement du graphite nucléaire en réacteur 60
2.2.1 | Effets de l'irradiation sur le graphite nucléaire 60
2.2.1.1 | L'interaction des neutrons avec la matière 60
2.2.1.2 | L'interaction des ions avec la matière 62
2.2.1.3 | Modifications structurales induites par l'endommagement balistique sur le graphite 62
2.2.1.4 | Effet Wigner 66
2.2.1.5 | Modification des propriétés physiques du graphite sous irradiation 67
2.2.2 | Effets de l'oxydation thermique du graphite en réacteur 69
2.2.2.1 | Oxydation du graphite 69
2.2.2.2 | Régimes d'oxydation du graphite 71
2.2.3 | Effets de la corrosion radiolytique sur le graphite nucléaire 73
2.2.3.1 | Radiolyse du gaz caloporteur et corrosion radiolytique du graphite 73
2.2.3.2 | Inhibition de la corrosion radiolytique du graphite 75
2.2.4 | Les dépôts en surface du graphite : nature et conséquences 76
2.2.4.1 | Les dépôts carboxydés 77
2.2.4.2 | Les dépôts carboxyhydrogénés 77
2.2.5 | Activation neutronique des impuretés du graphite 78

2.3 | Comportement du ^{14}C dans le graphite nucléaire en réacteur 80
2.3.1 | Formation et localisation dans le graphite en réacteur 80
2.3.2 | Comportement migratoire du ^{14}C dans le graphite 80
2.3.2.1 | Effets de la température sur le comportement migratoire du précurseur ^{14}N 81
2.3.2.2 | Effets de la température sur le comportement migratoire du ^{14}C 82
2.3.2.3 | Effets de l'irradiation sur le comportement migratoire du ^{14}C 83

2.4 | Lixiviation en conditions de stockage 85

2.5 | Comportement du graphite et du ^{14}C sous l'effet de l'oxydation en vue d'une purification 88
2.5.1 | Carboxy-gazéification du graphite 88
2.5.2 | Traitement du graphite par procédés chimiques 91
2.5.3 | Vaporéformage 91
2.5.3.1 | Vaporéformage des graphites allemands 91
2.5.3.2 | Essais en atmosphère inerte 92
2.5.3.3 | Essais en atmosphère humide 94
2.5.3.4 | Vaporéformage du graphite français 96

2.6 | Conclusion et positionnement de l'étude 98

Dans ce chapitre II, nous allons nous intéresser au matériau lui-même depuis sa synthèse jusqu'à son comportement en conditions de stockage. Nous étudierons ses propriétés et leurs évolutions en réacteur. De plus, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'isotope majeur de notre problématique, le ^{14}C, depuis sa formation et son comportement en réacteur jusqu'aux études des procédés de purification le concernant. Dans ce dernier cas, nous dresserons un état de l'art des études qui ont déjà été réalisées sur le traitement du graphite par vaporéformage.

2.1 | Le graphite nucléaire des réacteurs UNGG

Le graphite est un minéral constituant une des principales formes allotropiques naturelles de carbone avec le diamant, la lonsdaléite et la chaolite. Son apparence est celle d'un solide noir à l'éclat submétallique. Il est formé à l'état naturel soit au contact des roches carbonatées par cristallisation du carbone organique ou réduction du CO_2, soit à partir de sédiments renfermant des résidus de matière organique carbonée tels que le bitume ou le charbon [Harben 1997]. Le graphite est naturellement stable dans les conditions normales de température et de pression (20°C et 1 bar) et il le reste jusqu'à 3000 °C [Bonal 2002] comme cela est montré sur le diagramme de phase du carbone représentant ses deux principales formes allotropiques sur la figure 2-1 [Andra 2015].

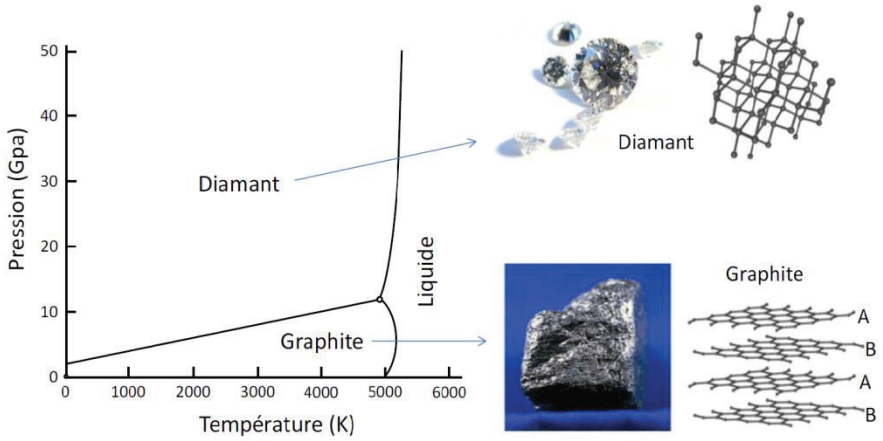


Figure 2-1 : *Diagramme de phase du carbone [Andra 2015]*

Le graphite le mieux cristallisé se trouve à l'état naturel (Sri Lanka, Madagascar), sous la forme de paillettes de dimensions millimétriques formées de monocristaux de tailles micrométriques. Pour obtenir du graphite de haute qualité de plus grande dimension (centimétrique), il faut le synthétiser à des températures et des pressions très élevées (3500 °C et 50 MPa). Le graphite le mieux structuré disponible actuellement est le « HOPG » (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) dans lequel les monocristaux restent toutefois de dimensions micrométriques.

2.1.1 | Synthèse du graphite nucléaire

Le graphite utilisé dans les réacteurs UNGG a été synthétisé par le groupe français Pechiney SA ainsi que par la Compagnie Industrielle Savoie-Acheson (CISA). Le procédé mis en œuvre a permis d'obtenir un graphite de qualité supérieure qualifiée de nucléaire. Sa composition présente une concentration très faible en impuretés (section 2.2.5) [Bérenger 2007].

2.1.1.1 | Matière première utilisée pour la synthèse du graphite nucléaire

Ce graphite nucléaire est synthétisé industriellement à partir de cokes de pétrole et de brai de houille. Les cokes de pétrole proviennent du craquage des résidus de distillation d'huiles paraffiniques et des brais de houille (issus de la distillation du goudron de houille) riches en molécules aromatiques formant la maille élémentaire du réseau graphène. Cette technique de craquage, élaborée aux Etats-Unis au cours des années 1930, consiste à « casser » les molécules organiques en éléments plus légers dont la nature est caractérisée par les conditions de température et de pression du procédé. La densité et la microstructure des cokes sont conditionnées par les paramètres thermodynamiques du craquage. Le coke est dit anisotrope (ou à aiguille) lorsque les cristallites sont orientées parallèlement les unes par rapport aux autres. Il est dit isotrope lorsque les cristallites sont agencées en forme concentrique au sein d'une structure dite « en peau d'oignon ». Ces deux microstructures sont illustrées en figure 2-2 Le coke est ensuite calciné à une température supérieure à 1000 °C afin d'en éliminer la majeure partie des composés volatils.

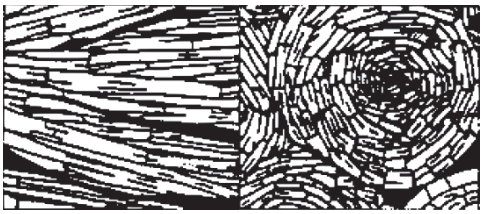


Figure 2-2 : *Illustration de la microstructure des cokes de pétrole anisotrope (à gauche) et isotrope (à droite) [Cornuault 1981]*

Différentes variétés de cokes très purs, anisotropes et relativement pauvres en cendres, ont été importées en France depuis les raffineries américaines de Lockport (Illinois) et Lima (Ohio). Leurs caractéristiques sont recensées dans le tableau 2-1. Les réacteurs G1, G2 et G3 du CEA ont utilisé le coke Lockport L pour la fabrication du graphite nucléaire [Bonal 2004].

Tableau 2-1 : *Caractéristiques des cokes utilisés pour la synthèse des graphites nucléaires du parc de réacteurs UNGG français (EDF) et espagnol (Hifrensa) [Bonal 2004]*

Réacteur	Nature du coke	Densité apparente	Cendres (ppm)	Section efficace de capture neutronique (mbarn)
CHA1	Lockport L	1,696	178	3,86
CHA2		1,671	106	3,75
CHA3		1,700	107	3,75
CHA3[1]	Lockport M	1,669	121	3,74
SLA1		1,683	80	3,69
SLA2	Lima	1,684	98	3,76
BUA1		1,685	98	3,74
Vandellos[2]		1,693	106	3,76

[1] Fin de campagne

[2] Seul réacteur de la filière UNGG en Espagne

Les brais de houille et de pétrole sont des fractions aromatiques issues des résidus de distillation et de raffinage qui permettent, d'obtenir un rendement de cokéfaction de l'ordre de 65 % pour le brai de houille et de 40 % pour le brai de pétrole [Cornuault 1981]. Ils sont utilisés comme liant dans le but de lier des particules de coke entre elles. Ils sont également employés comme produit

d'imprégnation afin de combler autant que possible la porosité du matériau. Cela permet une amélioration des propriétés mécaniques (de 50 à 60 %), neutroniques, chimiques et électriques et d'augmenter la densité apparente[6] du graphite [Baker 1971, Gauthron 1986]. Les brais de houille ont été utilisés tant comme liant que produit d'imprégnation tandis que les brais de pétrole ont uniquement été utilisés pour l'imprégnation en raison de leur rendement inférieur en tant que liant.

2.1.1.2 | Etapes de fabrication et évolution de la structure du graphite nucléaire

Le schéma général de la synthèse industrielle du graphite nucléaire est présenté sur la figure 2-3 [Bonal 2006].

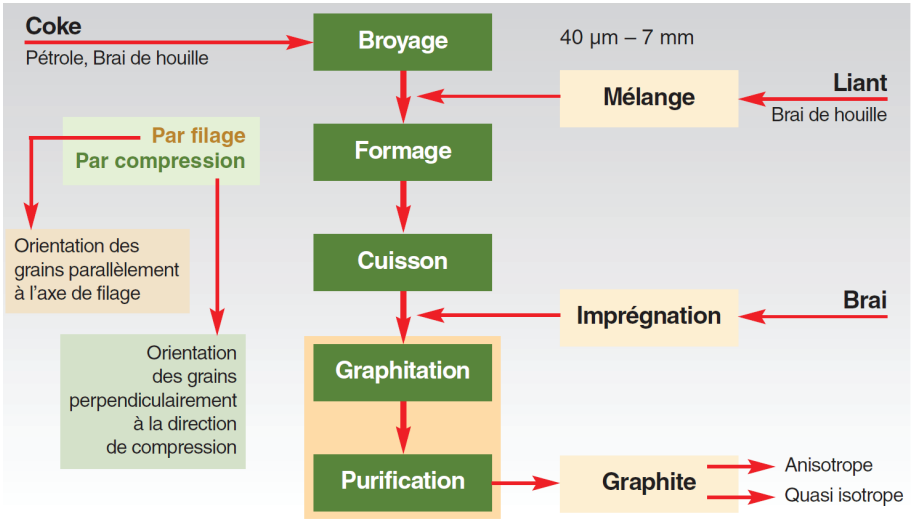


Figure 2-3 : *Schéma de la synthèse industrielle du graphite nucléaire [Bonal 2006]*

Le coke calciné est d'abord broyé puis tamisé avec trois tamis de 1,6, 0,8 et 0,4 mm permettant d'effectuer un classement granulométrique des particules. Celles de taille inférieure à 0,4 mm sont qualifiées de fines [Bérenger 2007, Cornuault 1981]. Le graphite d'empilement des réacteurs UNGG a été fabriqué à partir de l'ensemble des particules issues du broyage tandis que le graphite des chemises l'a été à partir des grains de taille comprise entre 0,4 et 0,8 mm et des particules fines. Les granulométries ainsi sélectionnées sont mélangées à une température de 165 °C avec environ 25 % de brai de houille (liant) ainsi que des additifs. Ces derniers constitués de 0,5 à 2 % de minéraux et de 1 à 2 % d'huile de filage permettent de faciliter l'écoulement au cours de la mise en forme et d'éviter le fluage du matériau lors du dégazage des impuretés.

La pâte ainsi obtenue passe par une étape de formage à 110°C par filage pour orienter les grains parallèlement à un axe appelé axe de filage ou par compression unidirectionnelle ou isostatique pour orienter les grains perpendiculairement à la direction de compression [Brésard 2000, Bonal 2006, Baker 1971, Gauthron 1986]. La figure 2-4 illustre l'étape de filage.

[6] La densité apparente (macroscopique) tient compte de la porosité intergranulaire par opposition à la densité microscopique du grain de coke, plus élevée (de l'ordre de 2,2).

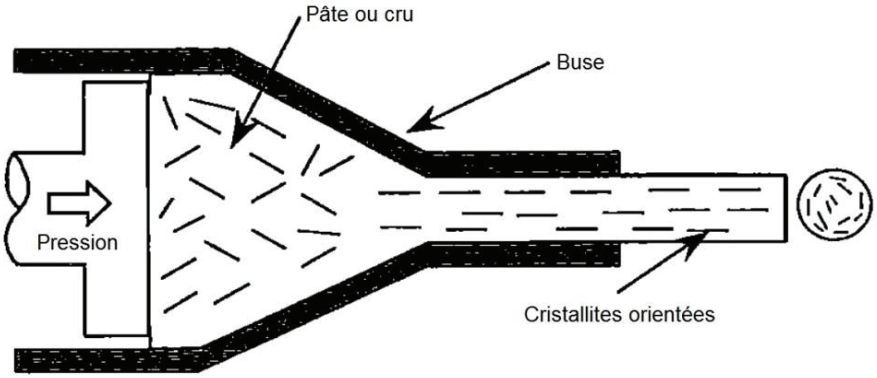


Figure 2-4 : *Représentation schématique de l'orientation préférentielle des cristallites issues de cokes à aiguilles lors de l'étape de filage [Andra 2015]*

La cokéfaction du liant est ensuite réalisée sur une période de 3 à 5 semaines afin d'éviter une rupture du matériau. Elle est réalisée en plusieurs cycles de cuisson jusqu'à une température finale de 800°C. A l'issue de cette étape, le matériau a perdu environ 10 % de sa masse initiale et subi une contraction volumique de l'ordre de 3 % [Vaudey 2010].

Au cours des étapes de fonte et de cokéfaction du brai vers 480°C, l'important relâchement d'espèces volatiles hydrogénées conduit à la formation des bulles de gaz qui sont à l'origine d'une partie des porosités ouvertes et fermées du graphite. Par conséquent, le matériau cuit est ensuite densifié à chaud par une ou deux étapes d'imprégnation de brai. Cette densification est réalisée en autoclave dans un premier temps sous vide dans le but d'évacuer l'air présent à l'intérieur des pores et dans un second temps sous une pression moyenne de 10 bars afin de maximiser la pénétration du brai au sein de la porosité intergranulaire. La densité apparente du matériau augmente d'environ 0,1 après la première imprégnation. La seconde imprégnation étant bien moins efficace, ce traitement n'est pas intéressant au-delà de deux étapes [Cornuault 1981]. Les limitations de l'imprégnation sont liées aux problèmes de pénétration des liquides très visqueux et/ou non mouillants à l'intérieur des pores [Jacques 1994]. Généralement, le graphite d'empilement des réacteurs UNGG a subi une seule imprégnation (hormis l'empilement de G1 et les réflecteurs de G2 et G3 qui n'ont pas été imprégnés) tandis que le graphite des chemises en a subi deux. La double imprégnation des chemises permet d'accroître leur résistance aux contraintes de compression dans le but de supporter, sur leur épaisseur annulaire, la masse de l'ensemble des cartouches de combustible empilées au-dessus d'elles.

Enfin, la graphitisation du produit est réalisée sur une période de 21 à 27 jours, entre 2500 et 3000 °C dans des fours à chauffage résistif Acheson. Au cours de cette étape, le matériau perd 3 à 5 % de sa masse, sa densité apparente augmente d'environ 2 % et sa résistance à la rupture diminue de 10 à 15 %. Puis un traitement épurant est réalisé à l'aide d'agents halogénés tels que le MgF_2, le NaF ou le Cl_2 afin d'évacuer les impuretés présentes au sein de la matrice carbonée (B, H, S, métaux, *etc.*) sous la forme d'halogénure gazeux [Bonal 2006, Vaudey 2010].

Le graphite obtenu à l'issue de toutes ces étapes présente alors une qualité qualifiée de nucléaire.

2.1.1.3 | Structure multi-échelle du graphite

Le graphite nucléaire est un matériau de synthèse polycristallin qui est constitué de grains de coke dont la taille est comprise entre 1 et 100 µm, agglomérés à l'aide d'un liant (carbone et graphitisés à haute température (> 2500 °C) [Bonal 2006]. L'organisation structurale complexe du graphite nucléaire, schématisée en figure 2-5, est qualifiée de multi échelle [Atsumi 2003, Hembacher 2003].

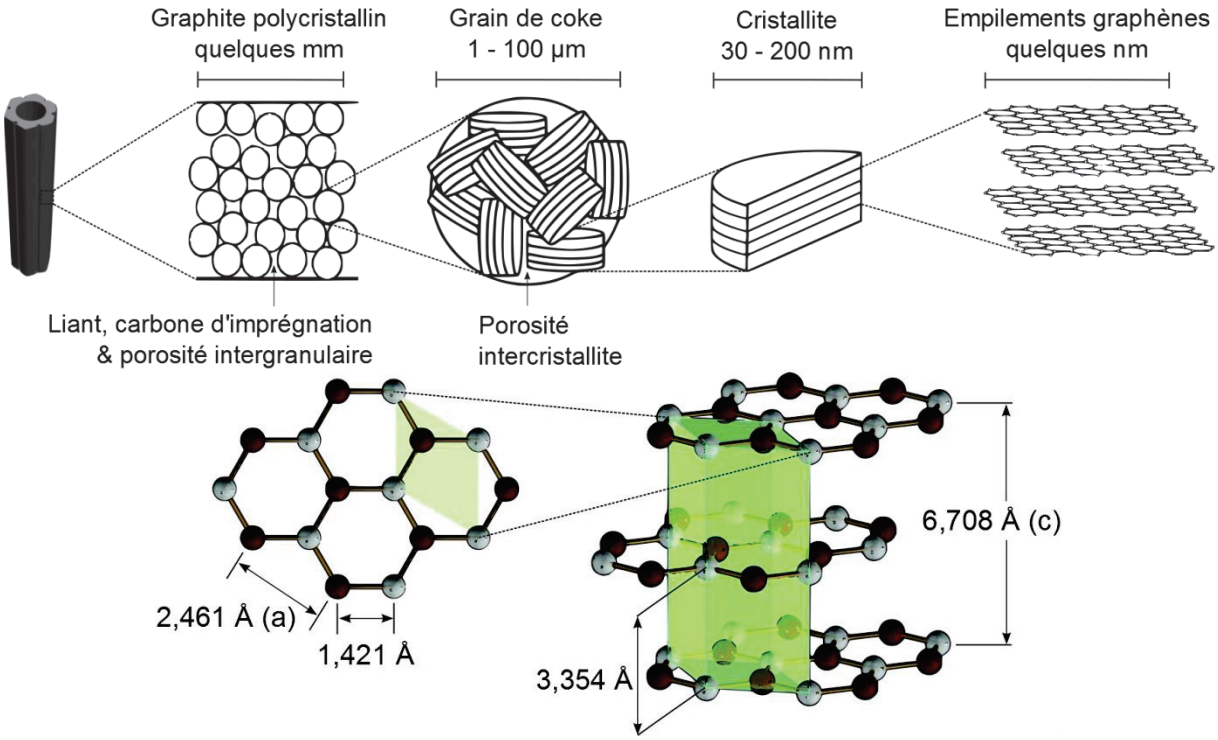


Figure 2-5 : *Représentations schématiques de la structure du graphite nucléaire à différentes échelles (les atomes de carbone sont colorés alternativement en sombre et clair et la maille cristalline est indiquée en vert) [Atsumi 2003, Hembacher 2003]*

Comme le montre la figure 2-5, chacun des grains est constitué d'un amas de cristallites orientées de façon aléatoire les unes par rapport aux autres et dont la taille varie entre 30 et 200 nm environ. Ces cristallites sont elles-mêmes constituées d'un empilement de fragments de plans graphènes formant des domaines cohérents appelés Unités Structurales de Base (USB). La structure cristallographique de ces USB repose sur l'empilement de trois plans graphènes selon un schéma « ABAB ». La structure est dite lamellaire. Si on considère un graphite parfait, les plans A et B sont décalés de $a / \sqrt{3}$ (un atome du feuillet A est placé au centre d'un hexagone du feuillet B) et espacés de 3,354 Å. Ils sont liés entre eux par des liaisons faibles de type Van der Waals de 7 $kJ.mol^{-1}$ entre les électrons de valence délocalisés de leur atome de carbone. La séquence AB assure un ordre parfaitement tri-périodique et un empilement compact (la distance entre les feuillets est la plus petite possible) [Andra 2015].

Par ailleurs, chaque plan est composé d'un ensemble de motifs hexagonaux, appelés cycles aromatiques, formés par des atomes de carbone hybridés sp^2. Ces atomes de carbone sont distants de 1,421 Å entre plus proches voisins (1,54 Å pour le diamant). De plus, ils sont liés à trois autres atomes selon des angles de 120° par de fortes liaisons covalentes σ. En revanche, le quatrième électron étant dans une orbitale π délocalisée, les liaisons entre les plans graphènes, dues uniquement à des forces de Van der Waals, sont très faibles (énergie de seulement 2 centièmes de celle des liaisons σ). La déloca-

lisation des électrons entre les feuillets de graphène est à l'origine de la bonne conductivité électrique du graphite. L'amplitude de la force de liaisons interplans (forces de Van der Waals) est de deux ordres de grandeur inférieure à celle des forces intraplans (liaisons covalentes). Ces dernières sont de même nature et d'amplitude un peu plus élevée que les forces existant dans le diamant [Vaughan 1997].

Sur la représentation de la structure cristalline du graphique de la figure 2-5, les axes cristallographiques a et c se rapportent respectivement aux directions parallèle et perpendiculaire aux plans graphènes et la zone colorée en vert correspond à la maille élémentaire du réseau cristallin hexagonal. Cette structure est également responsable de la très grande anisotropie des propriétés mécaniques, électriques et thermiques du graphite, ces propriétés parallèlement aux plans graphènes étant très différentes de celles perpendiculairement aux plans graphènes [Andra 2015].

Durant toute la synthèse du graphite, la structure du matériau connait une évolution à l'échelle nanocristalline illustrée dans la figure 2-6 [Rouzaud 1989, Gauthron 1986, Bérenger 2007].

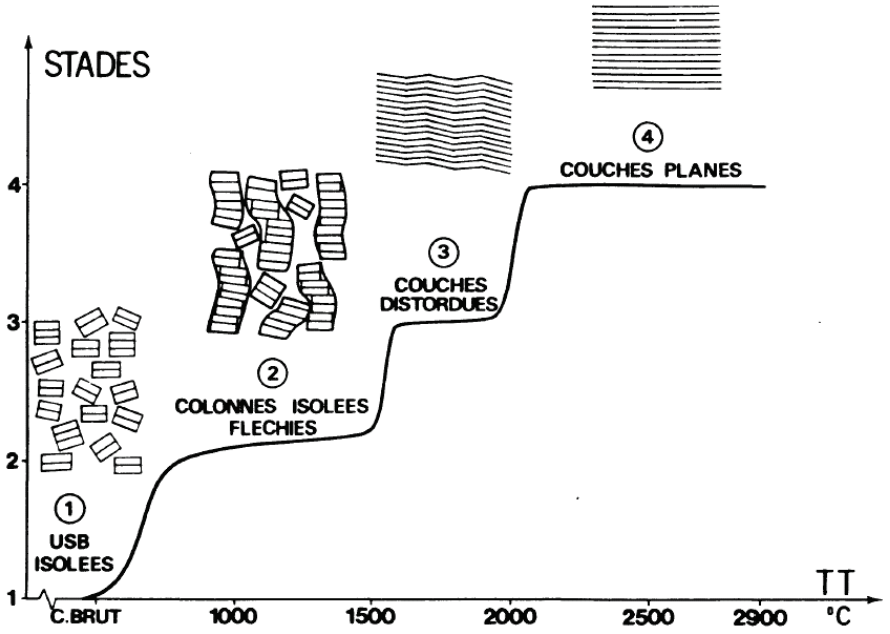
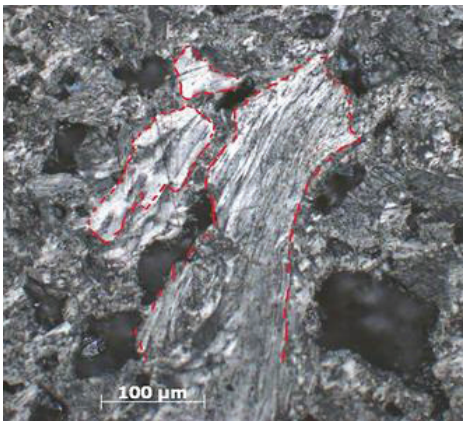
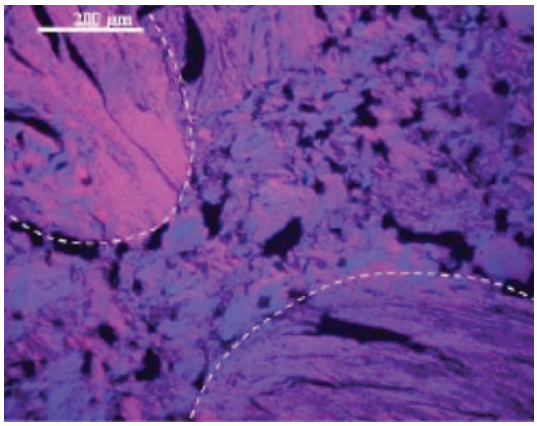


Figure 2-6 : *Evolution structurale du matériau carboné au cours des étapes de la synthèse du graphite [Rouzaud 1989]*

L'étape de cuisson permet la formation des USB du graphite sous la forme d'empilements de fragments de plans graphènes orientés aléatoirement. Pendant l'étape de graphitisation, les USB s'empilent d'abord sous la forme de colonnes isolées de tailles de plus en plus importantes. Puis ces colonnes s'assemblent progressivement avec la montée en température formant des plans aromatiques continus mais distordus. On parle alors de carbone turbostratique [Dekeyrel 2010]. Ces couches sont rendues plus planes et parallèles entre elles au-delà de 2000 °C, permettant ainsi d'obtenir des domaines cohérents de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres assimilables à des monocristaux de graphite.

Les plus grands domaines de cohérence structurale sont observés dans les grains qui sont constitués de plusieurs sous-domaines orientés dans la même direction. Ces domaines cohérents sont directement observables par microscopie optique en lumière polarisée analysée comme sur les clichés présentés en figure 2-7.

(a) 



(b)

Figure 2-7 : *Observation en lumière polarisée analysée des domaines de cohérence du graphite nucléaire. Les lignes en pointillés (permettant de guider l'œil) délimitent les grands domaines de cohérence qui correspondent à des grains [Ammar 2010 a, Ammar 2010 b]*

Le cliché ***b*** de la figure 2-7 a été réalisé en utilisant une lame quart d'onde pour une meilleure distinction des domaines de cohérences. Ces clichés montrent que contrairement aux grains, le liant se caractérise par de bien plus petits domaines isochromatiques et une porosité élevée.

Bien qu'à l'échelle nanométrique le graphite se présente sous forme de monocristaux de structure relativement homogène, à l'échelle macroscopique, le graphite nucléaire est très hétérogène compte tenu de la diversité des matériaux utilisés pour sa synthèse. Cette organisation multi échelle entraîne la présence de deux principaux types de porosités au sein du graphite nucléaire : les pores intergranulaires et intercristallites (soit intragranulaires) [Brésard 2000].

A l'échelle millimétrique, la polygranulométrie du graphite nucléaire induit l'existence d'une porosité totale non négligeable. Par exemple, elle est de l'ordre de 25 % pour du graphite nucléaire constitué de coke Lockport L [Comte 2010]. La fraction de porosité fermée, de l'ordre de 4 %, est issue de la contraction des plans graphène selon l'axe c lors de la synthèse. La fraction de porosité ouverte est constituée de pores intergranulaires de différentes tailles. Les graphites nucléaires non imprégnés possédant tous un volume poreux comparable, la distribution en taille des diamètres d'accès aux pores varie en fonction de la nature du coke utilisé [Bocquet 1962]. Cette distribution se trouve modifiée en fonction du nombre d'imprégnations. Pour le coke Lockport L, une double imprégnation a pour effet de combler les pores ayant un rayon d'accès important (compris entre 37,5 et 7500 nm) augmentant ainsi le nombre de porosités ayant un rayon d'accès plus petit (compris entre 7,5 et 18,7 nm). Ces différences de répartition du volume poreux ont une influence dans le cas de phénomènes liés à la perméabilité du graphite au gaz tels que l'oxydation ou la purification. En raison de la présence de cette porosité, la densité des graphites nucléaires est bien plus faible que la densité théorique du graphite cristallin qui est de 2,265. En règle générale, une densité apparente proche de 1,7 est obtenue lors de la production des graphites. La densité apparente correspond à la densité macroscopique tenant compte de la porosité intergranulaire par opposition à la densité microscopique du grain de coke, plus élevée et proche de 2,2. Notons également qu'avec le procédé d'imprégnation utilisé lors de la fabrication du graphite nucléaire, la densité du matériau (et donc la porosité) n'est pas strictement homogène et reproductible dans l'épaisseur (densité plus importante dans le cœur du graphite qu'en surface).

Enfin, outre sa grande hétérogénéité multi échelles, le graphite nucléaire se distingue du graphite naturel par les imperfections existant au sein des cristallites. Elles peuvent se présenter sous

forme de lacunes lorsqu'un atome de carbone est absent du plan graphène, de défauts d'empilement lorsque la séquence « ABAB » d'empilement des plans n'est pas respectée ou encore d'une déclinaison lorsque les plans ne sont pas parfaitement parallèles. Ces trois types de défauts sont illustrés en figure 2-8.

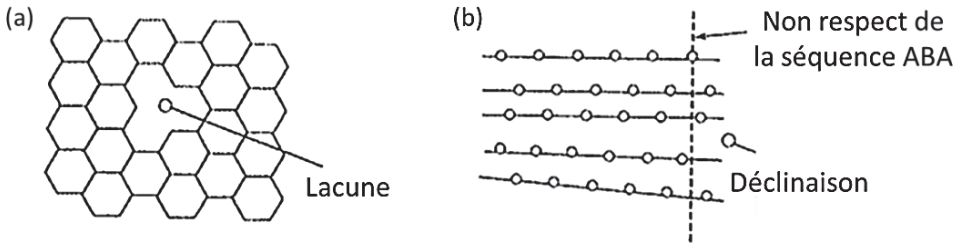


Figure 2-8 : *Illustration des défauts (lacunes (a), défauts dans la séquence ABA (b), déclinaisons (b)) rencontrés au sein des cristallites du graphite nucléaire [Pierson 1993]*

2.1.2 | Propriétés du graphite nucléaire

2.1.2.1 | Propriétés physiques

Du point de vue de ces propriétés physiques, le graphite est donc un matériau anisotrope qui présente des caractéristiques différentes selon que celles-ci sont mesurées dans l'axe des plans de graphène (axes a ou b) ou perpendiculairement à ces plans (axe c).

En effet les mesures réalisées sur un graphite monocristallin, reportées dans le tableau 2-2 montrent par exemple que la valeur du module d'Young (ou module d'élasticité ou module de traction) est supérieure selon l'axe a comparativement à la mesure selon l'axe c. Rappelons que plus le module d'Young est élevé, plus le matériau est rigide. A l'inverse, le coefficient de dilatation linéaire est beaucoup plus élevé selon l'axe c que selon l'axe a. Le graphite est un bon conducteur de chaleur et de l'électricité (0,4 à 0,8 μΩ.m) selon l'axe a en raison de la présence des électrons délocalisés dans les plans de graphène [Kelly 1981]. A l'échelle macroscopique, la faiblesse des liaisons entre les plans de graphène font du graphite monocristallin un matériau clivable et globalement de faible dureté (entre 1 et 2 sur l'échelle de Mohs).

Le mode de mise en forme utilisé lors de la fabrication des graphites nucléaires des empilements des réacteurs UNGG ainsi que les types de cokes utilisés, ont conduit à des matériaux dans lesquels les cristallites de graphite qui les constituent se sont orientés majoritairement selon une direction privilégiée, longitudinale à l'axe de filage. Ainsi, de manière générale, le graphite nucléaire présente de meilleures propriétés mécaniques parallèlement à l'axe de filage (axe dans lequel les liaisons entre atomes sont les plus fortes). Toujours suivant ce même axe, il présente une conductivité électrique et une conductivité thermique plus élevée (mouvements électroniques favorisés le long des cristallites) mais une dilatabilité plus faible que dans l'axe perpendiculaire à l'axe de filage.

Le tableau 2-2 présente des ordres de grandeur des principales caractéristiques physiques des graphites nucléaires en se basant sur des mesures réalisées sur du graphite britannique de « grade A » [AIEA 2006]. Ces valeurs sont comparées à celles mesurées sur un graphite monocristallin.

Tableau 2-2 : *Caractéristiques physiques du graphite « Grade A » des réacteurs britanniques Magnox [AIEA 2006]*

Propriété	Graphite « Grade A »	Graphite monocristallin	Unités
Masse volumique	1,74	2,265	$g.cm^3$
Coefficient de dilatation thermique (20 – 120 °C)	0,9 * 2,8 **	-1 à 1 *** 30 ****	10^{-6} K^{-1}
Conductivité thermique (20 °C)	200 * 109 **	2000	$W.m^{-1}.K^{-1}$
Module d'Young (20 °C)	11,7 * 11 **	1050 *** 36 ****	10^9 $N.m^{-2}$ (Pa)
Résistance à la traction	17 * 11 **	-	10^6 $N.m^{-2}$
Résistance à la flexion	19 * 12 **	-	10^6 $N.m^{-2}$
Résistance à la compression	27 * 27 **	-	10^6 $N.m^{-2}$
Résistivité électrique	620 * 1100 **	-	10^{-6} $\Omega.cm^{-1}$

* Mesure parallèle à l'axe de filage / ** Mesure perpendiculaire à l'axe de filage
*** Mesure selon l'axe a / **** Mesure selon l'axe c

Le graphite des réacteurs UNGG français présente un caractère anisotrope analogue à celui du graphite britannique « Grade A » des réacteurs Magnox présenté dans ce tableau.

2.1.2.2 | Propriétés de symétrie et vibrationnelles du graphite

La microspectrométrie Raman est une technique d'analyse utilisée pour étudier l'état de la structure des matériaux et en particulier du graphite *via* leurs propriétés vibrationnelles. Il s'agit d'une méthode optique permettant de mesurer les fréquences de vibration d'un réseau cristallin. Ainsi, afin d'interpréter correctement les spectres obtenus, il est nécessaire de connaitre les propriétés de symétrie et les propriétés vibrationnelles du graphite.

De par sa structure cristallographique en trois dimensions, le graphite appartient au groupe d'espace D_{6h}^4 selon la notation Schoenflies.

Pour interpréter les spectres du graphite mesurés par microspectrométrie Raman, la compréhension de la dispersion des phonons dans le graphène est essentielle [Maslova 2014]. Ce matériau bidimensionnel, composé de deux atomes par maille, présente six branches de dispersion de phonons dont trois sont des modes acoustiques (A) et les trois autres sont des modes optiques (O) [Pimenta 2007]. Pour chacun de ces deux cas, une branche correspond au mode hors plan (*out-of-plane* (o) en anglais) et les deux autres sont les modes dans le plan (*in-plane* (i) en anglais), l'un longitudinal (L) et l'autre transversal (iT). Finalement, les six modes sont LA, TA, oTA, LO, iTO, oTO [Malard 2009]. Les différents modes de dispersion des phonons dans le graphène et une illustration de la zone de Brillouin sont présentés en figure 2-9.

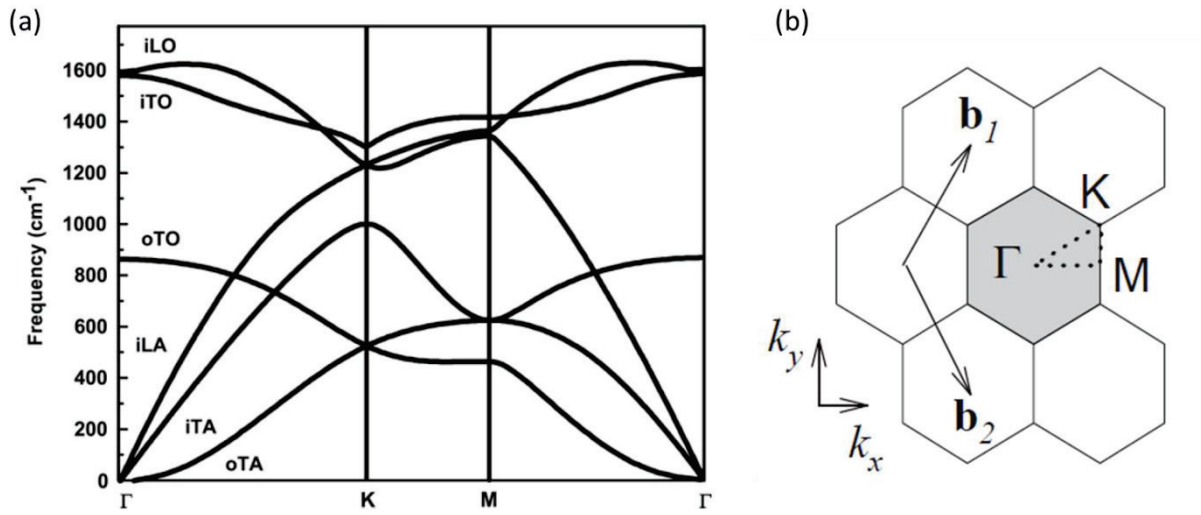


Figure 2-9 : *Branches de dispersion des phonons calculées pour le graphène (a) [Malard 2009] et représentation de la zone de Brillouin (b) [Dresselhaus 2005]*

Les modes LO et iTO sont dégénérés au point Γ. La théorie des groupes indique que le mode dégénéré LO et iTO (de symétrie E_{2g}) au point Γ est actif en Raman, tandis que le mode oTO (de symétrie A_{2u}) est actif en infrarouge [Saito 1998, Wang 1993]. La dégénérescence des phonons LO et iTO disparait à l'intérieur de la première zone de Brillouin de graphène. Au point K, le phonon de la branche iTO est non dégénéré.

De plus, le couplage entre les électrons et les phonons permet de décrire correctement la dispersion des branches LO et TO proche des points Γ et K. Ce couplage conduit à un effet, appelé anomalie de Kohn [Piscanec 2004], responsable du ramollissement des phonons des points Γ et K. Il entraine une augmentation de la dispersion des phonons à proximité de ces points dans la zone de Brillouin.

Interprétation du spectre Raman du graphite

La figure 2-10 présente un spectre obtenu par microspectrométrie Raman sur un graphène présentant des défauts. La figure 2-11 présente les modes de vibration associés aux bandes du spectre Raman.

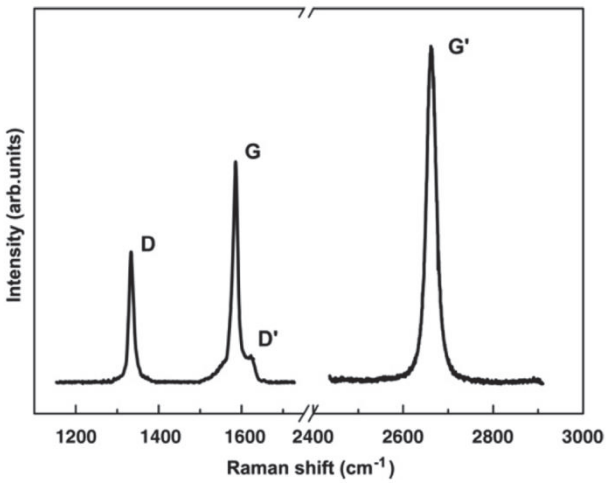


Figure 2-10 : *Spectre obtenu par microspectrométrie Raman sur un graphène présentant des défauts [Malard 2009]*

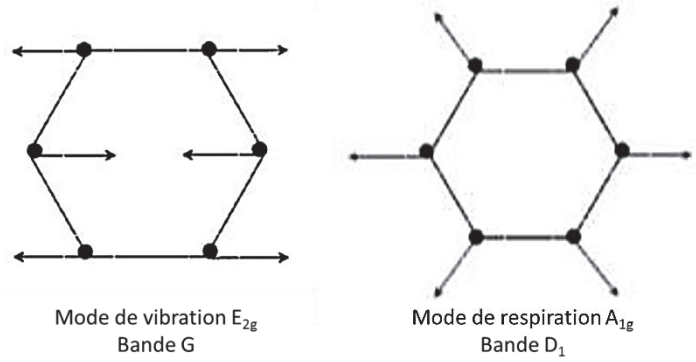


Figure 2-11 : *Mode de vibration E_{2g} et de respiration A_{1g} des cycles aromatiques associés respectivement à la bande G et à la bande D_1 [Ferrari 2000]*

Le spectre Raman d'un graphite bien structuré de type HOPG présente une unique bande G au premier ordre (à 1580 cm^{-1}). Cette bande correspond à un mode de vibration doublement dégénéré de symétrie E_{2g} provenant du centre de la zone de Brillouin (figure 2-11). Elle est permise par les règles de sélection Raman pour tous les carbones sp^2.

L'introduction du désordre au sein de la structure rompt la symétrie du cristal et active certains modes de vibration qui devraient être inactifs. Ces bandes Raman supplémentaires du premier ordre sont les bandes de défauts (figure 2-10). La bande D_1 (ou D) s'observe vers 1200-1400 cm^{-1} et la bande D_2 (ou D') vers 1600-1630 cm^{-1}. La bande D_1 correspond au mode de respiration (*breathing mode* en anglais) (figure 2-11) et implique les phonons situés en bordure de la zone de Brillouin (aux alentours du point K). La bande D_2 est associée aux vibrations du réseau à proximité du centre de la zone de Brillouin.

Le deuxième ordre du spectre Raman du graphite HOPG est caractérisé par une bande relativement intense située à 2700 cm^{-1} (λ = 514,5 nm). Cette bande appelée G' (ou 2D) correspond à l'harmonique de la bande D_1. Contrairement à cette dernière, la bande G' est permise par les règles de sélection Raman pour le carbone sp^2. L'origine de ces deux bandes est liée au même processus physique de double résonance.

2.2 | Comportement du graphite nucléaire en réacteur

Dans la partie précédente, nous avons décrit la structure ainsi que les propriétés du graphite nucléaire à toutes les étapes de sa synthèse. Attachons nous maintenant à son comportement structural et à l'évolution de ses propriétés sous l'effet de l'irradiation neutronique pendant son passage en réacteur. Durant la période de fonctionnement, le graphite nucléaire est soumis aux effets conjoints de la température, de l'irradiation et des interactions chimiques avec le caloporteur. La température varie en fonction de la position du graphite dans le réacteur et de ses conditions de fonctionnement. Les valeurs maximales ayant été mesurées dans le caloporteur en sortie du cœur sont généralement de l'ordre de 450 °C. La densité de flux varie également en fonction de la position du graphite par rapport au combustible et par rapport aux conditions de fonctionnement. Au sein des réacteurs UNGG, la densité de flux a pu atteindre des valeurs proches de 10^{13} neutrons.cm^{-2}.s^{-1}. Enfin, sous l'effet conjoint de la température et de l'irradiation, le CO_2 contenu dans le gaz caloporteur peut donner naissance à des espèces oxydantes agressives pour le graphite.

2.2.1 | Effets de l'irradiation sur le graphite nucléaire

En réacteur, le graphite nucléaire est essentiellement irradié par des neutrons et des photons gamma. Dans cette partie, nous rappelons d'abord l'effet des interactions des neutrons avec la matière. Nous présentons ensuite l'interaction des ions avec la matière très souvent utilisés pour simuler le comportement des neutrons dans les matériaux. Enfin, nous nous intéressons aux effets de l'irradiation neutronique en réacteur sur la structure et les propriétés physiques du graphite.

2.2.1.1 | L'interaction des neutrons avec la matière

De par sa nature, un neutron n'interagit qu'avec le noyau des atomes de la matière par diffusion ou absorption [Reuss 2003], les interactions coulombiennes avec les électrons étant négligeables. Leur libre parcours moyen, de l'ordre du centimètre est donc relativement long. Le ralentissement des neutrons dans la matière se fait par collision avec les noyaux entraînant différents processus de diffusion : élastique, inélastique, capture radiative, transmutation, fission [L'Hoir 2000]. La section efficace de chaque processus dépend de l'énergie du neutron.

Les neutrons produits en réacteur possédant une énergie moyenne de 2 MeV, environ 115 collisions avec les atomes de carbone du modérateur graphite sont nécessaires à leur thermalisation [Bonal 2008]. Une collision frontale purement élastique avec un atome de carbone est la configuration permettant d'engendrer une perte maximale d'énergie du neutron. L'énergie cédée se calcule à l'aide de la relation [2-1] dans laquelle A représente la masse atomique du carbone et E_n, l'énergie du neutron incident [AIEA 2000].

$$E_{max} = \frac{4 \times A}{(A+1)^2} \times E_n = 0{,}284 \times E_n \qquad [2\text{-}1]$$

La relation [2-2] permet de calculer l'énergie moyenne cédée à l'atome de carbone primaire (premier atome rencontré) en prenant en compte l'ensemble des configurations de collision possibles [AIEA 2000].

$$E_{moy} = \frac{1}{2} \times E_{max} = 0{,}142 \times E_n \qquad [2\text{-}2]$$

L'énergie E_d nécessaire pour déplacer de manière irréversible un atome de carbone de son site initial et créer ainsi une lacune a été estimée entre 25 et 60 eV selon les études et semble dépendre de la température d'irradiation [Eggen 1950, Lucas 1964, Iwata 1971, Montet 1971, Ohr 1972]. Lorsque l'énergie du carbone primaire choqué est supérieure à 100 keV, le nombre d'atomes déplacés atteint une valeur de saturation [AIEA 2000]. Le degré d'endommagement balistique du matériau à température et flux neutronique constants dépend du spectre neutronique. La désorganisation de la matière induite par les déplacements des atomes de leur site initial peut être quantifiée par le nombre de déplacement par atomes (dpa). Après 11,3 années de fonctionnement à une fluence de 3,4 x 10^{21} n.cm^{-2} (équivalent pleine puissance), environ 2,6 dpa sont induits dans le graphite du réacteur de SLA2 [Bonal 2006].

L'énergie de liaison des atomes de carbone dans le graphite étant d'environ 7 eV [AIEA 2000], dans la majorité des cas, l'atome de carbone primaire choqué (*Primary Knocked Atome* en anglais) est déplacé de son site structural initial. L'atome ainsi délogé perd son énergie par collisions inélastiques lorsque son énergie est élevée puis par collision élastique en fin de parcours. Les collisions inélastiques correspondant aux excitations électroniques sont prédominantes tant que l'énergie de l'atome est supérieure à 25 keV [Wright 1962]. Tout au long de la trajectoire de l'atome primaire choqué, des paires électron-trou se créent. La majorité d'entre elles se recombine, conduisant à un échauffement de la matrice qui se dissipe par diffusion thermique [Chartier 2012]. Les paires qui ne se recombinent pas modifient les propriétés électriques du graphite (section 2.2.1.5). Lorsque l'énergie du carbone primaire choqué est comprise entre 1 keV et 1 MeV, le parcours de ce dernier, très supérieur à la distance interatomique, est compris entre 10 nm et 1 µm induisant ainsi des cascades de collisions secondaires. Une illustration d'une cascade de collisions est présentée en figure 2-12. Les chocs avec les atomes secondaires sont du type Rutherford permettant à ces derniers d'acquérir une énergie de l'ordre de 500 eV. Chaque grappe de cascades contient en moyenne moins de 10 atomes déplacés [AIEA 2000]. Ces atomes déplacés, ayant d'abord engendré des lacunes au sein des plans graphènes qu'ils ont quittés, vont se loger en position interstitielle entre ces mêmes plans.

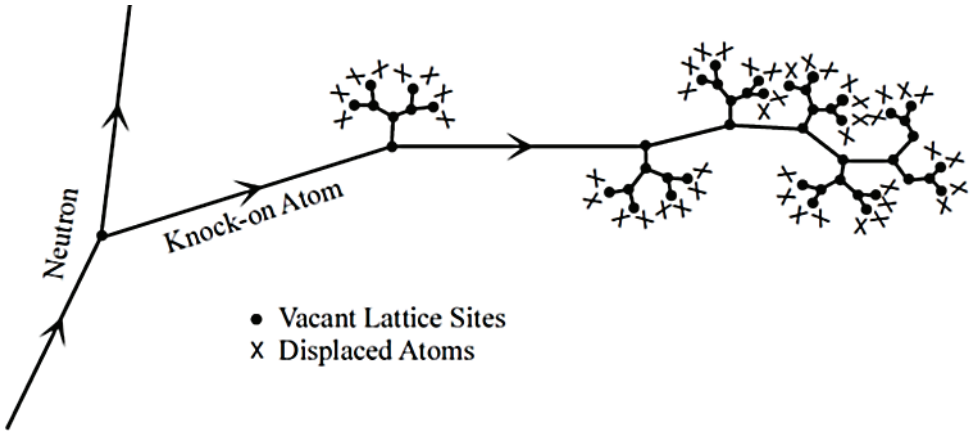


Figure 2-12 : *Représentation schématique d'une cascade de collisions induisant des déplacements d'atomes et des lacunes au sein du graphite nucléaire [AIEA 2000]*

En fin de cascade, les déplacements des atomes faiblement énergétiques sont inférieurs aux paramètres du réseau. Les interstitiels ont donc une grande probabilité de s'annihiler avec une lacune proche ou de se réarranger pour former des défauts de type Interstitiel-Lacune (I-V pour *Interstitial-Vacancy* en anglais) appelés paires de Frenkel (section 2.2.1.3).

Ajoutons également que les rayonnements gamma, issus principalement de la fission, interagissent majoritairement avec la matrice graphite par effet Compton.

2.2.1.2 | L'interaction des ions avec la matière

Les faisceaux d'ions sont utilisés pour simuler le comportement des neutrons dans les matériaux depuis de nombreuses années [Liu 2006, Thomé 2010, Lehtinen 2011, Zeng 2015]. Plusieurs raisons permettent d'expliquer ce choix. Tout d'abord, les installations permettant d'irradier avec des neutrons sont difficilement accessibles et plus rares que les accélérateurs permettant les irradiations ioniques. D'autre part, les irradiations neutroniques nécessitent des mesures de protection plus importante liées à l'activation des matériaux. Enfin les études réalisées jusqu'à présent ont permis de valider cette méthode de simulation [Was 2007, Allen 2008].

Lorsqu'une particule chargée traverse la matière, elle cède graduellement de l'énergie au milieu. La quantité d'énergie dE perdue par unité de longueur dx correspond au pouvoir d'arrêt total du milieu noté $(\frac{dE}{dx})_{tot}$. Le pouvoir d'arrêt total correspond à la somme de deux contributions : le pouvoir d'arrêt électronique noté $(\frac{dE}{dx})_{élec}$ (ou S_e) et le pouvoir d'arrêt nucléaire noté $(\frac{dE}{dx})_{nuc}$ (ou S_n). Ces grandeurs dépendent de la nature et l'énergie de la particule incidente ainsi que de la composition du milieu traversé.

En règle générale, dans le domaine des hautes énergies (> MeV), la contribution du $(\frac{dE}{dx})_{élec}$ est considérée comme majoritaire. La perte d'énergie a lieu essentiellement lors des collisions inélastiques avec les électrons du milieu. Dans le cas où l'énergie transférée à l'électron est supérieure au potentiel d'ionisation de l'atome, l'ionisation se produit. Si au contraire, elle est inférieure à ce potentiel, les atomes du milieu sont excités et un échauffement du milieu se produit.

Dans le domaine des basses énergies (≤ keV), la contribution du $(\frac{dE}{dx})_{nuc}$ devient significative. La perte d'énergie se produit par collisions élastiques avec les atomes de la matière qui sont alors déplacés. Comme pour les neutrons, cette désorganisation du matériau induite par les chocs balistiques est quantifiée en nombre de dpa.

Dans un milieu liquide ou gazeux, la grandeur qui définit la quantité d'énergie perdue par la particule par unité de longueur est le Transfert d'Energie Linéique (TEL). Elle permet de quantifier la perte d'énergie lors des ionisations ou des excitations. Comme dans la matière, elle dépend de la nature et de l'énergie de la particule et de la composition du milieu traversé.

2.2.1.3 | Modifications structurales induites par l'endommagement balistique sur le graphite

Les chocs balistiques induits par les ions sont responsables de nombreux types de défauts dans les matériaux conduisant à des modifications de la topologie, du désordre chimique, des gonflements ou de l'amorphisation. Dans cette partie, nous présentons les principaux types de défauts générés par l'irradiation du graphite.

La thermalisation d'un neutron par collision élastique sur un atome de carbone a pour effet d'éjecter ce dernier de sa position d'équilibre, produisant alors une paire dite de Frenkel. Cette paire de Frenkel est composée d'une lacune dans le réseau d'un plan graphène et de l'atome de carbone interstitiel éjecté entre son plan graphène d'origine et le plan voisin. Cette paire de Frenkel est illustrée

en figure 2-13. Il s'agit du type de défaut le plus simple créé lors de l'irradiation neutronique. Lorsque la distance de déplacement du carbone est supérieure à la distance interatomique de la maille cristalline, les cascades de collisions secondaires, généralement par grappes de moins de 10 atomes, se produisent, engendrant davantage de lacunes dans le réseau [AIEA 2000] (section 2.2.1.1).

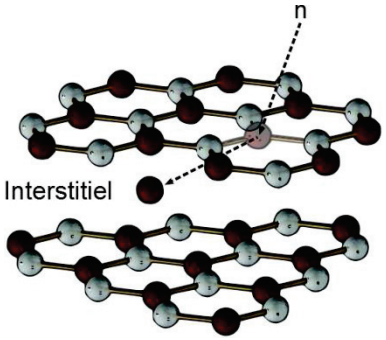


Figure 2-13 : *Illustration de la formation d'une paire de Frenkel dans le graphite sous bombardement neutronique*

L'évolution du réseau cristallin soumis aux cascades de collisions secondaires se révèle bien plus complexe à des échelles de temps supérieures à celle des premiers déplacements atomiques. La mobilité thermique des interstitiels, et dans une moindre mesure celle des lacunes, engendre la création de systèmes complexes de défauts de configurations variables [Ewels 2002, Ewels 2003, Li 2005, Telling 2007, Heggie 2011, Silbermann 2013]. Deux exemples de configuration sont présentés ci-après.

A) Complexe de Frenkel

Dans le complexe de Frenkel dit métastable, l'interstitiel se lie à deux atomes de carbone du plan inférieur et avec un atome du plan supérieur voisin d'une lacune (figure 2-14) [Ewels 2002]. Cette dernière laisse place à une liaison faible entre les deux atomes qui l'encadrent. Les liaisons formées entre les plans provoquent leur déformation en direction du carbone interstitiel.

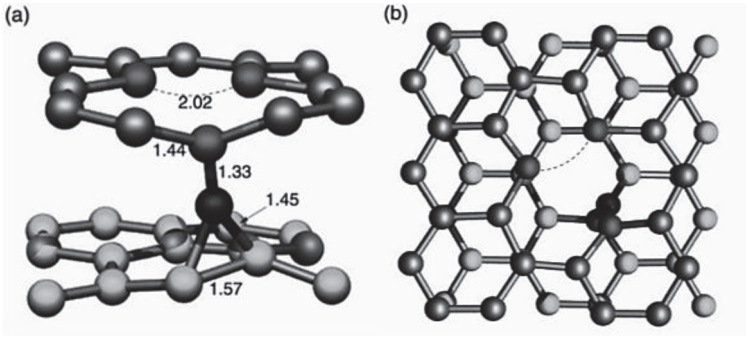


Figure 2-14 : *Représentation schématique du complexe de Frenkel métastable (a) vu de côté et (b) vu de dessus [Ewels 2002]*

Sur la figure 2-14, l'atome interstitiel est en noir, les atomes du plan inférieur sont plus clairs, la longueur des liaisons est exprimée en angström et la ligne en pointillés représente la liaison faible créée entre les atomes voisins de la lacune. Ce complexe métastable peut se recombiner en graphite « parfait » avec une énergie d'activation de 1,3 eV.

B) Défaut de Stone-Wales

Le défaut de Stone-Wales correspond à une rotation de 90° de deux atomes de carbone du réseau avec conservation de la longueur de leur liaison. Il en résulte une modification structurale de la maille cristalline. La figure 2-15 schématise le mécanisme de formation de ce type de défaut [Li 2005].

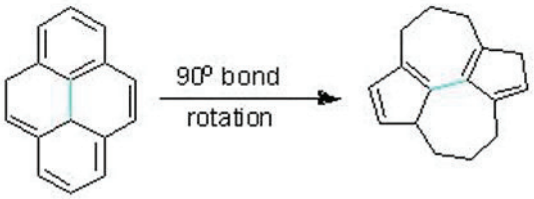


Figure 2-15 : *Représentation schématique d'un défaut de Stone-Wales [Li 2005]*

A température ambiante, les lacunes sont isolées et immobiles. Les atomes en position interstitielle sont isolés ou sous forme d'amas de deux individus et ont une mobilité très réduite. L'accumulation de ces défauts ponctuels conduit notamment à une augmentation du paramètre c associée à la présence d'interstitiels entre les deux plans de graphène et à une diminution du paramètre a de la maille cristalline liée à la présence de lacunes dans le plan de graphène. Cette contraction des plans selon l'axe cristallographique a résultant de la migration et la coalescence de lacunes est illustrée en figure 2-16.

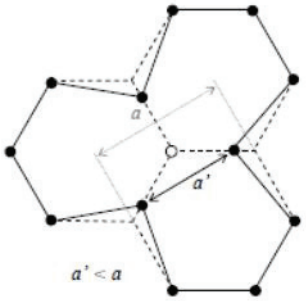


Figure 2-16 : *Représentation schématique de la contraction du cristal selon l'axe a liée à la présence d'une lacune dans le plan [Bonal 2008]. La structure initiale est en pointillés et la structure après contraction est en traits pleins*

Pour des températures d'irradiation inférieures à 300 °C, la migration des interstitiels et leur accumulation au niveau de clusters atomiques interplanaires conduisent à la formation de nouveaux fragments de plans mal organisés. Ce phénomène engendre des boucles de dislocations qui contribuent à un fléchissement des plans et à une dilatation cristalline selon l'axe cristallographique c [Wood 1980, Tanabe 1995, Neighbour 2001, Bonal 2008, Heggie 2011]. Les clusters atomiques sont eux-mêmes mobiles si leur taille est suffisamment faible. La figure 2-17 est une représentation schématique de l'allongement du monocristal selon l'axe c lorsqu'un ou plusieurs atomes de carbone se trouvent en position interstitielle [Kelly 1982, Gosmain 2003, Bonal 2008].

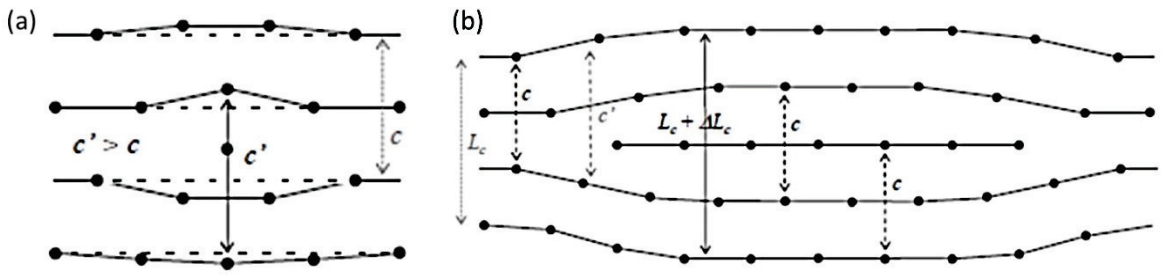


Figure 2-17 : *Représentation schématique de l'allongement du monocristal selon l'axe c lié à la présence d'un ou plusieurs atomes de carbone en position interstitielle [Gosmain 2003, Bonal 2008]*

Ainsi de manière générale, pour des températures d'irradiation inférieures à 300 °C, les variations dimensionnelles se traduisent par une contraction selon l'axe a et une dilatation selon l'axe c.

Entre 300 et 700 °C, les lacunes deviennent mobiles et se recombinent plus facilement avec les amas d'interstitiels interplanaires. Les amas d'interstitiels de plus en plus étendus diffusent et s'organisent pour former localement des portions de plans de graphène. Cette organisation conduit à l'apparition de boucles d'interstitiels qui s'étendent par diffusion bidimensionnelle lorsque la fluence augmente, pouvant théoriquement former peu à peu de nouveaux plans de graphène comme cela est illustré en figure 2-17. Ainsi à petite échelle, une contraction cristalline à lieu selon les deux axes cristallographiques a et c [Gauthron 1986, Bonal 2008].

Ces variations dimensionnelles dépendent fortement de la qualité du graphite (degré de graphitisation, isotropie, *etc.*). Elles se traduisent généralement par une diminution de la taille des cristallites ainsi qu'une croissance de la nanoporosité et l'apparition de fissures [Atsumi 1996, Babout 2004, Babout 2005]. A l'échelle macroscopique, ces effets conduisent à une dégradation des caractéristiques thermiques et mécaniques du graphite (cf. section 2.2.1.5).

L'effet de la fluence neutronique sur la structure du graphite a également été étudié par microspectrométrie Raman. La figure 2-18 présente le spectre Raman d'un échantillon de graphite nucléaire non irradié et d'un échantillon très irradié provenant du réacteur G2 (G2-27).

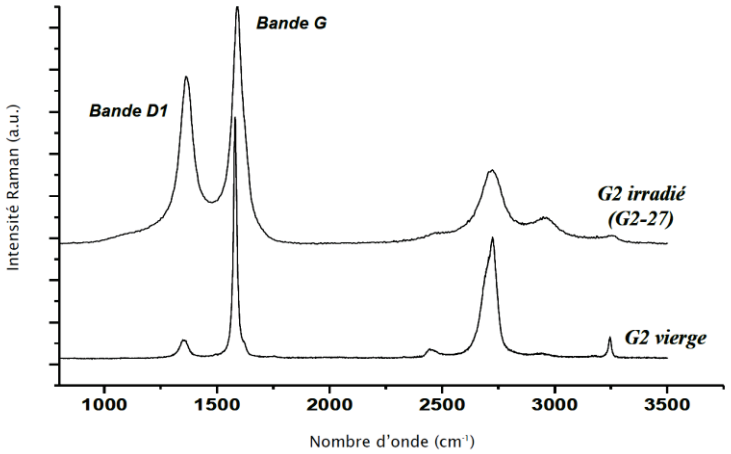


Figure 2-18 : *Spectres Raman obtenus sur un échantillon de graphite nucléaire non irradié et un échantillon irradié aux neutrons de l'empilement du réacteur G2 [Ammar 2010 b, Rouzaud 2011]*

Une modification structurale liée à l'irradiation est clairement mise en évidence sur ces spectres. Elle se caractérise par une augmentation significative de l'intensité relative de la bande de défaut D_1 par rapport à la bande de graphitisation G, accompagnée par un élargissement considérable de cette dernière. Le rapport I_{D1}/I_G utilisé pour évaluer l'état de l'endommagement du graphite passe d'environ 0,1 à 0,66 pour l'échantillon irradié. Ainsi, ce paramètre témoigne lui aussi de l'endommagement de la structure cristalline.

2.2.1.4 | Effet Wigner

En dessous de 115 °C, les lacunes créées dans le graphite soumis à une fluence supérieure à 1,6 x 10^{20} n.cm^{-2} (≈ 0,11 dpa) ne se recombinent pas avec les interstitiels à cause de la faible mobilité des défauts isolés (de 1 à 4 atomes) [Bonal 2006]. L'accumulation des atomes de carbone en position interstitielle hors équilibre induit alors une augmentation d'énergie interne appelée énergie de Wigner. Lors de l'élévation de la température, la recombinaison des défauts de Frenkel métastables s'accompagne de la libération de cette énergie vers 200 °C sous la forme d'un pic d'enthalpie différentielle ($dH/d\Theta$). Le spectre d'énergie de Wigner d'un graphite irradié à 60 °C et à la fluence de fission équivalente pour le graphite (ΦFG) de 1,74 x 10^{20} n.cm^{-2} est présenté en figure 2-19 [Bonal 2006].

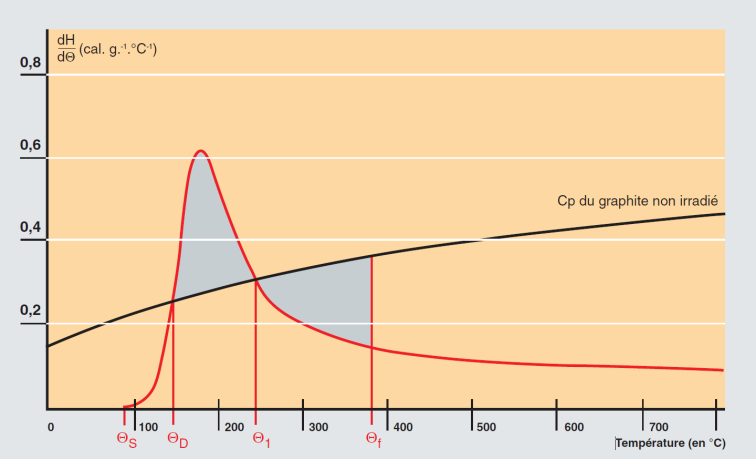


Figure 2-19 : *Spectre d'énergie de Wigner d'un graphite irradié à 60 °C et à la fluence de fission équivalente pour le graphite de 1,74 x 10^{20} n.cm^{-2} [Bonal 2006] La courbe noire représente la chaleur spécifique du graphite non irradié et la courbe rouge représente l'enthalpie différentielle du graphite irradié*

Sur ce spectre d'énergie, Θ_S correspond à la température de seuil, Θ_D à la température de déclenchement, Θ_1 à la température à laquelle $dH/d\Theta$ est égale au C_p du graphite non irradié et Θ_f à la température finale.

Le graphite irradié est énergétiquement stable à une température donnée tant que l'enthalpie différentielle reste inférieure à la chaleur spécifique C_p du graphite non irradié [Bonal 2006]. Lorsque ce pic est supérieur à la chaleur spécifique du matériau celui-ci devient énergétiquement instable. Il se produit alors un dégagement de chaleur spontané qui traduit une montée adiabatique de la température du graphite pouvant atteindre localement 1200 °C. Ce phénomène a été à l'origine de l'incendie survenu dans la centrale de Windscale (actuellement Sellafield, Seascale) au Royaume-Uni en 1957 lors d'une opération d'entretien du graphite d'une pile expérimentale fonctionnant à basse température (< 200 °C) et refroidie à l'air [Arnold 2007]. L'effet Wigner disparaît au-delà d'une température

d'irradiation de 300 °C du fait de la recombinaison des lacunes avec les interstitiels au fur et à mesure de leur formation. Par conséquent, les risques que ce phénomène survienne dans les modérateurs des réacteurs UNGG restent faibles [Bonal 2006]. Néanmoins, pour prévenir ces risques, des recuits réguliers par soufflage d'air chaud ont été réalisés pour l'empilement du réacteur G1 dont la température pouvait descendre bien en dessous de 150 °C.

2.2.1.5 | Modification des propriétés physiques du graphite sous irradiation

Les modifications structurales engendrées par l'irradiation neutronique ont des conséquences sur les propriétés physiques du graphite nucléaire. L'évolution du module d'Young en fonction de la fluence neutronique est présentée en figure 2-20 pour différentes températures d'irradiation [Bonal 2006].

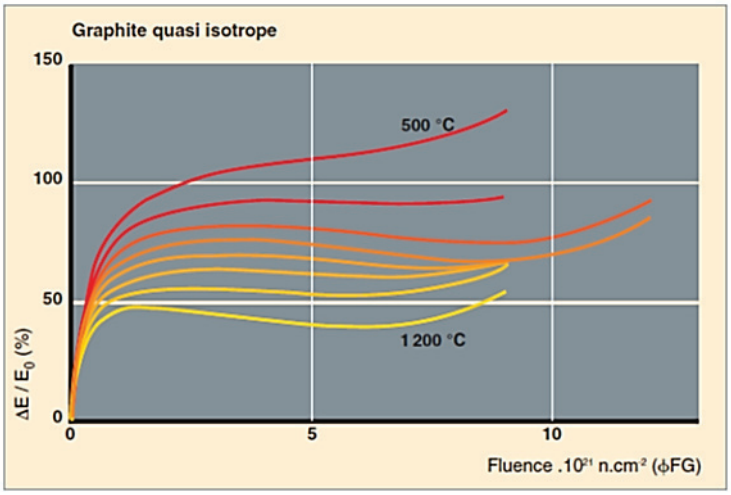


Figure 2-20 : *Variation relative du module d'Young E_0 d'un graphite polycristallin quasi-isotrope en fonction de la fluence neutronique pour différentes températures d'irradiation [Bonal 2006]*

La valeur du module d'Young (ou d'élasticité) E_0 du graphite irradié augmente avec la fluence quelle que soit la température d'irradiation. Cette augmentation est induite par les variations dimensionnelles du graphite qui ferment les porosités. En effet, la création de défauts interstitiels bloque les déformations de cisaillement et rendent le graphite plus cassant. L'augmentation de la température favorise la mobilité des défauts isolés et leur recombinaison relâchant ainsi les contraintes sur le cisaillement et limitant alors l'élévation de E_0 [Bonal 2008].

Le coefficient de dilatation thermique du graphite entre 25 et 250 °C varie dans le sens du filage de 2,5 x 10^{-6} K^{-1} pour le graphite anisotrope à 5,3 x 10^{-6} K^{-1} pour le graphite isotrope, et de 3,5 x 10^{-6} K^{-1} à 5,6 x 10^{-6} K^{-1} perpendiculairement à l'axe de filage. Par ailleurs, il augmente avec la température [Cornuault 1981].

La figure 2-21 illustre l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la fluence et de la température d'irradiation [Bonal 2006].

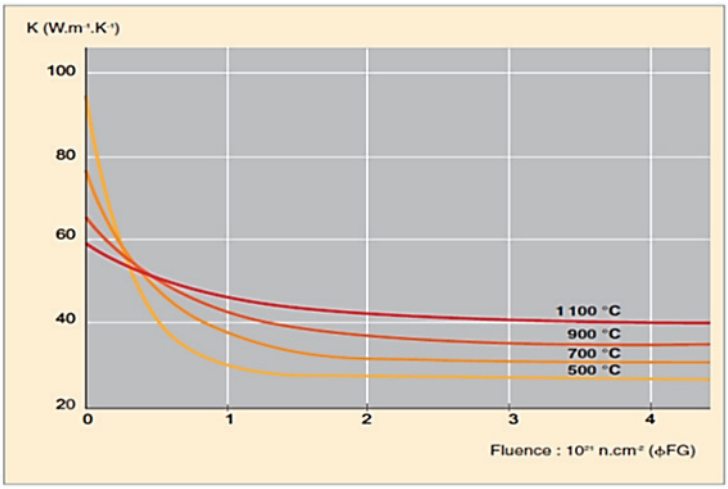


Figure 2-21 : *Evolution de la conductivité thermique K d'un graphite polycristallin quasi-isotrope en fonction de la fluence neutronique pour différentes températures d'irradiation [Bonal 2006]*

Comme le montre la figure 2-21, la présence de défauts induits par l'augmentation de la fluence neutronique entraîne également une rapide dégradation de la conductivité thermique K, à température constante. Les lacunes créées au sein des cristallites limitent le libre parcours moyen des phonons diminuant ainsi la conductivité thermique. Cette diminution est significative à basse température pour des faibles fluences et elle se stabilise à plus forte fluence avec un effet de saturation au-delà de 4 x 10^{21} n.cm^{-2} ΦFG. L'évolution est moins marquée pour les températures plus élevées du fait de la recombinaison des défauts.

La figure 2-22 présente l'évolution de la résistivité électrique du graphite irradié relative à celle du graphite non irradié à basse température en fonction du flux neutronique intégré [Kinchin 1954].

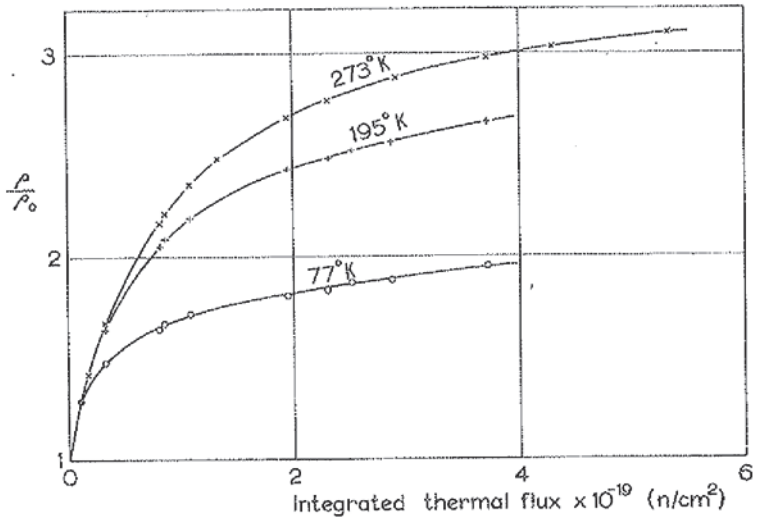


Figure 2-22 : *Evolution de la résistivité électrique du graphite irradié relative à celle du graphite non irradié en fonction du flux neutronique intégré [Kinchin 1954]*

Quelle que soit la température d'irradiation, la résistivité électrique augmente avec le flux neutronique [AIEA 2000]. Sous l'effet de l'irradiation, le nombre de centres de diffusion et de pièges à

électrons augmente, limitant ainsi la mobilité des porteurs de charge. D'autre part, pour un flux neutronique constant, la résistivité électrique augmente avec la température d'irradiation.

2.2.2 | Effets de l'oxydation thermique du graphite en réacteur

Lors de son passage en réacteur, le graphite subit également des évolutions structurales et physico-chimiques gouvernées par la température. L'oxydation thermique, étudiée dans cette section, est un effet indirect de la température sur la structure du graphite à considérer. En effet, les atomes de carbone du graphite peuvent subir diverses transformations par l'action de différents agents oxydants présents dans le milieu tels que le dioxygène, le dioxyde de carbone et l'eau. Les produits de ces réactions sont principalement des oxydes de carbone, du méthane et du dihydrogène.

2.2.2.1 | Oxydation du graphite

Les matériaux carbonés placés dans une atmosphère ambiante se couvrent d'une couche de molécules adsorbées qui peuvent être chimisorbées ou physisorbées. En règle générale, les couches chimisorbées (liaison covalente entre la molécule et le solide) sont constituées par des molécules oxygénées formant des complexes superficiels polaires attirant des molécules d'eau. Ces dernières forment des couches physisorbées (liaisons Van der Waals avec la couche chimisorbée) [Gouider 2004]. Un exemple de fonctions oxygénées chimisorbées sur les bords des plans graphènes appelés surfaces prismatiques du graphite est illustré en figure 2-23 [Gouider 2004].

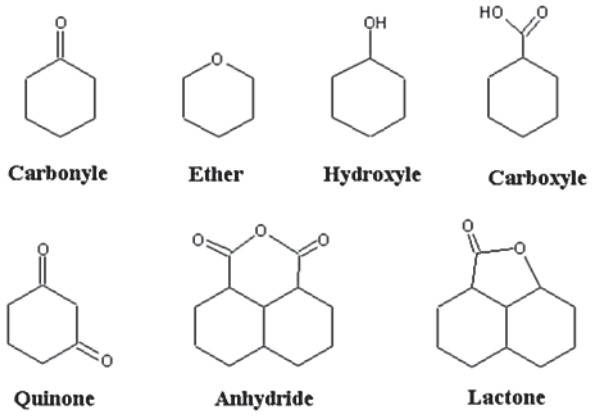


Figure 2-23 : *Fonctions oxygénées chimisorbées sur les surfaces prismatiques des matériaux graphitiques [Gouider 2004]*

Les bords ainsi que les défauts des plans graphènes constituent des sites privilégiés de chimisorption des molécules oxygénées. Ces sites interviennent dans la gazéification du graphite et sont appelés sites actifs.

Les principales réactions de gazéification du graphite sont présentées ci-après [Gouider 2004].

Avec O_2 : $C_{graphite} + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO$ [2-3] ΔH = - 110,4 kJ/mol

et $C_{graphite} + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ [2-4] ΔH = - 393,2 kJ/mol

Ces deux réactions avec O_2 sont exothermiques et se produisent sans apport d'énergie.

Avec CO_2 : $C_{graphite} + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO$ [2-5] $\Delta H = +\,172{,}5$ kJ/mol

Cette réaction avec le CO_2 est connue sous le nom de réaction de Boudouard. Cette réaction est endothermique et nécessite un apport d'énergie pour avoir lieu.

Avec H_2O : $C_{graphite} + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ [2-6] $\Delta H = +\,131{,}3$ kJ/mol

et/ou $C_{graphite} + 2\,H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2\,H_2$ [2-7]

puis $C_{graphite} + 2\,H_2 \rightleftharpoons CH_4$ [2-8]

ou $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ [2-9]

L'énergie d'activation associée à ces réactions dépend de la molécule oxydante mais ne dépend pas des variations de concentration [Kim 2006].

La réactivité des matériaux carbonés vis-à-vis de l'oxydant dépend non seulement de la nature du gaz oxydant mais également de la nature du coke (porosité, distribution et taille des pores, degré de graphitisation, défauts, etc.), de la température, du débit de gaz et de phénomènes physico-chimiques. Ces mécanismes physico-chimiques conduisent à une dégradation des propriétés mécaniques et thermiques du graphite et se déroulent successivement selon trois étapes [Baker 1971, Propp 1998, Blanchard 2000, Babout 2004, Babout 2005, Podruzhina 2004, Cleaver 2011]. La première étape correspond à la migration de l'espèce oxydante sur le site actif. Elle est régie par deux mécanismes. Dans un premier temps, l'oxydant migre à proximité de la surface du graphite puis il est chimi- et physisorbé à la surface ou il diffuse à l'intérieur des pores. La seconde étape est la réaction entre l'oxydant et le graphite. Cette étape se divise en trois phases. La formation de liaisons C-O (chimisorption) est suivie de la réduction du carbone par la formation de liaisons C-H puis, les liaisons C-C sont rompues. Enfin, la dernière étape correspond à la migration des produits de la réaction (CO ou CO_2) à l'extérieur du graphite.

Lorsque les atomes de carbone sont gazéifiés, ils laissent place à des liaisons libres très réactives à la surface du graphite. Selon les conditions thermodynamiques, soit ces liaisons libres reforment des liaisons C-C, soit elles participent à la chimisorption de molécules gazeuses de l'environnement pour reformer des complexes de surface pouvant prendre part à la gazéification du graphite, soit elles forment des liaisons pendantes.

D'autre part, la vitesse de la réaction d'oxydation thermique du graphite est contrôlée par plusieurs paramètres tels que la vitesse de transport de l'oxydant à la surface du graphite, sa pression partielle, la surface accessible à l'oxydant, la présence de catalyseurs, la température ou encore le taux de désorption des produits d'oxydation.

En réacteur, les défauts d'irradiation et la présence de dépôts carboxydés et carboxyhydrogénés à la surface des pores influent également sur la cinétique d'oxydation du graphite.

2.2.2.2 | Régimes d'oxydation du graphite

Plusieurs études ont montré que dans l'air sec (concentration en eau inférieure à 2 ppm), trois régimes d'oxydation du graphite sont observables entre 400 et 1200 °C [Blanchard 2000, Luo 2004, Xiaowei 2004, Bonal 2006, Kim 2006].

Le premier régime a lieu à basse température (< 500 °C). La réaction d'oxydation est très lente et elle est régie par la réactivité chimique. L'oxydant pénètre profondément dans le graphite et l'oxydation est quasiment homogène en profondeur. Etant donné qu'aucun changement de la microstructure du graphite n'est observé, la surface accessible et la concentration de l'oxydant restent stables. Dans ce régime, le taux d'oxydation est indépendant du temps.

Le second régime, observé entre 600 et 900 °C [Blanchard 2000], est gouverné par la diffusion de l'oxydant au sein des pores du graphite. Une modification de la microstructure est observée du fait de la conversion des microporosités en méso- ou macroporosités ainsi que de l'ouverture des pores fermés [Xiaowei 2004].

Le troisième régime est observé à des températures supérieures à 900 °C. Dans ces conditions, la réactivité chimique est tellement importante que la totalité de l'oxydant réagit avec le graphite en surface. Le taux d'oxydation est alors proportionnel à la surface disponible à l'oxydant et il décroît dans le temps du fait de l'apparition d'un gradient de concentration de l'oxydant entre la surface et la profondeur du graphite.

La figure 2-24 illustre l'évolution de la perte de masse relative du graphite après 4 h d'oxydation thermique sous air sec entre 400 et 1200 °C [Bonal 2006]. Les figures 2-25 ***a*** et ***b*** représentent respectivement le taux d'oxydation du graphite en fonction de la température dans une atmosphère d'air sec et la variation du taux d'oxydation à 500, 700 et 900 °C en fonction du temps [Xiaowei 2004]. Ces trois températures sont caractéristiques des trois régimes d'oxydation.

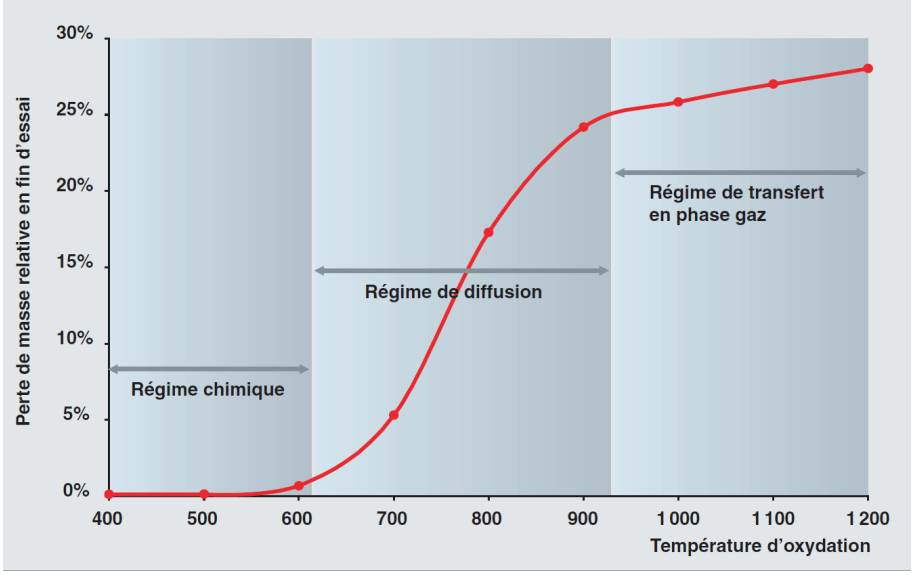


Figure 2-24 : *Evolution de la perte de masse relative du graphite après 4 h d'oxydation sous air sec à différentes températures [Bonal 2006]*

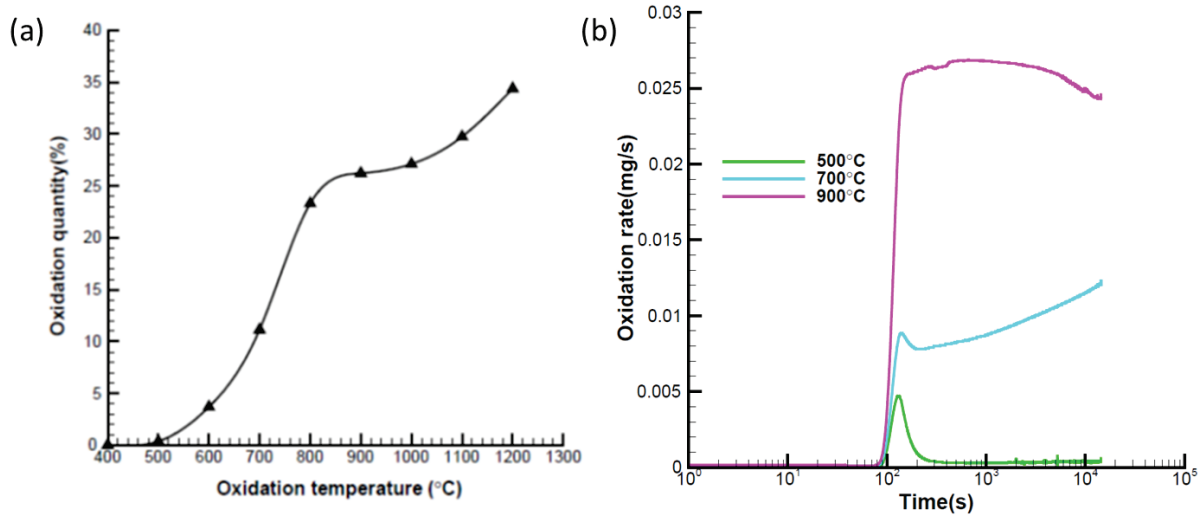


Figure 2-25 : *Taux d'oxydation du graphite dans l'air sec en fonction de la température pour des durées de 4 h (a) et taux d'oxydation du graphite dans l'air sec à 500, 700 et 900 °C en fonction du temps (b) [Xiaowei 2004]*

Le taux de réaction lors de l'oxydation thermique du graphite par O_2, CO_2 ou H_2O augmente avec la température selon la loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp(- E_a / RT) \qquad [2\text{-}10]$$

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

Sous air sec, l'oxydation du graphite intervient dès 250 °C à la surface des microporosités accessibles à l'oxygène moléculaire. La destruction régulière des couches de carbone conduit à une augmentation du rayon des micropores entraînant une expansion de la porosité globale du graphite. La présence d'humidité accentue cet effet en rendant accessible les pores qui ne l'étaient pas initialement [Lang 1968, Gauthron 1986, Babout 2004, Babout 2005]. Cependant, l'oxydation du graphite par l'O_2 et l'eau ne devient significative respectivement qu'à partir de 600 et 800 °C [Blanchard 2000, Bonal 2007]. De plus, la réaction de Boudouard possédant un faible rendement dans la gamme de température de fonctionnement des réacteurs UNGG, l'oxydation thermique n'a pas joué un rôle prépondérant dans l'évolution des propriétés physico-chimiques dans les réacteurs UNGG au sein desquels la majeure partie du graphite se trouve à une température inférieure à 500 °C.

Enfin, la quantité et la localisation des impuretés dans le graphite influent également sur la cinétique d'oxydation. Les impuretés telles que certains métaux alcalins et de transition (Na, K, Ca, Ti, V, Fe, Co, *etc.*) ont un effet catalytique particulièrement efficace en dessous de 700 °C qui diminue localement l'énergie d'activation en augmentant le taux de réaction. En revanche, d'autres impuretés comme le bore en présence de phosphore ont un effet inhibiteur. En présence de catalyseurs, l'oxydation thermique du graphite ne peut pas être considérée comme homogène même en régime chimique [Baker 1971, Luo 2004].

2.2.3 | Effets de la corrosion radiolytique sur le graphite nucléaire

La radiolyse correspond au phénomène de dissociation et de recombinaison des espèces présentes dans un milieu en interaction avec des particules chargées (alpha, beta, proton, électron, etc.), neutres (neutron), ou avec un rayonnement électromagnétique (gamma, *etc.*). Dans les réacteurs UNGG, la radiolyse du CO_2 contenu dans le gaz caloporteur est initiée par les rayonnements gamma. Elle est à l'origine du phénomène de corrosion radiolytique du modérateur lorsque le gaz caloporteur diffuse dans les pores du graphite. Ce phénomène peut être assimilé à une usure accélérée du graphite d'empilement.

2.2.3.1 | Radiolyse du gaz caloporteur et corrosion radiolytique du graphite

En réacteur UNGG, les rayonnements γ se propageant dans le cœur conduisent à la radiolyse du gaz caloporteur en trois étapes successives [Ferradini 1999, Neighbour 2001, Bouniol 2004, Pichon 2006]. Pendant une courte durée de l'ordre de 10^{-18} à 10^{-17} s, appelée étape physique, les intéractions se traduisent soit par l'éjection des électrons liés des atomes du gaz (ionisation), soit par une élévation de leur niveau énergétique (excitation). L'éjection d'électrons secondaires excitant et ionisant de nouveaux atomes conduit à une cascade électronique provoquant l'instabilité et la dissociation des molécules du gaz. C'est l'étape physico-chimique qui se produit en 10^{-17} à 10^{-15} s. De nombreuses espèces radicalaires sont alors formées et peuvent soit se recombiner entre elles pour former de nouvelles molécules stables, soit réagir avec les constituants des matériaux en contact avec le gaz (parmi lesquels le modérateur en graphite). Il s'agit de l'étape chimique qui dure entre 10^{-12} et 10^{-5} s.

Dans une atmosphère de CO_2 pur et sous l'effet d'un rayonnement, la corrosion radiolytique du graphite intervient selon la réaction générale suivante [Brisbois 1967, Faircloth 1980, Blanchard 1986, Bonal 2007] :

$$CO_2 \xrightarrow{rayonnement} CO + O^{\bullet} \qquad [2\text{-}11]$$

$$\text{et} \quad O^{\bullet} + C_{graphite} \rightarrow CO \qquad [2\text{-}12]$$

$$\text{Soit} \quad CO_2 + C_{graphite} \rightarrow 2\,CO \qquad [2\text{-}13]$$

La radiolyse du CO_2 présent dans les pores du graphite, conduit à la formation d'oxygène radicalaire [Minshall 1995]. Cette espèce très réactive réagit avec le carbone du graphite pour former du monoxyde de carbone. La formation d'oxygène radicalaire est favorisée par l'augmentation du flux gamma généré par l'augmentation du flux neutronique. La deuxième partie de la réaction (formation du CO) est favorisée par le taux de porosité du graphite [Gauthron 1986] c'est-à-dire par sa surface spécifique. La réaction globale est accélérée par l'augmentation de température. Par exemple, à 375 °C le taux de cette réaction augmente d'environ 10 % par rapport au taux obtenu à température ambiante [Wickam 1977]. L'usure du graphite en réacteur se fait donc par l'intermédiaire des radicaux créés lors de la radiolyse du CO_2. La formation du CO par cette réaction est en accord avec les mesures réalisées pendant le fonctionnement des réacteurs. En effet, alors que le gaz caloporteur neuf contient moins de 1 % de CO, ce taux peut atteindre 3 % dans le gaz caloporteur du réacteur en fonctionnement [EDF 1967, CEA/EDF 1975].

La vitesse de corrosion du graphite a été estimée par calcul dans les conditions de fonctionnement du réacteur SLA1 [Bastien 1995]. Le taux d'oxydation est estimé entre 2,9 x 10^{-11} et

1,5 x 10^{-10} g.g^{-1}.h^{-1} dans une atmosphère de CO_2 sec et entre 4,2 x 10^{-12} et 1,5 x 10^{-11} g.g^{-1}.h^{-1} à basse température et en présence de 3000 ppmv de vapeur d'eau. Ce taux d'oxydation est beaucoup plus élevé en condition de radiolyse et il atteint 9,8 x 10^{-7} g.g^{-1}.h^{-1}.

L'efficacité du phénomène de corrosion radiolytique est également fortement impactée par la porosité du graphite. En effet, les espèces radicalaires ont généralement un temps de vie très court, inférieur à 10^{-7} s. Ainsi, elles ont le temps de parcourir seulement quelques micromètres avant de se recombiner en espèces stables [Wood 1980]. Par conséquent, seule la surface des microporosités est attaquée. La taille des pores augmente alors de façon exponentielle avec le temps [Standring 1965, Faircloth 1980] mais l'efficacité de la corrosion radiolytique diminue avec l'apparition des macro-pores.

L'effet de la corrosion radiolytique peut être estimé à une échelle macroscopique par le taux d'usure U du graphite (en %). Il est défini par la relation [2-14] ci-après [Petit 1991, Bonal 2007].

$$U = 100 \times \frac{1 - d_i}{d_0} \qquad [2\text{-}14]$$

avec d_i la densité du graphite irradié et d_0 sa densité initiale.

Cette usure traduit une perte de masse du graphite (jusqu'à plus de 35 % dans certaines zones du modérateur de BUA1), ainsi qu'une augmentation de sa porosité accessible du fait de l'ouverture de 40 % des pores fermés. La corrosion radiolytique conduit finalement à une dégradation générale de la tenue mécanique de l'empilement. Ce phénomène a compté parmi les arguments avancés lors de l'abandon de la filière UNGG [Blanchard 1971, Wright 1980, Petit 1991, Brown 1999]. La figure 2-26 ***a*** illustre l'évolution de la perte de masse de l'empilement de Bugey 1 calculée et mesurée sur des échantillons en fonction du nombre d'année de fonctionnement à équivalent pleine puissance (n.a.f.e.p.p.) [Petit 1995]. Et la figure 2-26 ***b*** représente l'évolution de la résistance mécanique à la compression du graphite de l'empilement de Bugey 1 en fonction de l'axe de compression et de la perte de masse mesurée [Petit 1995].

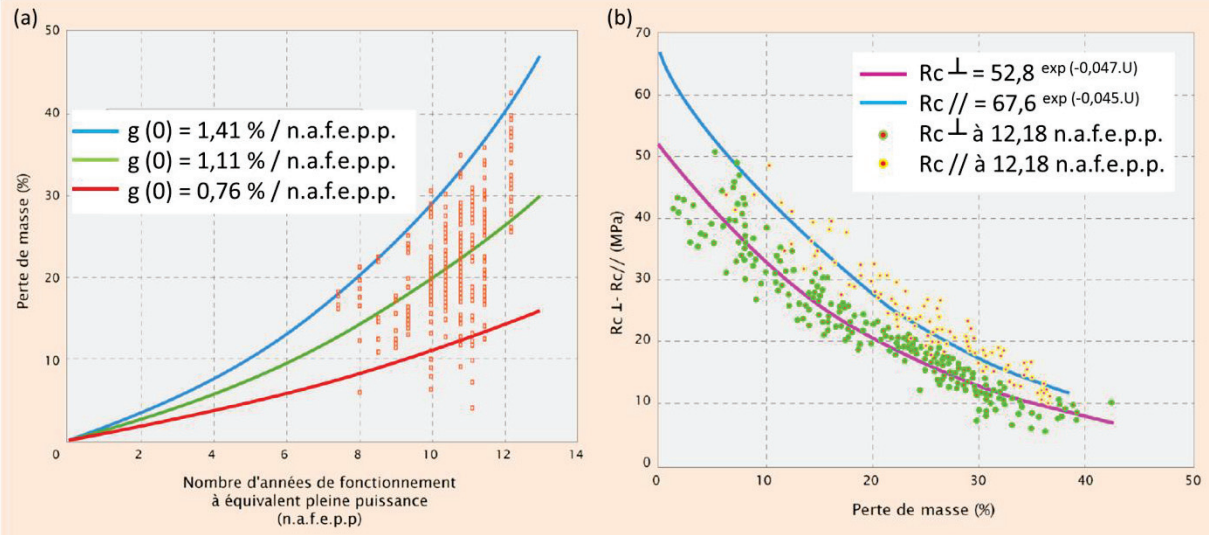


Figure 2-26 : *Evolution de la perte de masse de l'empilement de Bugey 1 calculée (lignes) et mesurée sur des échantillons (points expérimentaux) en fonction du nombre d'années de fonctionnement à équivalent pleine puissance (n.a.f.e.p.p.) (a) et Evolution des résistances mécaniques à la compression du graphite de l'empilement de Bugey 1 dans les axes perpendiculaire (⊥) et parallèle (//) au sens de filage en fonction de la perte de masse mesurée (b) [Petit 1995]*

La figure 2-26 ***a*** montre que la perte de masse du graphite augmente avec le nombre d'années de fonctionnement à équivalent pleine puissance. Nous remarquons que l'évolution de cette perte de masse n'est pas linéaire traduisant ainsi une accélération du taux d'oxydation avec la durée de fonctionnement. Cette dégradation du graphite par oxydation conduit à une diminution de sa résistance mécanique en compression (figure 2-26 ***b***).

2.2.3.2 | Inhibition de la corrosion radiolytique du graphite

Dans un réacteur UNGG, à température constante, la vitesse de corrosion du graphite est proportionnelle à la porosité du matériau, à la pression en CO_2 et au flux gamma [Bonal 2007]. Ces deux derniers paramètres ayant augmenté avec la puissance des réacteurs, la corrosion radiolytique a alors été plus importante dans les derniers réacteurs UNGG (SLA et BU). Ainsi, pendant la période de fonctionnement des réacteurs UNGG, différents procédés ont été mis en place dans le but de réduire ce phénomène de corrosion radiolytique et donc de prévenir les problèmes de sureté causés sur le long terme par la fragilisation de l'empilement. Ces méthodes d'inhibition consistent principalement à modifier la composition du gaz caloporteur en augmentant la teneur de certaines espèces telles que le méthane ou le monoxyde de carbone.

A partir de 1972, le méthane a été introduit dans la composition du gaz caloporteur du réacteur Bugey 1. Initialement en faible concentration, la teneur en méthane a finalement été augmentée jusqu'à atteindre quasiment 500 ppmv [Petit 2009]. Il a également été introduit en faible quantité dans les autres réacteurs. Le méthane permet soit de bloquer l'entrée des sites actifs aux espèces réactives soit de former une couche protectrice qui s'oxyde préférentiellement par rapport au graphite au contact des espèces réactives [Wickham 1977]. Il inhibe ainsi de façon très efficace la corrosion du graphite par le CO_2 en présence ou en l'absence de CO [Bastien 1995]. Cette réaction d'inhibition peut se dérouler selon deux schémas réactionnels différents. Le premier est basé sur la réaction entre CO_2 et CH_4 [Dyer 1982, Gauthron 1986] :

$$3\,CO_2 + CH_4 \rightarrow 4\,CO + 2\,H_2O \qquad [2\text{-}15]$$

$$H_2O + CO \leftrightarrow H_2 + CO_2 \qquad [2\text{-}16]$$

Le deuxième schéma réactionnel est basé sur la réaction entre un cluster cationique (produit de la radiolyse de CO_2) et CH_4 [Wickam 1977]. Il est constitué de trois étapes :

$$[CO_2.CO_2]^+ + CH_4 \rightarrow HC_2O_4^+ + CH_3 \qquad [2\text{-}17]$$

$$HC_2O_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + 2\,CO_2 \qquad [2\text{-}18]$$

$$CH_5^+ + CO_2 \leftrightarrow HCO_2^+ + CH_4 \qquad [2\text{-}19]$$

Le caractère inhibiteur du CH_4 dépend notamment de sa concentration et de la température [Blanchard 1971]. En effet, une augmentation de la concentration en CH_4 permet de ralentir la corrosion radiolytique du graphite qui devient négligeable au-delà de 700 ppmv à 350 °C.

A partir de 1975, la mise en place d'une circulation de CO_2 entre les faces internes et externes des briques a également contribué à l'inhibition du phénomène de corrosion radiolytique [Petit 1991, Bastien 1995]. Le gaz circulant dans l'espace de 2 mm présent entre la brique et la chemise permet de provoquer une différence de pression entre chaque face de la brique.

Enfin, la corrosion radiolytique est ralentie par la simple présence de monoxyde de carbone dans le gaz caloporteur. En effet, il joue un rôle d'inhibiteur des deux réactions suivantes qui sont à l'origine de l'usure du graphite.

$$CO_2 + C_{graphite} \rightarrow 2\,CO \qquad [2\text{-}20]$$

$$e^- + CO_2 \rightarrow CO + O^- \qquad [2\text{-}21]$$

Le rendement de ces deux réactions de corrosion radiolytique du graphite diminue lorsque la concentration en CO augmente dans le gaz caloporteur [Blanchard 1971].

2.2.4 | Les dépôts en surface du graphite : nature et conséquences

Dans les centrales UNGG, la radiolyse des espèces introduites dans le gaz caloporteur dans le but d'inhiber le phénomène de corrosion radiolytique a conduit à la formation de dépôts sur la surface du graphite. L'apparition de ces dépôts a été fortement pénalisante pour le rendement du réacteur car ces derniers possèdent un faible coefficient de conductibilité thermique et une forte section efficace d'absorption neutronique. La composition du gaz caloporteur a donc dû être ajustée de façon à inhiber la corrosion radiolytique tout en évitant la formation de ces dépôts. Deux types de dépôts ont été observés sur le graphite des différentes parties des réacteurs. Les dépôts carboxydés se trouvent sur le graphite d'empilement des parties froides des réacteurs tandis que les dépôts carboxyhydrogénés se trouvent sur les parties chaudes [Lejeune 1974, Campion 1980, Baird 1980, Bonal 2007].

2.2.4.1 | Les dépôts carboxydés

Les dépôts carboxydés sont issus de la polymérisation de C_3O_2, un sous-oxyde formé par la radiolyse du CO présent dans le gaz caloporteur [Schmidt 1964, Wood 1980, Norfolk 1980, Wright 1980, Campion 1980, Dyer 1982, Norfolk 1983, Blanchard 1986]. L'irradiation du CO conduit à la formation de $(C_3O_2)_n$ *via* les réactions suivantes [Toulhoat 2013] :

$$CO + CO \rightarrow CO_2 + C \quad [2\text{-}22]$$

$$C + 2\,CO \rightarrow C_3O_2 \quad (gaseux) \quad [2\text{-}23]$$

$$n\,(C_3O_2) \quad (gaseux) \rightarrow (C_3O_2)_n \quad [2\text{-}24]$$

Equation bilan : $4\,CO \rightarrow CO_2 + C_3O_2$ [2-25]

Ces dépôts possèdent une structure amorphe poreuse, une surface spécifique importante et un mauvais coefficient de conductibilité thermique. Ils sont caractérisés par une couleur rouille. Ce type de dépôt peut être inhibé par la présence de H_2. Leur composition chimique a été étudiée en irradiant une chemise de graphite dans des conditions semblables à celles du réacteur de Bugey 1 [Yvars 1973]. Ces dépôts sont essentiellement composés de carbone mais contiennent également environ 3,0 % de cendres, 1,4 % de nickel, 71 ppm de chlore et 7 ppm de fer.

La stabilité de ces dépôts vis-à-vis de l'oxydation a également été étudiée à une pression de 1 bar de CO_2 en présence de 230 ppmv de O_2. Dans ces conditions, 50 % du dépôt est oxydé à 300 °C et 80 % à 500 °C.

Ce type de dépôt a également été synthétisé en irradiant du CO (qualité 4.7) à une pression de 2 bars avec des ions hélium de 4,4 MeV proche de l'échantillon de graphite [Toulhoat 2013, Blondel 2013].

2.2.4.2 | Les dépôts carboxyhydrogénés

Les dépôts carboxyhydrogénés sont issus de la radiolyse du méthane introduit dans le gaz caloporteur pour inhiber la corrosion radiolytique du graphite. Ils se caractérisent par une couleur noire et une structure dite en « nid d'abeille ». Le schéma réactionnel débute par la radiolyse du CO_2 dans le mélange CO_2-CH_4 et permet de former de l'éthane (C_2H_6) et du propane (C_3H_8), deux produits majoritaires [Brisbois 1967, Campion 1980].

$$CH_4 + CO_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,CH_2 + O_2 \quad [2\text{-}26]$$

$$CH_2 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 \quad [2\text{-}27]$$

$$CH_2 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 \quad [2\text{-}28]$$

Les alcanes ainsi produits sont alors ré-oxydés par de l'oxygène pour aboutir à la formation du dépôt carboxyhydrogéné. Ces dépôts, qui contiennent 1 % en poids d'hydrogène, ont pour effet d'augmenter la section efficace de capture neutronique de l'empilement. Leur vitesse de production augmente avec la température. Elle est également proportionnelle au carré de l'intensité gamma et dépend donc du débit de dose. Le balayage du graphite par le caloporteur joue un rôle essentiel dans la

formation de ces dépôts [Blanchard 1971]. Par ailleurs, le CO et le H_2O permettent d'inhiber leur formation en formant des clusters cationiques lors de la radiolyse du CO_2.

En conclusion, la formation des dépôts carboxydés et carboxyhydrogénés sur les surfaces carbonées est catalysée par les métaux de transition, le fer, le nickel, le cobalt, l'aluminium, le chrome et inhibée par la silice, le carbure de silicium, le cuivre, l'or et l'acier [Wright 1980, Faircloth 1980, Baird 1980]. La formation des dépôts carboxydés à partir du CO est mineure par rapport à celle des dépôts carboxyhydrogénés à partir du CH_4 [Norfolk 1980]. D'autre part, dans un réacteur en fonctionnement, les vitesses d'oxydation thermique des dépôts et du graphite sont très différentes, tandis que leurs vitesses de corrosion radiolytique sont assez similaires [Blanchard 1971]. En outre, en se fixant dans la porosité du graphite et sur les gaines, ils entraînent une diminution des échanges thermiques entre le combustible et le caloporteur nuisible au rendement du réacteur. Ils peuvent également provoquer un échauffement des gaines et du combustible [Brisbois 1967, Yvars 1973, Blanchard 1980, Wood 1980, Dyer 1982, Petit 1991, Bonal 2007]. Par ailleurs, ils sont à l'origine d'une augmentation de la capture neutronique par le modérateur qui conduit également à une baisse de rendement de la centrale.

L'oxydation thermique des dépôts carboxydés par le CO_2 et 230 ppmv de O_2 à 1 bar est relativement importante (50 % d'usure à 300 °C et 80 % à 500 °C) et devrait être totale à 600 °C en considérant qu'elle suit une loi d'Arrhenius [Yvars 1973]. De plus, elle produit du CO et des traces de H_2 et CH_4 à partir de 500 °C. Le taux d'oxydation thermique des dépôts carboxyhydrogénés est très différent de celui du graphite et il dépend de leur surface développée. Des injections ponctuelles d'oxygène dans le gaz caloporteur du réacteur CHA2 permettaient de supprimer l'ensemble des dépôts carboxydés et d'oxyder significativement les dépôts carboxyhydrogénés [Lejeune 1974, Lejeune 1975, Petit 1991]. Enfin, la corrosion radiolytique de ces dépôts est relativement semblable à celle du graphite. Cependant, elle n'est significative qu'à partir de 600 °C [Blanchard 1969, Blanchard 1971].

2.2.5 | Activation neutronique des impuretés du graphite

Au sein de la structure carbonée du graphite nucléaire, un certain nombre d'impuretés sont présentes à l'état de trace. La connaissance de leur nature et leur teneur dans les graphites vierges des réacteurs UNGG a été rendue nécessaire du fait des problèmes d'activation neutronique de certaines d'entre elles à l'origine des principaux radionucléides présents dans les graphites irradiés. Outre cet aspect radiologique, certaines de ces impuretés conduisent à la production d'absorbants neutroniques (poisons) nuisibles au rendement des centrales [Brésard 2000].

Le tableau 2-3 présente quelques valeurs de concentration en impureté mesurées par analyse chimique dans les graphites vierges d'empilement et de chemise des réacteurs UNGG d'EDF [Brésard 2000]. Les valeurs mentionnées dans ce tableau doivent être considérées comme des ordres de grandeur car des analyses réalisées par le CEA sur des graphites UNGG montrent que les résultats peuvent varier sensiblement au sein d'un graphite d'un même réacteur [Poncet 2008 a, Poncet 2008 b].

Tableau 2-3 : *Teneurs en impuretés mesurées par analyse chimique dans les graphites vierges d'empilement ou de chemise des réacteurs UNGG [Brésard 2000]*

Graphite	Empilement						Chemises		
Réacteur	CHA1	CHA2	CHA3	SLA1	SLA2	BUA1	CHA2	CHA3	SLA1 SLA2 BUA1
H (ppm)	-	20	-	-	20	20	20	20	-
Li (ppm)	0,15	0,03	-	0,08	0,07	0,10	0,00	0,00	0,10
B (ppm)	0,137	0,118	0,110	0,091	0,110	0,110	0,130	0,120	0,176
Na (ppm)	14,0	2,0	-	-	-	11,0	0,9	0,8	-
Mg (ppm)	-	0,0	-	-	-	-	2,1	-	-
Cl (ppm)	6	10	-	-	-	-	12	-	-
K (ppm)	-	-	-	-	-	11,0	1,4	0,9	-
Ca (ppm)	23,00	0,63	-	-	-	5,00	5,20	4,00	-
Ti (ppm)	0,00	0,75	-	-	-	-	0,20	-	-
V (ppm)	30,0	26,6	30,0	-	-	-	17,6	7,6	-
Fe (ppm)	0,0	4,1	-	-	-	7,0	3,7	5,0	-
Co (ppm)	0,040	-	0,540	-	0,050	-	0,029	-	0,080
Sm (ppb)	25,20	5,20	-	-	1,50	3,00	1,80	0,73	-
Eu (ppb)	-	0,30	-	-	0,50	0,62	0,12	0,80	-
Dy (ppb)	0,65	1,00	-	-	0,75	0,45	0,85	0,22	-

Les concentrations en impureté varient entre les différents réacteurs du parc mais également pour un réacteur donné entre le graphite d'empilement et celui des chemises. De manière générale, les impuretés les plus abondantes au sein des graphites UNGG sont des métaux tels que le sodium, le calcium, le vanadium et le fer, ainsi que des éléments plus légers tels que l'hydrogène, le lithium et le bore. Parmi ces impuretés, le bore, le lithium et le cadmium sont les principaux poisons neutroniques.

Notons également la présence du chlore à l'état d'impureté dans le graphite nucléaire. Son isotope stable principal est le ^{35}Cl dont l'abondance isotopique est de 75,77 %. Ce dernier est activé sous irradiation selon la réaction $^{35}Cl(n,\gamma)^{36}Cl$. Le ^{36}Cl ainsi formé se caractérise par sa longue période (T = 302 000 ans) et sa grande mobilité dans les matériaux argileux du milieu de stockage. De plus, en cas de pic de dose à l'exutoire, il peut contaminer l'environnement. Il est de ce fait un radionucléide dimensionnant pour le stockage et son comportement dans le graphite a été étudié à l'IPNL dans le cadre des thèses de C.-E. Vaudey et A. Blondel [Vaudey 2010, Blondel 2013].

2.3 | Comportement du ^{14}C dans le graphite nucléaire en réacteur

Dans cette partie, nous nous intéressons à la localisation et la spéciation du ^{14}C dans le graphite irradié, ainsi qu'à son comportement dans les conditions d'irradiation en réacteur ; c'est-à-dire lorsqu'il est exposé à la température, l'irradiation et la corrosion radiolytique. En fin de chapitre, nous présenterons les résultats des divers procédés qui ont été envisagés pour la décontamination du graphite nucléaire.

2.3.1 | Formation et localisation dans le graphite en réacteur

Comme cela a déjà été montré dans la section 1.4, le ^{14}C peut être formé en réacteur par l'activation neutronique de deux précurseurs : le ^{13}C présent naturellement dans la matrice graphite et le ^{14}N absorbé au niveau des surfaces libres du graphite lors des périodes de maintenance des réacteurs.

Lorsqu'il est issu de la réaction d'activation $^{13}C(n,\gamma)^{14}C$, le ^{14}C possède une énergie de recul comprise entre 9 eV et 2,6 keV [Coltman 1962, USDE 1993]. Elle est en général supérieure à l'énergie de la double liaison des atomes de carbone dans les cycles aromatiques du graphite d'environ 280 eV. L'atome de ^{14}C est donc déplacé de la position initiale du précurseur ^{13}C jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres pour les énergies de reculs les plus élevées [Silbermann 2013]. Le ^{14}C se retrouvant alors en position interstitielle, il peut se recombiner avec des lacunes et former de nouvelles liaisons avec les atomes de carbone environnants (cf section 2.2.1.3).

Lorsqu'il est formé à partir de la réaction d'activation $^{14}N(n,p)^{14}C$, le ^{14}C a une énergie de recul d'environ 42 keV. La double liaison C=N possède une énergie de liaison d'environ 400 eV [Jansen 1995]. L'énergie de recul de l'atome de ^{14}C est alors suffisante pour le déplacer de la position initiale de l'atome de ^{14}N. Etant donné que l'azote est absorbé sur les surfaces accessibles des pores et que le parcours du ^{14}C formé est de seulement quelques dizaines de nanomètres [Silbermann 2013], ce dernier restera proche des surfaces libres du graphite. Sa spéciation est difficile à prédire puisque la réaction d'activation transforme un atome d'azote trivalent en un atome de carbone tétravalent [Petit 2009].

Le ^{14}C peut également être formé à partir des atomes de ^{13}C des molécules de $^{13}CO_2$, ^{13}CO et $^{13}CH_4$ présentes dans le gaz caloporteur. L'énergie de la liaison C=O de la molécule de CO_2 étant d'environ 8 eV [Pierson 1993] et les énergies de liaison du carbone au sein des molécules de CO et CH_4 étant respectivement de 3,7 et 18 eV, les molécules sont dissociées lors de l'activation du carbone.

2.3.2 | Comportement migratoire du ^{14}C dans le graphite

Durant le fonctionnement du réacteur, le ^{14}C peut avoir deux comportements migratoires différents : soit il migre à l'intérieur du graphite, soit il est relâché dans le gaz caloporteur.

Le taux de relâchement d'un radionucléide présent dans le graphite peut être influencé par divers paramètre [Wickham 1995] :

- le taux de corrosion du graphite,

- la désorption de ce radionucléide du graphite,

- la dissolution sélective de ce radionucléide vers un autre milieu,

- la présence de substances complexantes.

Le ^{14}C provenant du ^{14}N activé se trouve principalement sur les surfaces extérieures du graphite et sur les parois des pores ouverts. Il peut se lier avec des atomes d'oxygène ou alors être incorporé dans des dépôts sous diverses formes chimiques (section 2.2.4). Le ^{14}C « de surface » issu du ^{14}N activé est potentiellement plus mobile que celui présent dans la matrice issu du ^{13}C activé [AIEA 2006] car il est plus facilement accessible.

Plusieurs études ont été menées dans le but de définir le coefficient d'auto-diffusion du carbone dans le graphite. L'une d'entre elles est basée sur l'échange isotopique entre le ^{14}CO et le graphite [Sach 1974]. Les échantillons de graphite au contact d'une phase gazeuse de ^{14}CO sont chauffés au-delà de 1900 °C. Cette température, bien plus élevée que celles rencontrées en réacteur UNGG, a été choisie pour l'étude du graphite de la « Pile Grade A » de la filière britannique Magnox. Pendant cette expérience, l'activité de la phase gazeuse a diminué traduisant ainsi le marquage de l'échantillon par le ^{14}C. La diminution d'activité de la phase gazeuse peut être contrôlée par trois paramètres :

- la diffusion du ^{14}CO au travers des pores du graphite

- l'échange isotopique entre le ^{14}CO et le ^{12}C de surface :

$$^{14}CO + {}^{12}C \rightleftarrows {}^{12}CO + {}^{14}C \qquad [2\text{-}29]$$

- la diffusion du ^{14}C de la surface vers le cœur de l'échantillon (l'auto-diffusion dans le graphite).

A 1900 °C, la diffusion de CO dans les pores est rapide et son coefficient de diffusion est estimé entre 10^{-7} et 10^{-6} m^2/s [Hawtin 1969]. L'énergie d'activation nécessaire à l'échange isotopique pour le couple $^{13}CO/^{12}C$ à 800 °C est de 2,4 eV [Phillips 1970]. Il paraît donc raisonnable de penser que l'échange isotopique à 1900 °C est extrêmement rapide [Sach 1974]. En revanche, la diffusion du ^{14}C au sein du graphite est bien plus lente. Le coefficient de diffusion est estimé, selon les études, entre 10^{-17} et 10^{-19} m^2/s [Kanter 1957, Feates 1968, Sach 1974]. L'énergie d'activation de la diffusion du ^{14}C dans le graphite nucléaire à 1900 °C est estimée entre 3,49 et 6,43 eV.

Ainsi, en réacteur UNGG, la température n'a probablement pas d'influence sur le comportement migratoire du ^{14}C dans le graphite du fait de son faible coefficient de diffusion thermique.

2.3.2.1 | Effets de la température sur le comportement migratoire du précurseur ^{14}N

Une étude a été menée sur des échantillons de graphite pyrolytique implantés en azote à une énergie de 800 eV et une fluence comprise entre 1 et 1,5 x 10^{18} $at.cm^{-2}$ [Deng 2002]. Un suivi des espèces désorbées a été réalisé par spectrométrie de masse pendant un recuit balayant une gamme de température allant de la température ambiante à 1200 °C. La majeure partie de l'azote est relâchée entre 600 et 1000 °C sous des formes variées (N_2, C_2N_2 ou CN).

D'autres travaux ont été menés sur la mesure d'azote présent dans des échantillons de graphite nucléaire vierge de différentes tailles, fabriqué par la société française Pechiney et utilisé pour un réacteur japonais [Takahashi 1999]. Ces travaux ont montré que pour des teneurs de l'ordre de quelques

dizaines à quelques centaines de ppm, l'azote absorbé est stable thermiquement jusqu'à au moins 400 °C, qui est la température moyenne de fonctionnement des réacteurs UNGG. La limite de détection de la technique employée n'est toutefois pas spécifiée.

Plus récemment, la thèse de C.-E. Vaudey [Vaudey 2010] réalisée à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire a permis d'étudier la désorption d'espèces oxygénées (CO_2, CO, H_2O, O_2 et NO_2) provenant d'échantillons de graphite vierge portés à des températures comprises entre la température ambiante et 800 °C [Vaudey 2010]. Pour ces analyses de thermodésorption programmée, la température est augmentée en suivant une rampe de 20 °C/min. Ces expériences ont été réalisées sous vide secondaire et les gaz ont été prélevés directement à la surface des échantillons permettant ainsi d'obtenir une très bonne sensibilité de l'ordre de quelques ppm. Ces travaux montrent que l'azote est désorbé sous forme de dioxyde d'azote (NO_2) dès 200 °C. Les quantités désorbées ne dépassant probablement pas les quelques ppm, cela pourrait expliquer que ce phénomène n'a pas été observé et quantifié lors de l'étude présentée dans le paragraphe précédent [Takahashi 1999].

Les résultats de ces différentes études indiquent que l'azote absorbé en surface du graphite lors des opérations de maintenance des réacteurs a probablement été relâché. Par conséquent, la proportion de ^{14}C formé à partir de ^{14}N devrait être négligeable par rapport à celui formé à partir du ^{13}C. Les travaux menés au cours de la thèse de C.-E. Vaudey indiquent également que quelques ppm de CO_2 et de CO sont désorbés dès 200 °C durant la montée en température. Ainsi, le ^{14}C, issu du ^{13}C ou du ^{14}N a pu être désorbé pendant le fonctionnement des réacteurs. La proportion en ^{14}C devrait donc être faible au niveau des surfaces libres du graphite.

En effet, le travail d'inventaire mené par EDF-CIDEN (aujourd'hui EDF-DP2D) sur les graphites UNGG montre un déficit de ^{14}C en surface du graphite. Ce travail indique également que le ^{14}C restant dans le graphite en fin de vie des réacteurs est principalement issu de l'activation neutronique du ^{13}C. Cela signifie que des phénomènes tels que la corrosion radiolytique sont à l'origine du relâchement du ^{14}C ou de son précurseur ^{14}N pendant le fonctionnement du réacteur [Moncoffre 2016].

2.3.2.2 | Effets de la température sur le comportement migratoire du ^{14}C

Dans le but de confirmer ces résultats, une étude de l'effet de la température sur le comportement du ^{14}C en réacteur a été réalisée par G. Silbermann en suivant la même approche que celle développée par C.-E. Vaudey à l'IPNL dans le cas du chlore [Vaudey 2010]. Des échantillons de graphite nucléaire non irradié (rondin du réacteur SLA2) ont ainsi été implantés[7] en ^{13}C (isotope stable et minoritaire du carbone) afin de simuler le ^{14}C issu de l'activation du ^{13}C [Silbermann 2013, Silbermann 2014].

La migration thermique du ^{13}C implanté a donc été étudiée sur des échantillons recuits sous vide ou sous gaz inerte pendant quelques heures à différentes températures. Compte-tenu de la faible mobilité du carbone implanté les essais ont été étendus jusqu'à 1600 °C. La figure 2-27 présente l'évolution de la concentration en ^{13}C implanté en fonction de la profondeur pour trois températures de recuit en atmosphère inerte.

[7] L'implantation ionique consiste à bombarder l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'ions.

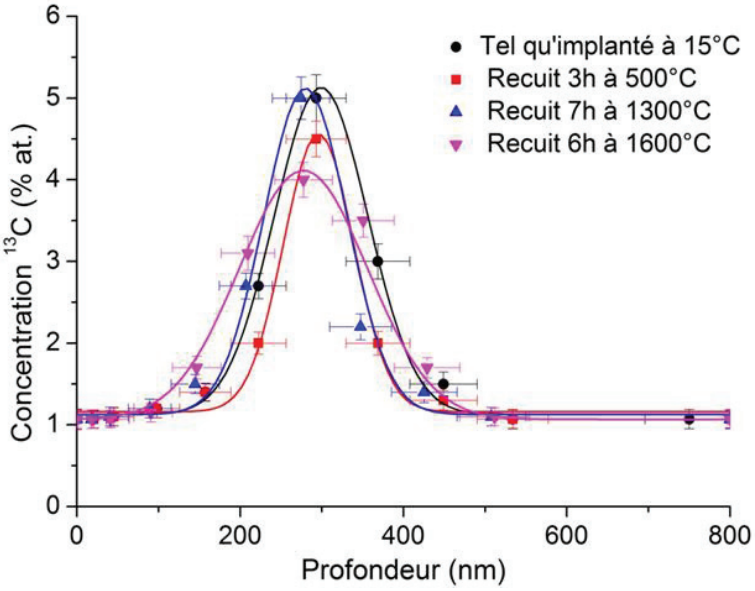


Figure 2-27 : *Profils de concentration du ^{13}C obtenus par la Réaction Nucléaire Résonante (NRA) ^{13}C(p,γ)^{14}N sur des échantillons implantés à 15 °C et recuits en atmosphère inerte à différentes températures [Silbermann 2013]*

La figure 2-27 montre que les traitements thermiques à 500 °C et 1300 °C n'ont pas d'effet sur la distribution du ^{13}C compte-tenu des incertitudes de mesure. Il faut atteindre une température de 1600 °C pour observer un élargissement sensible du profil de concentration traduisant une diffusion du ^{13}C dans le graphite en accord avec les travaux de Sach *et al.* [Sach 1974]. La comparaison des aires des gaussiennes montre également qu'une partie du ^{13}C a été relâchée à 1600 °C. Ces résultats indiquent que, dans la gamme de température de fonctionnement des réacteurs UNGG (< 500 °C), il est probable que le ^{14}C issu de l'activation du ^{13}C ne soit pas relâché. Ce n'est pas le cas du ^{14}C issu de l'activation neutronique du ^{14}N puisque, comme cela a été montré dans la section 2.3.2.1, la forte mobilité du ^{14}N en température indique que l'essentiel du ^{14}C formé par activation du ^{14}N est localisé en surface du graphite ou il est facilement relâché par les phénomènes de corrosion radiolytique [Moncoffre 2016].

2.3.2.3 | Effets de l'irradiation sur le comportement migratoire du ^{14}C

Une étude réalisée récemment est parvenue à corréler la présence de ^{14}C avec la formation de groupes fonctionnels oxygénés en surface et sur les premiers nanomètres d'échantillons de graphite NBG-25 irradiés [Dunzik-Gougar 2013, Labrier 2014]. Les graphites nucléaires de type NBG-25 sont les graphites allemands utilisés dans les réacteurs HTR. La surface de trois échantillons a été analysée par XPS : un échantillon non irradié, un échantillon irradié aux neutrons sous gaz inerte (He/Ne) conduisant en moyenne à 6,6 dpa ainsi qu'un échantillon irradié et traité thermiquement à 700 °C en milieu légèrement oxydant. La figure 2-28 présente l'évolution de la concentration des groupes fonctionnels sur ces échantillons de graphite NBG-25.

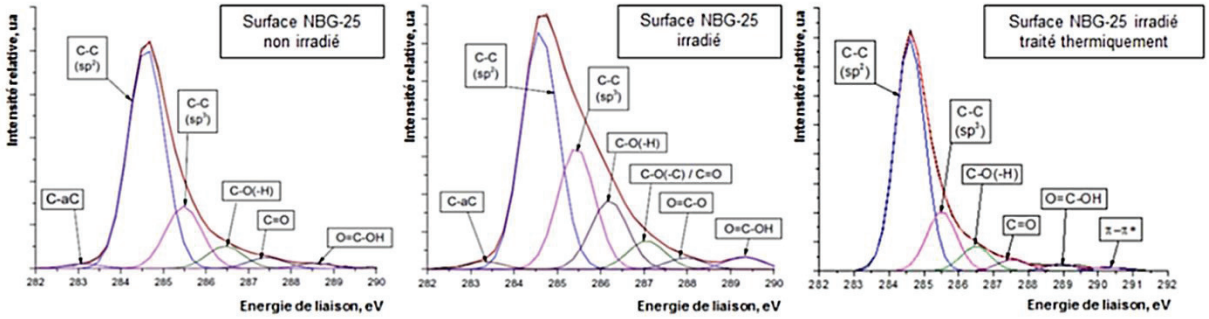


Figure 2-28 : *Spectres XPS des surfaces de graphite NBG-25 non irradié (à gauche), irradié (au centre) et irradié après traitement thermique à 700 °C [Dunzik-Gougar 2013, Labrier 2014]*

Les auteurs indiquent que l'irradiation neutronique s'accompagne d'une augmentation de l'intensité du signal XPS de groupes fonctionnels oxygénés (hydroxyl, carbonyl, ether) et des carbones hybridés sp^3 (liaisons simples C-C). L'analyse SIMS des échantillons de graphite NGB-25 irradiés, réalisée en parallèle, indique que les premiers nanomètres à la surface des échantillons sont les plus fortement concentrés en ^{14}C (90 % de l'activité). Ce résultat suggère que le ^{14}C est localisé préférentiellement au niveau des groupes fonctionnels.

A la suite d'un traitement thermique à 700 °C en milieu légèrement oxydant, plus de 80 % du ^{14}C est gazéifié et le spectre XPS reprend une allure similaire au spectre du graphite non irradié. En effet, l'intensité du signal des carbones hybridés sp^3 et des groupes fonctionnels diminue [Dunzik-Gougar 2013]. Ce relâchement du ^{14}C et la diminution du signal des groupes fonctionnels ont été interprétés par les auteurs sur la base d'une étude menée par thermodésorption programmée (TPD), sur la décomposition en température des oxydes de surface sur des carbones activés. Une synthèse de ces groupes fonctionnels et leur température de décomposition est présentée en figure 2-29.

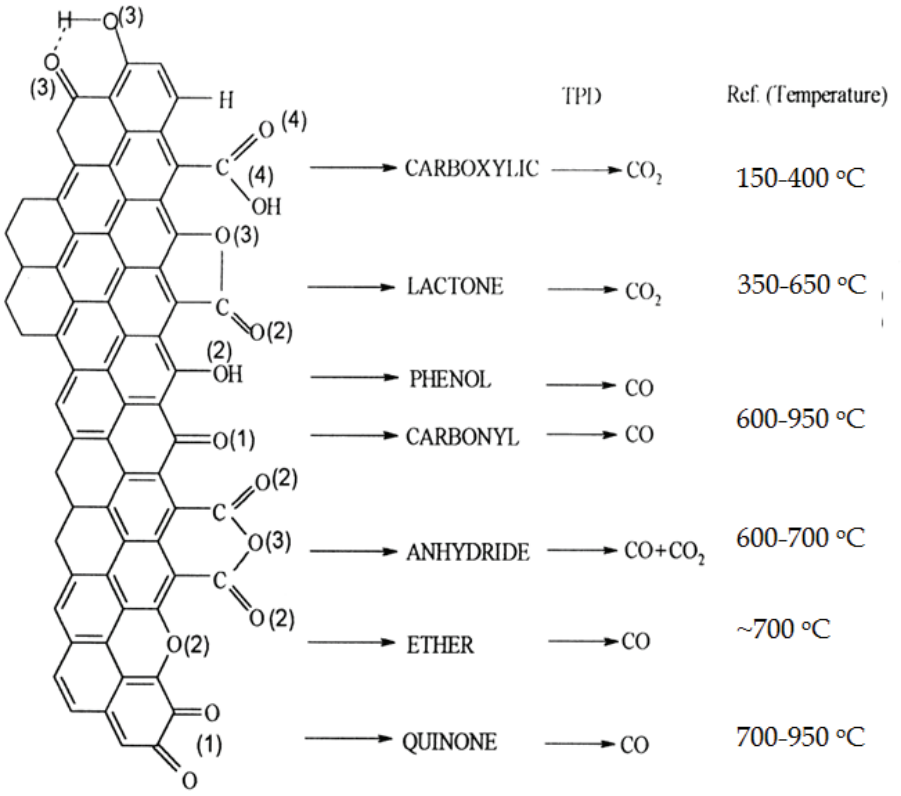


Figure 2-29 : *Température de décomposition des oxydes de surface d'un carbone activé [Figueiredo 1999]*

Ainsi, dans la gamme de température de l'étude, le relâchement du ^{14}C pourrait être lié à la décomposition des groupements carboxyliques et lactones en surface du graphite. Notons qu'une partie de ces réactions de décomposition interviennent sur des gammes de températures proches de celles rencontrées dans les réacteurs UNGG.

2.4 | Lixiviation en conditions de stockage

Le ^{14}C étant le principal radionucléide à vie longue en terme de niveau d'activité dans les déchets de graphite (entre 10^4 et 10^5 Bq/g), son comportement en lixiviation fait l'objet de plusieurs études au plan international depuis les premiers essais dans les années 1980.

Les études menées sur les graphites anglais [White 1984, McDermott 2011], américains [Gray 1988], français [Gray 1989], espagnols [de la Huebra 1994] et japonais [Takahashi 1999] ont montré un taux de relâchement de ^{14}C systématiquement inférieur à 1 % sur la durée des essais (> 150 jours). La figure 2-30 présente les taux de relâchement de plusieurs radionucléides en fonction de la durée de l'essai de lixiviation [White 1984]. Cette étude a été réalisée sur un échantillon de graphite de type Magnox, avec de l'eau déminéralisée à 25 °C et 1 bar de pression.

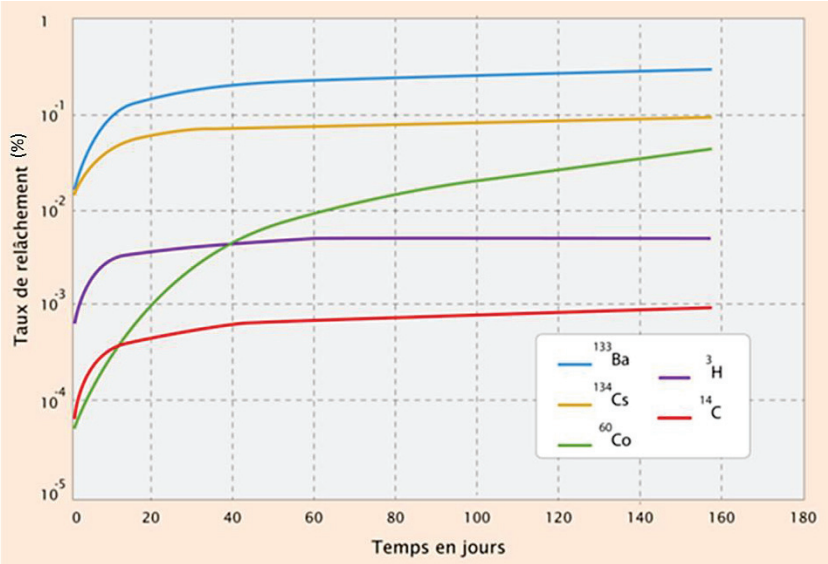


Figure 2-30 : *Taux de relâchement de plusieurs radionucléides lors d'un essai de lixiviation sur un échantillon de graphite de type Magnox (eau déminéralisée, 25 °C, 1 bar) [White 1984]*

Les essais de lixiviation sur des graphites français ont été menés sur des échantillons provenant des réacteurs G1, G2, SLA2 et Bugey 1 au travers de plusieurs campagnes d'expériences. Ces essais se poursuivent encore aujourd'hui. La plupart d'entre eux montrent que le ^{14}C est très faiblement relâché avec généralement des taux de relâchement inférieurs aux limites de détection. Les limites de détections étant les mêmes pour tous les essais, les taux de relâchement calculés en fin d'expériences dépendent de la quantité de graphite introduit et de son activité initiale.

L'interprétation phénoménologique du relâchement du ^{14}C des déchets de graphite reste limitée du fait de la faible quantité de données exploitables en raison du très faible relâchement (très largement < 1 % dans la majorité des cas). Les courbes de relâchement en phase gaz ou aqueuse en fonction du temps montrent tout de même deux cinétiques de relâchement. La première phase de relâchement est très rapide et la seconde phase concerne un relâchement à plus long terme sur les séquences d'accumulation les plus longues. Ces comportements différents pourraient correspondre à des fractions de ^{14}C différentes dans leur origine et leur localisation. La fraction résiduelle de ^{14}C localisée en surface du graphite serait rapidement relâchée, tandis que la fraction relâchée à plus long terme proviendrait du ^{14}C localisé dans la structure. Les résultats actuels des travaux réalisés sur le comportement du ^{14}C en lixiviation sont donc cohérents avec les connaissances acquises sur l'origine et la localisation du ^{14}C dans les graphites UNGG.

D'autre part, la spéciation, c'est-à-dire la forme chimique, du ^{14}C constitue un autre point d'étude majeur puisqu'elle conditionne sa mobilité en stockage et par conséquent le niveau de dose à l'exutoire. Bien que les formes inorganiques du ^{14}C ($^{14}CO_2$, $^{14}CO_3^{2-}$, $H^{14}CO_3^-$) sont aisément piégées par précipitation sous forme de calcite au sein des matériaux cimentaires utilisés en stockage (colis, ouvrages), certaines formes organiques et d'autres formes inorganiques comme le ^{14}CO peuvent être plus mobiles. A l'heure actuelle, peu d'études se sont intéressées à la spéciation du ^{14}C relâché. Plusieurs d'entre elles [Baston 2006, Handy 2006, Marshall 2011, Baston 2012] montrent, en milieu alcalin, un relâchement faible du ^{14}C en phase gazeuse sous forme d'espèces organiques (comme le CH_4) ou de ^{14}CO. Un récent rapport étudie également le relâchement en solution [Marshall 2011]. Après 431 jours d'essais, il indique qu'environ 0,005 % du ^{14}C est relâché en phase gazeuse principalement sous la forme ^{14}CO et minoritairement sous forme de molécules organiques. Il montre également qu'en

solution, environ 0,1 % de l'inventaire en ^{14}C est relâché. Après acidification de la solution de lixiviation, les carbonates sont éliminés. Il reste alors environ 30 % de l'activité en ^{14}C dans la solution qui pourrait se trouver sous forme d'espèces organiques.

Pour vérifier ces observations dans les graphites français, des essais de lixiviation ont été menés dans des conditions favorisant l'étude du comportement du ^{14}C et de sa spéciation [Vendé 2012]. Ils ont été réalisés sur des échantillons de graphite provenant des réacteurs G2 et SLA2 réduits sous forme de poudre afin d'augmenter la surface spécifique. Ces échantillons ont été placés sous agitation permanente, à un pH régulé à 13 afin d'être représentatif des conditions attendues en stockage, et en l'absence de calcium pour éviter les problèmes de précipitation. Le lixiviat été renouvelé partiellement dans le but d'accumuler le ^{14}C en solution et faciliter sa détection. Enfin, les essais ont été réalisés sous gaz neutre pour éviter la carbonatation. Les résultats sont présentés en figure 2-31 pour le réacteur SLA2.

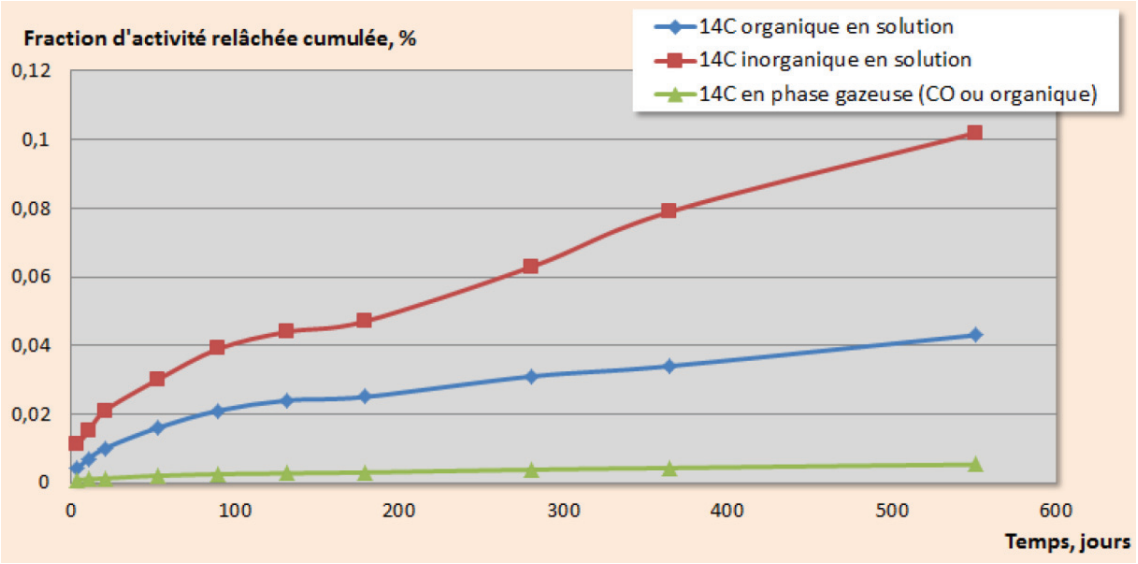


Figure 2-31 : *Fraction d'activité en ^{14}C relâchée et spéciation associée (solution/gaz, organique/inorganique) en fonction du temps pour des échantillons provenant du réacteur SLA2 [Andra 2015]*

La durée des essais dépassant 500 jours n'a toutefois pas permis d'atteindre une stabilisation du relâchement. Compte-tenu du protocole expérimental utilisé, les taux de relâchement mesurés sont majorants par rapport à ce qui serait obtenu dans des conditions plus représentatives du stockage (graphite massif entre autres). Cependant, le relâchement de la quasi-totalité du ^{14}C lixivié en solution (> 95 %) est en accord avec les précédentes études. Le relâchement en phase gaz est toujours très faible (< 0,1 % voire 0,01 %). Il se fait sous forme organique et ^{14}CO. En phase liquide, le ^{14}C relâché est majoritairement sous forme inorganique (carbonates) avec une proportion potentiellement significative d'espèces organiques.

2.5 | Comportement du graphite et du ^{14}C sous l'effet de l'oxydation en vue d'une purification

De nombreuses options de décontamination ont été envisagées pour le graphite nucléaire issu des réacteurs UNGG dans le but de réduire l'inventaire en radionucléide des déchets et ainsi diminuer ou éviter leur lixiviation pendant le stockage. Dans cette partie, plusieurs méthodes sont détaillées. Par la suite, une section est consacrée entièrement au procédé de vaporéformage puisqu'il s'agit de la méthode étudiée et mise en œuvre dans le cadre de cette thèse.

2.5.1 | Carboxy-gazéification du graphite

Récemment, au cours de sa thèse, J. Pageot [Pageot 2014] a mis en œuvre un procédé de carboxy-gazéification des déchets de graphite dont l'intérêt est de consommer sélectivement les zones plus dégradées du graphite et les plus riches en ^{14}C. Le traitement de matériaux carbonés par carboxy-gazéification est basé sur la réaction de Boudouard présentée en section 2.2.2.1 et rappelée ci-après.

$$C_{graphite} + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO \qquad [2\text{-}30]$$

Cette réaction chimique a lieu en deux étapes : la chimisorption du CO_2 puis la désorption du CO. Il est généralement admis que l'étape cinétiquement limitante est la désorption du monoxyde de carbone [Ergun 1956, Walker 1959].

Les premiers travaux de cette thèse ont été réalisés sur des analogues de graphite irradié. Ils ont permis de montrer que le traitement par carboxy-gazéification élimine sélectivement les zones nanoporeuses des matériaux carbonés analogues. De plus, dans un graphite irradié, ces zones sont probablement préférentiellement concentrées en ^{14}C. Ainsi, il existe une possibilité d'extraire une partie du ^{14}C sans pour autant consommer la totalité du graphite.

Le procédé a alors été testé sur du graphite irradié. Pour cela, les échantillons G2-27 et SLA2-53, provenant respectivement du réacteur G2 et SLA2, ont été choisis. Ce sont des échantillons fortement irradiés et concentrés en ^{14}C (respectivement 43 000 et 71 000 Bq/g). Les échantillons ont été concassés pour atteindre une granulométrie allant du millimètre à quelques dizaines de micromètres. Les traitements ont été réalisés dans un thermogravimètre sur des échantillons de 250 mg de matériau concassé pendant des durées allant de 1 à 24 h sous 1 bar de CO_2 pur et à des températures de réaction (Tr) comprises entre 900 et 1050 °C. Les étapes du traitement sont schématisées sur la figure 2-32.

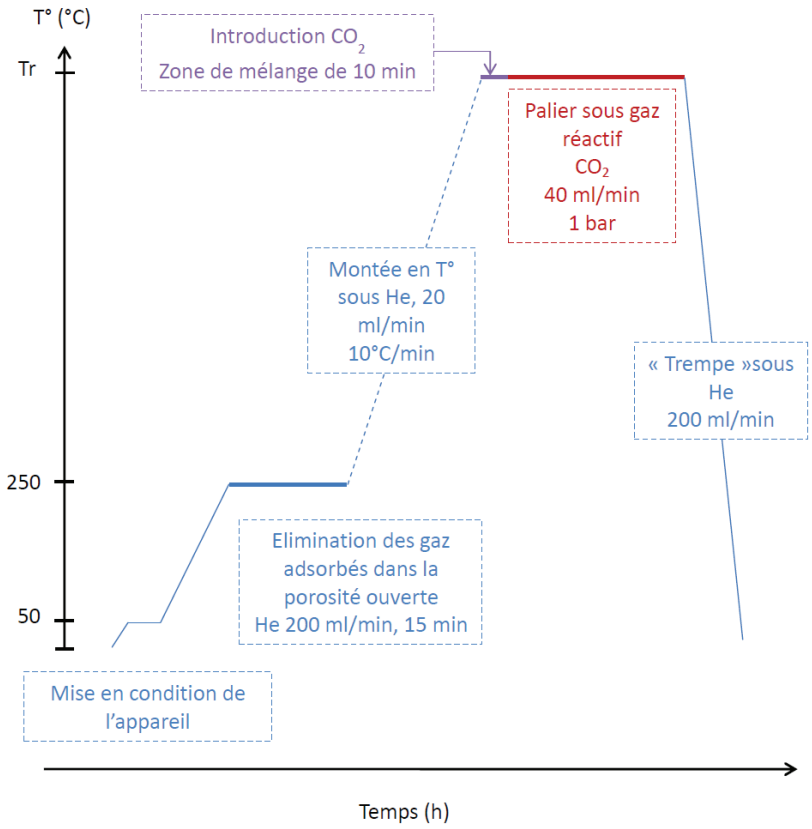


Figure 2-32 : *Schéma des étapes de la carboxy-gazéification dans la thermobalance [Pageot 2014]*

La figure 2-33 représente les enregistrements thermogravimétriques des expériences réalisées sur les échantillons SLA2-53 pendant les 3 premières heures des traitements.

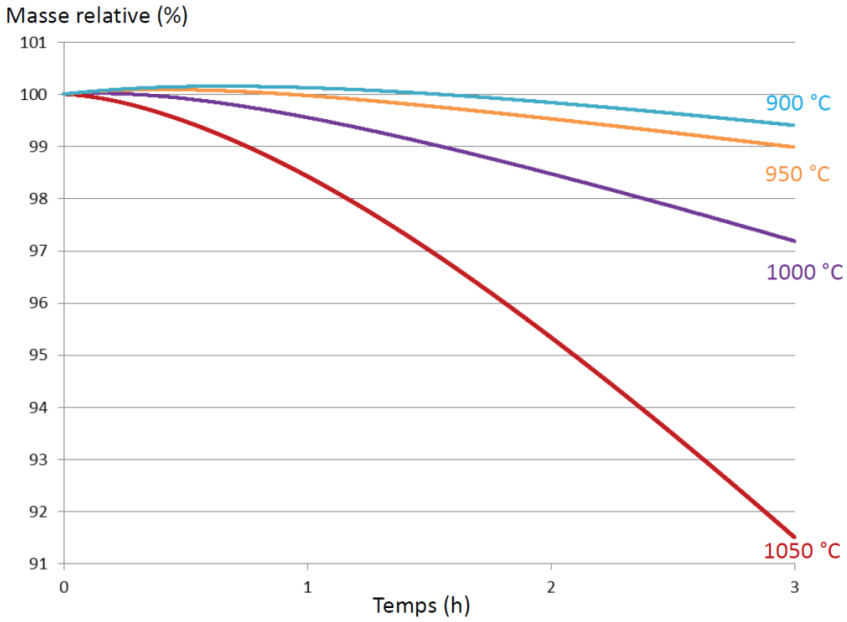


Figure 2-33 : *Enregistrements thermogravimétriques des essais sur les échantillons de SLA2-53 entre 900 et 1050 °C pendant les trois premières heures du traitement [Pageot 2014]*

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. A 1000 et 1050 °C, la réaction démarre relativement rapidement et des pertes de masse significatives sont observées dans les premiers instants du traitement. Le procédé de carboxy-gazéification ne semble pas consommer le graphite à des températures inférieures à 1000 °C.

Pour se rendre compte de l'efficacité du procédé, la diminution de la concentration en ^{14}C en fonction de la perte de masse relative a été tracée en figure 2-34 pour les essais sur les échantillons de graphite SLA2-53. Pour les extractions les plus significatives, le pourcentage d'inventaire initial en ^{14}C extrait est indiqué.

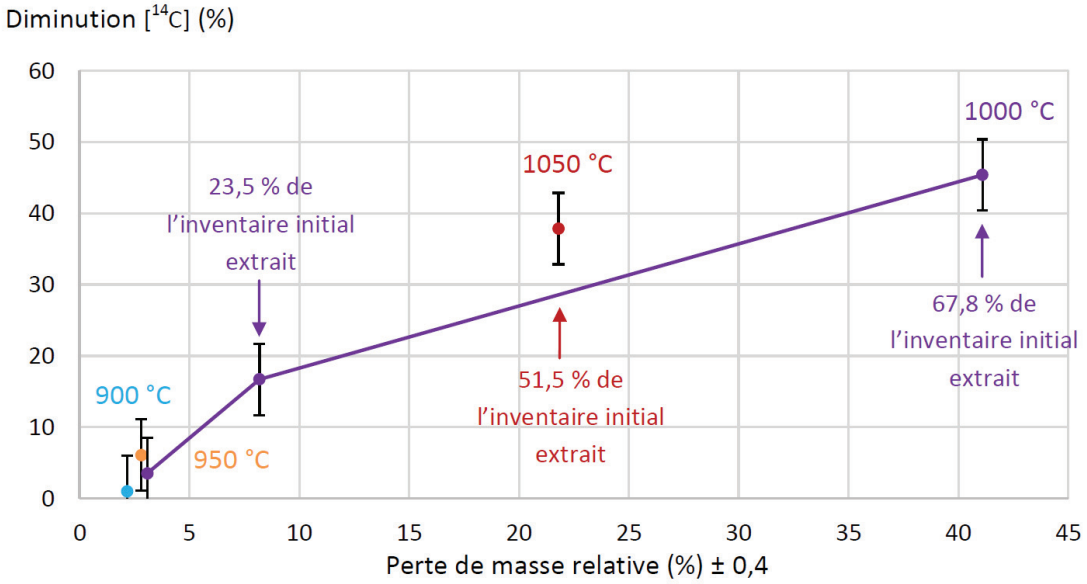


Figure 2-34 : *Diminution de la concentration en ^{14}C en fonction de la perte de masse relative pour les essais réalisés pendant des durées variables sur les échantillons de SLA2-53 [Pageot 2014]*

Cette figure montre que le procédé de carboxy-gazéification est très peu efficace à 900 et 950 °C. La réactivité n'est pas assez importante pour ouvrir la porosité et obtenir une valeur significative de décontamination. Ainsi, il est nécessaire de réaliser le traitement à partir de 1000 °C et au moins pendant 6 h pour obtenir une décontamination efficace. Les résultats de perte de masse et de diminution de la concentration en ^{14}C sont similaires à ceux obtenus sur les échantillons de graphite G2-27.

Cette étude a montré que ce procédé de carboxy-gazéification fonctionne puisque une partie du ^{14}C est sélectivement extraite des échantillons de graphite concassés avec une faible perte de masse relative. Cependant, le principal problème de ce procédé est sa baisse d'efficacité avec la durée du traitement.

2.5.2 | Traitement du graphite par procédés chimiques

Enfin des procédés chimiques peuvent être envisagés pour la purification du graphite. Les deux voies de traitement chimique les plus prometteuses sont la lixiviation en conditions agressives et l'intercalation/exfoliation.

Dans le cas de la lixiviation en conditions agressives, le graphite est introduit dans une solution contenant des composés oxydants et/ou acides ou basiques favorisant la dissolution de certaines molécules. Une étude de lixiviation a été réalisée sur des échantillons de graphites irradiés provenant des réacteurs SLA2 et G2 dans un milieu alcalin de pH = 13, représentatif du pH des eaux en milieu cimentaire [Vendé 2012]. Cette étude a permis de mettre en évidence qu'en phase gaz, le ^{14}C se trouve sous forme organique (mélange de CO et autres composés organiques volatils) et représente moins de 0,1 % de l'inventaire initial. En revanche, en phase liquide le ^{14}C se trouve sous forme organique et inorganique (carbonates) et son relâchement reste inférieur à 1 % de l'inventaire initial après 500 jours de lixiviation.

Lors du procédé d'intercalation/exfoliation, des composés d'intercalation sont introduits entre les plans graphènes. Une augmentation de la température permet à ces composés de passer sous forme gazeuse. L'augmentation de la distance entre les plans graphènes conduit à une déstructuration du graphite. Cette méthode pourrait être utilisée comme étape préalable à un autre traitement puisqu'elle permet d'augmenter la surface spécifique du graphite et de relâcher une partie de l'activité. Ce procédé est déjà utilisé à l'échelle industrielle pour la synthèse de graphite expansé. Il a également été testé pour le retraitement des particules TRISO utilisées dans les réacteurs HTR [Guittonneau 2009] mais jamais pour le traitement du graphite issu des réacteurs UNGG.

2.5.3 | Vaporéformage

Le traitement thermique du graphite en présence de vapeur d'eau, aussi appelé vaporéformage, a déjà fait l'objet de plusieurs études dans le cadre du traitement des déchets de graphites irradiés. Dans cette partie, nous nous intéressons à ces travaux et plus particulièrement à ceux menés par G. Silbermann [Silbermann 2013] au cours de sa thèse car ils représentent la base de notre étude.

2.5.3.1 | Vaporéformage des graphites allemands

Le vaporéformage a d'abord été étudié dans le cadre du retraitement du graphite allemand des réacteurs Merlin et AVR. Le dispositif expérimental mis en place et utilisé au cours des deux thèses réalisées sur ce sujet [Podruzhina 2004, Florjan 2009] est illustré en figure 2-35.

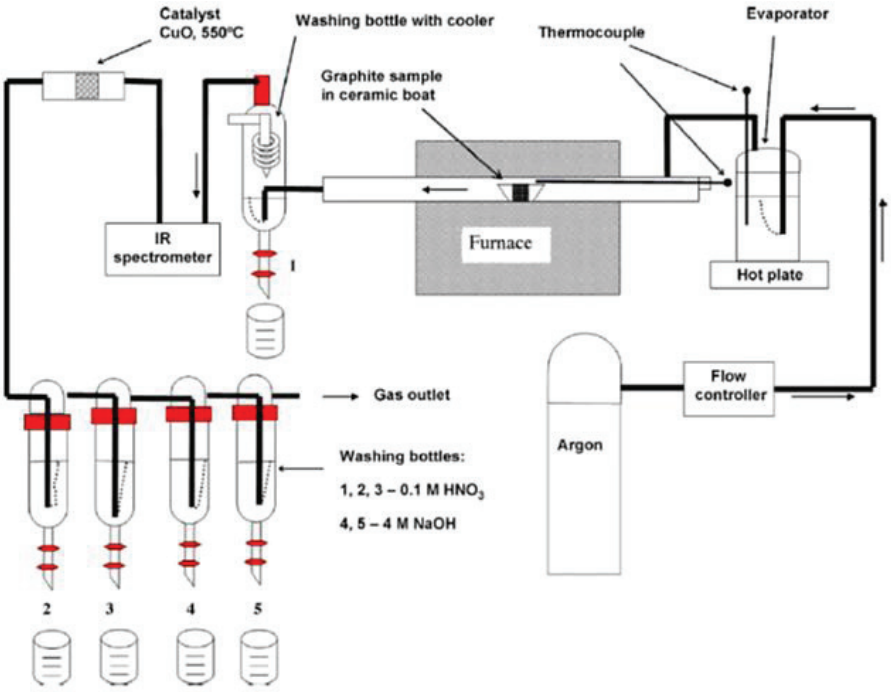


Figure 2-35 : *Représentation schématique du dispositif expérimental mis en place pour l'étude des graphites irradiés Merlin et AVR [Fachinger 2008]*

Dans ce dispositif, l'échantillon de graphite, placé dans le four au centre d'un tube en céramique, est balayé par un gaz inerte (généralement argon) contenant de la vapeur d'eau. Un évaporateur contrôle la quantité de vapeur d'eau incorporée dans le gaz. Cette vapeur est condensée en sortie du four, le CO et le CO_2 sont analysés dans un spectromètre IR puis le CO est oxydé en CO_2. Enfin, le gaz traverse successivement diverses solutions qui permettent de piéger le ^{3}H et le ^{14}C dans le but de mesurer la quantité de ^{14}C relâché pendant le traitement.

2.5.3.2 | Essais en atmosphère inerte

Une série d'expériences a été réalisée en atmosphère inerte d'argon sur des échantillons de graphite Merlin et AVR massifs et sous forme de poudre [Fachinger 2008]. Les échantillons de graphite Merlin sont issus de la brique n°10 de la colonne thermique II et ceux de graphite AVR proviennent du réflecteur. Le tableau 2-4 présente l'inventaire radiologique initial de ces graphites.

Tableau 2-4 : *Inventaire radiologique initial des graphites Merlin et AVR [Fachinger 2008]*

Radionucléide	Activité massique du graphite Merlin (Bq/g)	Activité massique du graphite AVR (Bq/g)
^{3}H	4 760	884 000
^{14}C	449	95 000
^{137}Cs	0,21	1 940
^{154}Eu	959	560
^{60}Co	956	27 000

Les différences d'inventaire s'expliquent par un historique d'irradiation différent et par le fait que le réacteur AVR a fonctionné à beaucoup plus haute température que le réacteur Merlin.

La quantité de ^{12}C et de ^{14}C relâchée en fonction du temps lors de traitements thermiques réalisés sous atmosphère inerte d'argon à 870, 960 et 1060 °C sont présentés en figure 2-36 [Fachinger 2008]. Les traits pleins correspondent au taux de ^{14}C relâché et les traits en pointillés au taux de ^{12}C relâché. Les symboles pleins (noirs) correspondent aux échantillons massifs et les symboles blancs aux poudres.

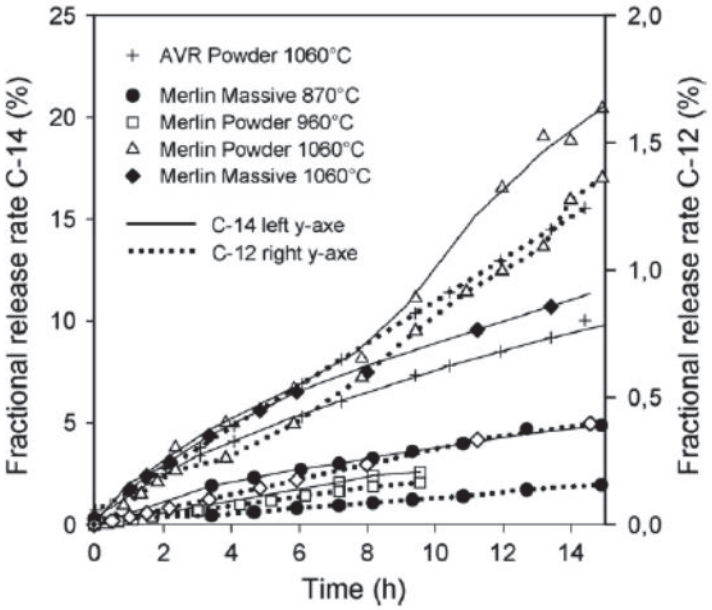


Figure 2-36 : *Taux de relâchement du ^{12}C et du ^{14}C lors d'un traitement thermique sous atmosphère inerte d'argon à différentes températures en fonction du temps [Fachinger 2008]*

Sous atmosphère inerte, le relâchement de ^{14}C commence dès la première heure de traitement quelle que soit la température. Le rapide relâchement observé est expliqué par l'oxydation du ^{14}C par l'oxygène chimisorbé à la surface de l'échantillon. La diminution de la vitesse de relâchement avec le temps peut, selon l'auteur, être liée à la concentration d'oxygène présent en impureté dans le gaz et à son régime de diffusion dans le graphite. Pour les mêmes conditions de traitement, le relâchement de ^{14}C étant plus important que le relâchement de ^{12}C, l'auteur souligne l'intérêt d'explorer ultérieurement l'influence de l'oxygène sur le relâchement préférentiel du ^{14}C. Le relâchement le plus important atteint en atmosphère inerte représente 20 % de l'inventaire initial pour la poudre de graphite Merlin traitée à 1060 °C pendant 15 h.

Le tableau 2-5 regroupe les mesures extraites des courbes de relâchement de ^{14}C et de ^{12}C de la figure 2-36 après un traitement de 14 h à 1060 °C en atmosphère argon sur les graphites Merlin et AVR massifs ou sous forme de poudre. Cette durée de traitement est représentative des tendances observées pour les autres durées et la température est la plus élevée testée. Ce tableau permet de comparer l'influence de la géométrie des échantillons sur le relâchement préférentiel du ^{14}C. La géométrie des échantillons est un paramètre essentiel qui a également été étudié dans le cadre de cette thèse.

Tableau 2-5 : *Taux de relâchement du ^{12}C et du ^{14}C extraits de la figure 2-36 [Fachinger 2008] obtenus sur des échantillons massifs ou en poudre de graphite Merlin ou AVR après un traitement thermique de 14 h à 1060 °C sous atmosphère inerte d'argon*

	Graphite Merlin		Graphite AVR
	Echantillon massif	Echantillon en poudre	Echantillon en poudre
Relâchement du ^{14}C (%)	11	19,3	9,3
Relâchement du ^{12}C (%)	0,4	1,3	1,2
Sélectivité $^{14}C/^{12}C$	27,5	14,8	7,8

Dans le cas du graphite Merlin, nous constatons que la mise en poudre du graphite favorise le relâchement du ^{14}C mais diminue la sélectivité du traitement. En effet, le taux de ^{12}C relâché est triplé lorsque le taux de ^{14}C relâché est doublé. Dans le cas de la poudre de graphite AVR, la sélectivité est encore plus mauvaise car le ^{14}C est très faiblement relâché. Or d'après le tableau 2-5, l'inventaire en ^{14}C est bien plus important pour le graphite AVR que pour le graphite Merlin. Les raisons de ce faible relâchement ne sont pas identifiables avec les données fournies par l'auteur. Cependant nous pouvons imaginer que, du fait des températures élevées auxquelles il a été exposé pendant son irradiation en réacteur, l'état de structure du graphite a probablement été modifié et le ^{14}C a été stabilisé dans une nouvelle structure plus difficilement oxydable conduisant ainsi à une différence de comportement en présence de vapeur d'eau.

Nous constatons également d'après la figure 2-36 [Fachinger 2008, Silbermann 2013] que l'augmentation de température pendant le traitement favorise le relâchement du ^{14}C sans augmenter considérablement le relâchement du ^{12}C.

2.5.3.3 | Essais en atmosphère humide

Une étude complémentaire a été réalisée sur du graphite Merlin massif dans une atmosphère humide afin de rechercher l'influence de la concentration en vapeur d'eau ainsi que du débit de gaz humide sur le relâchement du ^{14}C [Von Lensa 2011]. Les échantillons sont issus d'un graphite irradié provenant d'une colonne thermique de FRJ-1 MTR (MERLIN). La figure 2-37 présente le taux de relâchement de ^{14}C lors de traitement à des températures comprises entre 870 et 1060 °C en atmosphère inerte ou humide. Chaque point correspond à des durées de traitement différentes mais elles ne sont pas précisées par l'auteur.

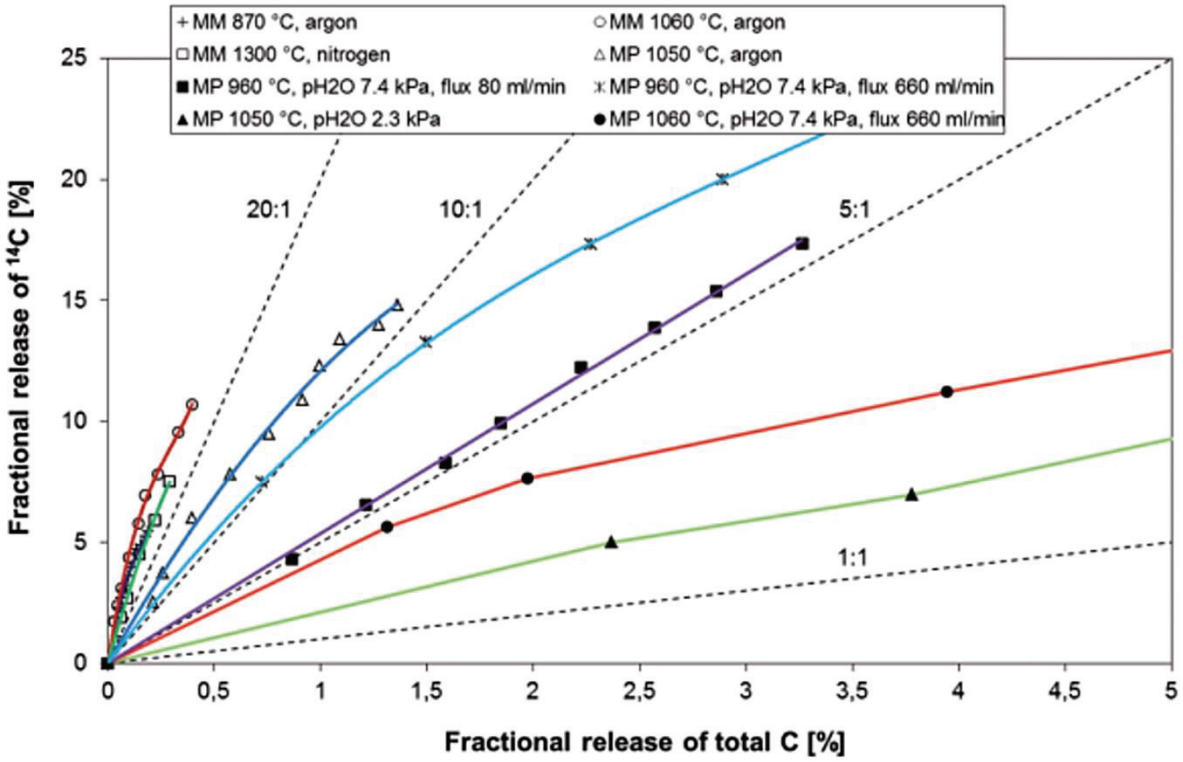


Figure 2-37 : *Taux de relâchement du ^{14}C en fonction du taux de relâchement de carbone total lors de traitements thermiques en atmosphère inerte ou humide (MM : échantillon massique et MP : échantillon en poudre) [Von Lensa 2011]*

En atmosphère inerte, et pour un échantillon massif, la sélectivité du ^{14}C par rapport au ^{12}C (^{14}C:^{12}C) est supérieure à 20:1 à partir d'un recuit à 870 °C. Le relâchement maximum, atteint à 1060 °C, est d'environ 11 %. Il augmente avec la température de traitement. Lorsque l'échantillon est sous forme de poudre, le relâchement maximal atteint à 1050 °C est d'environ 15 % mais la sélectivité est moins bonne et légèrement supérieure à 10:1. Ce résultat confirme qu'en atmosphère inerte, la sélectivité est meilleure pour un échantillon massif mais le taux de relâchement est plus élevé lorsque l'échantillon est sous forme de poudre. Dans cette géométrie, le ^{14}C est probablement plus accessible aux espèces oxydantes. De manière générale, la sélectivité et le taux de relâchement de ^{14}C augmentent avec la température de traitement.

Lors des traitements en présence de vapeur d'eau, le comportement du ^{14}C est différent. Pour une même pression partielle (7,4 kPa) et à 960 °C, la sélectivité du graphite en poudre augmente lorsque le débit de circulation du gaz augmente mais que ce soit à 80 ou à 660 mL/min, la sélectivité reste comprise entre 5:1 et 10:1. Lorsque la température augmente pour une même pression partielle de vapeur d'eau ou lorsque la pression partielle diminue pour une température constante, la sélectivité diminue et elle devient inférieure à 5:1.

Cette étude montre que le taux de relâchement de ^{14}C est meilleur en présence de vapeur d'eau qu'en atmosphère inerte et la sélectivité est moins bonne. L'aspect cinétique du relâchement ne peut pas être exploité dans cette étude puisque les durées de traitement ne sont pas mentionnées.

Toutefois cette étude a montré que le taux de relâchement du ^{14}C ainsi que la sélectivité ^{14}C:^{12}C sont très sensibles aux conditions expérimentales (atmosphère, température, *etc.*). De plus, l'auteur rappelle que les résultats obtenus dépendent très fortement de la nature du graphite nucléaire

et de son historique d'irradiation qui affecte la localisation du ^{14}C. Selon les réacteurs, une partie du ^{14}C a pu être relâchée pendant la phase d'exploitation sous l'effet de la corrosion chimique et radiolytique du graphite (liée à la nature du fluide caloporteur).

Dans l'optique de la décontamination des déchets de graphites irradiés, l'optimisation des conditions expérimentales pourrait permettre d'améliorer le relâchement préférentiel du ^{14}C par rapport au ^{12}C. C'est dans ce contexte qu'a été réalisée la thèse de Gwennaëlle Silbermann [Silbermann 2013].

2.5.3.4 | Vaporéformage du graphite français

Le traitement thermique en présence de vapeur d'eau (vaporéformage) a été une solution envisagée pour la décontamination du graphite français. L'objectif de ce procédé est d'extraire puis de réaliser un stockage confiné des principaux radionucléides du graphite irradié : ^{3}H, ^{36}Cl et ^{14}C. Pour le ^{3}H et le ^{36}Cl des études préliminaires, réalisées sur du graphite vierge implanté respectivement en deutérium et en ^{37}Cl, ont montré qu'un traitement thermique en atmosphère inerte entre 1200 et 1300 °C peut en principe être suffisant pour relâcher respectivement environ 95 % et de 40 à 60 % des inventaires résiduels après démantèlement [Blondel 2013, Le Guillou 2014]. La difficulté du procédé réside plutôt dans l'extraction du ^{13}C qui est très peu mobile thermiquement. A l'heure actuelle, EDF a déposé un brevet pour un procédé de décontamination thermique en présence de vapeur d'eau composé d'une étape de traitement thermique en atmosphère inerte à des températures supérieures à 900 °C appelée « roasting » et une étape de « vaporéformage ». Des tests ont été réalisés sur du graphite irradié en mettant en œuvre un ensemble de conditions expérimentales (température, humidité, nature du gaz, *etc.*) de manière à déterminer empiriquement les conditions les plus favorables à l'oxydation préférentielle du ^{14}C.

L'étude présentée par la suite a été menée en parallèle à ces tests. Elle a été réalisée par G. Silbermann au cours de sa thèse à l'IPNL [Silbermann 2013] sur des échantillons de graphite inactifs implantés en ^{13}C simulant le ^{14}C suivant la même technique que celle présentée en section 2.3.2.2. Les échantillons sont traités dans une thermobalance couplée à un générateur de vapeur d'eau permettant de réaliser un suivi de perte de masse de l'échantillon pendant le traitement. L'influence de divers paramètres contrôlant l'oxydation tels que la température, le taux d'humidité relative et le débit de gaz humide sur la réactivité du graphite a été étudiée. A l'issue de ces premiers travaux, ces paramètres ont pu être optimisés. Ainsi, le choix d'étudier le comportement du ^{13}C au cours de deux régimes d'oxydation respectivement à 700 et 900 °C semble pertinent. L'influence du taux d'humidité relative (HR) a été mise en évidence grâce à des expériences menées en présence de 50 et 90 % HR diluée dans le gaz porteur azote de qualité 5.0 circulant à un débit de 50 mL/min. Ainsi, finalement cette étude a porté sur 4 couples de paramètres (T, % HR) : (700 °C, 50 % HR), (700 °C, 90 % HR), (900 °C, 50 % HR) et (900 °C, 90 % HR). Les résultats de profilométrie réalisée par SIMS, obtenus à l'issue d'un traitement de 1 h dans ces conditions sont présentés en figure 2-38.

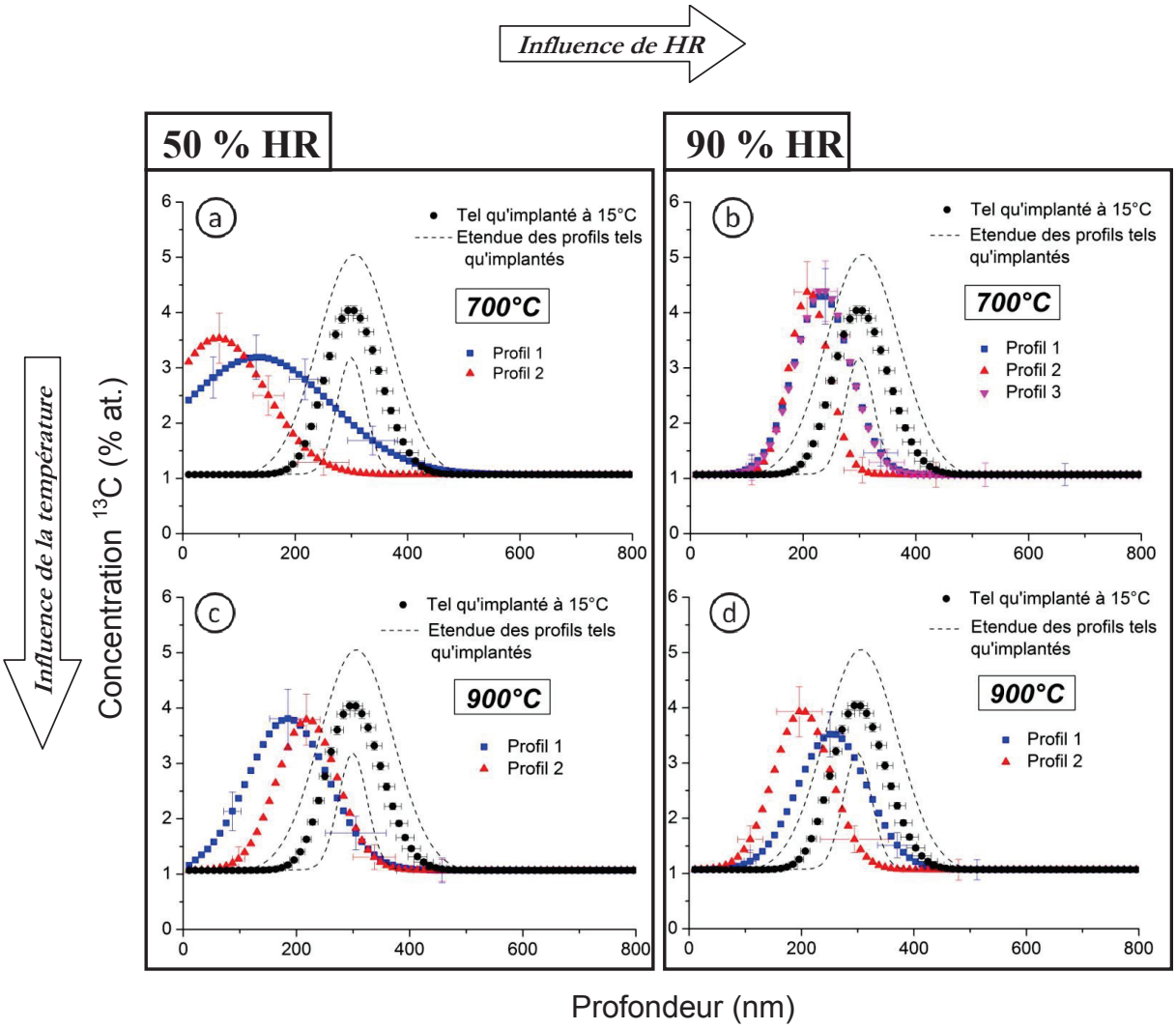


Figure 2-38 : *Comparaison entre le profil de concentration moyen de ^{13}C tel qu'implanté à 15 °C et ceux mesurés à l'issue d'un recuit de 1 h sous un débit de gaz humide de 50 mL/min pour les quatre couples de température et de taux d'humidité relative (a) (700 °C, 50 % HR), (b) (700 °C, 90 % HR), (c) (900 °C, 50 % HR) et (d) (900 °C, 90 % HR) [Silbermann 2013]*

Sur les quatre graphes de la figure 2-38, une part des traitements en présence de vapeur d'eau a entraîné un déplacement apparent des profils de concentration de ^{13}C vers la surface des échantillons ainsi qu'une augmentation de leur largeur à mi-hauteur dans certains cas. De plus, généralement pour un couple de paramètres (T, % HR), les profils obtenus sont hétérogènes en termes de position en profondeur et éventuellement de largeur à mi-hauteur. Sur cet exemple, le couple de paramètres (700 °C, 50 % HR) semble être celui faisant évoluer le plus significativement les profils de distribution de ^{13}C implanté. Cependant, l'auteur met en garde sur le fait qu'il n'y a pas eu de test de reproductibilité réalisé et que l'hétérogénéité des résultats est essentiellement liée à l'hétérogénéité de la structure du graphite nucléaire. Par conséquent, il se peut que ce comportement soit isolé. De plus ne connaissant pas la sélectivité ^{13}C/^{12}C de ce procédé, il est possible que la surface ait été consommée par gazéification. A ce stade, il s'agit même de l'hypothèse la plus cohérente. Malgré tout, ces résultats laissent à penser que l'optimisation des conditions de recuit pourrait permettre d'augmenter la vitesse de transport et d'accélérer le relâchement du ^{13}C s'il est oxydé sélectivement par rapport au ^{12}C. C'est dans ce cadre que se positionne cette thèse.

2.6 | Conclusion et positionnement de l'étude

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé les données bibliographiques nécessaires à la compréhension du comportement du graphite et du ^{14}C en réacteur et dans les conditions de traitement et de stockage des déchets de graphite irradié.

Sur la base de l'ensemble de ces connaissances, nous avons mis en œuvre les approches expérimentales nous permettant d'étudier l'influence de l'irradiation sur la structure du graphite mais également sur le comportement migratoire du ^{14}C dans ce matériau.

Par conséquent, nous avons choisi de travailler sur des échantillons de graphite modèle de type HOPG dans le but de simuler la structure bien organisée des grains de coke. L'utilisation de ce matériau modèle bien organisé nous permet de nous affranchir de l'organisation très hétérogène du graphite nucléaire et d'appréhender les mécanismes d'endommagement de la structure ainsi que ceux régissant le comportement du ^{14}C dans le graphite sous l'effet de l'irradiation.

Enfin, nous avons également acquis les connaissances nécessaires à la compréhension des phénomènes fondamentaux conduisant au relâchement préférentiel du ^{14}C lors de la décontamination thermique en présence de vapeur d'eau. A partir de ces données bibliographiques, nous avons choisi d'étudier l'influence de la température, de l'humidité relative et du temps sur la migration du ^{13}C implanté. Nous avons également fait le choix de travailler sur deux types de matériaux : le graphite nucléaire et un graphite dont la structure est analogue à celle des graphites irradiés. L'objectif de cette nouvelle approche est l'amélioration du procédé de décontamination du ^{14}C par vaporéformage.

Afin de mener à bien ces études, il est nécessaire de connaître l'état initial des échantillons ainsi que les techniques d'analyses utilisées pour réaliser leurs caractérisations. Ces descriptions font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre III

Préparation et caractérisation des échantillons

Dans ce chapitre, nous présentons les différents types d'échantillons utilisés pour mener à bien les études effectuées au sein des deux volets de la thèse qui concernent les effets de l'irradiation sur le comportement du ^{14}C dans le graphite nucléaire et le traitement thermique en présence de vapeur d'eau en vue de la décontamination sélective du ^{14}C du graphite nucléaire irradié préalablement au stockage. Nous introduisons donc le protocole de préparation de ces échantillons comprenant l'implantation en ^{13}C qui nous permet de simuler la présence du ^{14}C. Enfin, nous présentons les différentes techniques d'analyses les plus couramment utilisées pour ces études ainsi que les traitements de données utilisés.

3.1 | Choix des échantillons 101
3.1.1 | Echantillons de graphite nucléaire 101
3.1.2 | Echantillons de graphite HOPG 103
3.1.3 | Echantillons de graphite déstructuré (SLX 50 broyé) 104
3.1.3.1 | Broyage de la poudre SLX 50 104
3.1.3.2 | Imprégnation 106
3.1.3.3 | Pastillage 107
3.2 | Simulation de la présence du ^{14}C et de différents états de structure par implantation ionique 107
3.2.1 | Implantation ionique de ^{13}C 107
3.2.2 | Implantation ionique de ^{37}Cl 111
3.3 | Techniques de caractérisation 112
3.3.1 | Analyse élémentaire par SIMS 112
3.3.2 | Etude de l'état de surface par microscopie optique et par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 116
3.3.3 | Caractérisation structurale 120
3.3.3.1 | Etude de l'état de la microstructure du graphite par microspectrométrie Raman 120
3.3.3.2 | Etude de l'état de la microstructure par Microscopie Electronique à Transmission (MET) 122
3.3.4 | Caractérisation des poudres issues du graphite SLX 50 134
3.4 | Conclusion 144

Ce chapitre présente d'abord les trois types d'échantillons de graphite utilisés lors des différentes études de cette thèse. Un graphite nucléaire vierge poreux provenant d'un rondin de SLA2 (Saint-Laurent-des-Eaux A2), un graphite « de référence » non poreux, HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) bien structuré et un matériau carboné fabriqué à partir d'une poudre de graphite SLX 50 simulant un graphite déstructuré. Le graphite HOPG a été utilisé dans le but de simuler l'état de structure bien organisé d'un grain de coke (80 % de la composition du graphite nucléaire) afin de comprendre les mécanismes d'endommagement d'un graphite modèle et de décrypter les phénomènes de migration du ^{14}C. A l'inverse, le graphite de type SLX 50 a permis de simuler (par broyage) la structure d'un graphite très désordonné, représentatif d'un graphite irradié plus ou moins fortement dégradé. Le graphite modèle HOPG a été utilisé lors de l'étude de l'effet de l'irradiation en réacteur tandis que les deux autres types de graphite ont été utilisés pour l'étude du procédé de vaporéformage visant à décontaminer sélectivement le ^{14}C plus abondant dans les zones déstructurées des graphites irradiés. Les échantillons ont été implantés en ^{13}C permettant de simuler la présence de ^{14}C. Enfin, nous avons réalisé la caractérisation de l'état initial de la microstructure du graphite et des profils de concentration des éléments implantés afin d'obtenir un état de référence.

Le protocole expérimental de préparation, de caractérisation et de traitement des échantillons est illustré par la figure 3-1.

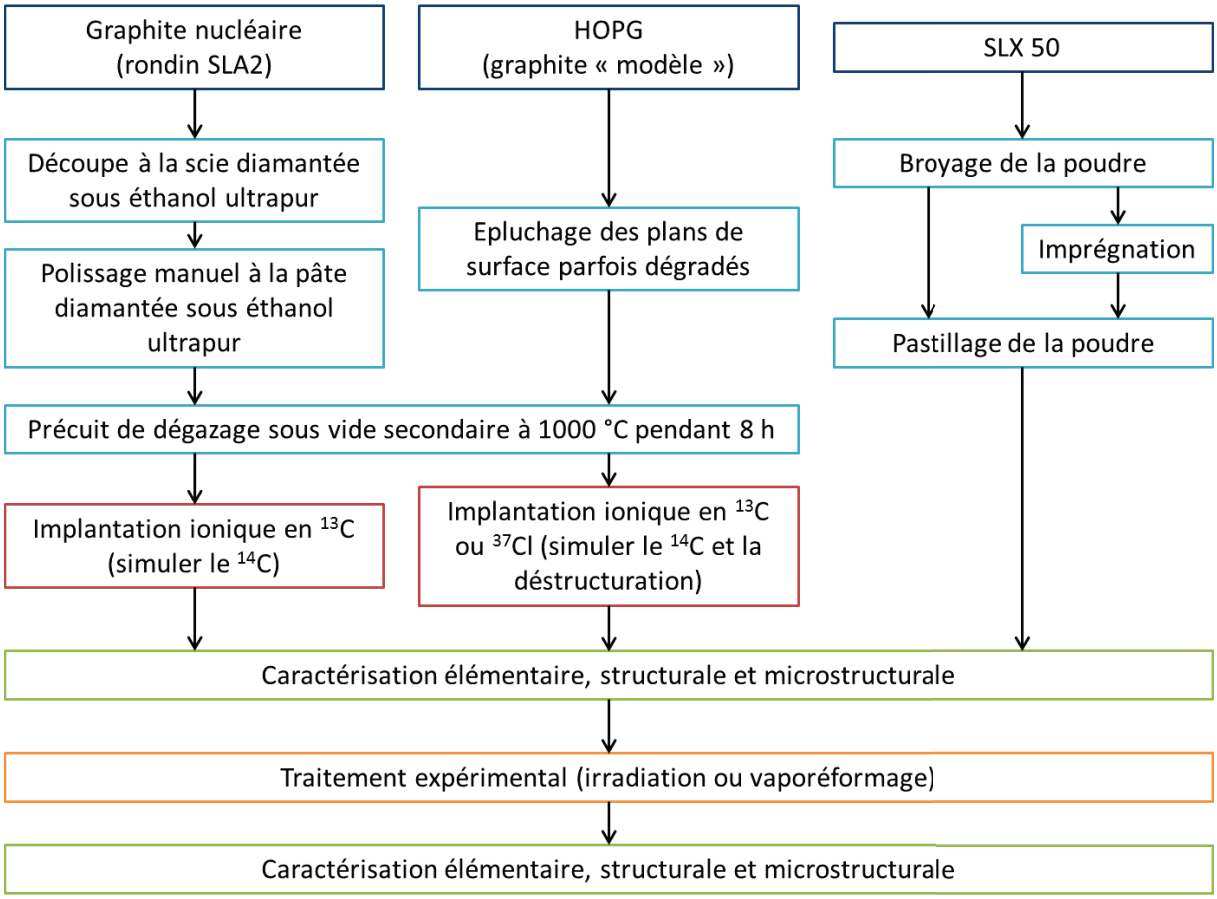


Figure 3-1 : *Protocole général de l'étude*

3.1 | Choix des échantillons

3.1.1 | Echantillons de graphite nucléaire

Initialement, il était convenu au sein du groupe de travail français (GT Graphite) d'utiliser un graphite de référence provenant de l'empilement du réacteur SLA2. En raison de l'épuisement des stocks, nous avons réalisé notre étude avec du graphite de rondin inactif issu de ce même réacteur. Au cours de sa thèse à l'IPNL, Gwennaelle Silbermann a montré que la microstructure du graphite d'empilement est similaire à celle du graphite de rondin [Silbermann 2013]. Ce graphite a une structure très hétérogène. Il est formé de grains de coke et de liant et a une porosité importante de l'ordre de 30 %.

Les échantillons utilisés pour cette étude ont été découpés dans du graphite vierge issu d'un rondin non irradié présenté sur la figure 3-2. Il a été fourni par EDF. Il s'agit d'un rondin de dégavage des blocs d'empilement du modérateur graphite du réacteur UNGG de Saint-Laurent-des-Eaux A2. Il présente donc a priori les mêmes caractéristiques chimiques et mécaniques que le graphite d'empilement de SLA2. Il est identifié par son numéro d'opération n° 3473. D'après une note technique du CEA [Brié 1993], ce rondin issu de la campagne de fabrication du graphite d'empilement de la cen-

trale SLA2 est produit à base de coke Lima et épuré par du MgF_2 après une imprégnation. Cette note technique indique que la densité apparente du rondin est de 1,75 ± 0,52 g.cm^{-3}.



Figure 3-2 : *Photographie du rondin d'empilement de SLA2 dans lequel sont découpés les échantillons*

Le tableau 3-1 ci-dessous synthétise les principales caractéristiques, notamment mécaniques, du graphite nucléaire d'empilement du réacteur UNGG de SLA2 obtenues au cours d'études plus récentes [Bonal 2002, Pichon 2008]. En particulier, on retiendra que ce graphite, synthétisé à partir de coke Lima (1 imprégnation), présente une densité apparente voisine de 1,68 g.cm^{-3} avec une taille des grains comprise entre 0,8 et 1,6 mm. Sa porosité ouverte a été estimée à environ 25 % et sa porosité fermée à environ 7,4 %.

Tableau 3-1 : *Principales caractéristiques du graphite nucléaire d'empilement du réacteur UNGG SLA2 [Bonal 2002, Pichon 2008]*

Nature du coke	Densité apparente	Taille des grains	Résistance mécanique en compression // au filage	Section efficace de capture neutronique	Agent épurant	Cendres
Lima 1 imprégnation	1,684	0,8 - 1,6 mm	43,7 MPa	3,76 mb	MgF_2 gazeux	98 ppm

Une étude comparative réalisée par microspectroscopie Raman par G. Silbermann au cours de sa thèse [Silbermann 2013], indique que l'état de structure de ce rondin est similaire à celle de l'empilement SLA2.

Nous avons choisi de découper les échantillons en pavés d'environ 7 x 7 x 8 mm^3 à la scie diamantée refroidie à l'éthanol ultrapur plutôt qu'à l'eau afin d'éviter toute précipitation de carbonates dans les pores. La masse de ces échantillons varie entre 200 et 300 mg. Les techniques d'implantation ionique et d'analyse des solides utilisées dans cette étude nécessitent que les surfaces analysées soient aussi planes que possible. C'est pour cette raison qu'avant tout traitement, une des faces des échantillons doit être polie manuellement au micromètre.
Le protocole expérimental utilisé pour cette étape de polissage est celui mis en œuvre par C.-E. Vaudey au cours de sa thèse sur l'étude du comportement du ^{36}Cl dans le graphite nucléaire [Vaudey 2010]. Il s'agit d'un polissage manuel dont le résultat est vérifié à la loupe binoculaire à chaque étape du protocole ainsi qu'au microscope optique Axioskop 40 de la marque ZEISS en lumière polarisée-

analysée. L'utilisation de la polisseuse n'avait pas été retenue car elle engendre une importante déstructuration des feuillets du graphite (déchirement et glissement). De plus, afin d'éviter toute pollution des échantillons, certaines précautions doivent être prises :

- la manipulation des échantillons se fait à l'aide de gants non poudrés
- les échantillons sont collés sur le support servant au polissage avec une colle visqueuse pénétrant peu dans les pores (Crystalbond^{TM} 509)
- le polissage est réalisé en diluant la pâte diamantée dans l'éthanol ultrapur
- les échantillons sont nettoyés entre chaque étape à l'éthanol absolu dans un bain à ultra-sons.

Le tableau 3-2 présente les étapes du polissage [Vaudey 2010].

Tableau 3-2 : *Description des étapes du protocole de polissage des échantillons [Vaudey 2010]*

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

Les temps de polissage présentés dans le tableau 3-2 ne sont qu'indicatifs. Généralement, ces durées sont augmentées pour corriger les biseaux ou les marques de rayures en surface de l'échantillon. Notons qu'à l'issue du polissage, l'épaisseur des échantillons a été réduite entre 2 et 4 mm. Après avoir été polis et afin de faire désorber l'essentiel des impuretés présentes en surface et à l'intérieur des pores du graphite (oxygène, humidité et résidus d'éthanol et d'acétone principalement), les échantillons sont précuits dans un tube en silice placé dans un four tubulaire à résistance de marque Pekly (série ETF 30-50/15-S) à 1000 °C sous vide secondaire ($P \approx 10^{-7}$ mbar) pendant 8 h, avec une rampe de montée en température de 1 $K.min^{-1}$. On peut enfin noter que ce précuit de dégazage a également pour effet de guérir partiellement les défauts structuraux induits dans le graphite par la découpe et le polissage comme l'a mis en évidence C.-E. Vaudey [Vaudey 2010].

Ces échantillons ont été principalement utilisés pour l'étude du procédé de décontamination par traitement thermique en présence de vapeur d'eau.

3.1.2 | Echantillons de graphite HOPG

Des échantillons de graphite modèle pseudo monocristallin, *i.e.* non poreux, HOPG Grade SPI-1 également étudiés lors de ces travaux ont été achetés chez Structure Probe, Inc. Supplies (West Chester - Etats-Unis) *via* Neyco SA (Paris) sous la forme de plaquettes de 10 x 10 x 1 mm recouvertes d'un fin film de protection. Une fois le film de protection retiré de la face la mieux conservée, les feuillets mal synthétisés ou abimés sont ôtés à l'aide de ruban adhésif. La surface à implanter est alors parfaitement plane.

Ces échantillons sont également précuits à 1000 °C sous vide secondaire ($\approx 10^{-7}$ mbar) pendant 8 h, avec une rampe de montée en température de 1 $K.min^{-1}$, afin de faire désorber l'essentiel des impuretés présentes en surface.

Ce type de graphite, utilisé exclusivement pour l'étude des effets de l'irradiation, présente une structure très bien organisée. Dans cette étude, il représente un analogue aux grains de coke bien organisés présents dans le graphite nucléaire et il permet de mieux comprendre les mécanismes d'endommagement du matériau et les phénomènes de migration du ^{14}C sous irradiation.

3.1.3 | Echantillons de graphite déstructuré (SLX 50 broyé)

Comme cela a été introduit précédemment, nous avons recherché un troisième type de graphite permettant de vérifier l'efficacité du procédé de vaporéformage sur un graphite possédant une structure homogène très proche de celle des graphites irradiés. Dans cette optique, nous nous sommes inspirés de la thèse de J. Pageot [Pageot 2014] et nous avons contacté Roger Gadiou à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M). Nous avons donc synthétisé des échantillons nanoporeux, « analogues » de structure des graphites irradiés, plus propices à l'optimisation de la diffusion des espèces oxydantes dans le graphite.

3.1.3.1 | Broyage de la poudre SLX 50

Le matériau initial utilisé pour préparer nos échantillons est une poudre de graphite industriel TIMREX E-SLX 50. C'est un produit commercialisée par l'ancienne société TIMCAL Graphite & Carbon, aujourd'hui IMERYS Graphite & Carbon. Afin de simuler des états de structure différents, nous avons souhaité synthétiser des échantillons présentant différents degrés de dégradation du graphite. Pour cela, nous avons utilisé un protocole de broyage mécanique semblable à celui utilisé par J. Pageot au cours de sa thèse. Les divers états de structure ont été obtenus en faisant varier la nature de l'atmosphère, la durée du broyage et la nature du broyeur.

Un lot de poudre broyée a également été imprégné avec du nickel, pour permettre l'étude de son effet catalytique sur la réaction d'oxydation du graphite par la vapeur d'eau.

Le broyage a été réalisé à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) avec l'aide de R. Gadiou, F. Bourlet et L. Hamza. Nous avons utilisé deux types de broyeurs : un mono-broyeur planétaire Pulverisette 6 *classic line* de la marque Fritsch (photographie en figure 3-3) pour les broyages sous atmosphère argon (Ar) et sous atmosphère monoxyde d'azote (NO) et un vibro-broyeur à disques RS 200 de la marque RETSCH pour les broyages sous atmosphère oxygène. La figure 3-3 représente les photographies du matériel utilisé lors du broyage de la poudre SLX 50 dans le broyeur planétaire.

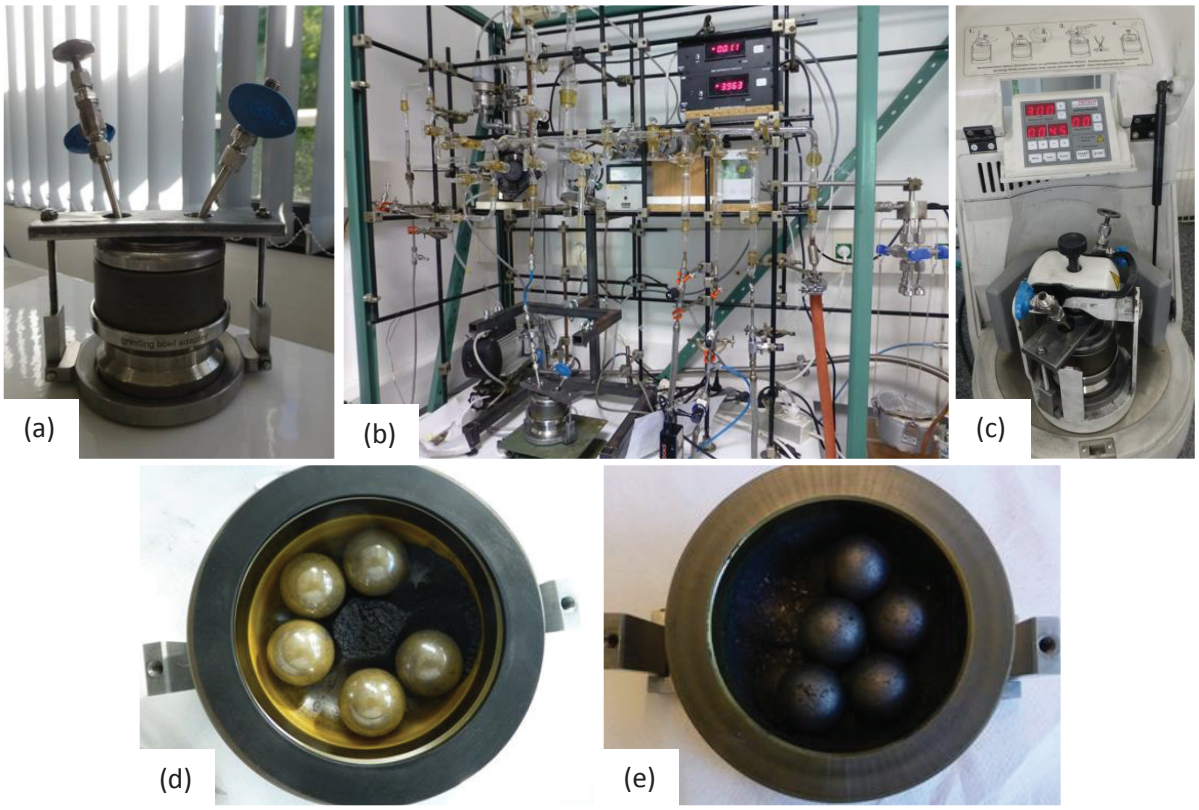


Figure 3-3 : *Photographies représentant la jarre de broyage pour le broyeur planétaire (a), la rampe permettant la mise en atmosphère gazeuse de la jarre (b), le broyeur planétaire de marque Fritsch (c), ainsi que l'état de la poudre dans la jarre avant et après broyage (d) et (e)*

Pour chaque broyage avec le broyeur planétaire, environ 3 g de la poudre initiale SLX 50 sont introduits dans la jarre en zircone avec les 5 billes de broyage. Le broyeur à disques a une capacité plus importante. La jarre est ensuite remplie du gaz souhaité à pression atmosphérique à l'aide d'une rampe de distribution illustrée en figure 3-3 ***b*** permettant également de réaliser les vides primaires et secondaires avant le remplissage.

L'utilisation de différentes atmosphères et durées de broyage utilisées permet d'obtenir des poudres présentant des états de structure différents [Rietsch 2010]. En effet, pendant le broyage, lorsque de l'oxygène est présent dans la jarre, le broyage se fait en mode cisaillement. L'oxygène gazéifie les particules les plus fines de graphite générées par le broyage. Lorsque la quantité d'oxygène est de l'ordre de l'impureté, comme dans le cas des broyages en atmosphère argon, le broyage commence en mode cisaillement et passe rapidement en mode choc lorsqu'il n'y a plus d'oxygène. Les particules fines ne sont pas oxydées conduisant alors à une poudre de granulométrie plus fine. Nous n'avons pas réalisé de broyage de 15 min sous atmosphère argon car dans ces conditions, le broyage en mode choc est trop court pour que la poudre soit suffisamment déstructurée. Le broyage sous atmosphère oxygène, a été réalisé sur une plus longue durée et avec une plus grande quantité de SLX 50 permettant à tout l'oxygène d'être consommé pendant le broyage. Ces conditions ont donc permis d'obtenir une granulométrie extrêmement fine. Ainsi, au total, 7 types d'échantillons en plus de la poudre SLX 50 initiale ont été préparés à l'aide de 7 broyages différents. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 3-3.

Tableau 3-3 : *Caractéristiques des poudres obtenues par broyage à partir de la poudre de graphite SLX 50*

Etat de déstructuration	Atmosphère	Durée du broyage (min)	Broyeur	Surface spécifique mesurée par BET (m^2/g)
Faible ↓ Très élevé	NO	15	Planétaire	35
		30		NA
		45		NA
	Ar	30		64
		45		NA
		60		147
Elevé	O_2	75	A disques	98

NA : Poudre non analysée par BET

Des analyses Brunauer Emmett Teller (BET) ont été réalisées à l'IS2M sur certains échantillons. Cette analyse permet de connaitre la surface spécifique des poudres broyées. Plus la surface spécifique est importante plus la granulométrie est fine.

Les différents types de poudre obtenus sont classés dans le tableau 3-3 dans l'ordre de la poudre la moins fine à la poudre la plus fine, et donc de la poudre la moins déstructurée à la poudre la plus déstructurée. Notons que la poudre SLX 50 brute a une surface spécifique de 2 m^2/g. Ainsi le broyage le moins déstructurant de 15 min sous atmosphère Ar est déjà très efficace. Les résultats obtenus par BET montrent un effet notable de l'atmosphère de broyage. Le NO permet de consommer les particules les plus petites et d'obtenir un matériau graphitique mais présentant des plans de bord déstructurés [Pageot 2014, Pageot 2015, Rietsch 2009, Rietsch 2010, Rietsch 2013, Brender 2012]. Il en résulte donc une surface spécifique faible. L'argon permet d'obtenir une surface importante en un temps moindre. Le broyage sous atmosphère O_2 nécessite beaucoup plus de temps pour parvenir à une granulométrie fine. En effet, l'oxygène consomme les particules les plus fines induisant alors une surface spécifique plus faible que sous atmosphère Ar ou NO pour une durée de broyage identique.

3.1.3.2 | Imprégnation

L'objectif de cette étape est d'imprégner un catalyseur métallique permettant de favoriser la réaction d'oxydation du graphite lors des traitements thermiques en présence de vapeur d'eau. Sur la base de plusieurs études [Sharma 1996, Hennig 1962, McKee 1970] et des conseils de Roger Gadiou, nous avons choisi d'imprégner du nickel.

Une imprégnation en phase liquide a été réalisée sur une partie de la poudre broyée sous atmosphère oxygène. Ce broyage a été choisi afin d'obtenir une poudre avec un grand nombre de sites actifs permettant de rendre l'imprégnation liquide efficace. La poudre broyée pendant 75 minutes sous atmosphère oxygène est celle qui présente le plus de sites actifs [Rietsch 2009, Rietsch 2013, Brender 2012].

Du nitrate de nickel hexahydrate $(Ni(NO_3)_2).6H_2O$ commercialisé par la société SIGMA-ALDRICH est dissout dans 15 millilitres d'éthanol absolu. La solution est mélangée à la poudre SLX 50 broyée, dans un premier temps sous agitation magnétique, puis pendant 30 minutes dans un bain à ultrasons. Le mélange est laissé sous hotte aspirante pendant une nuit afin qu'une grande partie de l'éthanol s'évapore. La pâte obtenue subit alors un traitement thermique afin d'éliminer toutes traces d'éthanol et de faire croitre les inclusions de nickel sur les sites actifs du graphite *via* la réduction du nitrate de

nickel par le dihydrogène. La montée en température est réalisée en présence d'un gaz de balayage constitué d'un mélange d'argon et d'hydrogène. Pendant cette étape, l'ensemble de l'éthanol encore présent s'évapore. Ensuite la température est maintenue à 300 °C pendant une heure. L'atmosphère est alors chargée en dihydrogène permettant la réduction du nitrate de nickel par le dihydrogène. La température est ensuite abaissée à 200 °C avec une circulation d'argon à fort débit dans le but de purger le four du dihydrogène. Le traitement thermique se poursuit pendant trois heures à 200 °C sous air permettant ainsi au nickel de diffuser à travers le graphite et de s'oxyder. L'objectif est d'obtenir le nickel sous sa forme oxydée afin de conserver un matériau stable à l'air. Pour terminer, le refroidissement du four se fait de manière très lente avec un balayage d'air, pour éviter des réactions d'oxydation violentes du carbone.

Deux imprégnations ont été réalisées, permettant l'obtention de deux poudres contenant respectivement 1 % et 2 % de nickel. La surface spécifique de ces poudres imprégnées a été mesurée par BET. On trouve une surface spécifique de 83 m^2/g pour la poudre imprégnée à 1 % de Ni et de 75 m^2/g pour la poudre imprégnée à 2 % de Ni. Sachant que la poudre non imprégnée (uniquement broyée sous O_2) a une surface spécifique de 98 m^2/g, il semblerait que l'imprégnation diminue légèrement la surface spécifique. A priori, il n'y a pas de raison d'observer un tel comportement. Il est probable que lors du procédé d'imprégnation (changement de bécher, *etc.*), une part importante de particules fines soit perdue.

3.1.3.3 | Pastillage

Enfin, ces poudres sont pastillées au laboratoire de chimie du groupe ACE de l'IPNL à l'aide d'une presse hydraulique manuelle Atlas 15 Tonnes de la marque Specac commercialisée par Eurolabo. Pour chaque échantillon, 150 mg de poudre sont introduits dans un moule de pastillage de 6 mm de diamètre. Les poudres sont pastillées à une pression d'une tonne maintenue pendant une minute.

3.2 | Simulation de la présence du ^{14}C et de différents états de structure par implantation ionique

Les études présentées dans ce document utilisent l'implantation d'isotopes stables notamment pour simuler la présence des isotopes radioactifs dans les échantillons de graphite. Cette méthode permet de s'affranchir des contraintes posées par l'étude de graphites irradiés et de pallier certains problèmes de détection liés à une trop faible activité mesurable. D'autre part, elle permet également de décrire et de quantifier plus aisément les mécanismes à l'origine du comportement des radionucléides. Ainsi le ^{13}C est utilisé pour simuler la présence de ^{14}C. De plus, pour reproduire différents états de structure du graphite, nous avons implanté du ^{13}C ou du ^{37}Cl à des fluences variables.

Les implantations ont été effectuées soit sur l'implanteur IMIO 400 par Anthony Duranti du service accélérateur de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, soit sur l'implanteur EATON 200 MC de Strasbourg par Yann le Gall.

3.2.1 | Implantation ionique de ^{13}C

Validation de la méthode

Rappelons que deux précurseurs peuvent être à l'origine de la formation de ^{14}C en réacteur. En effet, dans un flux de neutrons thermiques le ^{14}C peut provenir de l'activation du ^{13}C présent unifor-

mément dans la matrice à hauteur d'environ 1,07 % atomiques ou de l'azote contenu en impureté *via* les réactions d'activation neutroniques $^{13}C(n,\gamma)^{14}C$ et $^{14}N(n,p)^{14}C$.

Ainsi, la validité de l'implantation ionique repose sur les calculs d'énergie de recul du ^{14}C formé en réacteur. Ces calculs [Silbermann 2013] montrent, pour la réaction $^{13}C(n,\gamma)^{14}C$, que pour plus de 99 % des captures neutroniques, les énergies de recul du ^{14}C sont comprises entre 1431,5 et 2577,1 eV (respectivement 16 % et 83 %). Ces valeurs, supérieures à l'énergie de liaison C=C d'environ 280 eV dans les plans graphènes, montrent que la quasi-totalité du ^{14}C ainsi formé est déplacé de son site structural initial. Il en est de même pour la réaction $^{14}N(n,p)^{14}C$ pour laquelle l'énergie de recul du ^{14}C est de 42 keV. Ainsi pour les deux réactions d'activations neutroniques mises en jeux, les énergies de recul du ^{14}C supérieures à 1 keV sont suffisantes pour briser les liaisons chimiques et conduire au déplacement du ^{14}C hors de son site structural.

L'implantation de ^{13}C paraît donc, dans ce cas, particulièrement adaptée pour simuler le ^{14}C formé en réacteur par l'activation neutronique du ^{13}C de la matrice graphite puisque l'élément implanté se trouve alors en position interstitielle, hors du site structural.

Caractéristiques de l'implantation de ^{13}C

Afin de s'affranchir des effets de surface lors de l'analyse des profils de ^{13}C et de conserver une bonne résolution de l'analyse élémentaire par SIMS, la profondeur doit être comprise entre 100 nm et 500 nm et la quantité de carbone implanté doit être supérieure à l'abondance naturelle du ^{13}C (1,07 % atomique). De plus cela permet de minimiser le temps d'abrasion pour les analyses des profils de ^{13}C réalisées par microsonde ionique (SIMS). Afin de répondre à ces conditions, les paramètres tels que la fluence d'implantation permettant de contrôler la concentration de l'élément ou l'énergie d'implantation pour contrôler la profondeur ont été ajustés à l'aide du logiciel SRIM-2013 (dont la méthode de calcul est SRIM-2008) [Ziegler 1985, Ziegler 2010]. Ce logiciel calcule le parcours des ions dans un matériau amorphe donné à 0 Kelvin selon la méthode de Monte-Carlo. Le profil d'implantation obtenu par cette simulation dépend de l'ion implanté (masse, énergie) et de la matrice dans laquelle l'ion est implanté (nature, densité). Les calculs permettant de déterminer, à l'aide des résultats des simulations par SRIM, les concentrations en éléments implantés et le nombre de dpa générés sont présentés dans l'annexe A.

La densité de la matrice graphite choisie pour ces simulations est de 2,2. Elle correspond à la densité microscopique des grains de coke (légèrement inférieure à la densité théorique du graphite cristallin). En réalité, la densité apparente (macroscopique) du graphite nucléaire est proche de 1,7 du fait de la porosité intergranulaire. La densité de 2,2, proche de celle du graphite HOPG (hautement cristallin et non poreux) a été choisie pour simuler l'implantation dans les grains de graphite nucléaire et dans le HOPG. Ainsi en fonction de la densité respective des matériaux (graphite nucléaire ou HOPG) la profondeur implantée sera légèrement différente. La simulation d'implantation du ^{13}C dans une matrice graphite a été réalisée pour des énergies comprises entre 80 keV et 350 keV (intervalle d'énergies de fonctionnement de l'implanteur IMIO 400 de l'IPNL). Ainsi l'énergie de 150 keV a été retenue car elle permet d'implanter le ^{13}C à la profondeur souhaitée d'environ 300 nm.

La figure 3-4 ***a*** montre la trajectoire calculée pour l'implantation de 100 000 ions et la figure 3-4 ***b*** représente le profil d'implantation théorique du ^{13}C à une énergie de 150 keV dans du graphite de densité 2,2 obtenu par simulation avec SRIM-2013.

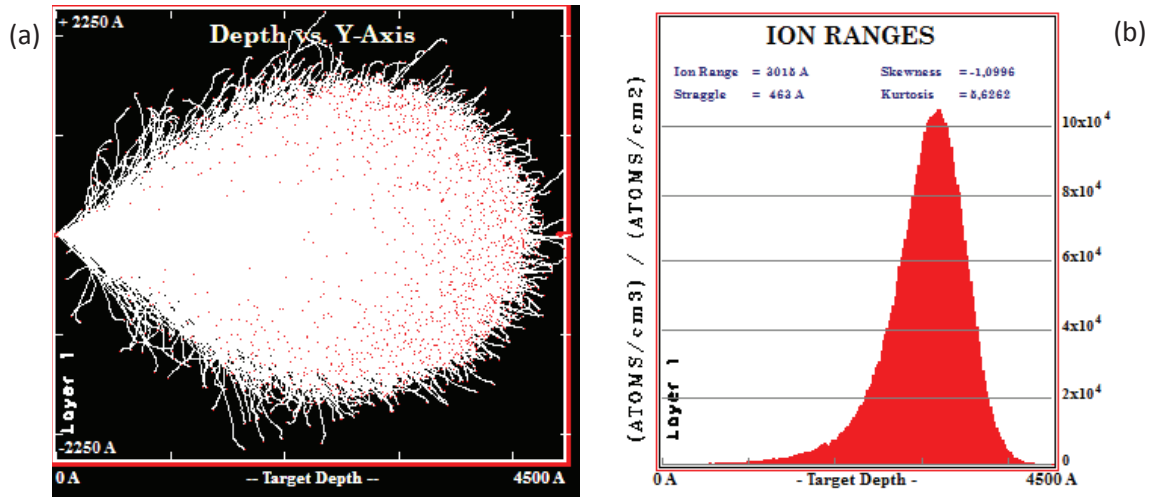


Figure 3-4 : *Trajectoire calculée pour l'implantation de 100 000 ions (a) et profil d'implantation théorique (b) du ^{13}C à 150 keV dans du graphite de densité 2,2 simulé avec le logiciel SRIM-2013 [Ziegler 1985, Ziegler 2010]*

Le profil d'implantation théorique est quasi gaussien avec un maximum d'ions implantés à une profondeur d'environ 315 nm appelée Rp.

Le ^{13}C a été implanté soit à une fluence de 6 x 10^{16} at.cm^{-2} soit une fluence de 4 x 10^{14} at.cm^{-2}. Notons que dans les deux cas, les implantations ont été réalisées à température ambiante. La première fluence a été choisie car elle permet d'implanter une quantité d'environ 5 % atomiques au maximum du parcours projeté Rp. Cette quantité, cinq fois supérieure à l'abondance naturelle du ^{13}C (1,07 %), est nécessaire pour que le signal du ^{13}C implanté se distingue du bruit de fond issu du ^{13}C constitutif de la matrice graphite lors de l'étude de sa mobilité par SIMS. Notons que cette fluence induit un endommagement notable de la structure permettant de simuler un état de déstructuration assez élevé de la matrice.

En ce qui concerne la fluence la plus basse, elle a été utilisée pour simuler un état d'endommagement plus faible. En revanche, la faible concentration de ^{13}C au Rp, de 0,039 % at. (en plus de l'abondance naturelle), ne permet pas son analyse par SIMS.

Nous avons également simulé les endommagements liés aux implantations à ces deux fluences respectives par SRIM. Les ions incidents perdent de l'énergie au cours de leur parcours au sein de la matrice du fait des interactions nucléaires et électroniques. Le logiciel SRIM permet également d'évaluer les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire du matériau lors de l'implantation. Le pouvoir d'arrêt nucléaire est maximum en fin de parcours, ce qui explique la forme du profil de défauts tracé sur la figure 3-5. La profondeur à laquelle le nombre de défauts créés est maximum est appelé Rd.

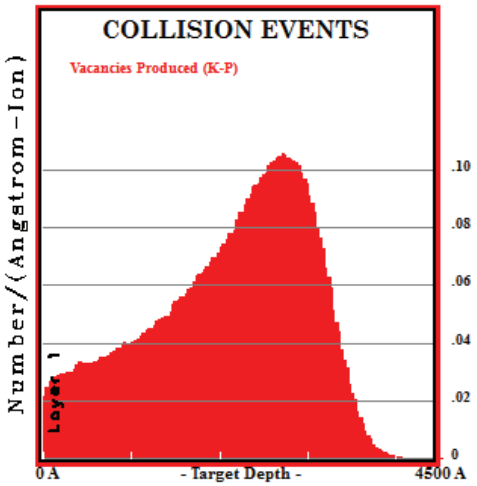


Figure 3-5 : *Simulation du profil de défauts lacunaires d'implantation de ^{13}C de 150 keV dans le graphite par SRIM 2013[Ziegler 1985, Ziegler 2010]*

Les calculs effectués montrent que l'implantation occasionne une quantité importante de déplacements atomiques au sein de la matrice. Dans le cas de la fluence de 6 x 10^{16} at.cm^{-2}, 7,5 déplacements par atome (dpa) sont engendrés au Rd. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les 2,6 dpa dans un graphite soumis pendant 11,3 années à un flux neutronique de 3,4 x 10^{21} neutrons.cm^{-2}, correspondant au fonctionnement d'un réacteur à équivalent pleine puissance [Bonal 2006]. Du fait de cette grande quantité de défauts, cette implantation induit une importante déstructuration du graphite. En revanche, l'implantation à la fluence de 4 x 10^{14} at.cm^{-2} induit 0,05 dpa au Rd conduisant à un état de déstructuration du graphite beaucoup plus faible.

Le tableau 3-4 récapitule les caractéristiques retenues pour les implantations ioniques en ^{13}C.

Tableau 3-4 : *Caractéristiques des implantations de ^{13}C dans la matrice graphite*

Elément implanté	Energie d'implantation (keV)	Fluence d'implantation (at.cm^{-2})	Concentration au maximum du profil (% at.)	Rp théorique (nm)	Rd théorique (nm)	Nombre de dpa au Rd
^{13}C	150	4 x 10^{14}	0,039	315	275	0,05
^{13}C	150	6 x 10^{16}	5,53	315	275	7,5

La figure 3-6 présente les profils d'implantation de ^{13}C calculé pour des fluences de 6 x 10^{16} at.cm^{-2} et 4 x 10^{14} at.cm^{-2} les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire ainsi que le nombre de dpa induits lors de l'implantation.

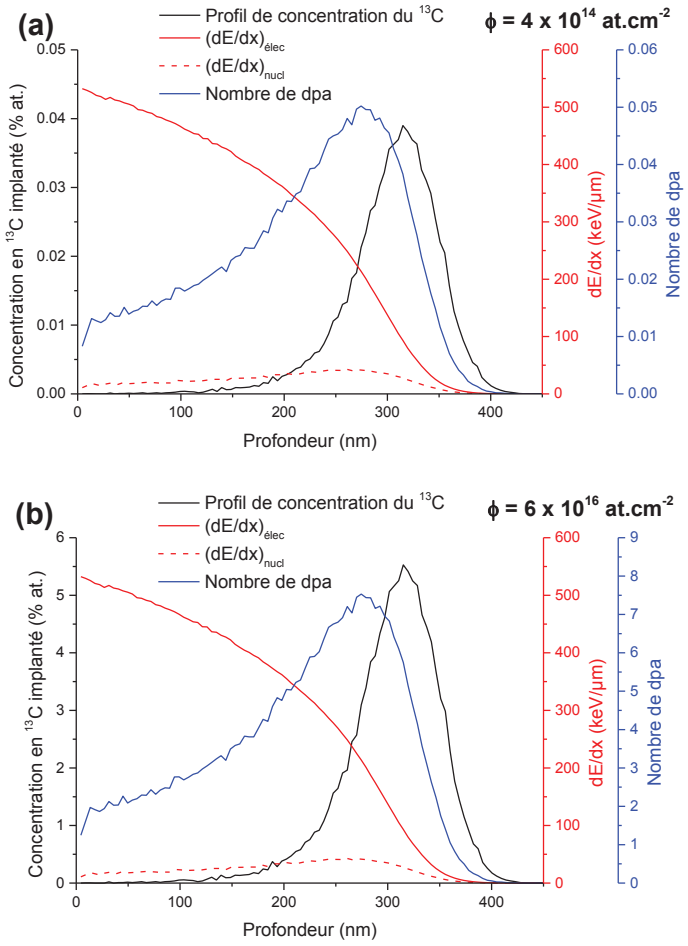


Figure 3-6 : *Caractéristiques des implantations de ^{13}C à une énergie de 150 keV et à des fluence de 4 x 10^{14} at.cm^{-2} (a) et 6 x 10^{16} at.cm^{-2} (b) simulées à l'aide du logiciel SRIM-2013 [Ziegler 1985, Ziegler 2010]*

3.2.2 | Implantation ionique de ^{37}Cl

Dans le cadre de l'étude dédiée au comportement du graphite sous l'effet de l'irradiation (chapitre 4), nous avons, dans certains cas, utilisé l'implantation de ^{37}Cl pour simuler des états de déstructuration faible du graphite. En effet, le comportement de cet élément est étudié au laboratoire dans le cadre d'autres thèses ou projets pour simuler la présence du ^{36}Cl. Dans notre étude, nous ne considérons que son aspect déstructurant.

L'énergie d'implantation a été fixée à 250 keV, ce qui correspond à un parcours projeté Rp supérieur à 200 nm. La fluence d'implantation de 5 x 10^{13} at.cm^{-2} permet de simuler un état de structure proche de celui obtenu avec l'implantation en ^{13}C à 4 x 10^{14} at.cm^{-2} sur les 200 premiers nanomètres depuis la surface de l'échantillon. Cette fluence correspond à une concentration en ^{37}Cl maximale théorique de 51 ppm [Vaudey 2010]. A cette fluence, le nombre d'atomes déplacés correspond à 0,024 dpa au Rd [Vaudey 2010]. Cette valeur est négligeable par rapport au nombre de dpa créé dans le graphite irradié d'un réacteur de type UNGG (2-3 dpa [Vaudey 2010, Bonal 2006]). L'échantillon implanté est donc peu déstructuré par l'implantation.

Ces conditions d'implantation sont résumées dans le tableau 3-5.

Tableau 3-5 : *Caractéristiques de l'implantation de ^{37}Cl dans la matrice graphite*

Element implanté	Energie d'implantation (keV)	Fluence d'implantation ($at.cm^{-2}$)	Concentration au maximum du profil (ppm)	Rp théorique (nm)	Rd théorique (nm)	Nombre de dpa au Rd
^{37}Cl	250	5×10^{13}	51	220	168	0,024

La figure 3-7 présente le profil d'implantation de ^{37}Cl calculé pour une fluence de 5×10^{13} $at.cm^{-2}$, les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire ainsi que le nombre de dpa induits lors de l'implantation.

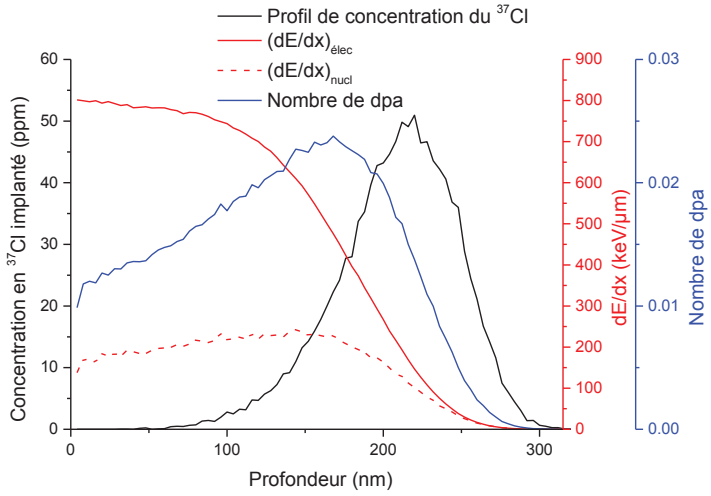


Figure 3-7 : *Caractéristiques de l'implantation du ^{37}Cl à une fluence de 5×10^{13} $at.cm^{-2}$ et une énergie de 250 keV simulées à l'aide du logiciel SRIM-2013[Ziegler 1985, Ziegler 2010]*

Enfin, de la même manière que pour les implantations de ^{13}C, toutes les implantations ont été réalisées à température ambiante.

3.3 | Techniques de caractérisation

Dans tous les cas et à toutes les étapes des différents traitements, les échantillons ont été caractérisés d'un point de vue physicochimique et microstructural en utilisant une grande diversité de techniques telles que la microsonde ionique (SIMS) pour déterminer les profils de concentration de ^{13}C ; la microspectroscopie Raman et la microscopie électronique à transmission (MET) pour déterminer l'état de la microstructure ; la microscopie optique et électronique à balayage (MEB) pour l'observation de surface.

3.3.1 | Analyse élémentaire par SIMS

Nous avons fait le choix de suivre la concentration des isotopes implantés par spectrométrie de masse des ions secondaires (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS). Il s'agit d'une analyse de surface qui consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau d'ions primaires. La matière pulvérisée sous l'impact du faisceau est en partie ionisée.

Les analyses ont été réalisées par J.Brissot et J.Amalric sur le spectromètre IONTOF ToF-SIMS V, dont une photographie est présentée sur la figure 3-8, au sein de la société Science et Surface à Ecully. Ce ToF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) permet d'analyser, par spectrométrie de masse, les ions secondaires atomiques et moléculaires issus de la pulvérisation. Cette dernière génération de spectromètre est équipée de sources au bismuth pour l'analyse ainsi que des sources d'ions O_2 et Cs pour l'abrasion.



Figure 3-8 : *Photographies du spectromètre IONTOF ToF-SIMS V et de la chambre d'ionisation*

Pour les analyses SIMS des échantillons de graphite nucléaire, les zones analysées ont été repérées préalablement, par microscopie optique en lumière polarisée-analysée, afin de choisir des grains correspondant à des domaines cohérents dans lesquels les cristallites sont, autant que possible, orientés de la même manière et bien structurés. Pour cela, en utilisant la rotation de la platine supportant l'échantillon, l'observation de l'extinction de certaines zones est révélatrice de la présence de domaines cohérents présentant des orientations préférentielles des cristallites. Ceci permet de distinguer, dans le cas du graphite, les grains de coke (dans lesquels les cristallites sont préférentiellement orientés suivant une même direction), qui apparaissent successivement très brillants ou très sombres, du liant (dans lequel les cristallites sont orientés aléatoirement ou bien dans lequel les domaines cohérents sont très restreints) qui apparaît uniformément gris. De plus, ces zones doivent être planes et sans pores apparents afin de mesurer correctement par interférométrie les profondeurs des zones abrasées.
Dans le cas des échantillons de graphites HOPG et des pastilles de SLX 50, l'analyse est réalisée au centre de l'échantillon.
Dans notre cas, lors de l'analyse par SIMS, une surface de 100 x 100 µm est abrasée. L'information est collectée au centre de cette surface sur une zone de 20 x 20 µm. Sur la figure 3-9 sont schématisées les zones caractéristiques d'une analyse SIMS : la zone d'abrasion du cratère (en pointillés rouges) et la zone d'analyse (en carré plein rouge). Cette image a été obtenue en utilisant un microscope optique Axioskop 40 de marque ZEISS en lumière polarisée-analysée.

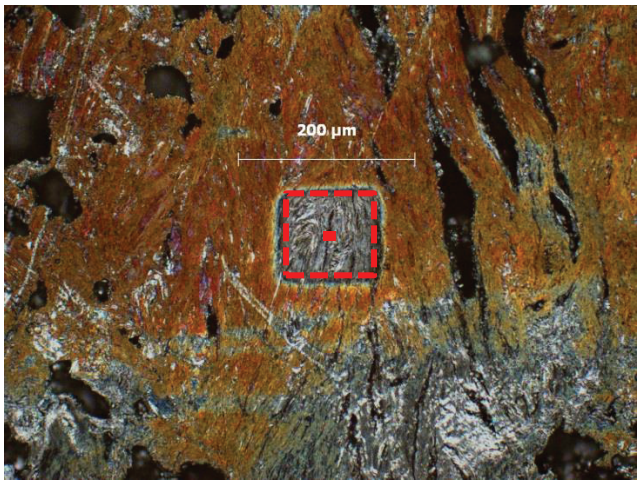


Figure 3-9 : *Cliché obtenu par microscopie optique en lumière polarisée-analysée. Les pointillés représentent la zone abrasée lors d'une analyse SIMS et le carré au centre représente la zone analysée*

Les profils bruts obtenus par SIMS sont des chronogrammes donnés en intensité du signal en fonction du temps d'abrasion. La figure 3-10 montre un exemple de chronogramme d'un profil d'implantation de ^{13}C dans un échantillon de graphite HOPG.

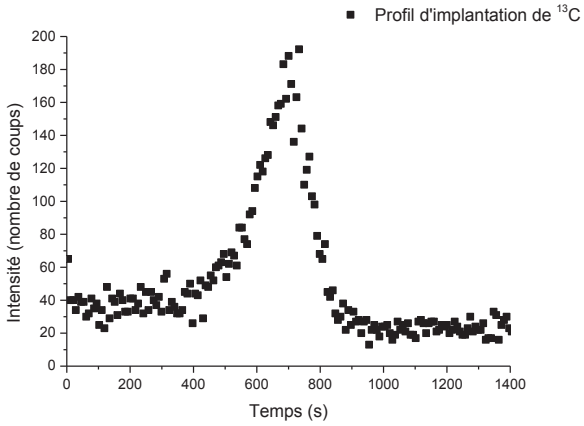


Figure 3-10 : *Chronogramme d'un profil d'implantation de ^{13}C dans un échantillon HOPG*

Afin d'obtenir un profil en pourcentage atomique en fonction de la profondeur, un traitement des données brutes est nécessaire. Dans la suite de ce paragraphe, un exemple de traitement de données est détaillé pour un échantillon implanté en ^{13}C.

- Conversion de l'abscisse en profondeur

Pour convertir le temps d'abrasion en profondeur, la profondeur totale de chaque cratère est mesurée permettant ainsi de déterminer une vitesse moyenne d'abrasion (v_{moy}) en reliant le temps d'abrasion maximum (t_{max}) et la profondeur moyenne du cratère (p_{moy}) par la relation [3-1] :

$$p_{moy} = v_{moy} \times t_{max} \qquad [3\text{-}1]$$

L'intensité du faisceau d'ions primaires et la vitesse moyenne d'abrasion sont supposées constantes. La mesure de la profondeur des cratères induits par l'abrasion lors de l'analyse SIMS est réali-

sée en collaboration avec P. Sainsot à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA - Lyon) à l'aide d'un profilomètre optique FOGALE NANOTECH couplé à un système de microscopie interférométrique Microsurf 3D. Les données obtenues sont traitées à l'aide du logiciel Mountain qui permet l'obtention du profil du cratère et la mesure de sa profondeur. La figure 3-11 représente une image de la surface d'un échantillon de graphite nucléaire présentant un cratère formé par l'analyse SIMS. La surface autour du cratère doit être la plus plane possible car elle sert de référence pour la mesure de la profondeur. C'est pourquoi l'analyse SIMS doit être effectuée dans une zone préférablement homogène topographiquement. Les rugosités de fond de cratère peuvent être générées par une abrasion non uniforme de la zone analysée. Cette hétérogénéité est liée à l'anisotropie du graphite vis-à-vis d'un faisceau d'ion du fait des différences structurales locales de ce matériau [Ammar 2010 a, Fluit 1964].

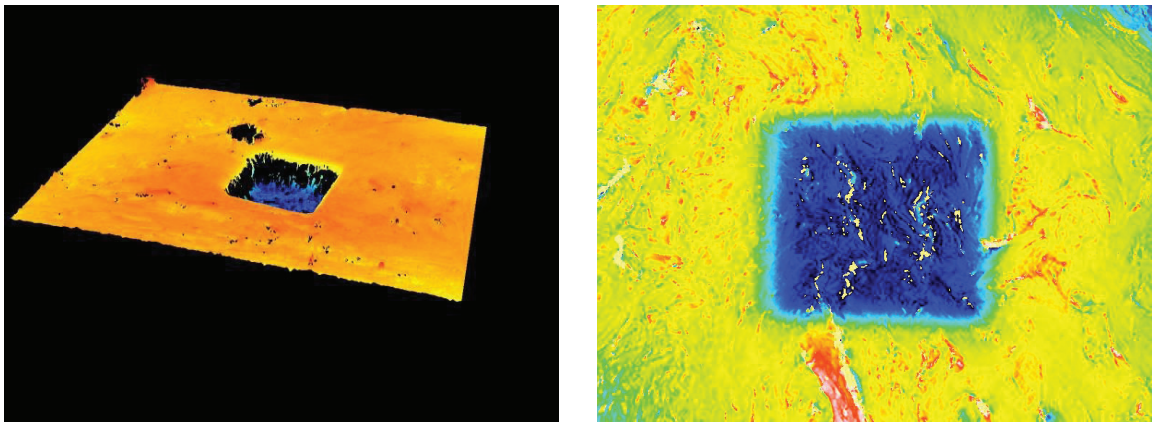


Figure 3-11 : *Cratère issu de l'analyse SIMS, observé par interférométrie optique à l'aide du logiciel Mountain*

Grâce à la valeur de la vitesse moyenne calculée à partir de la relation [3-1], le temps d'abrasion du chronogramme est converti en une profondeur.

- Conversion de l'ordonnée en concentration

En ce qui concerne la conversion de l'ordonnée, l'intensité du signal doit être reliée à la concentration atomique. Le signal provenant du ^{13}C constitutif de la matrice (présent naturellement à 1,07 % atomique) correspondant à la ligne de base du chronogramme, est utilisé comme étalon interne pour le calcul de la concentration. La relation [3-2] permet de convertir l'intensité du chronogramme en une concentration de ^{13}C.

$$C(p) = (I(p) \times 1{,}07) \times I_{LB} \qquad [3\text{-}2]$$

avec C(p) la concentration de ^{13}C à la profondeur p, I(p) l'intensité du signal de ^{13}C à la profondeur p et I_{LB} l'intensité du signal de ^{13}C sur la ligne de base.

Finalement, un profil de la concentration de ^{13}C en % atomique en fonction de la profondeur est donc obtenu.

La figure 3-12 montre les profils d'implantation des échantillons tel qu'implantés en ^{13}C (figure 3-12 ***a***) et en ^{37}Cl (figure 3-12 ***b***). Les profondeurs mesurées sont en accord avec les caractéris-

tiques d'implantation calculées lors des simulations à l'aide du logiciel SRIM-2013 [Ziegler 1985, Ziegler 2010] et rappelées dans le tableau 3-6.

Tableau 3-6 : *Rappel des paramètres d'implantation du ^{13}C et du ^{37}Cl dans le graphite*

	Energie (keV) →	Profondeur (nm)	Fluence ($at.cm^{-2}$) →	Concentration
^{13}C	150	300	6×10^{16}	4 à 5 % at.
^{37}Cl	250	220	5×10^{13}	50 ppm

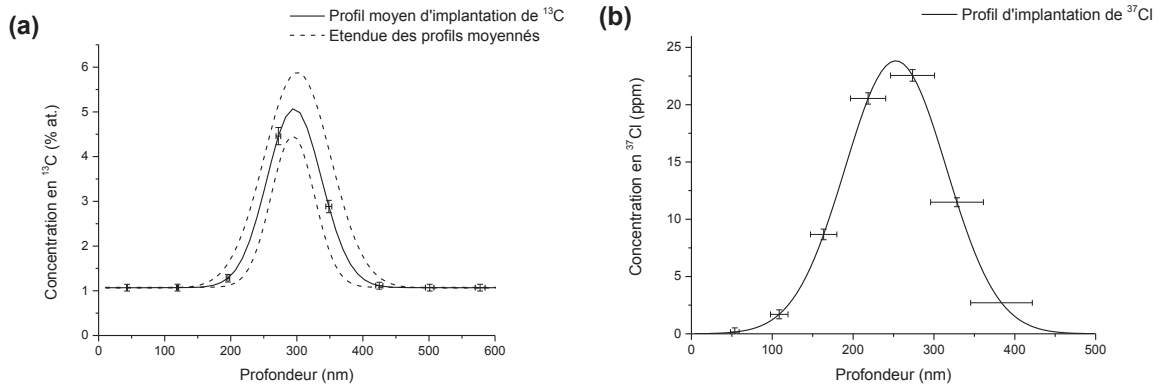


Figure 3-12 : *Profils moyens d'implantation de ^{13}C dans le graphite nucléaire (a) et de ^{37}Cl dans le graphite HOPG (b) obtenus par analyse SIMS*

En règle générale, trois mesures par SIMS sont réalisées pour chaque échantillon. Lorsque la dispersion des profils en profondeur est trop importante, ils ne sont pas moyennés et sont présentés sur des figures distinctes. La figure 3-12 ***b*** présente un seul profil d'implantation de ^{37}Cl dans du graphite HOPG. Dans les cas des implantations en ^{13}C dans du graphite nucléaire, nous avons représenté la moyenne des profils obtenus ainsi que leur dispersion délimitée par les enveloppes en pointillés sur la figure 3-12 ***a***.

La mise en évidence des mécanismes de migration de l'élément étudié est basée sur la comparaison des profils de concentration du ^{13}C avant et après traitement. Trois mécanismes de migration peuvent être observés. La diffusion est caractérisée par un élargissement du profil initial et une conservation de l'aire de la gaussienne, le transport se traduit par un déplacement de l'ensemble du profil et une conservation de l'aire de la gaussienne et le relâchement se caractérise par une diminution de l'aire de la gaussienne.

3.3.2 | Etude de l'état de surface par microscopie optique et par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Microscopie optique

La microscopie optique a été réalisée en utilisant un microscope optique Axioskop 40 de marque ZEISS en lumière polarisée-analysée. La figure 3-13 présente des clichés de la surface des

divers échantillons étudiés dans le cadre de ces travaux : des échantillons de graphite HOPG vierge et tels qu'implantés en ^{37}Cl à une fluence de 5 x 10^{13} at.cm^{-2} ou en ^{13}C à une fluence de 6 x 10^{16} at.cm^{-2}, de graphite nucléaire vierge et une pastille de graphite SLX 50 non broyé.

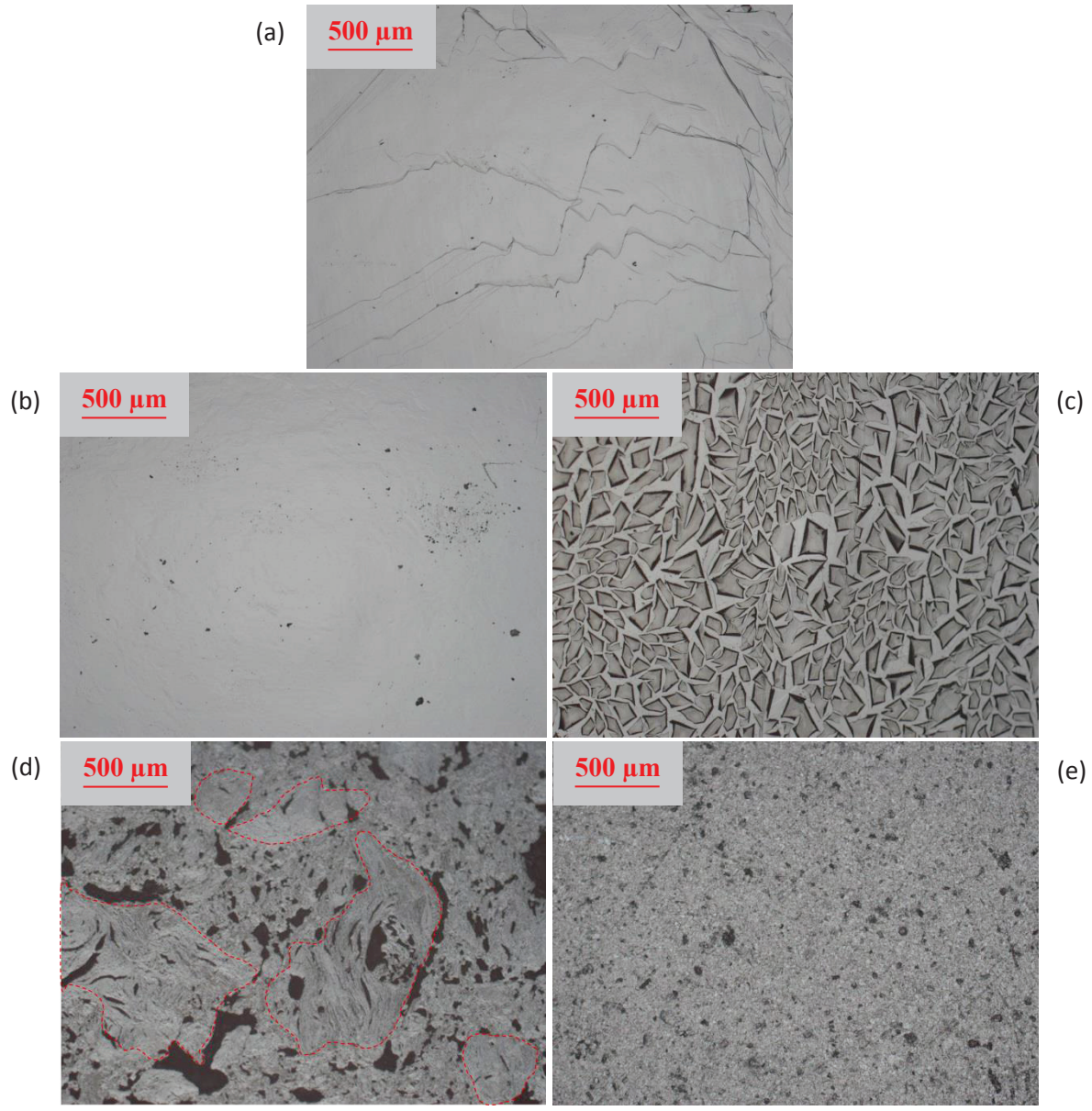


Figure 3-13 : *Clichés de microscopie optique de la surface des échantillons de graphite HOPG vierge (a), HOPG tel qu'implanté en ^{37}Cl à une fluence de 5 x 10^{13} at.cm^{-2} (b), HOPG tel qu'implanté en ^{13}C à une fluence de 6 x 10^{16} at.cm^{-2} (c), graphite nucléaire vierge (d) et d'une pastille de graphite SLX 50 non broyé (e)*

Ces clichés montrent que l'implantation en ^{37}Cl ne dégrade pas la surface du graphite HOPG puisque son apparence est similaire à celle du HOPG tel qu'implanté, contrairement à l'implantation en ^{13}C à 6 x 10^{16} at.cm^{-1} qui la déstructure très fortement. Le cliché *e* montre que la pastille de SLX 50 est poreuse mais présente un état de surface homogène. En revanche, le cliché de la surface du graphite nucléaire présente une porosité bien plus importante. La structure de ce graphite est très hétérogène mais nous pouvons identifier les grains (certains sont entourés en rouge) et le liant le constituant.

Microscopie Electronique à Balayage

Afin d'obtenir des informations sur la morphologie et l'état de surface du graphite, des observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB) sont réalisées sur un MEB Quanta FEG 250 de marque FEI au CTμ (Centre Technologique des Microstructures à Villeurbanne).

La figure 3-14 représente les différents types de faisceaux diffractés, diffusés et transmis lors de l'utilisation de la microscopie électronique.

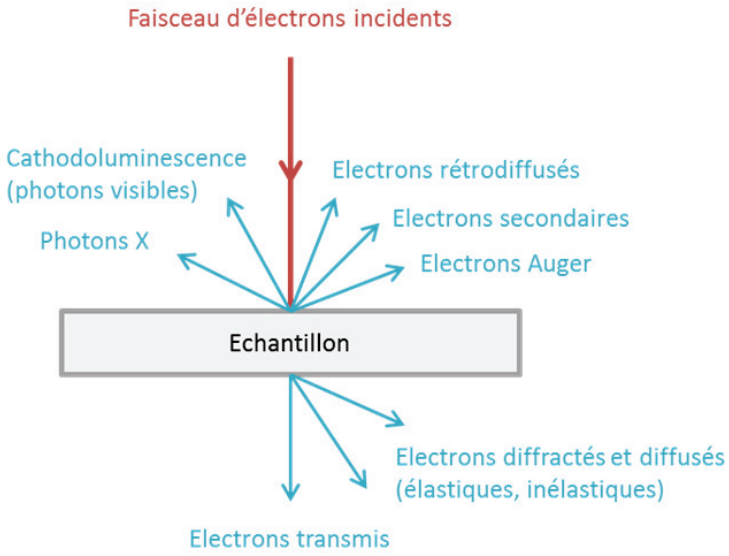


Figure 3-14 : *Principe de microscopie électronique*

Comme le montre la figure 3-14, la surface de l'échantillon est balayée par un faisceau focalisé d'électrons monocinétiques. Ces électrons vont interagir avec la matière et peuvent être réémis de différentes manières dont la rétrodiffusion des électrons incidents (diffusion sans perte d'énergie) ou l'émission d'électrons secondaires (électrons ayant perdu une grande partie de leur énergie initiale suite à une succession de chocs, ces électrons ont une énergie cinétique faible, essentiellement comprise entre 5 et 20 eV). Les électrons (secondaires ou rétrodiffusés) sont recueillis, en synchronisant la détection (mesure d'une intensité) au balayage du faisceau incident. Une image de la surface est ainsi obtenue. Le contraste dépend notamment du type d'électrons sélectionnés, de la tension d'accélération choisie et de la nature des atomes présents.

Le mode « électrons secondaires » permet de visualiser la surface de l'échantillon avec un effet de relief et le mode « électrons rétrodiffusés » permet d'obtenir une image contrastée en fonction du numéro atomique des atomes de l'objet.
L'énergie des électrons incidents est modulée en fonction de l'objectif de l'analyse par MEB. A basse tension (3 à 5 kV), la profondeur de pénétration du faisceau incident est très faible permettant ainsi d'obtenir une meilleure information de l'extrême surface de l'échantillon. En revanche, une tension plus importante permet d'améliorer la résolution.
Cette technique peut également être couplée avec une analyse d'énergie dispersive des rayons X (EDS - EDX) pour identifier les éléments présents dans le matériau observé.

Pour ces travaux, une étude du contraste topographique a été réalisée par détection des électrons secondaires accélérés à une tension de 5 kV.

La figure 3-15 montre des exemples de clichés de MEB d'échantillons de graphite HOPG vierge (***a***) et de graphite nucléaire vierge (***b***, ***c***, ***d*** et ***e***) pris à différents grossissements.

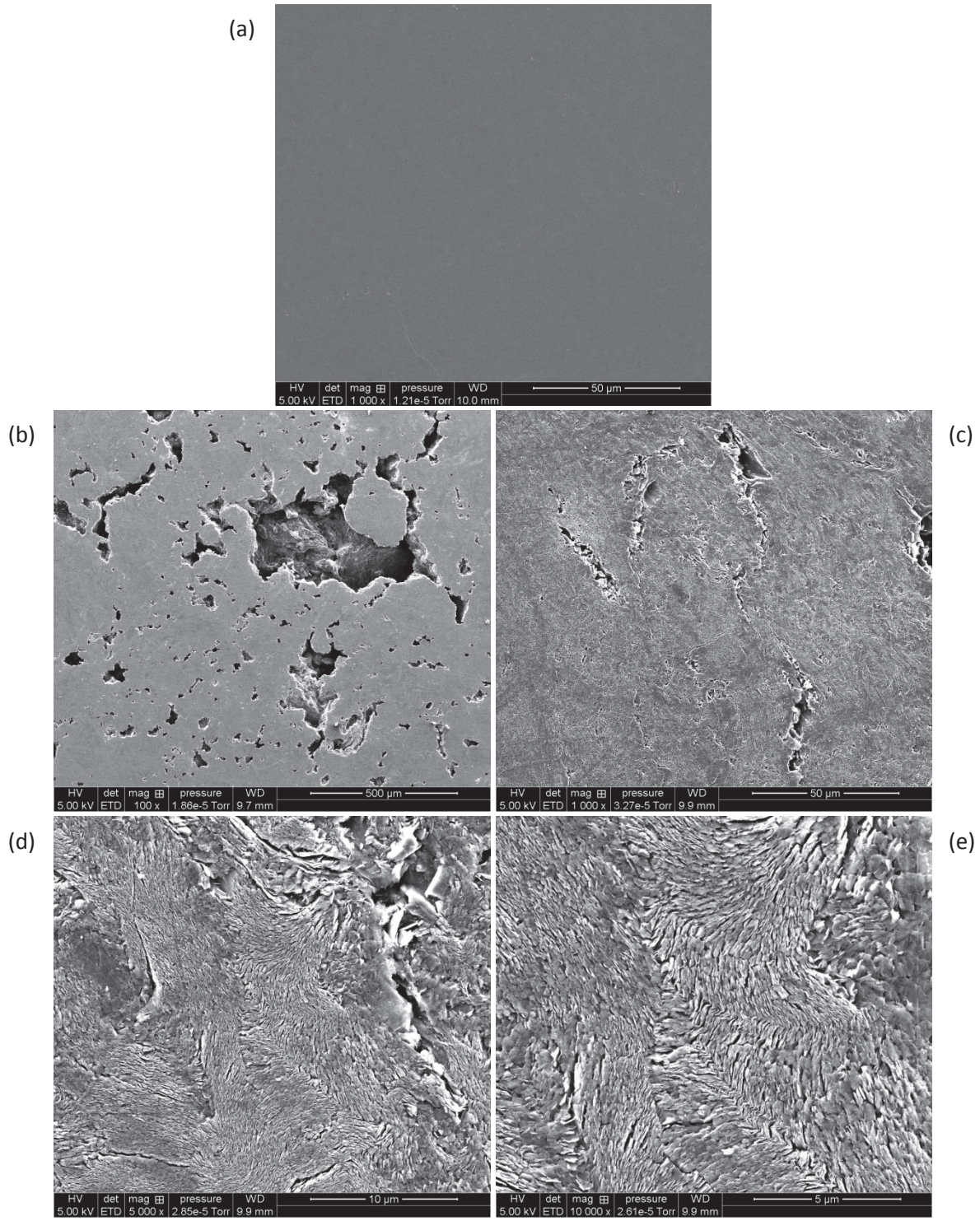


Figure 3-15 : *Clichés de MEB d'échantillons de graphite HOPG vierge (a) et de graphite nucléaire vierge (b, c, d et e)*

Cette figure montre que le graphite HOPG vierge présente une surface plane, non poreuse et très peu rugueuse. En revanche, la surface du graphite nucléaire vierge est très poreuse et bien plus rugueuse que celle du HOPG.

3.3.3 | Caractérisation structurale

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.
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. Dans ce but, nous avons utilisé systématiquement la microspectrométrie Raman et dans certains cas la Microscopie Electronique à Transmission afin d'obtenir des renseignements complémentaires à l'échelle nanostructurale.

3.3.3.1 | Etude de l'état de la microstructure du graphite par microspectrométrie Raman

Pour suivre l'évolution de l'état de structure des échantillons aux différentes étapes de traitement, nous avons utilisé la microspectrométrie Raman. Cette technique d'analyse non destructive qui est très sensible au désordre structural permet de caractériser un matériau « en surface » (profondeur de pénétration du laser de quelques centaines de nanomètres selon la nature du matériau et l'état de sa structure) et avec une résolution spatiale élevée (de l'ordre du micromètre). Elle utilise le phénomène de diffusion Raman stokes pour obtenir une empreinte vibrationnelle du matériau. L'excitation des atomes de la matrice par une radiation monochromatique, produite par un laser d'argon de 514,5 nm (dans le cas de ce travail de thèse), conduit à un phénomène de diffusion inélastique des photons de fréquences différentes de celle de la lumière incidente : c'est l'effet Raman. Le spectre Raman obtenu est un ensemble de raies de diffusion et représente l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la différence de fréquence entre la lumière incidente et celle reçue par le détecteur. La diffusion Raman est de très faible intensité et représente le millionième de la lumière diffusée. L'identification de la structure des composés s'effectue par comparaison du spectre obtenu à une bibliothèque de spectres.
Après analyse, un spectre en fonction de l'énergie est converti en nombre d'onde, avec différentes bandes visibles qui, par leurs positions, leurs largeurs à mi-hauteur et leurs intensités relatives, renseignent sur la composition chimique et la structure du matériau. Chaque bande observée est caractéristique d'une organisation structurale particulière [Ammar 2010 b]. Pour le graphite, la bande G (1580 cm^{-1}) et les bandes de défauts, D_1 (1200-1400 cm^{-1}) et D_2 (1600-1630 cm^{-1}), sont observées pour des spectres du premier ordre [Tuinstra 1970, Rouzaud 1983, Ferrari 2000, Sadezky 2005, Cançado 2006].

La bande G, appelée bande de graphitation, est la bande caractéristique du graphite et elle est liée au mode de vibration E_{2g} des carbones sp^2 dans un cycle aromatique [Tuinstra 1970, Ferrari 2000]. Plus elle est fine et intense, plus le graphite est bien graphitisé.

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 2000]. La bande de défauts D_2 est un épaulement à la bande G. Elle est associée aux vibrations du réseau à proximité du centre de la zone de Brillouin. Ces deux bandes traduisent la présence de défauts dans la structure du graphite.

Dans un graphite « parfait » (le HOPG en étant assez proche), seule une bande G très intense et fine (largeur à mi-hauteur, FWHMG, 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 [Rouzaud 1983, Bernard 2010, Maslova 2012].

Pour suivre l'évolution de ces bandes de défauts, et donc de l'état de structure des matériaux, deux paramètres sont utiles : la largeur à mi-hauteur des pics et le rapport des intensités de la bande de défaut et de la bande G (I_{D1}/I_G). L'élargissement de la largeur à mi-hauteur et l'augmentation de l'intensité de la bande de défaut (D_1) témoignent de l'augmentation du désordre. Dans certains cas, l'étude de l'évolution des bandes permet de renseigner sur le type de défauts. Par exemple, dans le cas d'échantillons de graphite nucléaire, le polissage introduit une augmentation de la bande de défaut D_1 mais n'affecte pas la bande G [Ammar 2010 a, Ammar 2010 b].

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un microscope Raman inVia de marque Renishaw soit à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Paris avec l'aide de J.-N. Rouzaud et D. Deldicque soit au CEMHTI à Orléans avec l'aide de R. Ammar, P. Simon et A. Canizarès. Nous avons utilisé systématiquement un laser de longueur d'onde 514,5 nm à une faible puissance.

Dans la suite de ce paragraphe, les spectres de microspectrométrie Raman correspondants aux échantillons de graphite modèle HOPG et de graphite nucléaire vierge ou implanté en ^{13}C sont étudiés. La figure 3-16 présente les spectres Raman normalisés obtenus sur des échantillons de graphite HOPG vierge et de graphite nucléaire vierge ou tel qu'implanté (TQI) à une fluence de 6 x 10^{16} $at.cm^{-2}$ et une énergie de 150 keV, à température ambiante.

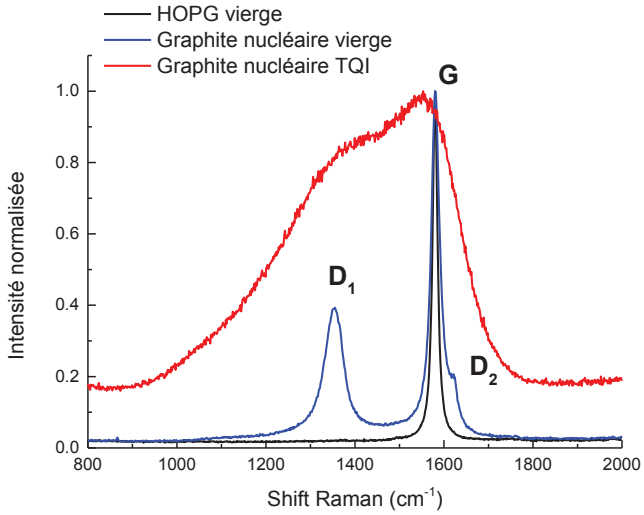


Figure 3-16 : *Spectres Raman normalisés à la bande G correspondants à un graphite HOPG vierge, un graphite nucléaire vierge et implanté en ^{13}C*

Sur cette figure, notons tout d'abord que le graphite modèle HOPG présente une unique bande G témoignant d'une structure très bien organisée. L'observation d'un graphite nucléaire vierge montre qu'il est bien plus déstructuré que le HOPG. En effet, les bandes de défauts D_1 et D_2 sont présentes et sont relativement intenses. Notons également que l'implantation ionique à température ambiante a pour conséquence l'importante augmentation de l'intensité de la bande D_1. Cette bande, large et intense, traduit la forte déstructuration de l'échantillon. Lors de l'implantation ionique (ou de l'irradiation), les liaisons entre les atomes de carbone hybridés sp^2 (atomes liés par double liaison dans

les cycles aromatiques) sont brisées. De nouvelles liaisons se créent entre les atomes déplacés et ceux présents de part et d'autre dans les plans graphènes, formant une structure tétraèdrique. Ces atomes de carbone sont dits hybridés sp^3. Ainsi les modifications des liaisons induisent des proportions variables d'atomes de carbone hybridés sp^2 et sp^3 au sein de la matrice.

3.3.3.2 | Etude de l'état de la microstructure par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La Microscopie Electronique à Transmission est une technique de microscopie qui donne une image globale d'un objet très mince par transmission d'un faisceau d'électrons rapides (tension accélératrice usuelle de 100 à 300 kV) (figure 3-14).

A | Préparation des lames minces

L'observation par MET nécessite la découpe préalable de lames suffisamment minces dans les échantillons de graphite HOPG massifs. Dans la région d'intérêt, la lame doit avoir une épaisseur de 200 nm environ pour la microscopie classique ou même 5 à 40 nm pour les techniques à résolution atomique [Karlik 2008]. Dans notre cas, ces lames minces ont été préparées par David Troadec à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) (UMR CNRS-Université de Lille 1, Villeneuve-d'Ascq, Nord) en utilisant une sonde ionique focalisée, plus couramment appelée FIB (de l'anglais *Focused Ion Beam*). Il s'agit d'une sonde FEI Strata DB 235 équipée d'une source ionique gallium (Liquid Metal Ion Source). La figure 3-17 représente un schéma explicatif de la technique d'abrasion par faisceau d'ions (généralement des ions gallium) permettant d'usiner des lamelles de très faible épaisseur dans des échantillons massifs.

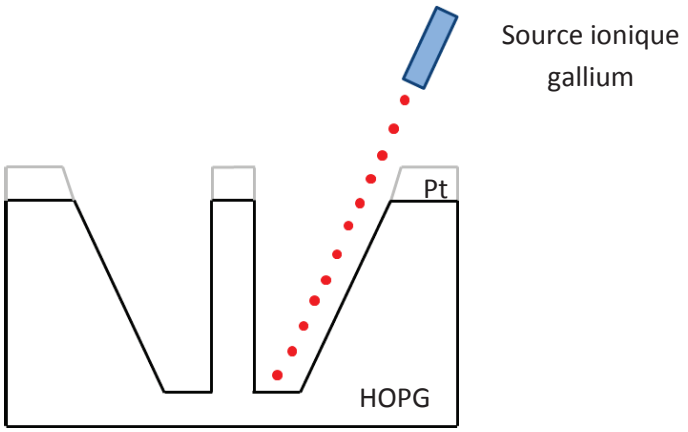


Figure 3-17 : *Schéma explicatif de la technique d'abrasion par faisceau d'ions gallium*

Dans le dispositif utilisé par D. Troadec à l'IEMN, les ions Ga^+ extraits de la source sont accélérés à une tension de 5 à 30 kV avec un courant de 1 pA à 20 nA, puis focalisés à travers des lentilles électrostatiques. La taille de la sonde est réduite à environ 7 nm entrainant alors une forte augmentation de la densité de courant permettant ainsi de pulvériser les atomes superficiels de l'échantillon. Dans ces conditions, la dispersion en énergie des ions Ga^+ (*straggling* en anglais) est d'environ 5 nm. Ce paramètre implique que la lame soit suffisamment épaisse pour pouvoir s'affranchir de la zone déstructurée par la découpe. Pour notre étude, les lames ont été découpées perpendiculairement à la surface des HOPG (soit dans l'axe des implantations et des irradiations) sur une longueur d'une ving-

taine de micromètres et jusqu'à une profondeur d'environ 5 µm. La zone implantée est donc largement interceptée. Préalablement à la découpe des lames, un dépôt métallique de platine assisté par faisceau d'électrons d'une épaisseur comprise entre 1 et 2 µm a été réalisé afin d'éviter une amorphisation due à l'implantation des ions gallium dans les 20 à 30 premiers nm de l'échantillon. Enfin, les lames ont été transférées sur des grilles de microscopie à l'aide d'un micromanipulateur externe.

La découpe des lames minces n'est pas une opération aisée. En pratique, le manipulateur ne connait pas en temps réel l'épaisseur des lames. Il abrase donc par étapes successives entre lesquelles il observe la surface de l'échantillon. Il arrête l'abrasion lorsqu'il considère que la lame est suffisamment fine ou lorsque la lame est tordue par l'effet du faisceau (le dépôt de platine se détache). Une observation par MEB post-préparation permet de visualiser la zone de découpe dans l'échantillon massif HOPG ainsi que la lame sur ses différentes faces. Sur la figure 3-18, les clichés ***a*** et ***b*** montrent la zone de découpe de la lame sur l'échantillon massif (échantillon HOPG vierge). On distingue clairement les traces du faisceau d'abrasion. Dans le but d'obtenir une évaluation de l'épaisseur des lames minces, nous avons réalisé des clichés par MEB sur la tranche de la lame. Ces clichés (***c*** et ***d***), nous ont permis de mesurer une épaisseur de lame comprise entre 40 et 150 nm au niveau de la zone centrale (zone la plus fine). La zone la plus épaisse de la lame mesure environ 2 µm. Le cliché e montre la coupe d'une lame mince. Il s'agit de la face à observer en MET. On distingue clairement les zones plus fines (blanches) au centre de la lame ; des zones épaisses (en gris foncé) sur les bords de la lame et le dépôt de platine en surface de la lame (en gris clair). Les dégradés de gris sur la zone centrale de la lame (cliché ***e***) correspondent à des différences d'épaisseur dues à l'abrasion étape par étape.

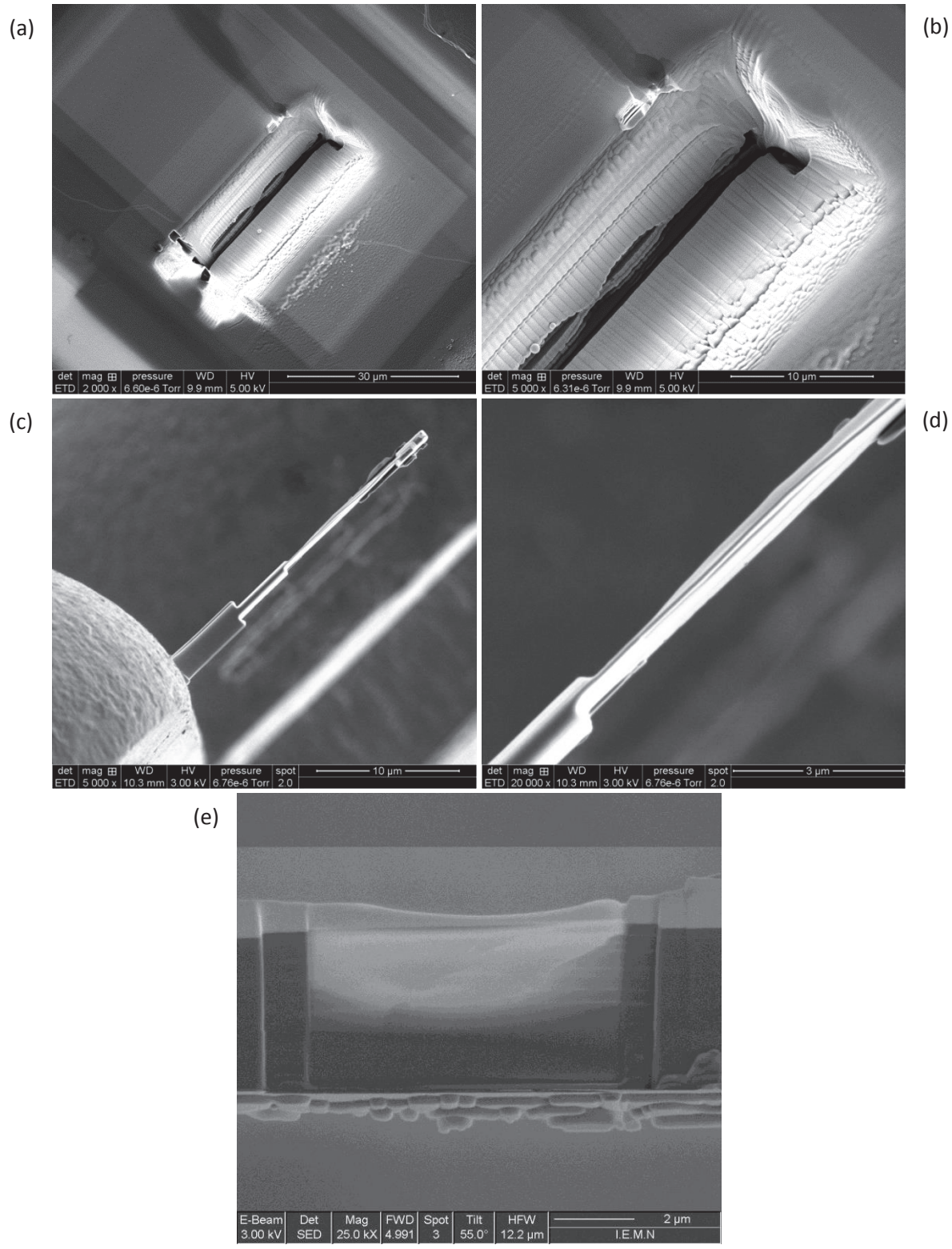


Figure 3-18 : *Clichés de MEB de la zone de découpe de la lame mince et de la lame elle-même*

B | Méthodologie d'observations par MET

Les observations par Microscopie Electronique à Transmission ont été réalisées sur un microscope JEM 2011 de la marque JEOL avec l'aide de Damien Deldicque et Jean-Noël Rouzaud (ENS Paris) au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris 6). Les électrons sont accélérés à une tension de 200 kV qui permet d'atteindre une bonne résolution, mais qui peut localement endommager l'échantillon lors d'une observation en mode haute résolution (METHR) trop prolongée. En mode haute résolution, la structure est directement accessible, ainsi que la nanostructure des matériaux carbonés. Il s'agit de la seule technique permettant de visualiser les nanostructures [Pageot, 2014]. Ce microscope a une résolution de 1,8 Å.

Pour chaque lame mince, une série de clichés est réalisée sur la coupe en profondeur de l'échantillon depuis la surface vers le cœur. Dans un premier temps, nous avons réalisé des traversées au centre des lames correspondant aux échantillons vierges, représentées par la flèche rouge sur la figure 3-19. Cette figure montre la coupe transversale d'une lame mince obtenue par MEB. Or, l'examen par MET a montré que cette zone était fortement déstructurée jusqu'à plusieurs micromètres de profondeur. Ces observations n'étaient pas cohérentes avec l'état de structure attendu d'un graphite HOPG vierge. Il nous est donc apparu clairement que cet état dégradé correspondait à un artéfact de préparation induit par la découpe. En effet, la lame est découpée trop finement en son centre et les ions Ga utilisés pour la découpe (qui ont un *straggling* de 5 nm) déstructurent le graphite. Par conséquent, nous avons choisi de réaliser les traversées sur des zones plus épaisses des lames minces représentées par la flèche bleue sur la figure 3-19. Sur ce cliché, nous retrouvons en gris clair le dépôt de protection de platine ; la zone blanche « trop » mince au centre de la lame (mise en évidence par les pointillés rouges) et la zone noire non observable car trop épaisse sur les bords de la lame (mise en évidence par les pointillés jaunes). La zone d'intérêt est donc très fortement réduite à une zone suffisamment mince pour l'observation mais également suffisamment épaisse pour s'affranchir des artéfacts de préparation des lames.

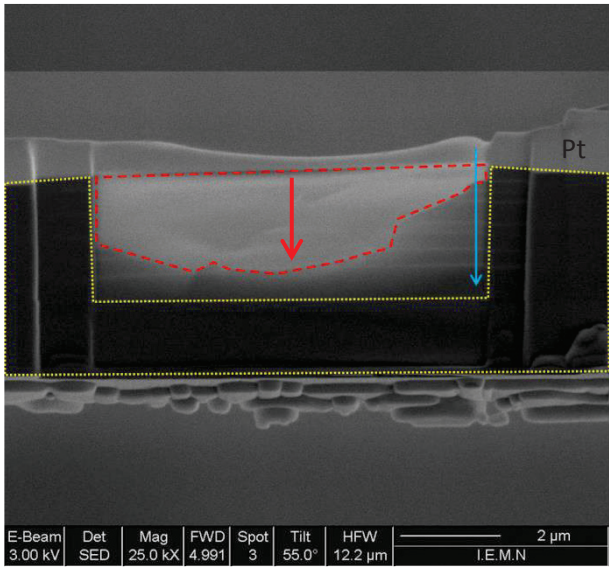


Figure 3-19 : *Cliché réalisé par MEB représentant la zone d'intérêt pour les observations MET*

Les clichés de MET de la figure 3-20 représentent des traversées. Pour chacune des traversées, des observations à très fort grossissement sont réalisées à intervalles réguliers. Les nombres présents sur ces clichés indiquent l'emplacement des clichés qui ont été réalisées à plus fort grossissement sur ces traversées.

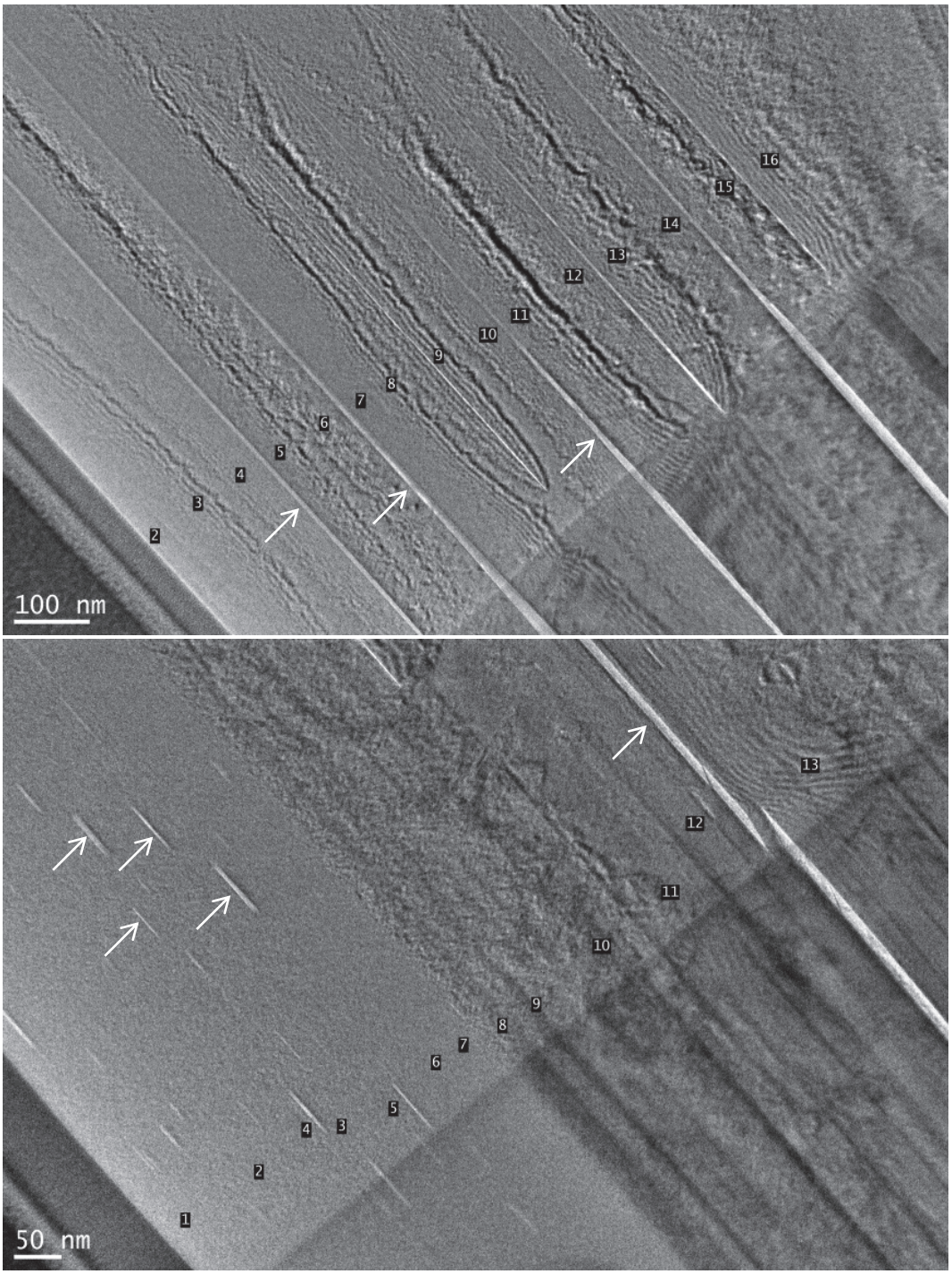


Figure 3-20 : *Observations de lames minces par MET à faible grossissement et suivi des clichés pris lors des traversées*

Sur ces clichés de MET, la partie supérieure de la lame (coin inférieur gauche des images) correspond au dépôt de platine. Etant plus dense que le HOPG, il apparait donc plus sombre. Le coin inférieur droit de ces images, plus sombre également, correspond à une zone plus épaisse de la lame inhérente à la découpe par FIB. Cette zone plus épaisse ne permet pas une bonne observation en haute résolution. La traversée est donc réalisée à la limite de cette zone. Comme nous l'avons vu précédemment, une observation plus au centre de la lame n'est pas possible du fait de la déstructuration liée à la découpe par FIB. Des bandes blanches de longueur et d'épaisseur variables (pouvant aller jusqu'à 15 nm) orientées parallèlement à la surface du HOPG sont observées sur tous les échantillons (même les

HOPG vierges). Elles sont indiquées sur les clichés de la figure 3-20 par des flèches blanches. 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). En effet, des clichés à plus fort grossissement représentés en figure 3-22 montrent que ces bandes présentent une structure plus désordonnée que les zones environnantes. Leur présence, y compris sur les échantillons de graphite HOPG vierge, montre qu'elles ne sont pas engendrées par l'implantation ou l'irradiation. Leur densité plus ou moins importante sur toute la profondeur des lames suggère qu'elles pourraient être attribuées aux joints de domaines cohérents formés lors de l'étape ultime de la synthèse des HOPG (pyrolyse sous pression) [Pageot 2014]. Ainsi le graphite modèle HOPG présente lui aussi une certaine hétérogénéité structurale à petite échelle.

C | Traitement et analyse des images

Chacun des clichés réalisés à fort grossissement (x 400 000) sur les traversées sont traités de la même manière en utilisant une méthode d'analyse d'images proposée par C. Clinard et J.-N. Rouzaud [Rouzaud, 2002]. La première étape consiste à choisir une ou des zones de 1024 x 1024 pixels les plus représentatives du cliché traité. Nous ne choisissons pas des zones de 2048 x 2048 pixels afin de trouver des zones suffisamment homogènes ; ni de zones de 256 x 256 pixels afin d'obtenir de bonnes statistiques lors du traitement mathématique. Ces zones sont alors traitées à l'aide du logiciel Visilog 5.1 dans le but de squelettiser l'image. Ce traitement repose sur l'utilisation de la transformée de Fourier (TF) des images selon le schéma présenté en figure 3-21.

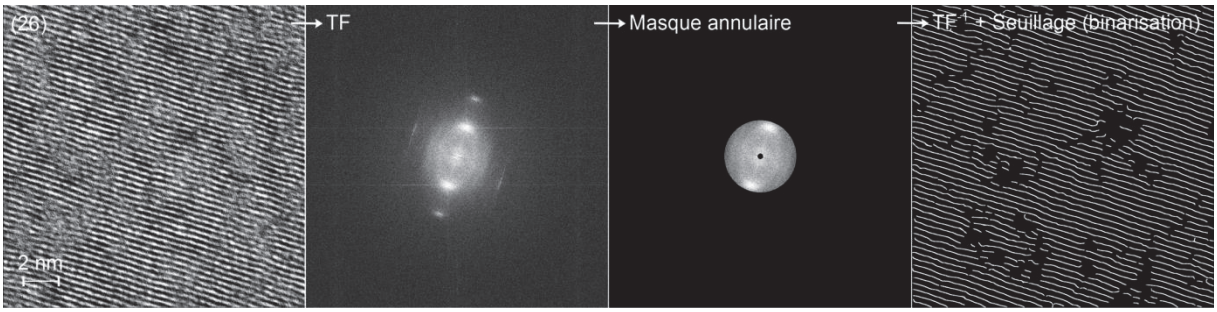


Figure 3-21 : *Schéma du traitement d'image d'une zone de 1024 x 1024 pixels choisie sur un cliché de MET [Le Guillou 2014 a]*

L'application d'un masque annulaire (filtre passe-bande) dans l'espace de Fourier de la zone permet de filtrer les basses fréquences, c'est-à-dire les zones quasi uniformes de l'image initiale qui sont caractérisées par de faibles variations de contraste. Le masque annulaire permet également de filtrer les hautes fréquences qui sont associées au bruit de fond. La transformée de Fourier inverse (TF^{-1}) permet de visualiser la nouvelle image conservant uniquement les zones les plus fortement contrastées liées à la présence des plans graphènes. Enfin, l'application d'un seuil de contraste permet de réduire l'épaisseur des plans à un seul pixel de manière à obtenir une image binaire correspondant au squelette de la zone analysée. La figure 3-22 présente des zones des 1024 x 1024 pixels choisies sur des clichés de MET au grossissement x 400 000 ainsi que leurs images squelettisées après le traitement.

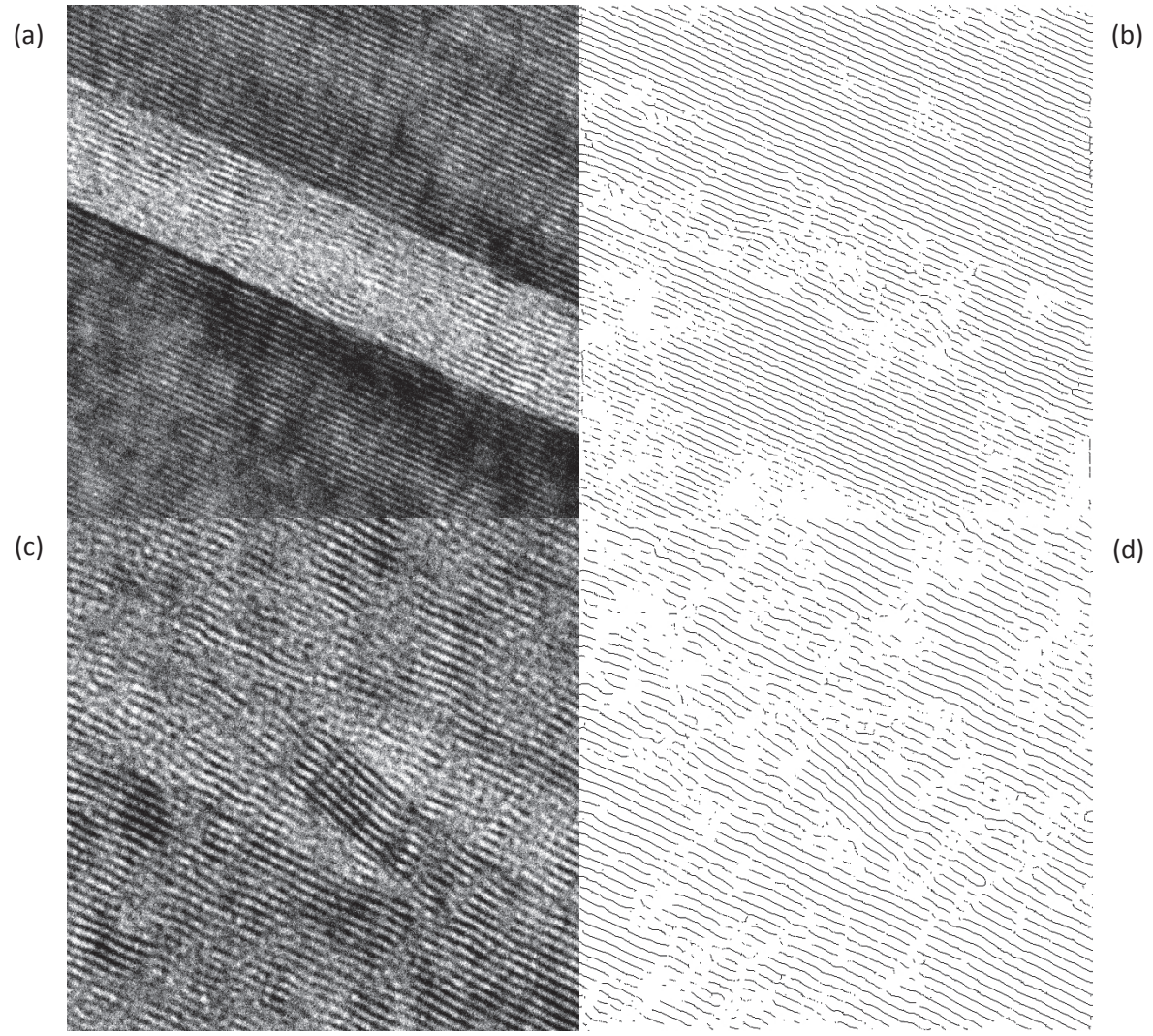


Figure 3-22 : *Deux zones de 1024 x 1024 pixels présentant une bande blanche plus déstructurée (a et c) et leurs images squelettisées présentées en couleurs inversées (b et d)*

L'étape suivante consiste à extraire des informations sur la structure de ces zones squelettisées à l'aide du logiciel AnalysePlan, comme cela est illustré en figure 3-23, nous permettant ainsi de réaliser un traitement quantitatif. Une capture d'écran du logiciel est présentée en annexe B. Ce programme détecte tous les segments des squelettes qui correspondent aux plans graphènes. Il définit alors des domaines cohérents (rectangles verts sur la figure 3-23) caractérisés par un empilement homogène. Les conditions d'analyse d'un segment et de son appartenance à un domaine cohérent sont fixées par un certain nombre de contraintes sur la longueur des plans, la distance et l'angle le séparant des plans voisins. Ces paramètres d'entrée dans le logiciel sont indiqués sur la figure B-1 de l'annexe B portant sur le traitement des clichés de MET. Les données obtenues en sortie du logiciel sont les caractéristiques de chaque segment et de chaque domaine cohérent analysé ainsi que les paramètres moyens du cliché. L'analyse statistique de l'ensemble des segments du squelette permet donc d'accéder à la proportion de segment isolés S_{isol} (segments n'appartenant à aucun domaine cohérent), à la longueur moyenne des segments l_{moy}, la distance inter-feuillets moyenne d_{moy} au sein des domaines et la dispersion angulaire $FWHM_{\alpha}$ (en utilisant la largeur à mi-hauteur de la gaussienne permettant d'ajuster l'histogramme de données) autour d'une valeur d'angle moyen α_{moy}. Les paramètres l, d et α sont illustrés sur la figure 3-23.

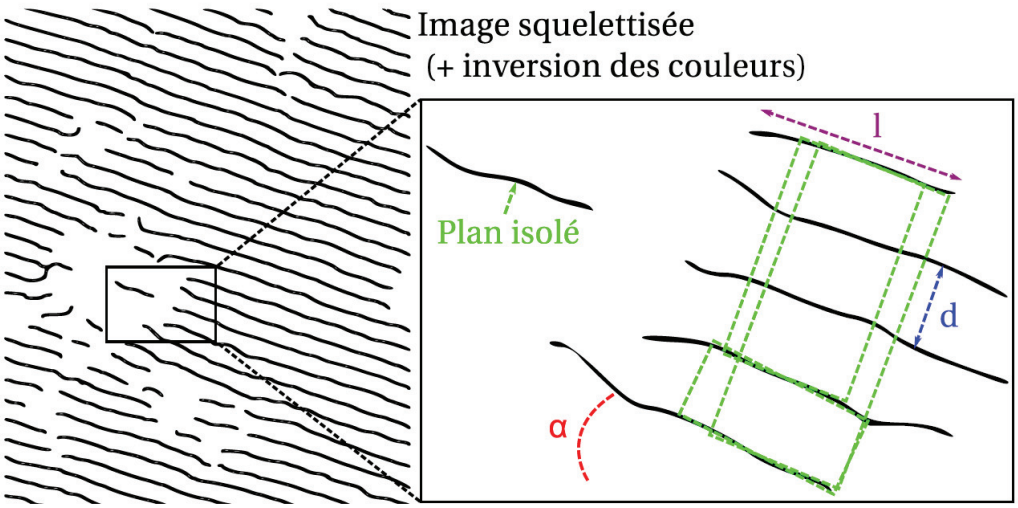


Figure 3-23 : *Schéma de principe du traitement quantitatif des clichés squelettisés à l'aide du logiciel AnalysePlan [Le Guillou 2014 a]*

Trois zones numérotées 1, 6, et 13 sur le cliché de MET principal, caractérisées par des états de structure différents, sont traitées à titre d'exemple et les résultats sont présentés en figure 3-24. Ces étapes de traitement et d'analyse des clichés de MET sont :

Etape A : Vue générale de la traversée

Etape B : Choix des clichés

Etape C : Traitement d'image

Etape D : Analyse d'image

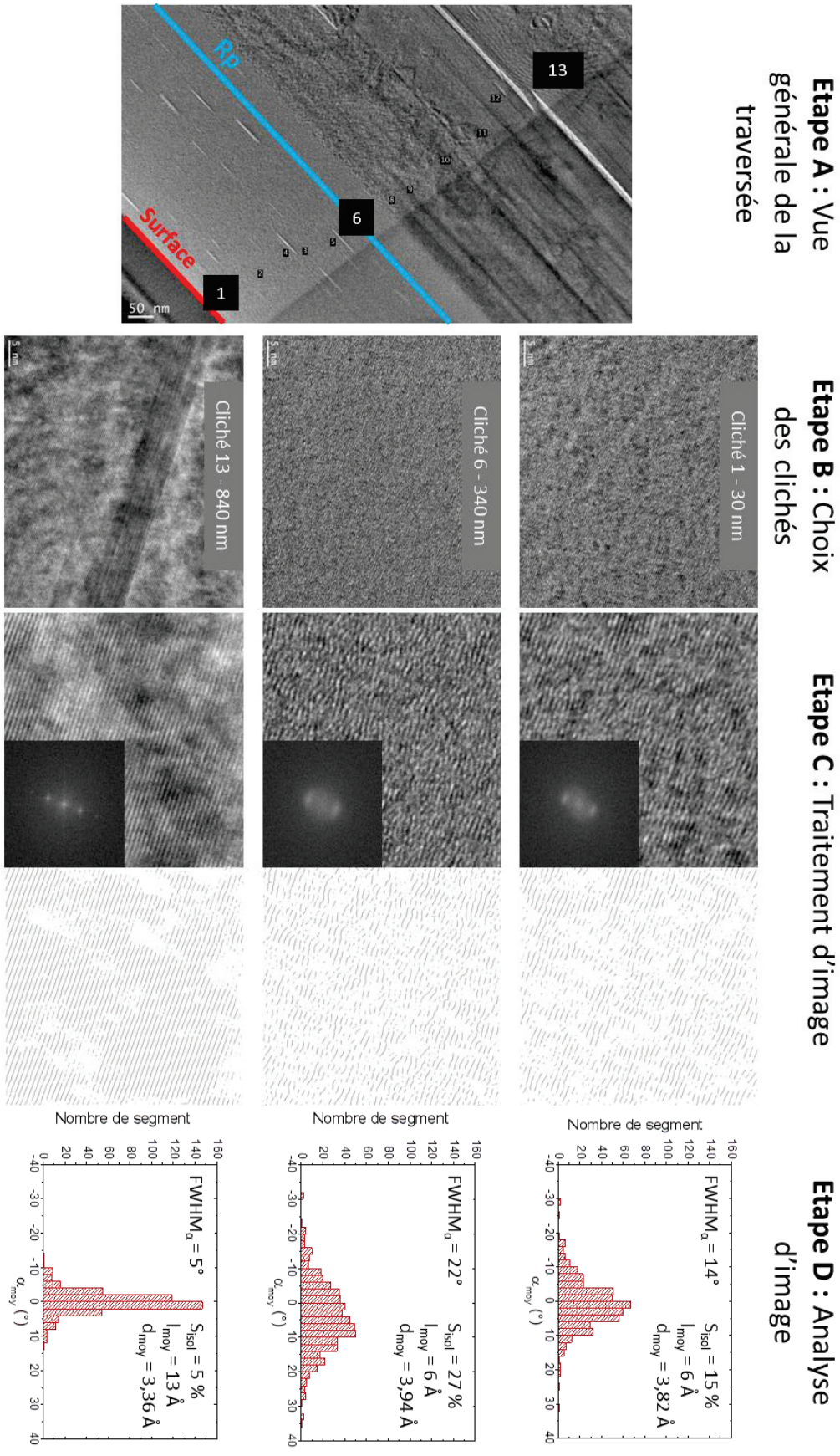


Figure 3-24 : *Exemple de traitement d'image sur trois clichés présentant des états de structure différents*

Notons que ces clichés de 1024 x 1024 pixels correspondent à des zones analysées de 18 x 18 nm. Par conséquent, la longueur maximale des feuillets obtenue à l'aide de ce logiciel d'analyse ne pourra pas dépasser environ 18 nm. Or, certains clichés pris au grossissement 300 000 et correspondant à du graphite bien structuré, ont montré que les feuillets les plus longs pouvaient atteindre jusqu'à 86 nm. Par conséquent, nous sommes limités par la taille de la zone analysée pour déterminer les longueurs réelles des feuillets. Ainsi, nous ne nous servirons pas de ce paramètre pour comparer les images.

Finalement, nous avons choisi d'étudier deux paramètres qui nous paraissent les plus pertinents pour décrire les différents états de structure de nos échantillons. Il s'agit de la dispersion angulaire et de la distance inter-feuillets permettant d'évaluer et de comparer l'état de la nanostructure du graphite. Des valeurs élevées de la dispersion angulaire et de la distance inter-feuillets sont caractéristiques d'un graphite déstructuré au sein duquel les feuillets sont très désordonnés, sans orientation préférentielle apparente.

D | Caractérisation par MET des échantillons vierges et tels qu'implantés

Echantillons vierges

Présentons maintenant quelques résultats obtenus sur des échantillons vierges. Les deux échantillons étudiés dans ce paragraphe diffèrent uniquement dans leur mode de préparation. L'un est simplement épluché (retrait des plans de surface endommagés lors de la découpe) et l'autre est épluché puis recuit à 1000 °C pendant 8 h. Les paramètres mesurés sur ces deux échantillons ont servi de référence pour l'analyse des échantillons suivants. Rappelons que ces échantillons étant vierges de toute implantation ou irradiation, leur spectre Raman est composé d'une unique bande de graphitisation, G, intense et fine. La figure 3-25 présente l'évolution de la distance inter-feuillets et de la distribution angulaire en fonction de la profondeur.

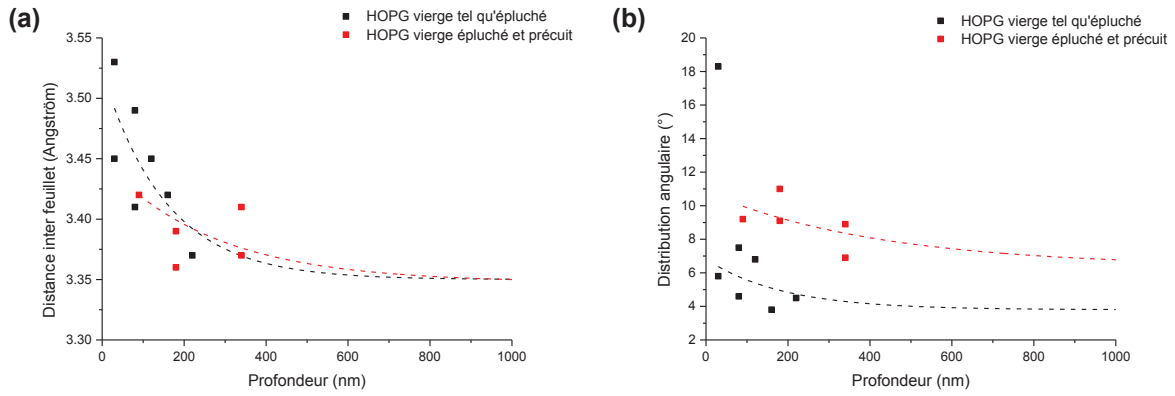


Figure 3-25 : *Distance inter-feuillets (a) et distribution angulaire (b) mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons vierges. Les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur.*

Etant donné qu'au-delà de 400 nm, la structure ne semblait plus évoluer, il ne nous a pas paru nécessaire de continuer à acquérir des clichés à une plus grande profondeur.

La figure 3-25 ***a*** montre que la distance inter-feuillets est très similaire pour ces deux échantillons. En règle générale, la distance inter-feuillets est plus grande en surface de l'échantillon et diminue

avec la profondeur pour se stabiliser vers 3,35 Å (pour un graphite modèle). Cet effet de surface observé pour les échantillons vierges peut être dû à l'épluchage des échantillons qui décolle les premiers feuillets. La distribution angulaire (figure 3-25 ***b***) diffère légèrement pour les deux échantillons du fait, probablement, de leur état de structure initial. Dans les deux cas, cette distribution angulaire est inférieure à 12°. Ainsi, l'état de structure de ces deux échantillons est très proche. De ce fait, les prochains résultats seront comparés uniquement à l'échantillon tel qu'épluché.

Echantillons implantés en ^{37}Cl

Comparons maintenant les échantillons implantés en ^{37}Cl avec les échantillons vierges. Les graphiques de la figure 3-26 présentent l'évolution des distances inter-feuillets et des distributions angulaires mesurées par MET sur des échantillons de graphite préalablement implantés en ^{37}Cl lors de deux séries d'implantations. Ils sont comparés au HOPG vierge étudié précédemment. Pour rappel, les résultats de la simulation SRIM d'implantation du ^{37}Cl dans le graphite et les résultats obtenus par microspectrométrie Raman sur les échantillons vierges et tels qu'implantés sont également présentés dans la figure 3-26.

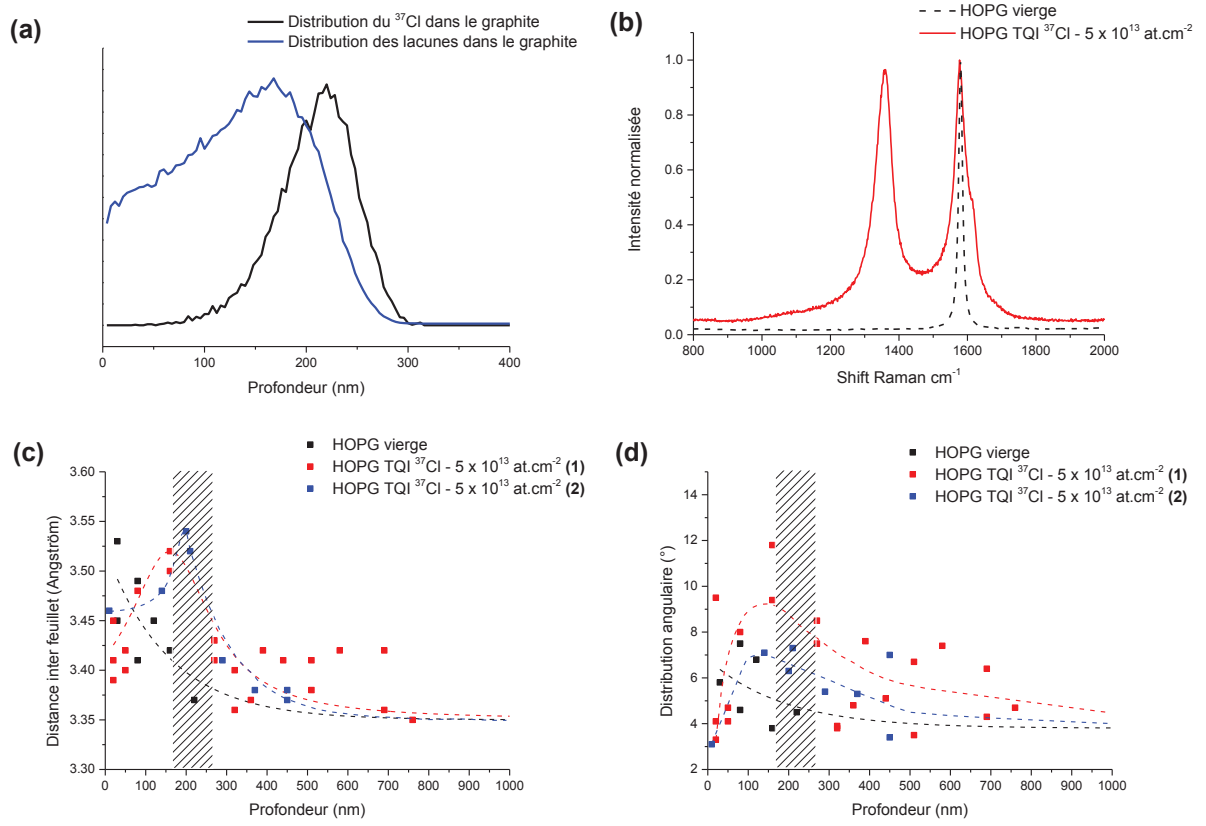


Figure 3-26 : *Caractéristiques de l'implantation en ^{37}Cl simulées à l'aide du logiciel SRIM-2013 (a), spectres Raman correspondants aux échantillons vierges et tels qu'implantés (b). Distance inter-feuillets (c) et distribution angulaire (d) mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons vierges puis implantés en ^{37}Cl. La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{37}Cl implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur*

La figure 3-26 ***a*** montre que le maximum de concentration du chlore se trouve vers 220 nm de profondeur et les défauts sont créés en amont avec un maximum vers 170 nm. Ces défauts sont obser-

vables en Raman avec l'apparition des bandes de défaut D_1 et D_2. Dans le cas de l'implantation en ^{37}Cl, la bande D_1 est très intense et fine (figure 3-26 ***b***).

Les deux paramètres étudiés (les distances inter-feuillets et les distributions angulaires) (figure 3-26 ***c*** et ***d***), montrent une déstructuration du graphite au niveau de la zone implantée (soit entre 100 et 300 nm de profondeur). Nous constatons notamment que la profondeur du maximum de déstructuration coïncide avec celle du maximum du nombre de lacunes calculé à l'aide du logiciel SRIM (figure 3-26 ***a***).

Echantillons implantés en ^{13}C

Comparons maintenant les structures des échantillons préalablement implantés en ^{13}C respectivement à une fluence de 4 x 10^{14} at.cm^{-2} et 6 x 10^{16} at.cm^{-2}. Les graphiques de la figure 3-27 présentent l'évolution de la distance inter-feuillets et de la distribution angulaire mesurées sur des échantillons de graphite préalablement implantés aux deux fluences d'implantation du ^{13}C. Pour rappel, les calculs réalisés à l'aide du logiciel SRIM montrent qu'à l'énergie choisie, les profils d'implantation de ^{13}C sont centrés autour de 300 nm et les défauts sont créés en amont avec un maximum vers 275 nm. Les résultats de ces simulations et les spectres Raman de ces échantillons sont également présentés dans la figure 3-27.

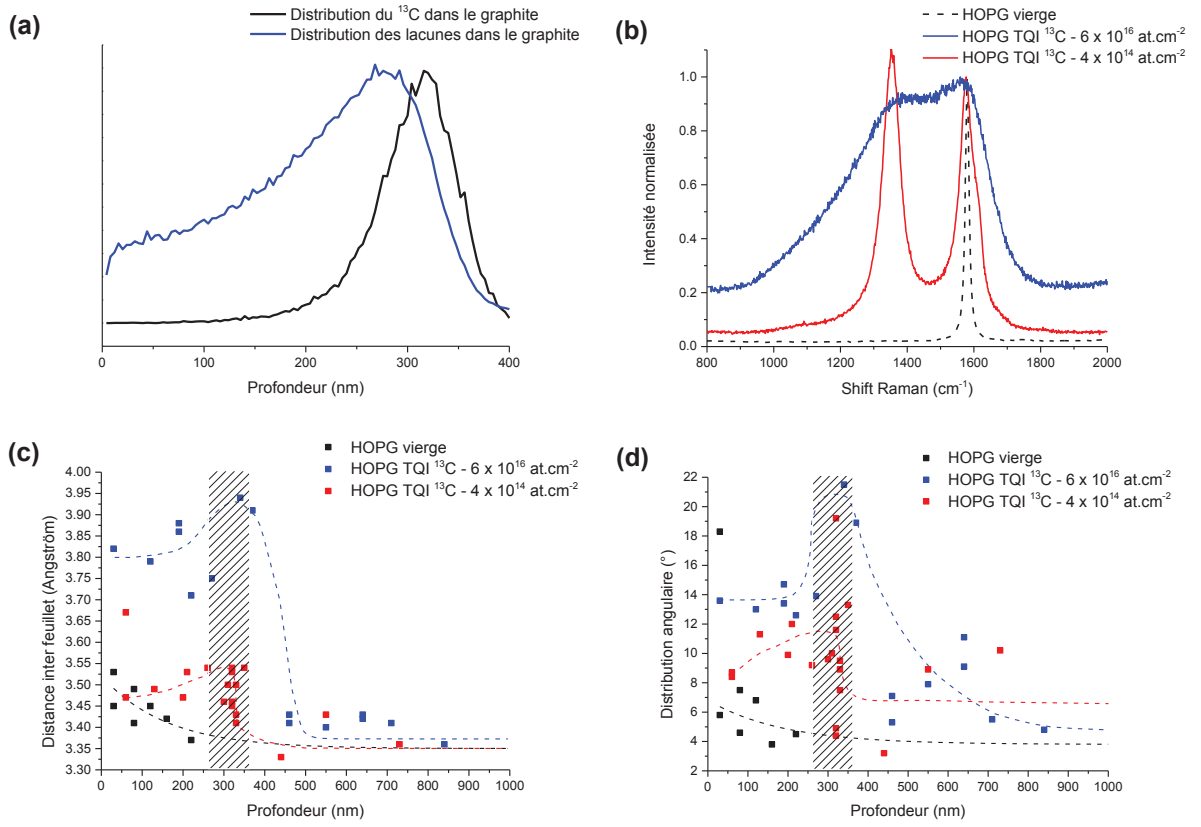


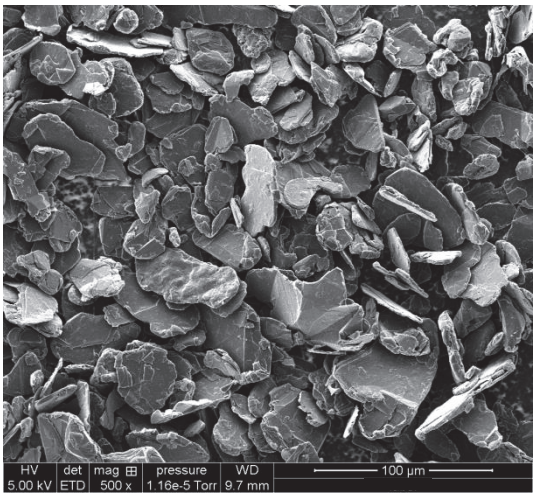
Figure 3-27 : *Caractéristiques des implantations en ^{13}C simulées à l'aide du logiciel SRIM-2013 (a), spectres Raman correspondants aux échantillons vierges et tels qu'implantés (b). Distance inter-feuillets (c) et distribution angulaire (d) mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons vierges puis implantés en ^{13}C à différentes fluences. La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{13}C implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur*

Les résultats des observations par MET montrent que, pour les deux implantations, on note un état déstructuré en surface jusqu'à un maximum de désordre à environ 300 nm. Puis, à partir de cette profondeur, le matériau semble être à nouveau bien structuré. Les distances inter-feuillets tendent vers 3,35 Å et la valeur de la distribution angulaire devient inférieure à 10°. L'effet de l'implantation est donc clairement visible jusqu'à 300 nm de profondeur. De plus, l'étude de ces deux paramètres et plus particulièrement l'étude de la distance inter-feuillets, montrent que la valeur de la fluence joue un rôle essentiel. En effet, dans le cas des implantations à forte fluence (6×10^{16} at.cm^{-2}), la distance entre les feuillets est nettement plus importante que pour l'implantation à faible fluence (4×10^{14} at.cm^{-2}) et atteint quasiment 4 Å à 340 nm. La dispersion angulaire des feuillets dans l'échantillon fortement implanté est elle aussi supérieure à celle de l'échantillon implanté à faible fluence. Ces résultats sont confortés par les mesures par microspectrométrie Raman. En effet, pour une implantation à forte fluence, la bande de défaut D_1 est plus intense que la bande G et de surcroit, elles sont toutes les deux très larges, ce qui les rend difficilement distinguables. Cela signifie que le matériau est très fortement dégradé. En revanche, le spectre Raman d'un échantillon implanté à faible fluence présente des bandes G et D_1 d'intensités quasi-équivalentes mais fines et distinctes témoignant d'un plus faible désordre structural, corroborant ainsi les observations faites par MET. Ces deux échantillons présentent donc des états de structure très différents.

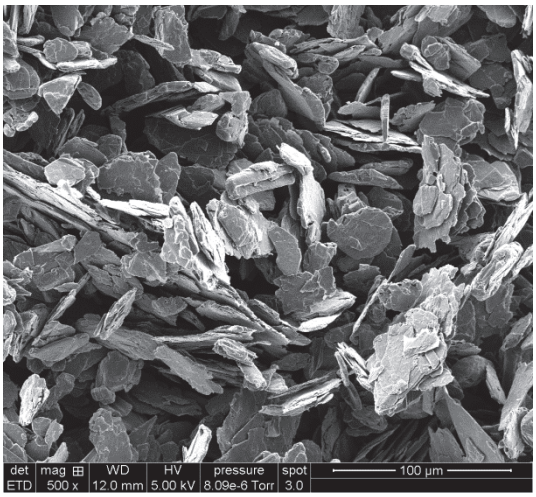
3.3.4 | Caractérisation des poudres issues du graphite SLX 50

L'état des poudres synthétisées a été observé par MEB dans le but de comparer l'effet de tous les broyages réalisés sur la poudre initiale de SLX 50 présentée en section 3.1.3.1. Pour rappel, les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 3-3. Ainsi la figure 3-28 présente les clichés de MEB enregistrés à un grossissement de x 500 de la poudre de SLX 50 non broyée, de toutes les poudres broyées ainsi que des poudres imprégnées.

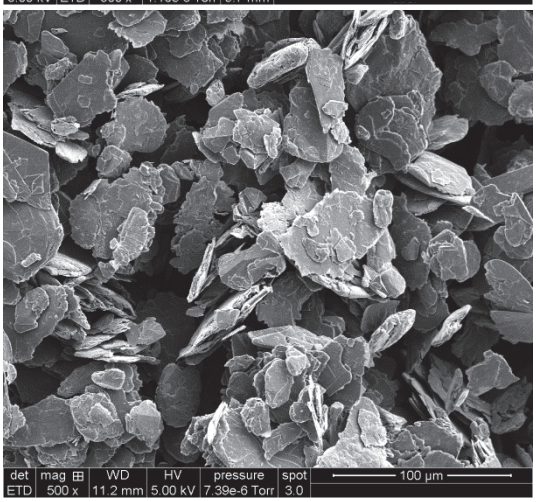
(a)


HV 5.00 kV
det ETD
mag 500 x
pressure 1.16e-5 Torr
WD 9.7 mm
100 µm

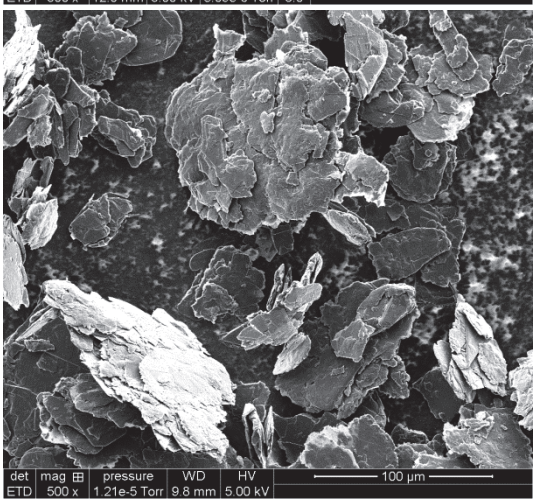
(b)


det ETD
mag 500 x
WD 12.0 mm
HV 5.00 kV
pressure 8.09e-6 Torr
spot 3.0
100 µm

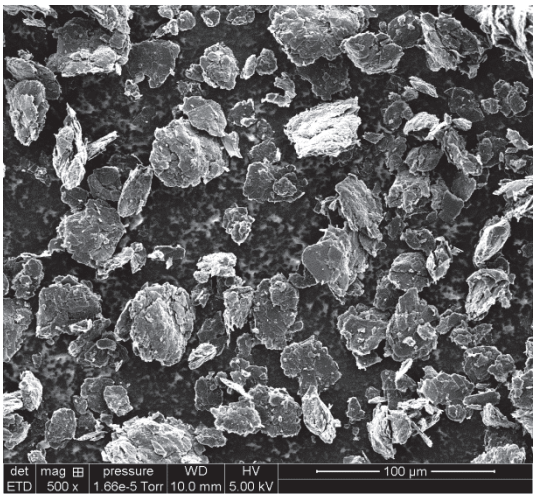
(c)


det ETD
mag 500 x
WD 11.2 mm
HV 5.00 kV
pressure 7.39e-6 Torr
spot 3.0
100 µm

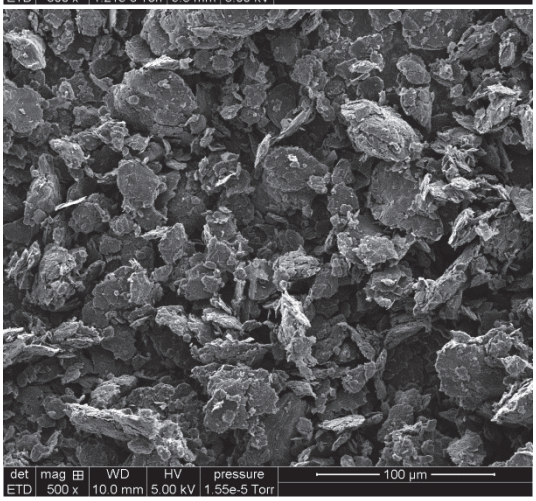
(d)


det ETD
mag 500 x
pressure 1.21e-5 Torr
WD 9.8 mm
HV 5.00 kV
100 µm

(e)


det ETD
mag 500 x
pressure 1.66e-5 Torr
WD 10.0 mm
HV 5.00 kV
100 µm

(f)


det ETD
mag 500 x
WD 10.0 mm
HV 5.00 kV
pressure 1.55e-5 Torr
100 µm

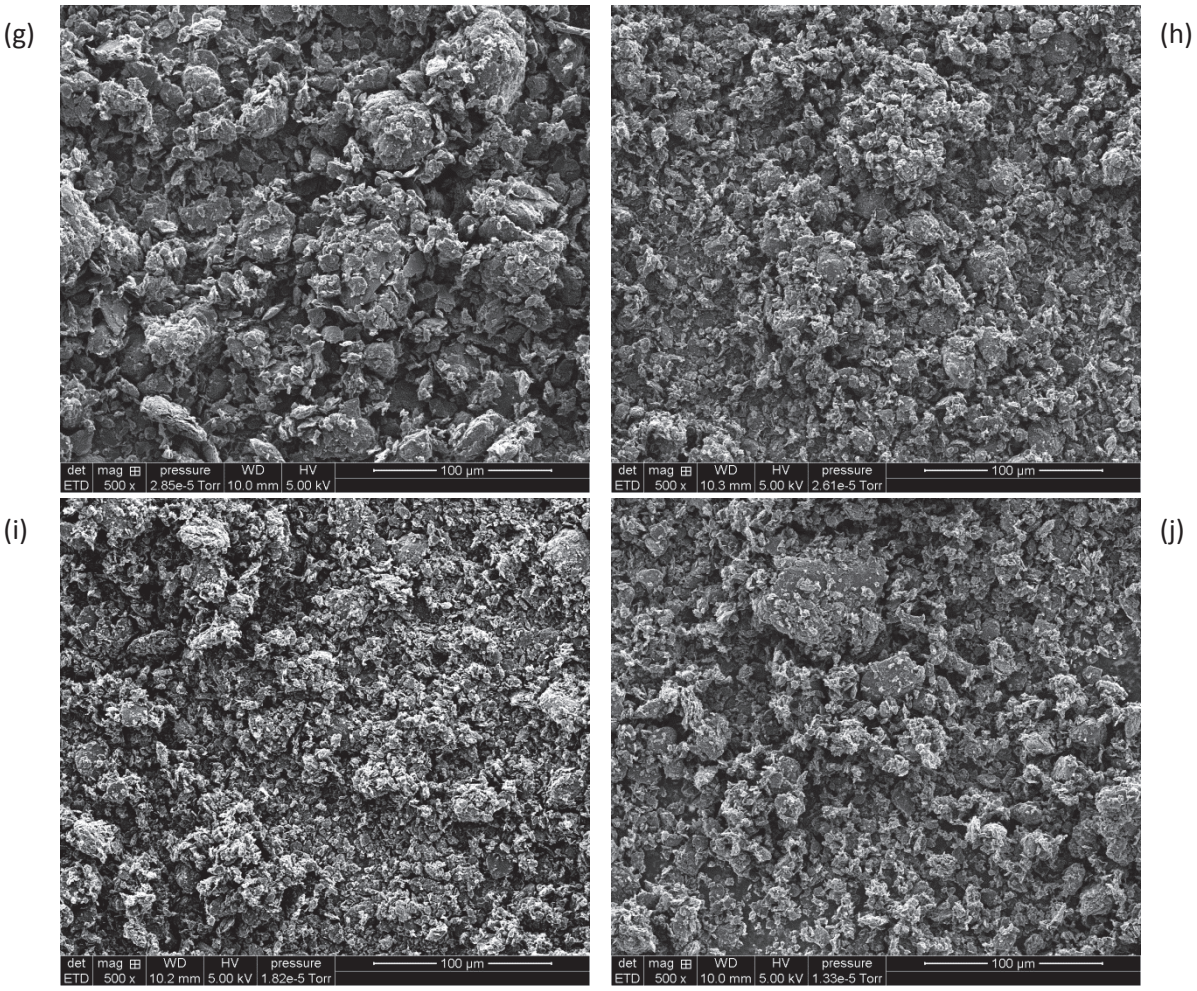
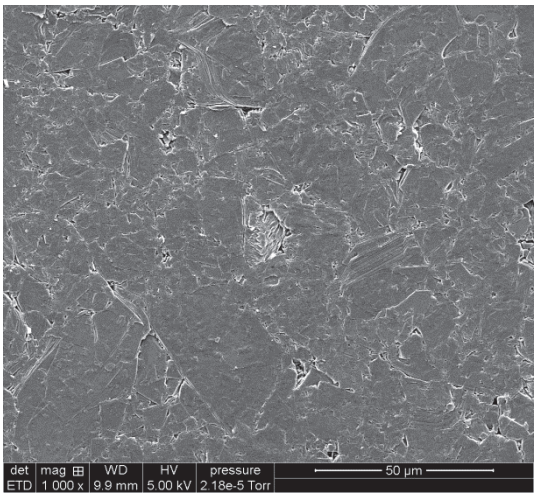


Figure 3-28 : *Clichés de MEB de la poudre de SLX 50 initiale (a) et des poudres obtenues par broyage de 15 (b), 30 (c) et 45 min (d) sous atmosphère NO, 30 (e), 45 (f) et 60 min (g) sous atmosphère Ar et 75 min sous atmosphère O_2 sans (h) ou avec imprégnation à 1 (i) ou 2 % (j) de Ni*

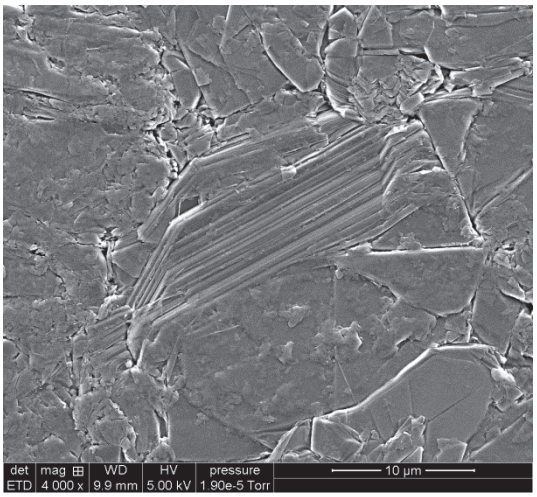
Ces clichés montrent que plus le broyage est long, plus la granulométrie de la poudre est fine et corroborent ainsi les valeurs de surface spécifique présentées dans le tableau 3-3. En effet, sur les clichés des poudres broyées le plus finement (sous atmosphère O_2 pendant 75 min), nous ne retrouvons pas de particules de plusieurs dizaines de µm (voire de centaines de µm) comme c'est le cas sur le cliché de la poudre de SLX 50 initiale. L'évolution de la déstructuration de la poudre est donc bien respectée et correspond à celui indiqué dans le tableau 3-3.

De la même manière, nous avons comparé, par MEB, l'état des poudres broyées et de la poudre initiale après l'étape de pastillage. Les clichés de MEB des pastilles de poudres issues de différents broyages sont présentés sur la figure 3-29.

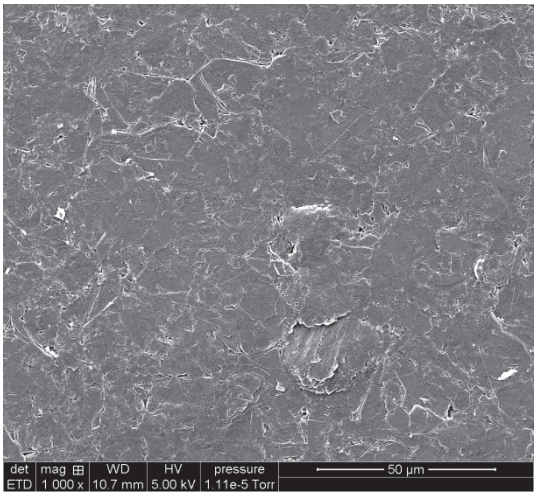
(a)


det | mag | WD | HV | pressure | 50 µm
ETD | 1 000 x | 9.9 mm | 5.00 kV | 2.18e-5 Torr

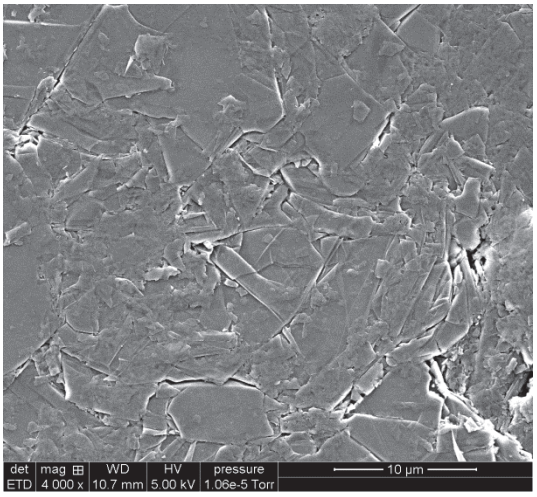
(b)


det | mag | WD | HV | pressure | 10 µm
ETD | 4 000 x | 9.9 mm | 5.00 kV | 1.90e-5 Torr

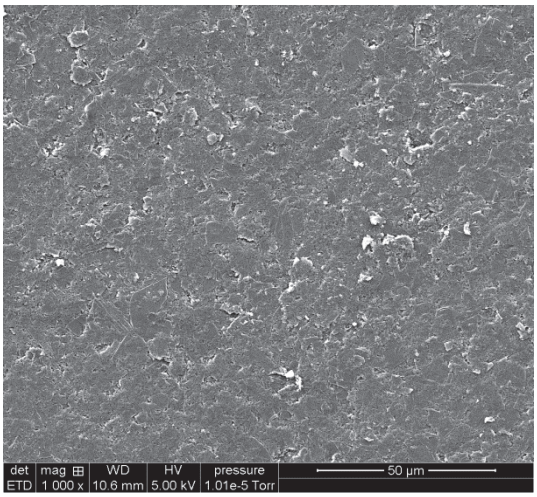
(c)


det | mag | WD | HV | pressure | 50 µm
ETD | 1 000 x | 10.7 mm | 5.00 kV | 1.11e-5 Torr

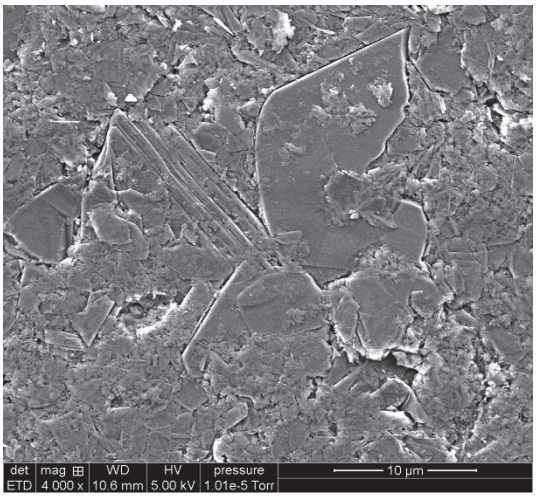
(d)


det | mag | WD | HV | pressure | 10 µm
ETD | 4 000 x | 10.7 mm | 5.00 kV | 1.06e-5 Torr

(e)


det | mag | WD | HV | pressure | 50 µm
ETD | 1 000 x | 10.6 mm | 5.00 kV | 1.01e-5 Torr

(f)


det | mag | WD | HV | pressure | 10 µm
ETD | 4 000 x | 10.6 mm | 5.00 kV | 1.01e-5 Torr

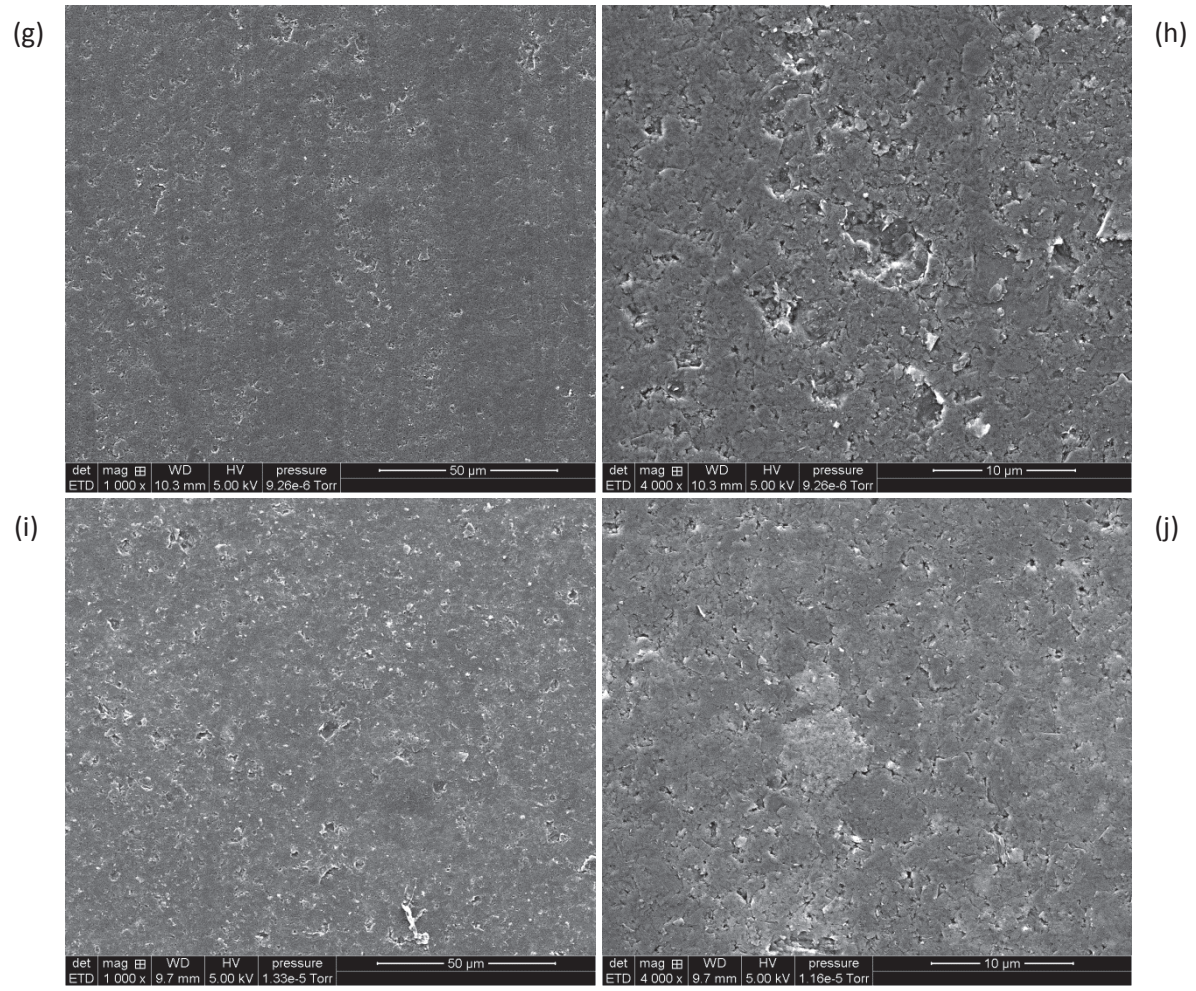


Figure 3-29 : *Comparaison de clichés de MEB de la surface de pastilles de SLX 50 non broyé (a et b) et broyé pendant 45 min sous NO (c et d), pendant 45 min sous Ar (e et f), pendant 75 min sous O_2 (g et h) et 75 min sous O_2 imprégné en Ni à 2 % massiques (i et j)*

Les clichés de MEB correspondants à la pastille de poudre non broyée (a et b) et ceux des pastilles de poudres broyées pendant 45 min sous NO (c et d) ou Ar (e et f) présentent les particules de graphite les plus volumineuses et semblent également se caractériser par une porosité plus importante que les pastilles de poudres broyées pendant 75 min sous O_2. En effet, la surface de ces dernières parait moins rugueuse dans la mesure où les particules les plus fines comblent les pores entre les plus volumineuses lors du pastillage.

Etude de la rugosité de surface des pastilles

Rappelons que nous effectuons les analyses par SIMS sur des surfaces planes dans le but de faciliter la mesure de cratères d'abrasion par interférométrie optique pour la conversion des chronogrammes en profondeur. Ainsi, nous avons souhaité mesurer la rugosité de la surface des pastilles pour vérifier la faisabilité de ces analyses. Ainsi, des analyses topographiques de la surface de deux types de poudres pastillées ont été réalisées par interférométrie optique. La figure 3-30 et le tableau 3-7 donnent les caractéristiques de rugosité de ces deux échantillons.

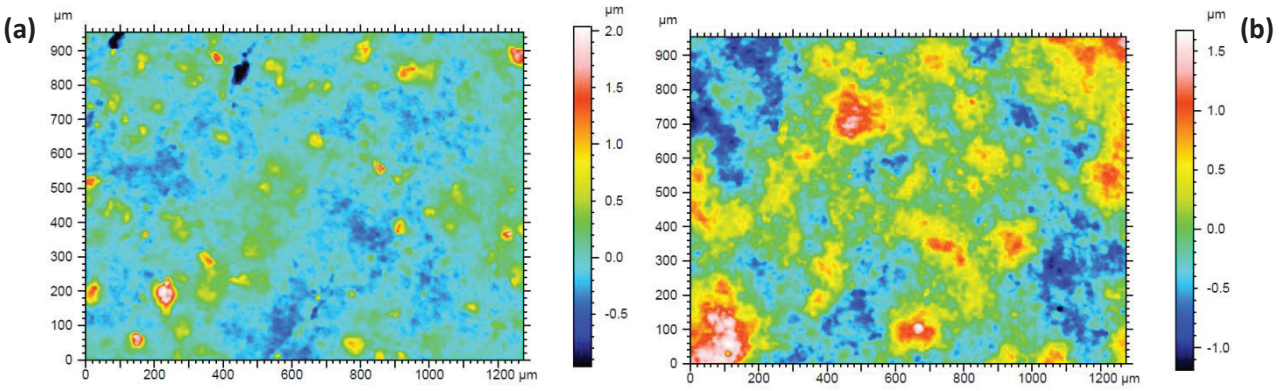


Figure 3-30 : *Cartographies de la rugosité de surface par interférométrie optique réalisées sur des pastilles de SLX 50 (a) et SLX 50 broyé pendant 45 min sous atmosphère argon (b)*

Tableau 3-7 : *Paramètres de rugosité calculés sur les deux cartographies*

	SLX 50	**SLX 50 broyé 45 min Ar**
Rugosité moyenne (µm)	0,164 ± 0,016	0,348 ± 0,035
Altitude du maximum (µm)	2,04 ± 0,20	1,67 ± 0,17
Altitude du minimum (µm)	3,16 ± 0,32	2,54 ± 0,25
Ecart maximal (µm)	5,20 ± 0,52	4,22 ± 0,42

La surface de ces deux échantillons est très rugueuse. La pastille de SLX 50 broyé pendant 45 min sous atmosphère Ar a une rugosité moyenne plus élevée d'un facteur 2 que la pastille de SLX 50 non broyé. Cette dernière présente tout de même une différence entre le point le plus bas et le point le plus haut de la cartographie de 5,2 µm. Cette valeur est comparable à celle de la pastille de SLX 50 broyé pendant 45 min sous atmosphère Ar.

Malgré cette rugosité importante en surface, nous avons tout de même souhaité effectuer une mesure par SIMS et essayer de mesurer la profondeur du cratère. La figure 3-31 montre une cartographie mesurée par interférométrie optique d'un cratère de SIMS réalisé sur une pastille de SLX 50 broyé pendant 45 min sous une atmosphère NO.

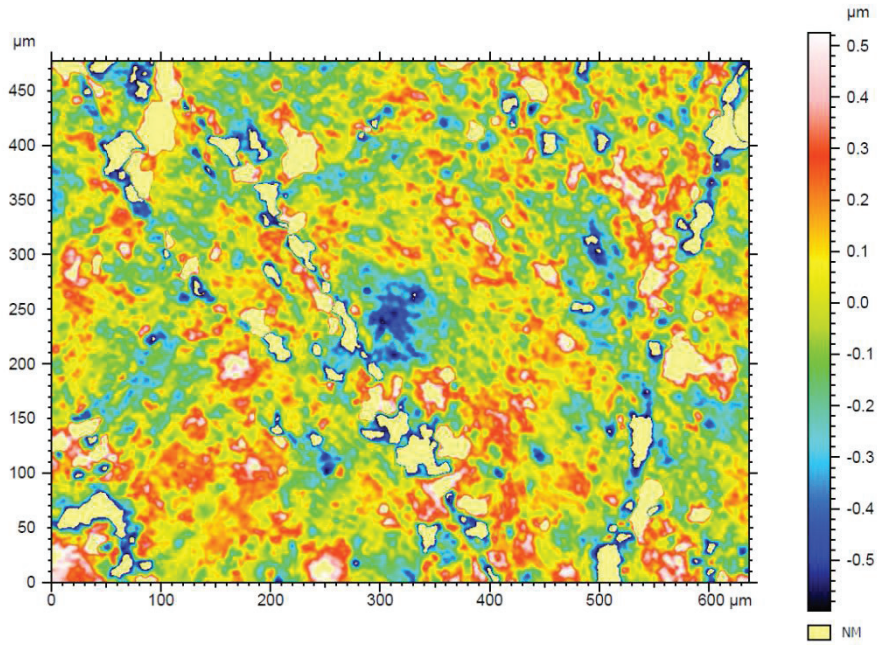


Figure 3-31 : *Cartographie de surface par interférométrie optique sur une pastille de SLX 50 broyé sous gaz NO pendant 45 min, traitée pendant 1 h à 700 °C et 50 % HR, présentant un cratère d'analyse SIMS*

Cette figure présente un cratère d'abrasion par SIMS en son centre. Bien que les analyses élémentaires par SIMS soient réalisables, l'état de la surface de ces pastilles ne permet pas une mesure correcte de la profondeur des cratères. La surface des pastilles est trop perturbée.

Etat de la structure

Nous avons également effectué des mesures par microspectrométrie Raman sur des poudres et sur des pastilles. Dans les deux cas, il existe une variabilité des spectres selon la particule sur laquelle l'analyse est réalisée. Cela s'est confirmé lors de la réalisation de cartographies par microspectrométrie Raman sur des pastilles. La figure 3-32 présente des spectres obtenus par microspectrométrie Raman sur les poudres de graphite SLX 50 non broyé et broyé sous atmosphère Ar pendant 45 min ou sous atmosphère O_2 pendant 75 min. Sur cette figure, ils sont comparés aux spectres de graphite HOPG et SLA2 vierges. Les spectres Raman mesurés sur les poudres étant relativement hétérogènes, nous avons choisi de représenter le spectre moyen pour chacun d'entre eux.

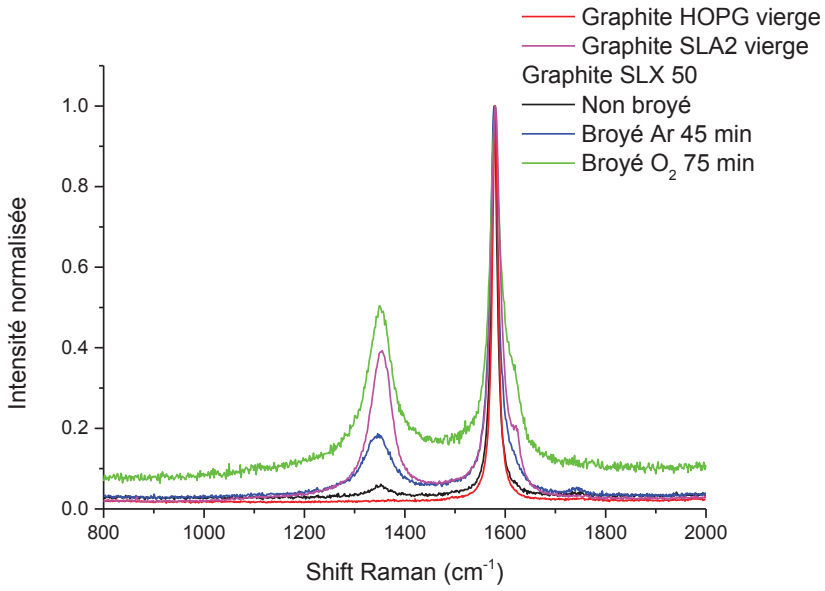


Figure 3-32 : *Spectres Raman des divers types de poudres de graphite issus du SLX 50 comparés aux échantillons de graphite de type SLA2 ou HOPG vierges*

Cette figure montre que le graphite SLX 50 non broyé présente une bande de défaut D_1 peu intense témoignant d'une très légère déstructuration en comparaison du spectre d'un graphite nucléaire SLA2 vierge. Lors du broyage, l'intensité de la bande de défaut augmente. Elle est plus intense pour la poudre broyée pendant 75 min sous O_2 que pour celle broyée pendant 45 min sous Ar. Cela signifie que, en moyenne, l'état de structure a été plus fortement dégradé lors du broyage sous O_2. Ce résultat permet de conforter les observations réalisées par MEB.

Caractérisation de l'imprégnation

Enfin, dans le but de vérifier l'homogénéité de la dispersion du nickel, la poudre imprégnée à 2 % a été analysée par Microscopie Electronique à Transmission (MET), Microscopie Electronique en Transmission à Balayage (STEM de l'anglais *Scanning Transmission Electron Microscopy*) en mode champ sombre (ADF de l'anglais *Annular Dark-Field*) et Spectroscopie à rayons X (EDX de l'anglais *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Trois clichés de MET et deux clichés de STEM-ADF sont présentés en figure 3-33 et les cartographies EDX ainsi que le cliché de STEM-ADF d'origine sont présentés en figure 3-34.

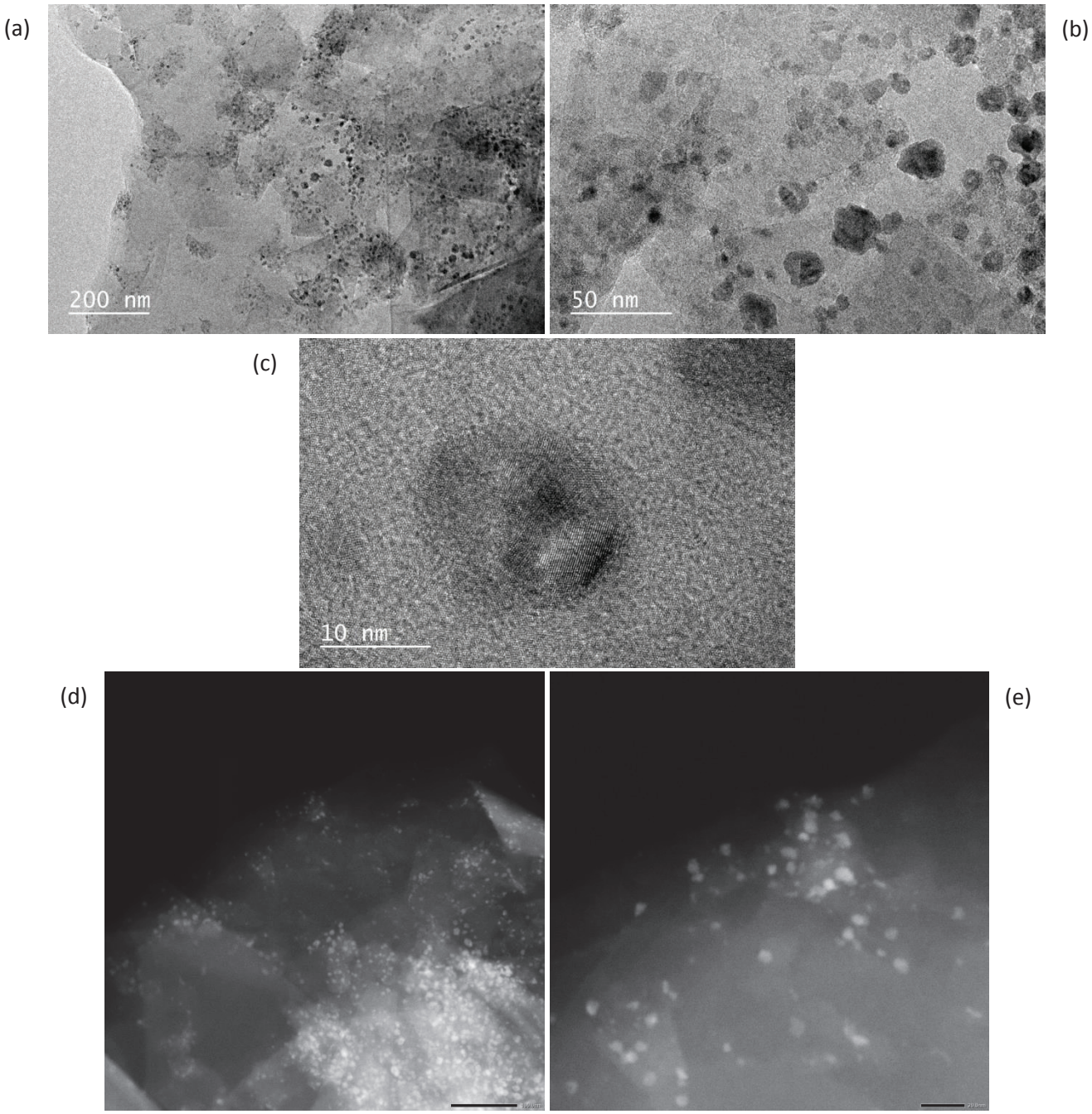


Figure 3-33 : *Clichés de MET (a, b et c) et de STEM-ADF (d et e) pris à différents grossissements sur la poudre broyée pendant 75 min sous O_2 et imprégnée à 2 % de Ni*

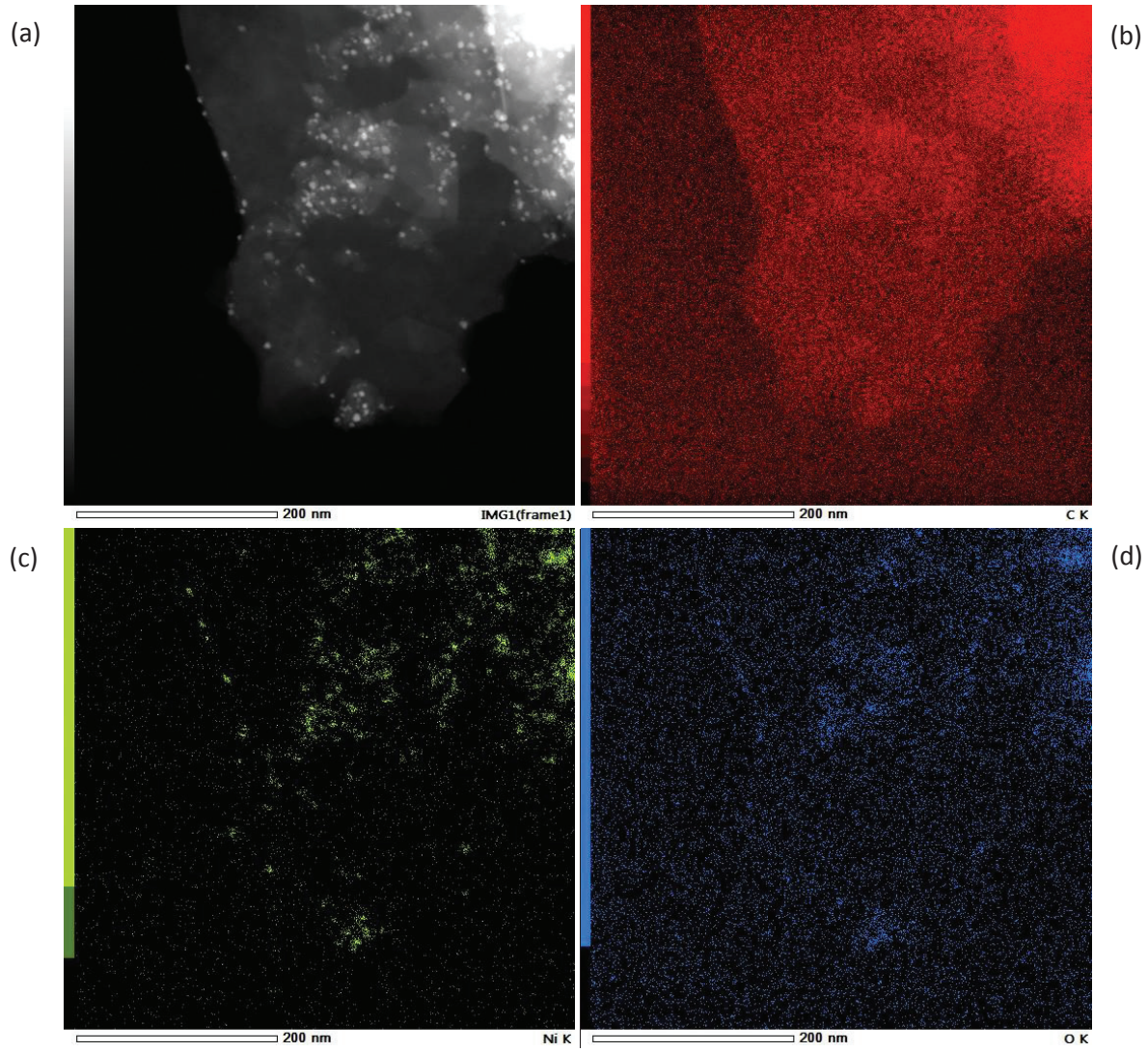


Figure 3-34 : *Cliché de STEM obtenu en mode ADF (a) et les cartographies obtenues par EDX pour le carbone ((b) en rouge), le nickel ((c) en vert) et l'oxygène ((d) en bleu)*

Les clichés de MET et de STEM-ADF de la figure 3-33 montrent que les particules de nickel sont observables et relativement bien dispersées bien que concentrées sur les zones présentant de nombreux défauts (zones déstructurées et plans de bord). De plus, les cartographies EDX permettent de relier la présence de l'oxygène avec celle du nickel. Ce résultat est cohérent puisque les particules de nickel sont oxydées durant l'étape de traitement thermique lors de l'imprégnation qui a pour but l'obtention d'un matériau stable à l'air.

Nous avons également effectué des analyses par XRF dans le but de vérifier le taux de nickel imprégné dans les poudres. Les résultats sont présentés dans le tableau 3-8 pour les composés majoritairement présents.

Tableau 3- 8 : *Concentration des éléments C, O et Ni mesurée par analyse par XRF sur une poudre de SLX 50 broyé pendant 75 min sous O_2, imprégnée à 1 % ou 2 % de Ni*

	Poudre broyée -75 min - O_2 Imprégnée Ni 1 %	Poudre broyée -75 min - O_2 Imprégnée Ni 2 %
Composé	Concentration (%)	
C	95,076 ± 0,951	93,586 ± 0,936
O	2,783 ± 0,028	3,008 ± 0,030
Ni	1,236 ± 0,012	2,642 ± 0,026

Ce tableau montre que les poudres imprégnées avec 1 % et 2 % de Ni contiennent environ 1,2 % et 2,6 % de Ni respectivement. Ce résultat permet de confirmer la bonne imprégnation des poudres.

3.4 | Conclusion

Finalement, ce chapitre nous a permis de présenter les trois types d'échantillons utilisés dans le cadre de notre étude. Le graphite HOPG est un graphite modèle bien structuré et peu poreux. Il nous a permis de simuler la structure d'un grain de coke lors de l'étude des effets de l'irradiation (chapitre IV). Le graphite nucléaire et le graphite SLX 50 ont été étudiés dans le cadre de l'optimisation du procédé de vaporéformage (chapitre V). Les pastilles de poudres issues du broyage du graphite SLX 50 ont permis de simuler les zones les plus déstructurées des graphites irradiés, c'est-à-dire les zones les plus irradiées et donc celles contenant potentiellement le plus de ^{14}C. Nous avons également pu voir que la technique d'implantation ionique est utilisée non seulement dans le but de simuler la présence de ^{14}C dans le graphite (en implantant du ^{13}C) mais aussi pour simuler différents états de déstructuration du graphite (par implantation de ^{13}C à différentes fluences ou par implantation de ^{37}Cl). Enfin, nous avons présenté les diverses techniques de caractérisation que nous avons utilisées dont les principales sont la microsonde ionique SIMS pour l'analyse élémentaire, la microscopie optique ou la microscopie électronique à balayage pour l'observation de surface et la microspectrométrie Raman ou la microscopie électronique à transmission pour l'analyse structurale du graphite.

Chapitre IV

Etude des effets de l'irradiation sur la mobilité du ^{14}C et sur la structure du graphite

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude des effets des irradiations sur le comportement du ^{13}C implanté dans le graphite modèle HOPG. Nous étudions également l'état de la microstructure du graphite sous irradiation à l'aide d'un suivi par microspectrométrie Raman. La corrélation entre ces résultats d'analyses et les observations réalisées par MET permet une meilleure compréhension des mécanismes de déstructuration du graphite.

4.1 | Description du protocole expérimental des irradiations 147
4.1.1 | Choix des conditions d'irradiation 147
4.1.2 | Description des dispositifs d'irradiation 152
4.1.2.1 | Dispositif d'irradiation sous vide 152
4.1.2.2 | Dispositif d'irradiation sous « gaz UNGG » avec analyse Raman *in situ* 152

4.2 | Effet de la température seule 155
4.2.1 | Sur des échantillons de graphite initialement très déstructurés par l'implantation 155
4.2.1.1 | Comportement structural du graphite 155
4.2.1.2 | Comportement migratoire du ^{13}C dans le graphite 156
4.2.2 | Sur des échantillons de graphite initialement peu déstructurés 156

4.3 | Effet de l'irradiation en régime majoritairement balistique 157
4.3.1 | Sur des échantillons de graphite initialement très déstructurés 157
4.3.1.1 | Etude de l'état de la surface par MEB 157
4.3.1.2 | Etude des effets des contraintes liées à l'irradiation aux ions argon 163
4.3.1.3 | Etude de la structure du graphite par microspectrométrie Raman 167
4.3.1.4 | Etude microstructurale du graphite par MET 169
4.3.1.5 | Comportement migratoire du ^{13}C dans le graphite 170
4.3.2 | Sur des échantillons de graphite initialement peu déstructurés 172
4.3.2.1 | Etude de l'état de la surface par microscopie optique 172
4.3.2.2 | Etude de la structure du graphite par microspectrométrie Raman 173
4.3.2.3 | Etude microstructurale du graphite par MET 174
4.3.3 | Conclusion sur les effets de l'irradiation en régime majoritairement balistique 174

4.4 | Effet de l'irradiation en régime majoritairement électronique 175
4.4.1 | Sur des échantillons de graphite initialement très déstructurés 175
4.4.1.1 | S_e inférieur au seuil de création de trace (S_e = 3700 keV/µm) 175
4.4.1.2 | S_e supérieur au seuil de création de trace (S_e = 16700 keV/µm) 179
4.4.1.3 | S_e du même ordre de grandeur qu'en réacteur (S_e = 75 keV/µm) 181
4.4.2 | Sur des échantillons de graphite initialement peu déstructurés 182
4.4.2.1 | S_e inférieur au seuil de création de trace 182
4.4.2.2 | S_e supérieur au seuil de création de trace (S_e = 16700 keV/µm) 184
4.4.2.3 | S_e du même ordre de grandeur qu'en réacteur (S_e = 75 keV/µm) 185
A | Graphite HOPG vierges 186
B | Graphite initialement peu déstructuré 190
C | Graphite nucléaire vierge 197
4.4.3 | Conclusion sur les effets de l'irradiation en régime majoritairement électronique 200

4.5 | Discussions et conclusions 201

Les paramètres gouvernant le comportement des radionucléides en réacteur UNGG sont la température, qui pouvait atteindre jusqu'à 500 °C, l'irradiation neutronique et la corrosion radiolytique. L'objectif de ce travail est d'étudier les effets de l'irradiation du graphite de manière couplée ou découplée avec la température sur la mobilité du ^{13}C implanté ainsi que sur l'évolution de la structure du graphite. L'effet de la température seule ainsi que celui de la corrosion radiolytique ont été étudiés au cours des thèses de G.Silbermann [Silbermann 2013] et A.Blondel [Blondel 2013] respectivement sur le comportement du ^{13}C et du ^{37}Cl implantés dans le graphite nucléaire. Dans notre étude, nous avons choisi d'étudier un graphite modèle HOPG permettant de simuler les grains de coke constituant majoritairement le graphite nucléaire. Nous avons étudié les effets de l'irradiation et de la température sur la migration du ^{13}C et l'évolution de la structure du graphite HOPG. Dans certains cas, nous avons réalisé des expériences visant à nous approcher des conditions des réacteurs UNGG dans une configuration permettant de suivre l'évolution de la structure par microspectrométrie Raman *in situ*.

Dans ce but, nous avons cherché à simuler différents états de structure du graphite. Ainsi, afin de reproduire un état très déstructuré, nous avons implanté du ^{13}C à une fluence de 6×10^{16} at.cm^{-2} induisant 7,4 dpa (déplacements par atome) au Rd dans la zone implantée. D'autre part, pour simuler des états peu déstructurés, nous avons implanté du ^{13}C à 4×10^{14} at.cm^{-2} ou du ^{37}Cl à 5×10^{13} at.cm^{-2} induisant moins de 0,1 dpa au Rd.

Après avoir introduit les conditions expérimentales et présenté les cellules d'irradiation utilisées pour mettre en œuvre ces travaux sur les effets de l'irradiation du graphite, nous détaillerons et interpréterons les résultats. La mobilité des espèces implantées dans le graphite et l'évolution de l'état de la structure du graphite lui-même dans différents régimes d'irradiation (balistique et électronique) seront étudiés.

4.1 | Description du protocole expérimental des irradiations

4.1.1 | Choix des conditions d'irradiation

Lors de l'irradiation neutronique, les neutrons interagissent avec la matière par collisions avec les noyaux (= endommagement balistique) et par réactions nucléaires. Les premiers atomes choqués par les neutrons sont mis en mouvement. Ils suscitent alors des cascades de collisions atomiques et induisent des excitations électroniques sur leur passage et celui des atomes qu'ils déplacent (atomes de recul). L'endommagement balistique est évalué à l'aide du pouvoir d'arrêt nucléaire et peut être noté en nombre de dpa. L'effet des excitations électroniques est quant à lui quantifié à l'aide du pouvoir d'arrêt électronique.

La simulation expérimentale de l'irradiation neutronique en réacteur est réalisée par irradiation des échantillons de graphite avec des ions de natures et d'énergies différentes. Le choix de ceux-ci permet d'étudier les effets couplés et découplés des excitations électroniques et des dégâts balistiques.

Il est possible de balayer une large gamme de pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire en travaillant sur divers accélérateurs de particules. Les différentes irradiations ont été réalisées soit sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPN de Lyon, soit sur le Tandem 15 MV de l'IPN d'Orsay, soit sur le Cyclotron du CEMHTI à Orléans. Parmi les faisceaux disponibles sur le Van de Graaff de l'IPNL (proton, deuton, hélium, carbone et argon), nous avons choisi d'utiliser des faisceaux de carbone et d'argon car dans la gamme d'énergie que peut fournir l'accélérateur, ces ions nous permettent de simuler préférentiellement l'endommagement balistique. Nous avons utilisé des faisceaux d'ions

soufre et iode à haute énergie au Tandem d'Orsay dans le but de simuler préférentiellement l'effet des excitations électroniques. Enfin, nous avons travaillé sur le cyclotron du CEMHTI d'Orléans avec des ions hélium (de plus haute énergie que ceux produits à l'IPNL) afin de réaliser des irradiations dans des conditions se rapprochant de celles d'une irradiation en réacteur.

La nature de ces ions ainsi que leur énergie, ont été sélectionnées par simulations *via* le logiciel SRIM-2013 [Ziegler 1985, Ziegler 2010]. Ces calculs ont été réalisés pour un graphite de densité 2,2 très proche de la densité apparente du HOPG, graphite hautement cristallin non poreux. Pour chaque ion choisi pour l'irradiation, nous avons tracé l'évolution du pouvoir d'arrêt électronique (S_e ou $(\frac{dE}{dx})_{élec}$), du pouvoir d'arrêt nucléaire (S_n ou $(\frac{dE}{dx})_{nuc}$) et du nombre de dpa en fonction de la profondeur dans le matériau. Dans la suite du manuscrit, nous parlerons d'irradiation en régime électronique lorsqu'elle permettra de favoriser l'effet des excitations électroniques et en régime balistique lorsqu'elle permettra de favoriser l'effet des dégâts balistiques.

De plus, dans la littérature, certains auteurs considèrent qu'une irradiation est réalisée en régime balistique lorsque l'énergie par unité de masse atomique de l'ion incident est de l'ordre de quelques dizaines de keV/u et en régime électronique lorsqu'elle dépasse 1 MeV/u [Thomé 2010]. A titre indicatif, l'énergie par unité de masse atomique est donnée dans le tableau 4-1 pour les ions que nous avons choisi.

Tableau 4-1 : *Tableau récapitulant le choix des ions et des énergies pour les deux régimes d'irradiation*

Nature de l'atome	Unité de masse atomique (u)	Energie d'irradiation (keV)	Energie par unité de masse atomique (keV/u)	Régime d'irradiation préférentiel
C	12	400	33	Balistique
		600	50	
Ar	**40**	**800**	**20**	
He	**4**	**15 700**	**3 925**	Electronique
S	32	100 000	3 125	
I	127	200 000	1 575	

Dans le tableau 4-1 sont indiquées en rouge l'irradiation la plus favorable au régime balistique et en vert la plus favorable au régime électronique selon le paramètre d'énergie par unité de masse atomique.

Notons qu'initialement, les irradiations aux ions carbone devaient être réalisées à une énergie de 600 keV sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL ; cependant certaines d'entre elles ont eu lieu sur l'implanteur IMIO 400 de l'IPNL. Ce dernier ne pouvant pas atteindre 600 keV, ceci explique pourquoi elles ont été réalisées à une énergie de 400 keV.

La figure 4-1 représente les paramètres discutés précédemment (S_e, S_n et le nombre de dpa) en fonction de la profondeur, calculés dans un graphite de densité 2,2, *via* le logiciel SRIM 2013 [Ziegler 1985, Ziegler 2010] pour chaque condition d'irradiation choisie. Le calcul du nombre de dpa prend en considération les fluences utilisées pour chaque irradiation.

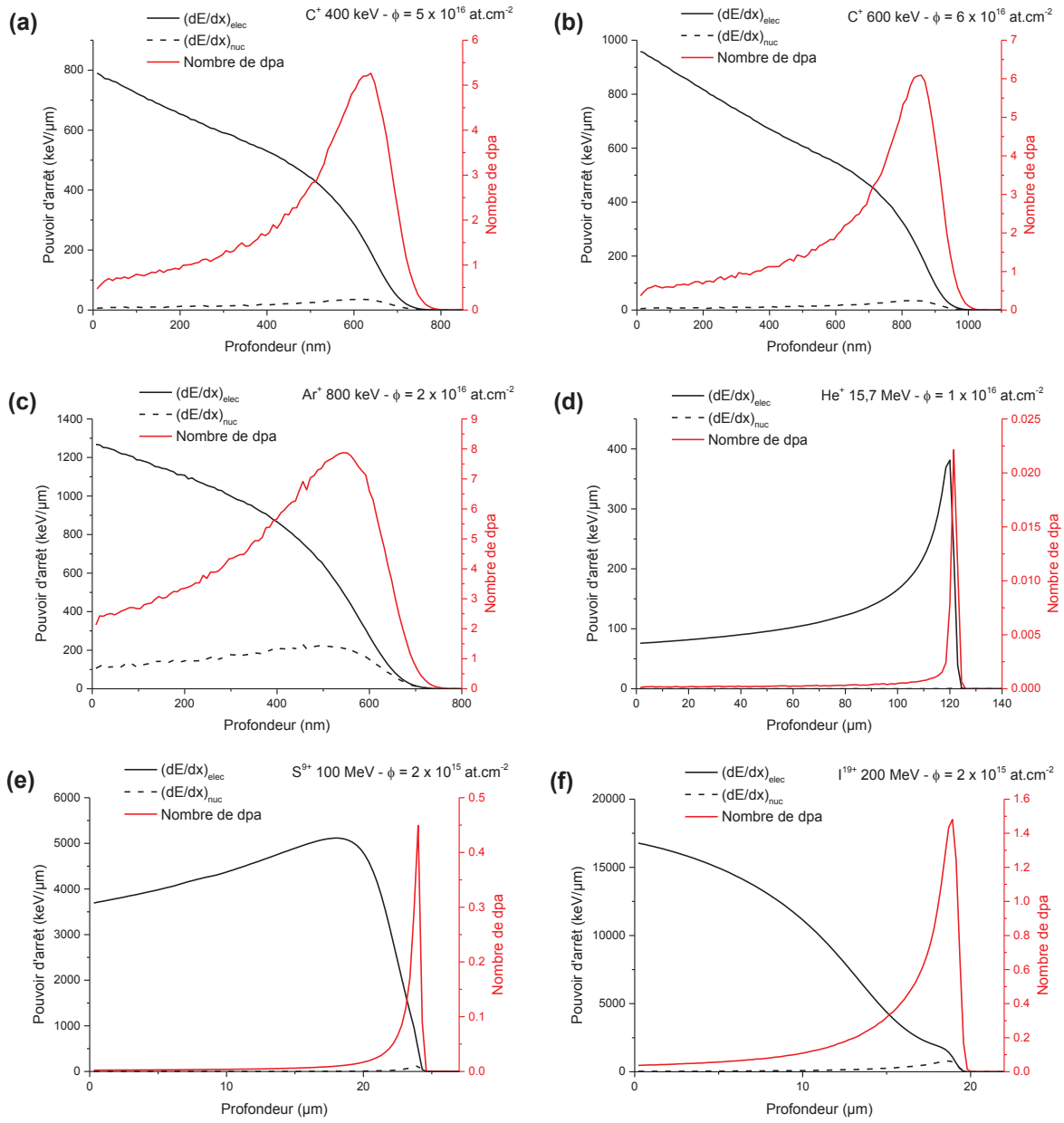


Figure 4-1 : *Résultats des calculs de S_e, S_n et du nombre de dpa réalisés via le logiciel SRIM-2013 présentés en fonction de la profondeur pour chaque condition d'irradiation (a) C^+ à 400 keV et 5 x 10^{16} ions.cm^{-2} (b) C^+ à 600 keV et 6 x 10^{16} ions.cm^{-2} (c) Ar^+ à 800 keV et 2 x 10^{16} ions.cm^{-2} (d) He^+ à 15,7 MeV et 1 x 10^{16} ions.cm^{-2} (e) S^{9+} à 100 MeV et 2 x 10^{15} ions.cm^{-2} (f) I^{19+} à 200 MeV et 2 x 10^{15} ions.cm^{-2}*

Attention, aucun de ces graphiques n'a les mêmes échelles. De plus la profondeur est en nanomètre pour les irradiations à faibles énergies (régime balistique) et en micromètre pour les irradiations aux hautes énergies (régime électronique). Ainsi, pour faciliter les comparaisons, le tableau 4-2 reprend tous les paramètres obtenus par calcul pour les différentes irradiations envisagées.

Tableau 4-2 : *Tableau récapitulatif des paramètres d'irradiation choisis ainsi que leurs caractéristiques associées, notamment dans la zone implantée, déterminées par calcul SRIM pour un graphite de densité 2,2*

Nature de l'ion	Energie (MeV)	Fluence d'irradiation (ion.cm^{-2})	Rp (nm)	Rd (nm)	S_e (keV/µm)	S_n (keV/µm)	Nombre de dpa
					Dans la zone implantée (≈ 315 nm)		
C^+	0,4	5 x 10^{16}	675	640	585	15	1,3
C^+	0,6	6 x 10^{16}	890	850	730	10	0,9
Ar^+	0,8	2 x 10^{16}	630	545	980	175	4,4
He^+	15,7	1 à 2 x 10^{16}	121 500	121 500	75	0,003	0,0001 à 0,0002
S^{9+}	100	2 x 10^{15}	24 000	24 000	3 700	1	0,002
I^{19+}	200	2 x 10^{15}	19 100	18 900	16 700	30	0,038

Notons également que le flux d'irradiation utilisé était d'environ 1 à 2 x 10^{12} ions.cm^{-2}.s^{-1} lors des irradiations aux ions carbone, argon ou hélium et d'environ 6 x 10^{10} à 1 x 10^{11} ions.cm^{-2}.s^{-1} lors des irradiations aux ions soufre ou iode.

Rappelons que la fluence d'irradiation est calculée suivant l'équation [4-1] :

$$\phi = \frac{I \times \Delta t}{S \times n \times e} \qquad [4\text{-}1]$$

avec I l'intensité du faisceau d'ions en A, Δt la durée de l'irradiation en s, S la surface irradiée en cm^2, n l'état de charge de l'ion et e la charge élémentaire (e ≈ 1,602 x 10^{-19} C).

Elle dépend de la surface de l'échantillon balayée par le faisceau d'ions, du flux et du temps. Etant donné le nombre d'expériences d'irradiation réalisées et les différentes installations utilisées, nous n'avons pas toujours effectué ces expériences dans les mêmes conditions de fluence et de flux. Ainsi, les irradiations aux ions carbone, argon et hélium ont été réalisées dans des conditions de fluence permettant d'approcher les valeurs de 2 à 3 dpa évaluées dans les conditions d'irradiation en réacteur UNGG [Bonal 2006]. Cependant, les irradiations aux ions soufre et iode ont été contraintes par l'intensité du faisceau et le temps de faisceau accordé, expliquant les plus faibles fluences obtenues. En moyenne, les irradiations aux ions carbone et argon ont duré entre 4 et 6 h, celles aux ions hélium 3 h et celles aux ions soufre et iode entre 6 et 10 h.

Au sein d'un réacteur UNGG, les dépôts d'énergie par excitations électroniques sont compris entre 0 et 700 keV/µm et peuvent aller jusqu'à 1600 keV/µm. Cependant, nous avons également exploré des domaines allant au-delà du seuil de création de trace estimé dans l'HOPG par certains auteurs [Liu 2006, Lehtinen 2011] vers 7300 ± 1500 keV/µm. Rappelons que la création de trace est un processus qui a lieu en environ 10^{-11} s. Il peut être interprété à l'aide du modèle de la pointe thermique permettant d'expliquer certaines modifications structurales induites lors d'irradiations avec des ions de haute énergie. Depuis son application aux métaux en 1956 [Seitz 1956], ce modèle a été révisé par Toulemonde [Toulemonde 1993, Toulemonde 2012]. Il consiste à supposer que l'énergie de la particule incidente, cédée aux atomes du réseau *via* l'interaction électrons-phonons, est convertie en énergie thermique. Dans la région cylindrique le long du parcours de l'ion, si l'énergie déposée est suffisamment élevée pour permettre à la température du réseau ionique d'atteindre la température de fusion

du matériau, une fusion de la région cylindrique est observée. La zone fondue se refroidit rapidement, il y a un phénomène de trempe qui peut conduire à une recristallisation. La trace correspond à la zone cylindrique recristallisée. Le rayon de ces traces dépend du volume porté à la température de fusion.

En résumé, la figure 4-2 synthétise, sous la forme de frises, les résultats des simulations réalisées pour les ions de notre étude à l'aide du logiciel SRIM-2013 [Ziegler 1985, Ziegler 2010] à une profondeur d'environ 300 nm dans un graphite de densité 2,2 et pour les fluences d'irradiation choisies lors des expériences récapitulées dans le tableau 4-2.

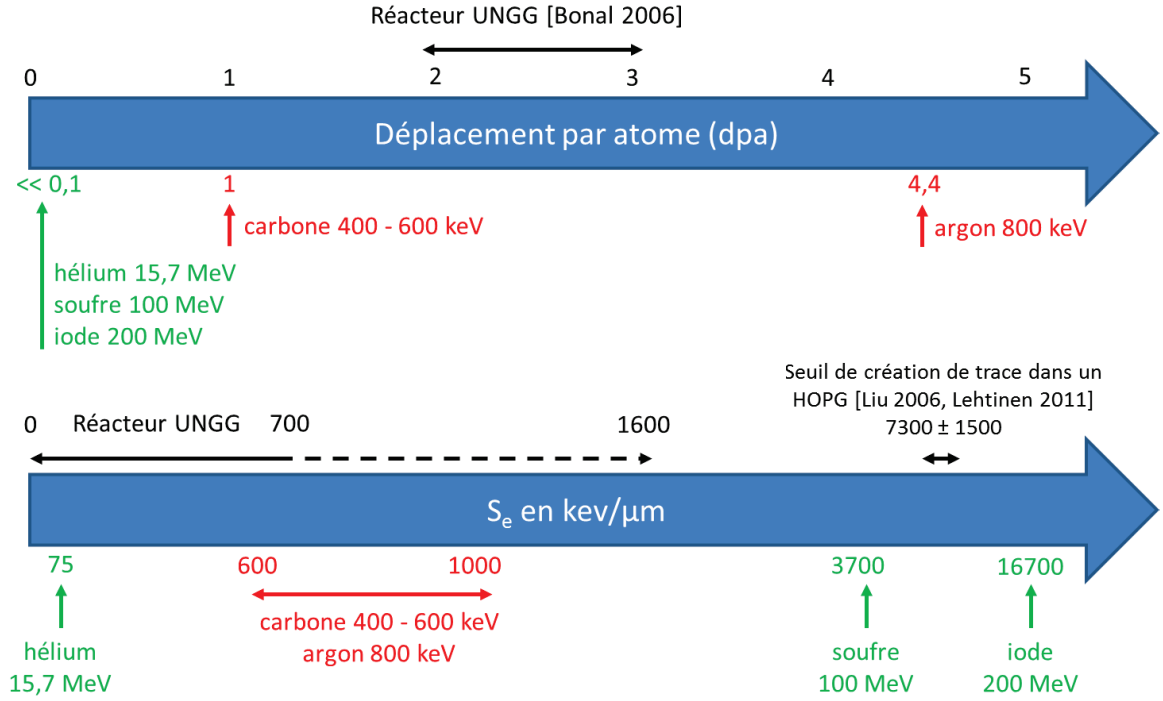


Figure 4-2 : *Nombre de dpa et pouvoir d'arrêt électronique calculés par SRIM-2013 dans la zone implantée (≈ 315 nm) dans un graphite de densité 2,2 pour les irradiations aux ions de nature, d'énergie et de fluence choisies*

Nous noterons que sur ces frises, les ions utilisés pour privilégier les effets balistiques sont indiqués en rouge et ceux utilisés pour privilégier les excitations électroniques sont de couleur verte. Ainsi, nous pouvons à nouveau constater qu'afin de travailler en régime balistique, il est préférable d'utiliser des ions carbone d'énergie comprise entre 400 et 600 keV. Il est également possible d'induire un plus grand nombre de dpa dans le graphite en effectuant une irradiation aux ions argon de faible énergie. En ce qui concerne le régime électronique nous avons choisi de travailler avec des ions hélium à une énergie de 15,7 MeV. Il est tout de même intéressant d'utiliser des ions soufre de 100 MeV afin de sortir de la gamme de pouvoir d'arrêt électronique des réacteurs UNGG ou encore au-delà avec des ions iode de 200 MeV afin d'obtenir des pouvoirs d'arrêt électronique extrêmement grands, bien au-delà du seuil de création de trace dans l'HOPG.

4.1.2 | Description des dispositifs d'irradiation

Deux dispositifs ont été utilisés pour mener les expériences d'irradiation dans différentes configurations.

4.1.2.1 | Dispositif d'irradiation sous vide

La figure 4-3 présente un schéma (a) ainsi qu'une photographie (b) de la cellule utilisée dans le premier dispositif, c'est-à-dire en configuration d'irradiation sous vide. Cette cellule, conçue et réalisée au laboratoire présente l'avantage d'être transportable et a été installée sur les différents accélérateurs pour les diverses expériences d'irradiation.

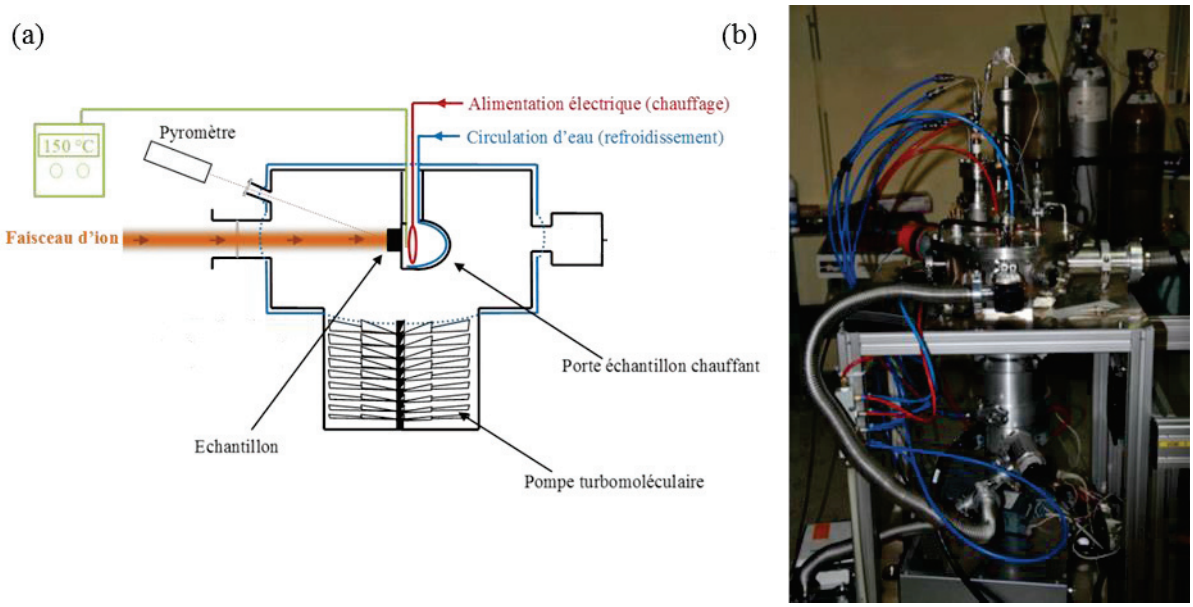


Figure 4-3 : *Représentation schématique (a) et photographie (b) de la cellule utilisée pour les expériences d'irradiation*

Lors de l'irradiation, l'échantillon est placé dans la cellule d'irradiation, sa face supérieure perpendiculaire à l'axe du faisceau incident. La cellule est entièrement sous vide secondaire (de l'ordre de 10^{-6} mbar). Un élément chauffant fixé sur le porte échantillon permet de porter l'échantillon à la température souhaitée pouvant aller jusqu'à 1000 °C. La température est mesurée au contact de l'élément chauffant, à l'arrière de l'échantillon à l'aide d'un thermocouple ainsi que sur la face irradiée de l'échantillon *via* un pyromètre. Ces mesures de température permettent de réguler l'alimentation électrique de l'élément chauffant. Une circulation d'eau froide permet de refroidir les parois de la cellule ainsi que la pompe turbomoléculaire.

4.1.2.2 | Dispositif d'irradiation sous « gaz UNGG » avec analyse Raman *in situ*

Afin de nous rapprocher des conditions d'irradiation en réacteur UNGG, nous avons choisi d'irradier le graphite à l'interface avec un gaz. D'autre part, dans le but de simuler des valeurs de Se se situant dans la gamme de celles atteintes dans les réacteurs UNGG, nous avons irradié avec des ions hélium dont l'énergie en surface de l'échantillon est de 15,7 MeV et dont le pouvoir d'arrêt électronique dans la zone implantée est de 75 keV/µm. Ces expériences ont été réalisées sur une ligne de faisceau du Cyclotron du CEMHTI à Orléans.

La grande particularité de ces expériences a été de suivre, par analyse Raman *in situ*, les modifications structurales du graphite pendant toutes les étapes des expériences. Cette nouvelle spécificité a nécessité le développement, en collaboration avec le CEMHTI d'Orléans, d'une nouvelle cellule d'irradiation sous gaz avec porte échantillon chauffant. Cette cellule unique est présentée sur la figure 4-4.

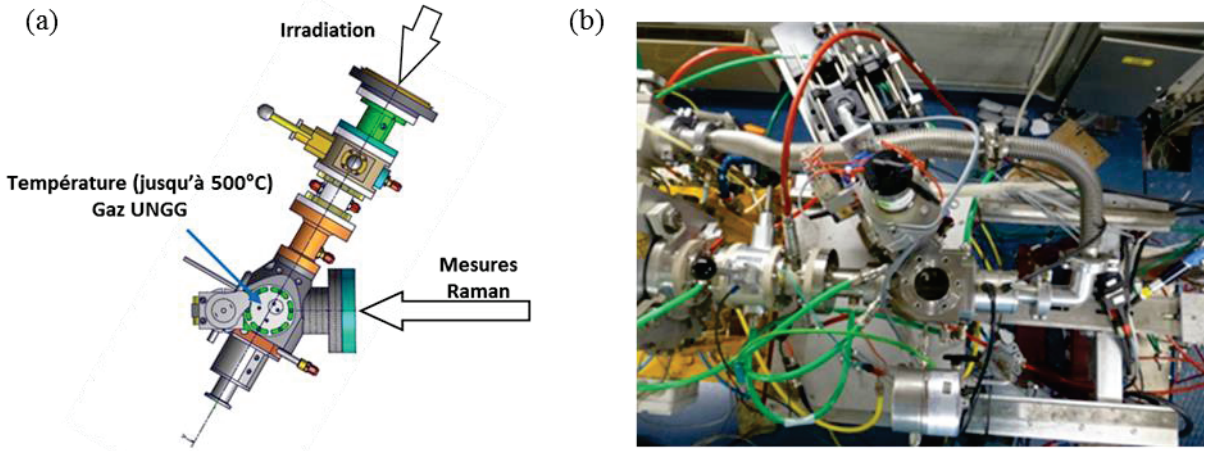


Figure 4-4 : *Représentation schématique de la cellule d'irradiation dédiée à l'analyse Raman in situ (a) et photographie de cette cellule en ligne sur le cyclotron (b)*

Pour se rapprocher des températures atteintes par le graphite en réacteur, les échantillons ont été chauffés entre la température ambiante et 500 °C. Un gaz représentatif du gaz caloporteur des réacteurs UNGG de Saint-Laurent-des-Eaux a été choisi. La composition de ce gaz, que nous appellerons par la suite « gaz UNGG » a été déterminée à partir des données de la littérature et elle est détaillée dans le tableau 4-3.

Tableau 4-3 : *Composition chimique du mélange représentatif du gaz caloporteur du réacteur SLA2*

Elément	Concentration
CO_2	Balance
CO	2,5 % vol.
CH_4	500 ppmv
O_2	100 ppmv
H_2	100 ppmv

Ce mélange est fabriqué sur mesure par la société Praxair. Le gaz majoritaire appelé gaz de balance est le CO_2. La teneur relativement élevée en méthane n'est pas représentative de tous les réacteurs UNGG. Ce gaz UNGG introduit au contact de l'échantillon peut être radiolysé et conduire au phénomène de corrosion radiolytique du graphite.

Pour ces expériences, nous avons choisi d'irradier des échantillons de graphite nucléaire et de graphite HOPG. L'énergie nominale des ions He^+ est de 28 MeV, soit 22,4 MeV lors de l'arrivée dans le gaz à l'entrée de la cellule d'irradiation et 15,7 MeV à la surface de l'échantillon de graphite. Les simulations des pertes d'énergies des ions hélium dans ce système gaz/graphite réalisées à l'aide du logiciel SRIM-2013 [Ziegler 1985, Ziegler 2010] sont présentées dans la figure 4-5. La figure 4-5 ***a***

représente la totalité du système, la figure 4-5 ***b*** représente un zoom des pouvoirs d'arrêt du gaz et la figure 4-5 ***c*** représente un zoom des pouvoirs d'arrêt du graphite.

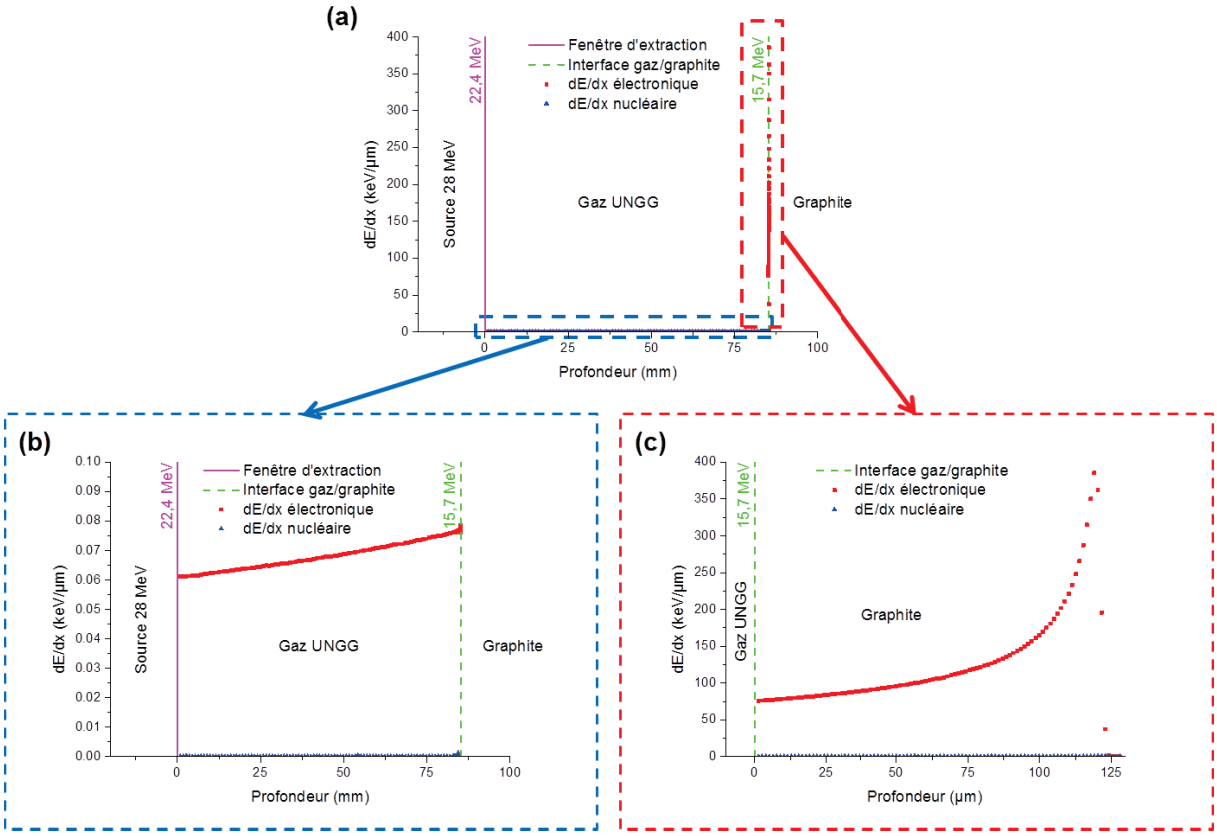


Figure 4-5 : *Résultats des simulations des irradiations aux ions He^+ de 22,4 MeV lors de l'entrée dans la cellule d'irradiation (dans le gaz) et 15,7 MeV à leur arrivée à la surface du graphite réalisées à l'aide du logiciel SRIM-2013. (a) Totalité de la simulation, (b) uniquement dans le gaz et (c) uniquement dans le graphite*

La figure 4-5 ***b*** montre que le dépôt d'énergie dans le gaz est très faible. La figure 4-5 ***c*** montre que, dans la zone implantée (de l'ordre de 250 à 300 nm) et sondée par microspectrométrie Raman, le S_e est d'environ 75 keV/µm. En revanche le Sn est quasiment nul ce qui signifie que le graphite ne subit pratiquement aucun dégât balistique complémentaire à celui induit par l'implantation préalable de ^{13}C ou de ^{37}Cl.

Les caractéristiques principales des irradiations réalisées dans cette configuration sont rappelées dans le tableau 4-4.

Tableau 4-4 : *Caractéristiques principales des irradiations menées dans des conditions proches de celles rencontrées en réacteur UNGG*

Ion	He
Energie en surface de l'échantillon	15,7 MeV
S_e dans la zone implantée (315 nm)	≈ 75 keV/µm
Température	De T_{amb} à 500 °C
Atmosphère	Gaz simulant le gaz caloporteur des réacteurs UNGG
Particularité	Analyses par microspectrométrie Raman *in situ*

Maintenant que nous avons décrit les conditions expérimentales choisies pour l'étude des effets de l'irradiation sur la mobilité du ^{13}C implanté et sur la structure du graphite, nous présentons les résultats obtenus.

4.2 | Effet de la température seule

Avant de nous intéresser aux effets de l'irradiation, nous avons souhaité vérifier les effets de la température seule. Pour cela, nous avons réalisé des recuits dans les mêmes conditions que les irradiations, c'est-à-dire que les échantillons ont été placés sur le porte-échantillon chauffant dans la cellule d'irradiation sous vide secondaire pendant des durées de 5 h (durée moyenne des irradiations) à différentes températures. Dans cette partie, nous présentons les résultats ainsi obtenus.

4.2.1 | Sur des échantillons de graphite initialement très déstructurés par l'implantation

4.2.1.1 | Comportement structural du graphite

La figure 4-6 présente les spectres Raman des échantillons tels qu'implantés (TQI) (^{13}C - ϕ = 6 x 10^{16} at.cm^{-2} - 7,4 dpa) et recuits pendant 5 h à 400, 600 et 1000 °C.

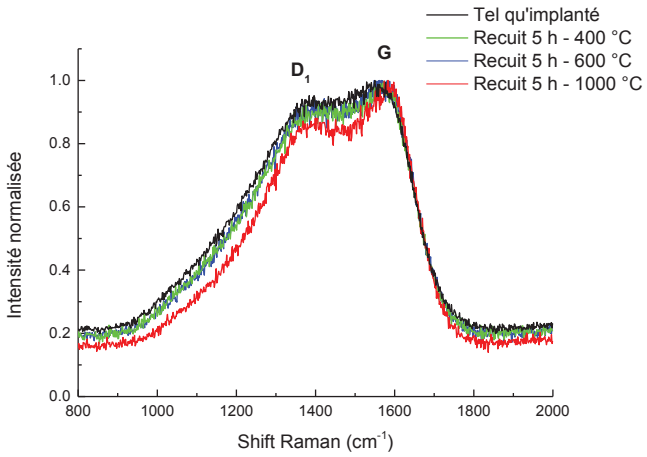


Figure 4-6 : *Spectres Raman obtenus sur des échantillons implantés en ^{13}C et recuits pendant 5 h à 400, 600 et 1000 °C comparés au spectre Raman d'un échantillon tel qu'implanté (TQI)*

Sur la figure 4-6, nous observons que le spectre d'un échantillon tel qu'implanté en ^{13}C présente une bande G intense mais large ainsi qu'une bande D_1 également très intense et très large synonyme d'un graphite très déstructuré. Nous constatons que, y compris à une température de 1000 °C, le graphite ne semble pas se réorganiser. En effet, les spectres des échantillons recuits sont très semblables à celui de l'échantillon tel qu'implanté même si nous pouvons noter une très légère diminution de l'intensité et de la largeur de la bande D_1 pour le recuit à 1000 °C.

La température a donc un effet négligeable sur la restructuration du graphite lors de recuits de 5 h.

4.2.1.2 | Comportement migratoire du ^{13}C dans le graphite

Nous avons également étudié l'effet de la température sur la mobilité du ^{13}C implanté. La figure 4-7 présente les profils de concentration de ^{13}C obtenus par analyse SIMS sur un échantillon tel qu'implanté, ainsi que sur des échantillons recuits pendant 5 h à 400, 600 et 1000 °C. Le tableau 4-5 regroupe les valeurs des aires, des largeurs à mi-hauteur et des Rp de chaque profil présenté sur la figure 4-7.

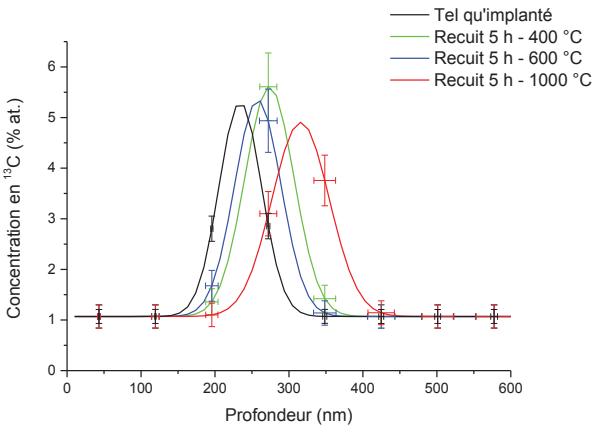


Figure 4-7 : *Profils de concentration de ^{13}C obtenus par analyse SIMS sur un échantillon tel qu'implanté ainsi que sur des échantillons recuits pendant 5 h à 400, 600 et 1000 °C*

Tableau 4-5 : *Valeurs des aires, des largeurs à mi-hauteur et des Rp des profils de concentration de ^{13}C des échantillons recuits à différentes températures*

	Aire (% at.nm)	FWHM (nm)	Rp (nm)
Tel qu'implanté	306 ± 17	68 ± 7	234 ± 2
400 °C	378 ± 19	78 ± 8	274 ± 12
600 °C	338 ± 18	74 ± 7	258 ± 11
1000 °C	372 ± 19	91 ± 9	316 ± 13

Cette figure et les valeurs de ce tableau montrent que les profils des échantillons recuits sont très proches de celui de l'échantillon tel qu'implanté mis à part celui de l'échantillon recuit à 1000 °C qui est légèrement décalé. Lors des recuits, les aires sous les profils et les largeurs à mi-hauteur sont conservées aux incertitudes près. Il n'y a donc pas de relâchement du ^{13}C. La température a donc un effet négligeable sur la mobilité du ^{13}C implanté dans le graphite.

4.2.2 | Sur des échantillons de graphite initialement peu déstructurés

Nous avons également étudié le comportement des échantillons initialement peu déstructurés par l'implantation en ^{37}Cl. La figure 4-8 présente l'état de structure du graphite implanté (^{37}Cl - ϕ = 5 x 10^{13} at.cm^{-2} - 0,02 dpa) étudié par microspectrométrie Raman à différentes températures.

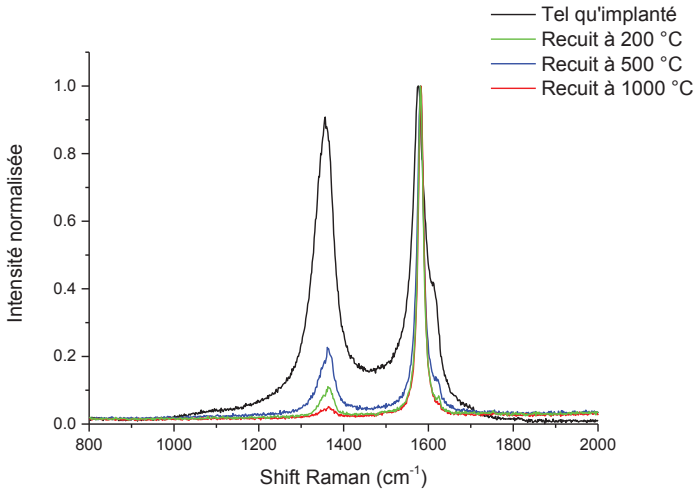


Figure 4-8 : *Spectres Raman obtenus sur un échantillon tel qu'implanté en ^{37}Cl ainsi que sur des échantillons implantés et recuits à 200, 500 et 1000 °C*

Cette figure montre que le spectre Raman de l'échantillon tel qu'implanté est composé de deux bandes bien distinctes. Les bandes G et D_1 sont toutes les deux intenses et fines. Lorsque l'échantillon implanté est chauffé, l'intensité de la bande de défauts diminue fortement. Ainsi, le graphite se réorganise progressivement dès 200 °C.

4.3 | Effet de l'irradiation en régime majoritairement balistique

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus lors des irradiations en régime majoritairement balistique. Nous étudions l'état de la structure par microspectrométrie Raman ainsi que l'évolution des profils de concentration de ^{13}C obtenus par SIMS après chaque irradiation et nous les comparons aux profils des échantillons tels qu'implantés afin d'observer d'éventuels phénomènes de migration du ^{13}C dans le graphite sous l'effet de l'irradiation.

4.3.1 | Sur des échantillons de graphite initialement très déstructurés

Comme précédemment, nous commençons par étudier l'effet de l'irradiation sur l'état de la structure et de la surface du graphite ainsi que sur l'évolution des profils de ^{13}C implanté. Dans un premier temps, nous illustrons l'état de la surface à l'aide de clichés réalisés par MEB, puis nous présentons les résultats obtenus par microspectrométrie Raman sur l'état de structure du graphite. Enfin, nous montrons les profils de concentration en ^{13}C obtenus par SIMS.

4.3.1.1 | Etude de l'état de la surface par MEB

L'observation par MEB des échantillons après les irradiations montre que l'état de la surface a été très fortement dégradé. La figure 4-9 présente l'état de la surface pour les irradiations aux ions argon à température ambiante.

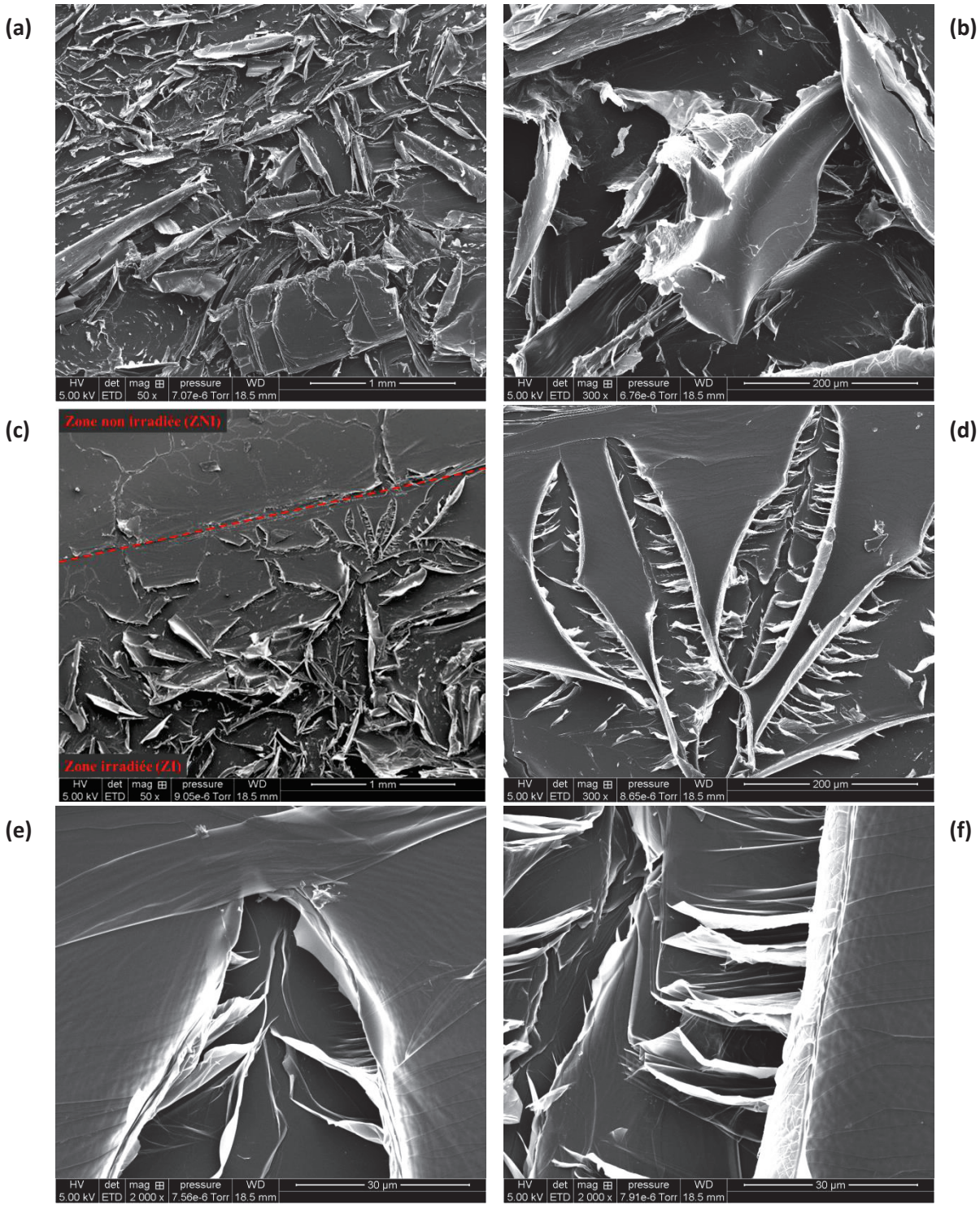


Figure 4-9 : *Observation par MEB de l'état de la surface des échantillons irradiés aux ions Ar^+ de 800 keV à température ambiante à différents grossissements au centre de la zone irradiée (a, b) et en bordure de la zone irradiée (c, d, e, f)*

Les clichés ***a*** et ***b*** sont pris au centre de la zone irradiée. Ils montrent un état de surface très fortement déstructuré et désordonné. En bordure de la zone irradiée (cliché ***c***), les dégâts sont moins importants. L'observation de cette zone dévoile la façon dont le processus de déstructuration est initié. Nous observons à plus fort grossissement l'ouverture des fissures et le décollement des feuillets qui commencent à se recourber (clichés ***d***, ***e*** et ***f***).

La figure 4-10 présente l'état de la surface pour les irradiations aux ions argon à 600 °C.

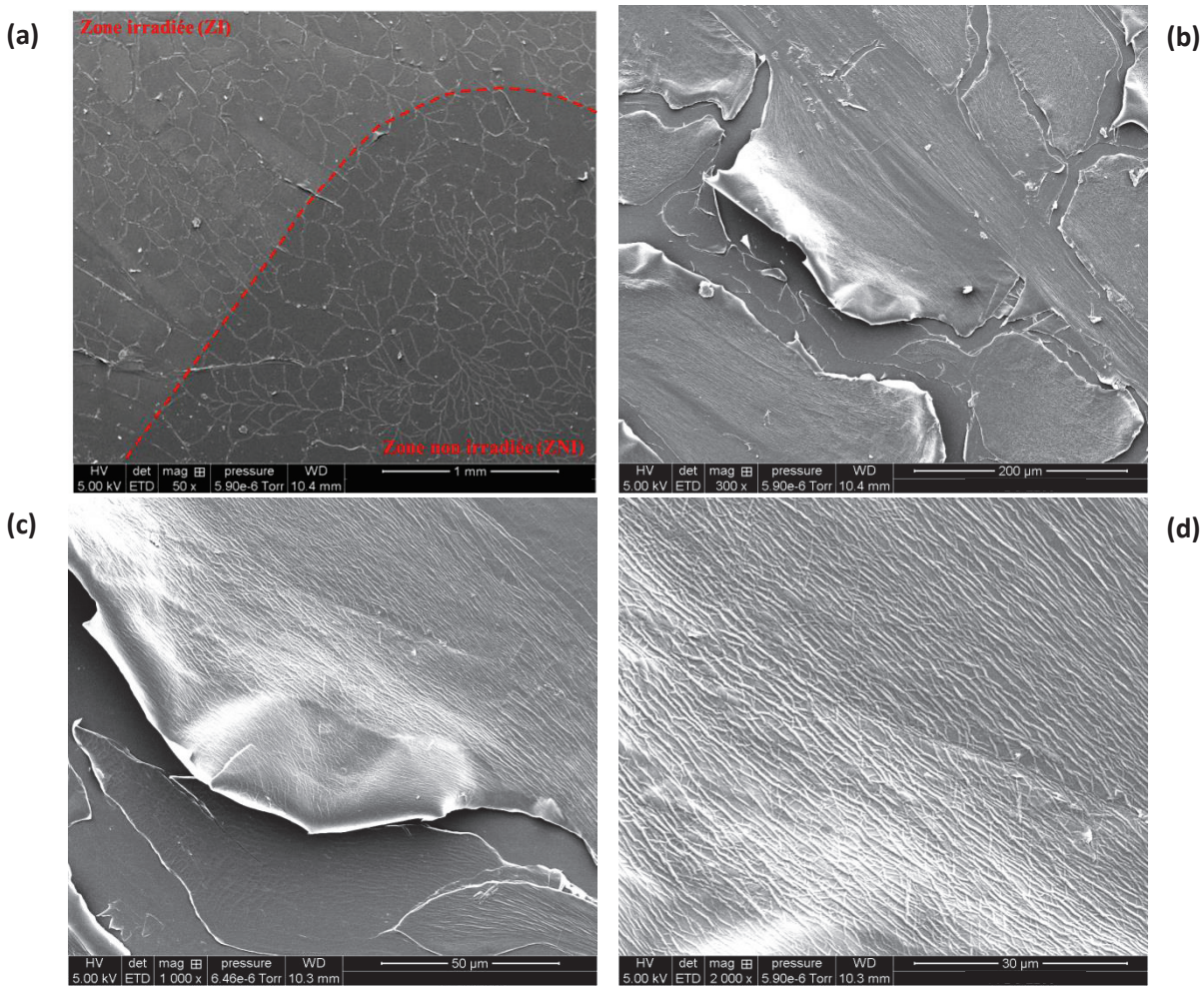
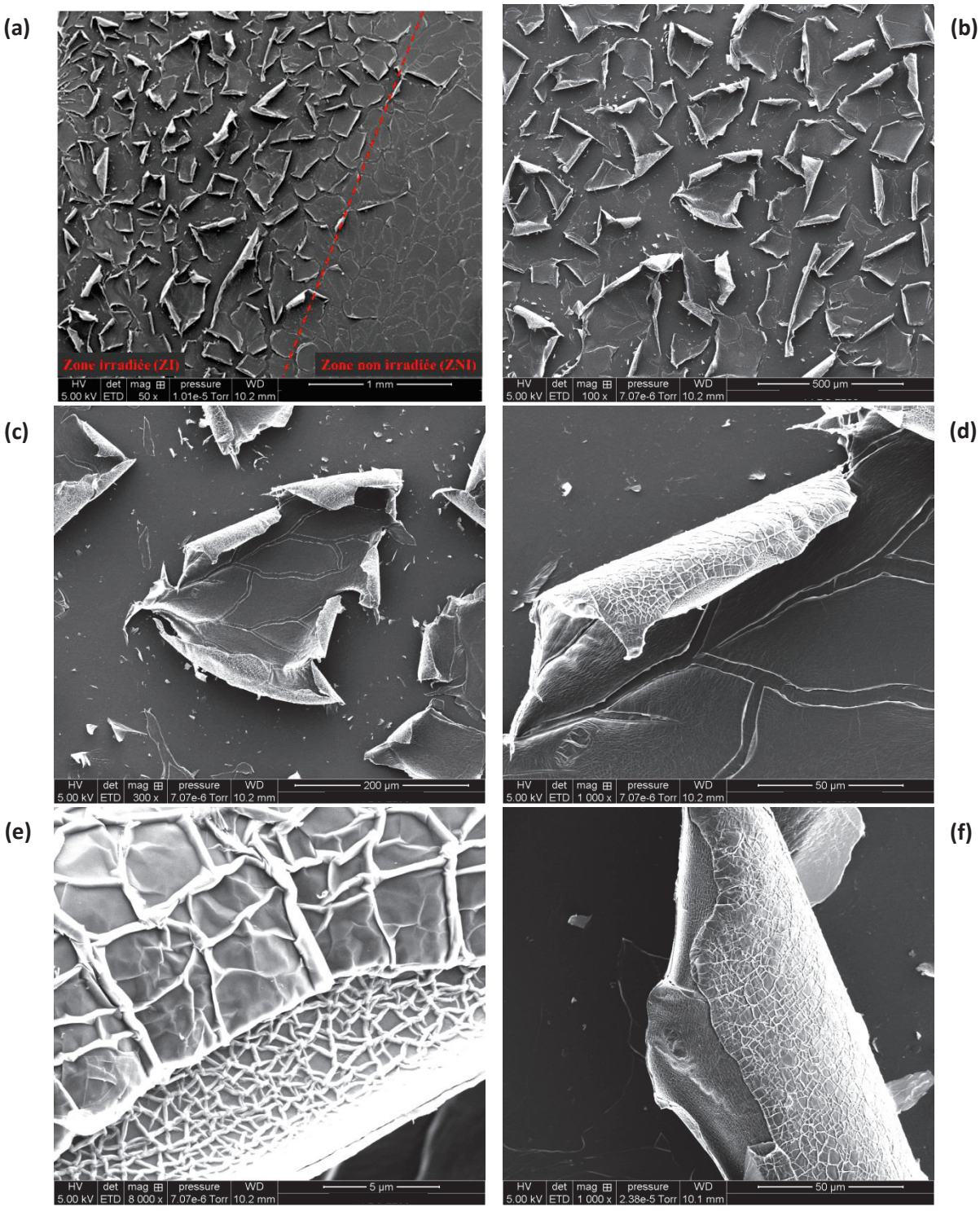


Figure 4-10 : *Observation par MEB de l'état de la surface des échantillons irradiés aux ions Ar^+ de 800 keV à 600 °C à différents grossissements*

Sur le cliché ***a*** de cette figure, nous pouvons identifier une zone foncée qui correspond à la zone non irradiée située sous la patte maintenant l'échantillon en place lors de l'irradiation et une zone plus claire qui a été irradiée. Les trois autre clichés ont été pris dans la zone irradiée et montrent un amas de feuillets en train de se détacher du reste de l'échantillon. Sa surface est couverte de plissures orientées dans une même direction comme le montre le cliché ***d***.

Enfin, la figure 4-11 présente l'état de la surface pour les irradiations aux ions argon à 1000 °C.


(a)
Zone irradiée (ZI)
Zone non irradiée (ZNI)
HV 5.00 kV | det ETD | mag 50 x | pressure 1.01e-5 Torr | WD 10.2 mm | 1 mm
(b)
HV 5.00 kV | det ETD | mag 100 x | pressure 7.07e-6 Torr | WD 10.2 mm | 500 µm
(c)
HV 5.00 kV | det ETD | mag 300 x | pressure 7.07e-6 Torr | WD 10.2 mm | 200 µm
(d)
HV 5.00 kV | det ETD | mag 1 000 x | pressure 7.07e-6 Torr | WD 10.2 mm | 50 µm
(e)
HV 5.00 kV | det ETD | mag 8 000 x | pressure 7.07e-6 Torr | WD 10.2 mm | 5 µm
(f)
HV 5.00 kV | det ETD | mag 1 000 x | pressure 2.38e-5 Torr | WD 10.1 mm | 50 µm

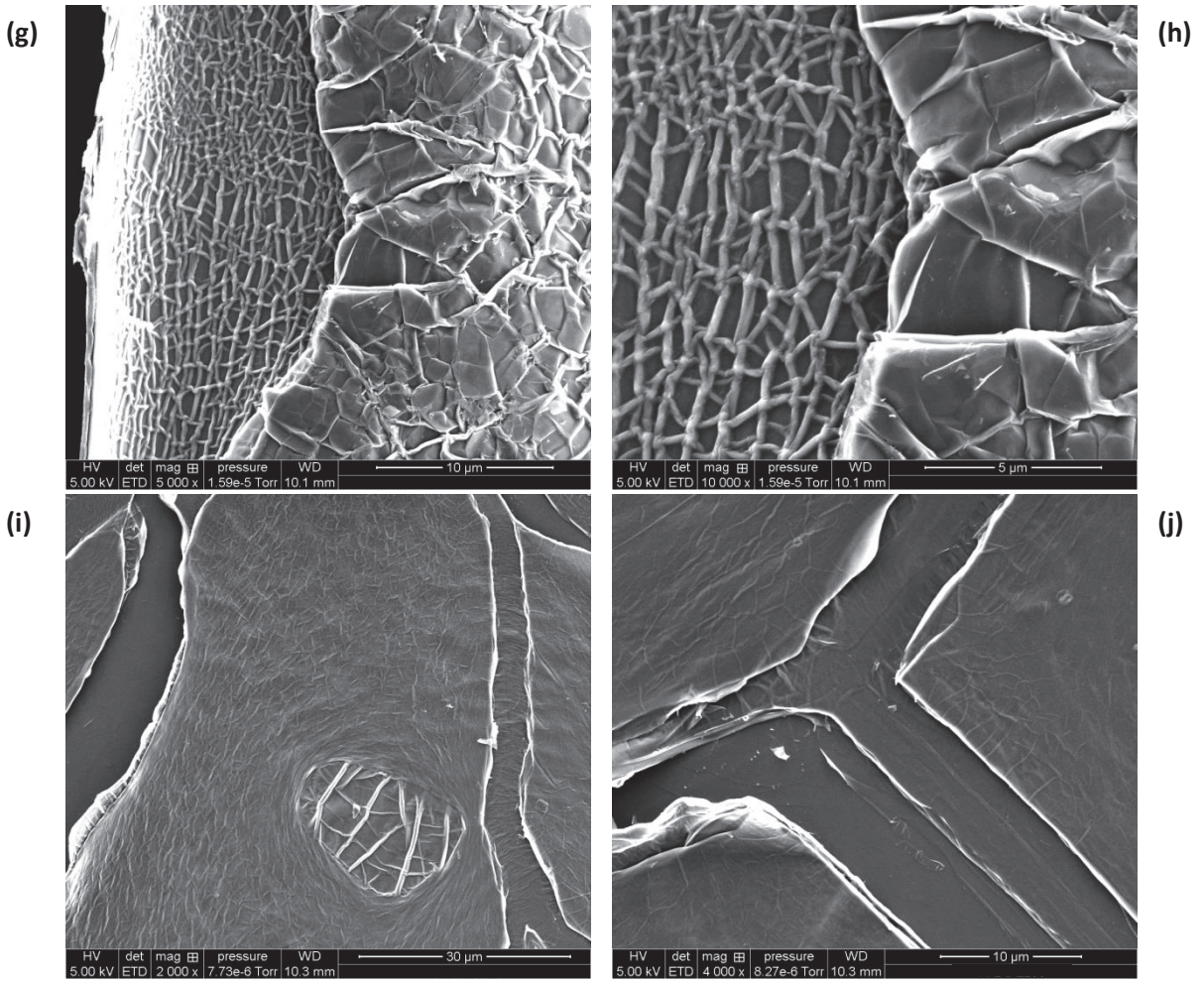


Figure 4-11 : *Observation par MEB de l'état de la surface des échantillons irradiés aux ions Ar^+ de 800 keV à 1000 °C à différents grossissements*

Le cliché ***a*** de cette figure montre le bord de la zone irradiée. Ainsi, nous pouvons comparer l'état de surface de la zone irradiée sur le côté gauche du cliché et la zone non irradiée, c'est-à-dire tel qu'implantée, sur le côté droit. Les clichés ***b***, ***c***, ***d***, ***e*** d'une part et ***f***, ***g***, ***h*** d'autre part, représentent deux zones différentes présentant des feuillets recourbés et recouverts de plissures dans la partie irradiée. Le cliché ***i*** représente un feuillet de surface plissé au sein duquel un trou s'est formé, laissant ainsi apparaître le feuillet inférieur couvert de plissures plus grandes. Enfin le cliché ***j*** montre les différentes épaisseurs de feuillets qui ont été fissurées pendant l'irradiation.

De manière plus générale, nous constatons que l'irradiation à température ambiante cause bien plus de dommages sur la surface des échantillons que les irradiations en température. De plus, à plus fort grossissement, nous observons les phénomènes qui sont à l'origine des importants stigmates de l'irradiation à la surface des échantillons comme sur les clichés ***d***, ***e*** et ***f*** de la figure 4-9, ***c*** et ***d*** de la figure 4-10 et ***d***, ***e***, ***f***, ***g***, ***h***, ***i*** et ***j*** de la figure 4-11. Sur ces différentes images, nous observons des zones ou les feuillets de surface commencent à se déchirer comme sur le cliché ***e*** de la figure 4-9. Des amas de feuillets vont ensuite se recourber sur eux-mêmes en suivant la fissure (déchirure) comme sur les clichés ***c***, ***d*** et ***f*** de la figure 4-11. Certains feuillets sont froissés en surface tels que ceux représentés sur le cliché ***d*** de la figure 4-10 ou le cliché ***i*** de la figure 4-11. Lorsque nous observons la courbure des amas de feuillets à plus fort grossissement, nous constatons que les feuillets sont froissés plus ou

moins finement selon la profondeur à laquelle ils se trouvaient comme sur les clichés ***e***, ***g*** et ***h*** de la figure 4-11. Ce phénomène est illustré par la représentation schématique de la figure 4-12.

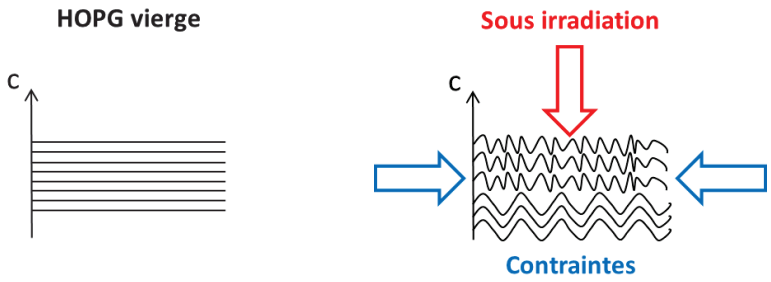


Figure 4-12 : *Représentation schématique de l'hypothèse de formation des froissements sur les feuillets de surface recourbés*

Nous avons réalisé des mesures topographiques des surfaces irradiées, par interférométrie optique, dans des zones similaires à celles observées sur les clichés de MEB présentés précédemment (figure 4-11). La figure 4-13 illustre schématiquement les résultats obtenus. Afin d'avoir une idée plus précise de l'espace séparant les amas de feuillets (cf encadré bleu de la figure 4-13), nous l'avons mesuré et évalué à 2 µm sur la zone correspondant au cliché de la figure 4-11 ***e***. Par ailleurs, sur ces mêmes échantillons, d'autres zones présentant des amas de feuillets recourbés telle que celle présentée en figure 4-14 montrent que ces amas sont clairement disjoints.

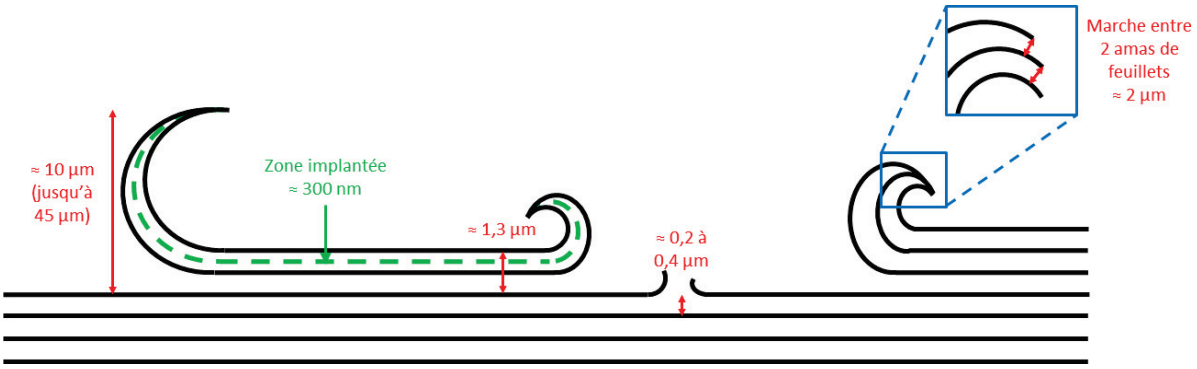


Figure 4-13 : *Schéma représentatif des mesures d'interférométrie optique réalisées sur la surface dégradée de l'échantillon irradié aux ions Ar^+ de 800 keV à 1000 °C*

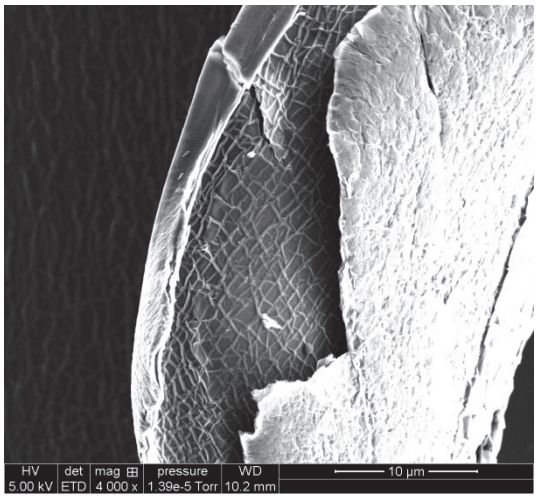


Figure 4-14 : *Cliché de MEB montrant l'espacement entre deux amas de plans de graphène sur la courbure d'un pétale en surface d'un échantillon implanté en ^{13}C puis irradié aux ions argons de 800 keV à 1000 °C*

Notons cependant que l'état de la surface des échantillons irradiés aux ions carbone n'est pas comparable à celui des échantillons irradiés aux ions argon. En effet, il est bien moins dégradé car les irradiations aux ions carbone entraînent moins de 1 dpa en surface tandis que celles aux ions argon en entraînent 4,4. De ce fait, les clichés correspondants ne sont pas montrés ici.

Nous avons réalisé des analyses Raman sur les différents feuillets et les résultats sont présentés dans la section suivante.

4.3.1.2 | Etude des effets des contraintes liées à l'irradiation aux ions argon

Etant donné l'état très dégradé de la surface, observable directement à l'œil nu sur les échantillons irradiés en régime balistique, il nous a semblé intéressant d'analyser par microspectrométrie Raman les différentes zones identifiées précédemment : les feuillets d'extrême surface fissurés, froissés et repliés sur eux-mêmes (n° 1 de la figure 4-15 ***a***) et les feuillets plus en profondeur visibles à travers les fissures des feuillets de surface (n° 2 et 3 de la figure 4-15 ***a***). Nous avons donc réalisé plusieurs cartographies par microspectrométrie Raman sur un échantillon particulièrement dégradé mais sur lequel des feuillets proches de la surface sont encore intacts. Cet échantillon a été irradié aux ions Ar^+ de 800 keV à 1000 °C (fluence de 2 x 10^{16} ions.cm^{-2} et flux de 1,3 x 10^{12} ions.cm^{-2}.s^{-1}). Nous avons choisi plusieurs zones planes présentant des feuillets de surface fissurés ainsi que des feuillets plus profonds visibles dans les fissures. Il a été important d'éviter les feuillets de surface repliés car l'altitude importante de ces derniers aurait nécessité de modifier la mise au point du laser utilisé pour l'analyse Raman. Dans la suite de ce paragraphe, nous présentons les résultats d'une de ces cartographies. La zone choisie se situe au centre de la zone irradiée et elle est représentée sur les clichés de MEB pris à différents grossissements en figure 4-15.

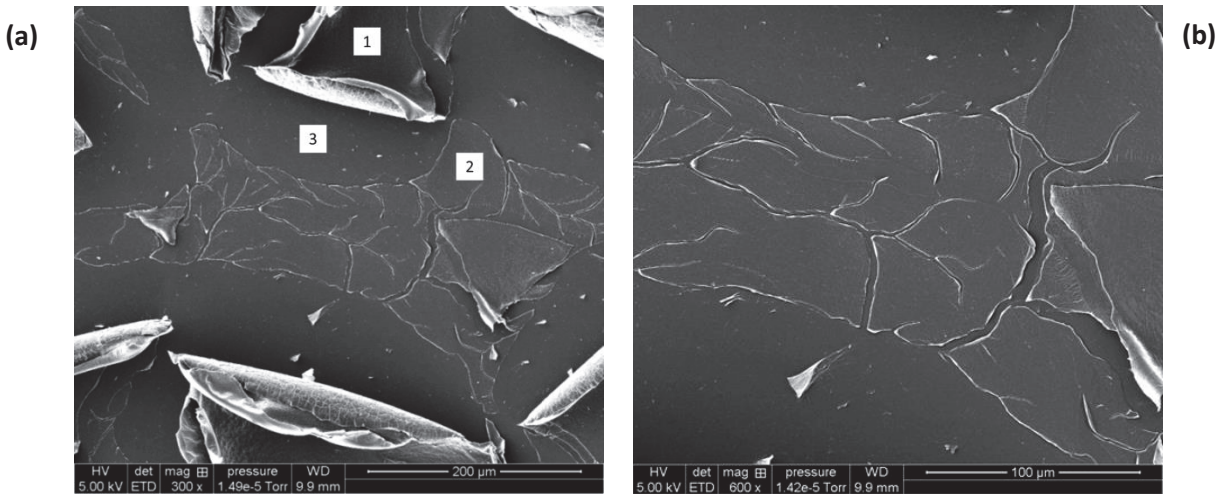


Figure 4-15 : *Observation par MEB de la zone de la cartographie Raman à différents grossissements*

Nous avons d'abord analysé ponctuellement, par microspectrométrie Raman, certaines zones identifiées sur le cliché de MEB de la figure 4-15 ***a***. Ces zones correspondent à la surface initiale de l'échantillon (n° 1) et à des plans inférieurs à différents niveaux dévoilés par le décollement des plans de surface lors de l'irradiation (n° 2 et 3). Les spectres Raman correspondant à ces zones sont présentés en figure 4-16.

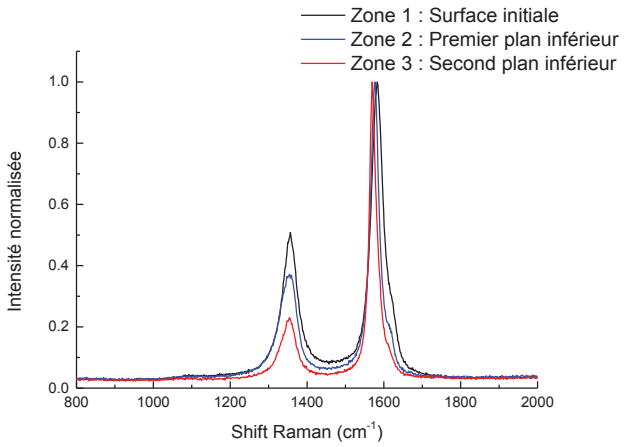


Figure 4-16 : *Spectres Raman ponctuels réalisés dans différentes zones de l'échantillon irradié aux Ar^+ de 800 keV à 1000 °C. Ces zones sont repérées sur le cliché de MEB de la figure 4-15 pris au grossissement x 300*

Ces spectres montrent que plus le plan se trouve en surface de l'échantillon, plus la bande de défaut D_1 est intense, c'est-à-dire plus l'échantillon est déstructuré. Ceci s'explique par le fait que les plans les plus proches de la surface ont été déstructurés par l'implantation en ^{13}C puis par l'irradiation alors que les plans plus en profondeur sont probablement situés à une distance supérieure au Rp de l'implantation et ont donc été déstructurés par l'irradiation uniquement.

La zone présentée en figure 4-15 ***b*** a également été analysée par interférométrie optique dans le but de mesurer une différence d'altitude entre les feuillets de surface et les feuillets plus profonds, sur les bords et dans les fissures, et d'estimer ainsi l'épaisseur de la couche fissurée. Le résultat de l'analyse par interférométrie est présenté en figure 4-17. Sur cette cartographie, on reconnait clairement la zone choisie avec, en bleu foncé, le plan inférieur plus en profondeur que le plan supérieur en

vert et cyan. La différence d'altitude entre ces deux plans est sensiblement la même en bord de plans et dans les fissures et correspond environ à 600 nm. Pour information, la hauteur des plans repliés sur eux-mêmes dépasse 1,5 µm et atteint même jusqu'à 6 µm au sommet de la courbure.

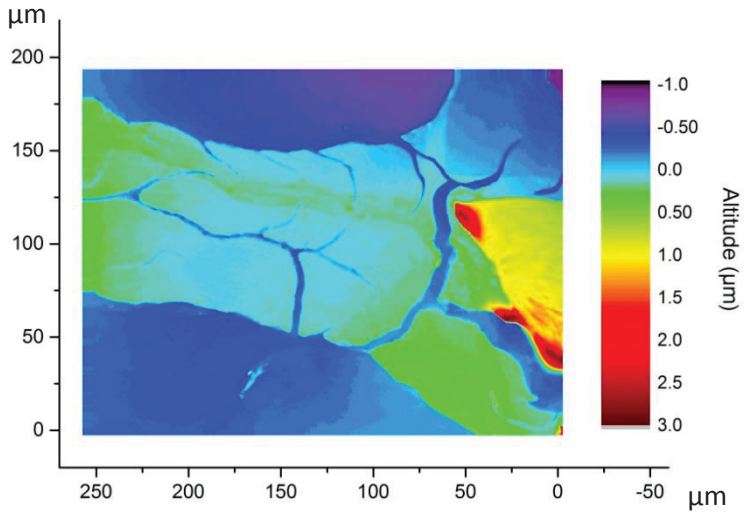


Figure 4-17 : *Cartographie de la topographie mesurée par interférométrie optique sur la zone sélectionnée pour l'analyse par microspectrométrie Raman*

Nous avons donc réalisé une cartographie par microspectrométrie Raman sur une surface de 60 x 80 µm^2 au centre de cette zone. Divers paramètres caractéristiques des spectres Raman ont été étudiés tels que le rapport I_D/I_G, l'intensité et l'aire des bandes ou encore leur largeur à mi-hauteur. Le rapport I_D/I_G semble indiquer que le graphite est plus déstructuré au fond des fissures donc sur les feuillets inférieurs puisqu'il est d'environ 0,50 contre environ 0,35 sur le plan supérieur. Cependant, le paramètre évoluant le plus significativement sur les spectres Raman est la position de la bande G. La cartographie de la figure 4-18 ***b*** représente la valeur de la position de la bande G en cm^{-1}. Sur cette même figure, un cliché de MEB (figure 4-18 ***a***) représente la zone sur laquelle a été réalisée la cartographie.

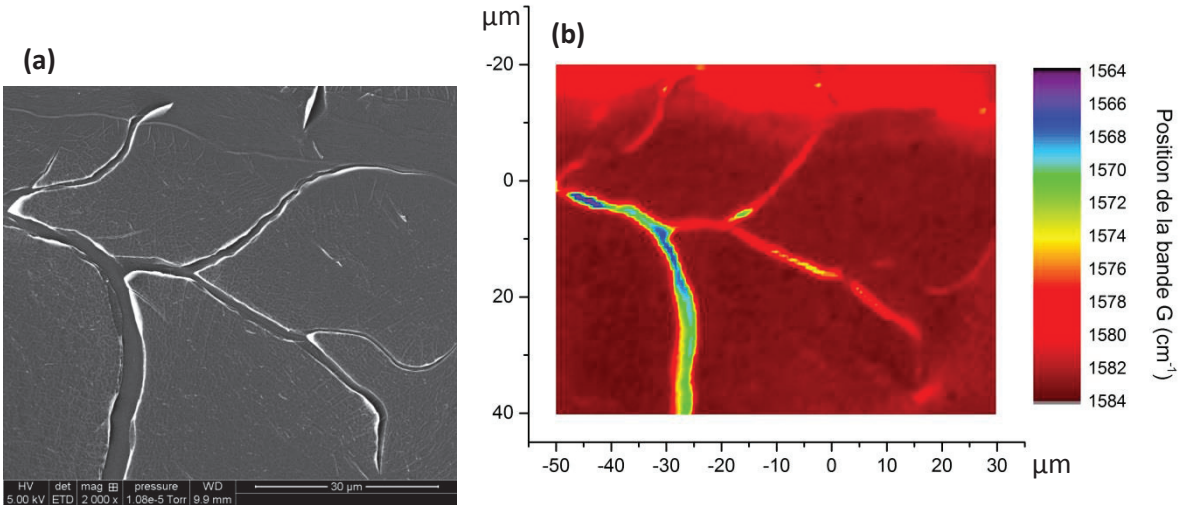


Figure 4-18 : *Cliché de MEB de la zone cartographiée (a) et suivi de l'évolution de la position de la bande G sur les spectres Raman de la cartographie (b)*

La cartographie Raman de la figure 4-18 ***b*** montre que le signal Raman est fortement lié à la position à laquelle est réalisée l'analyse sur l'échantillon. D'autre part, la cartographie indique une très grande disparité de la position de la bande G en fonction de la zone analysée. En effet, sur les feuillets de surface, la bande G est positionnée à environ 1583 cm^{-1} tandis qu'au fond des fissures, donc sur les feuillets inférieurs, nous pouvons la trouver jusqu'à environ 1563 cm^{-1}. Sachant que pour un HOPG vierge ou un HOPG tel qu'implanté, elle se situe normalement à 1582 cm^{-1} [Ferrari 2000], cela signifie que la bande G est déplacée vers les basses valeurs de shift d'environ 20 cm^{-1}. Par conséquent, il est permis de supposer que les feuillets inférieurs ont été plus fortement dégradés lors de l'irradiation que les feuillets d'extrême surface.

Des travaux effectués en 2011 viennent consolider notre hypothèse [Frank 2011 a]. En effet dans cette étude, une analyse a été réalisée par microspectrométrie Raman sur une monocouche de graphène soumise à des déformations uniaxiales de tension ou de compression. Le suivi de l'évolution de la bande G du graphite montre un dédoublement de cette dernière en deux sous-bandes G^- et G^+ observé dans les deux directions des contraintes et induit par un abaissement de symétrie. La figure 4-19 résume les résultats obtenus sur l'évolution de la bande G.

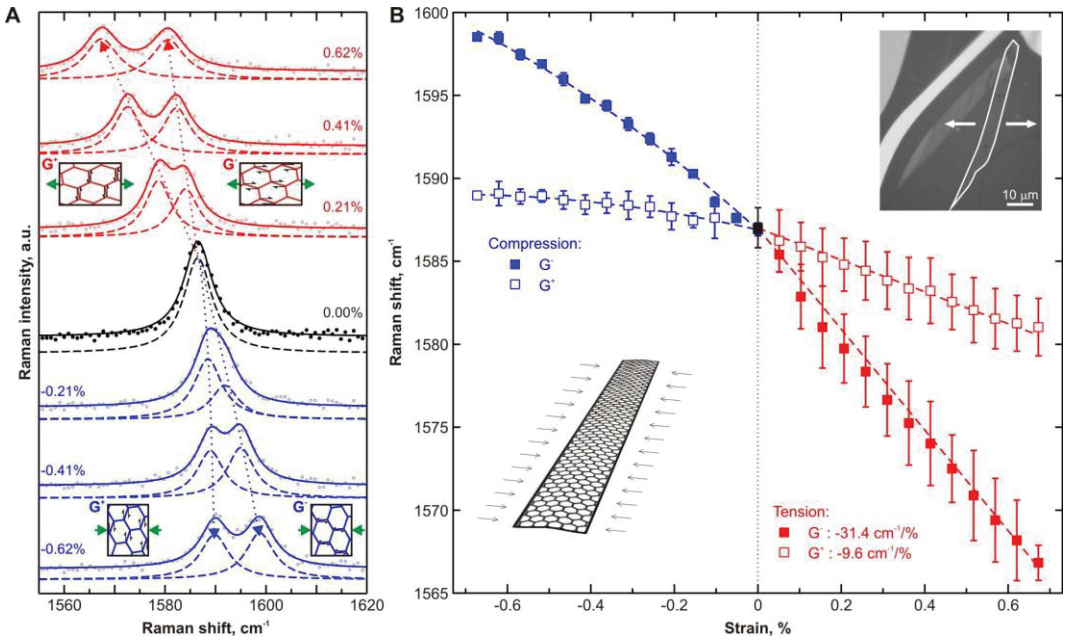


Figure 4-19 : *Evolution de la bande G dans une monocouche de graphène (médaillon dans B) sous contraintes uniaxiales par microspectrométrie Raman ($\lambda_{excitation}$ = 785 nm) [Frank 2011 a]*

Sur cette figure, les spectres (dans ***A***) et les positions des sous-bandes G (dans ***B***) sont colorés en rouge pour la tension, en bleu pour la compression et en noir lorsqu'aucune contrainte n'est appliquée. Le niveau de contrainte est indiqué (en %) pour chaque série de courbe. Les courbes en pointillés (dans ***A***) sont les composantes individuelles Lorentziennes du spectre expérimental (points) et la courbe en trait plein représente leur convolution. Les lignes en pointillés (dans ***B***) représentent l'ajustement des points expérimentaux linéaire pour la tension (les taux de déplacement sont indiqués dans la légende) et polynomial de second ordre pour la compression.

Comme nous pouvons le constater sur la figure, en général, les contraintes de tension induisent un déplacement de la bande G vers les basses valeurs de *shift Raman* (ramollissement du phonon de l'anglais *phonon softening*) en rouge sur la figure, tandis que les contraintes de compression induisent un déplacement de la bande G vers les hautes valeurs de *shift Raman* (durcissement du phonon de

l'anglais *phonon hardening*) en bleu. De plus, le dédoublement de la bande G en deux composants est dû à un abaissement de la symétrie du réseau cristallin [Frank 2010, Frank 2011 b, Sgouros 2016]. Les schémas des modes de vibration spécifiques aux bandes G^+ et G^- en fonction de l'axe de la contrainte sont illustrés dans la figure 4-19 ***A*** [Frank 2011 a] ainsi que sur la figure 4-20 [Mohiuddin 2008].

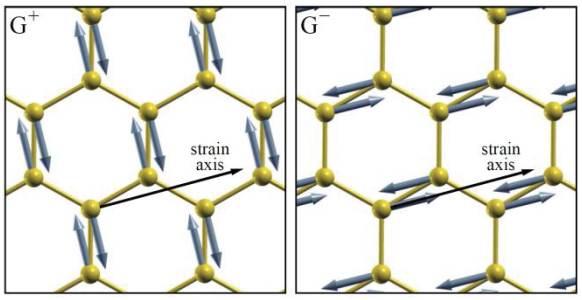


Figure 4-20 : *Représentation schématique des modes de vibration des bandes G^+ et G^- issues du dédoublement de la bande G en fonction de l'axe de la contrainte [Mohiuddin 2008]*

Ainsi, dans notre cas, la bande G s'étant déplacée vers 1563 cm^{-1}, cela signifierait d'après cette étude que les feuillets inférieurs sont sous contrainte et notamment en tension. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que lors de l'irradiation à 1000 °C, soit l'irradiation, soit la température, soit une combinaison de ces deux paramètres a provoqué une tension des plans de graphène et donc des feuillets (superposition de plusieurs plans de graphène). Les feuillets de surface se sont déchirés sous l'effet combiné de la tension et de l'irradiation (qui arrache des atomes aux plans de graphène) libérant ainsi la contrainte pour les feuillets de surface mais pas pour ceux en profondeur, moins impactés par la déstructuration liée à l'irradiation (moins de dpa).

Toutefois, à la différence de l'étude présentée précédemment [Frank 2011 a], dans notre cas la bande G ne semble pas clairement se dédoubler car les contraintes ne sont pas uniaxiales.

Ces cartographies n'ont pas pu être réalisées sur les échantillons irradiés à température ambiante du fait de leur très grande déstructuration en surface comme nous l'avons constaté sur les clichés de MEB dans la section 4.3.1.1. Cette topographie très contrastée empêche de réaliser correctement des cartographies Raman dans la zone irradiée.

4.3.1.3 | Etude de la structure du graphite par microspectrométrie Raman

Nous allons maintenant comparer les spectres Raman obtenus sur des échantillons irradiés à différentes températures soit avec des faisceaux d'ions carbone, soit avec des faisceaux d'ions argon. Rappelons que les irradiations aux ions C^+ à des énergies de 400 ou 600 keV sont réalisées à des fluences permettant d'atteindre environ 1 dpa dans la zone implantée et que celles aux ions Ar^+ de 800 keV permettent d'atteindre 4,4 dpa. Les spectres de microspectrométrie Raman des échantillons irradiés dans ces conditions sont respectivement présentés dans la figure 4-21 ***a*** et 4-21 ***b*** et comparés au spectre d'un échantillon tel qu'implanté. De plus le tableau 4-6 regroupe les valeurs des rapports I_{D1}/I_G pour les échantillons simplement recuits ainsi que pour ceux irradiés aux ions carbone ou argon à différentes températures.

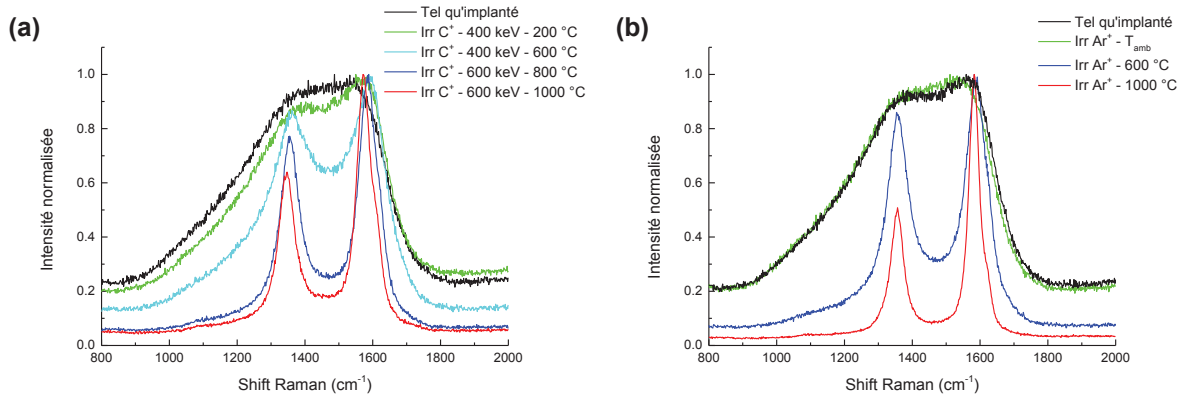


Figure 4-21 : *Comparaisons du spectre Raman d'un échantillon tel qu'implanté avec les spectres des échantillons irradiés à différentes températures avec des ions carbone (a) ou argon (b)*

Tableau 4-6 : *Valeurs du rapport d'intensités I_{D1}/I_G pour les échantillons simplement recuits ou irradiés aux ions carbone ou argon à différentes températures*

	I_{D1}/I_G		
	Température seule	Irr. C^+	Irr. Ar^+
TQI	**0,94**	**0,95**	**0,94**
T_{amb}	-	-	0,95
200 °C	-	0,89	-
400 °C	0,92	-	-
600 °C	0,93	0,87	0,86
800 °C	-	0,77	-
1000 °C	0,88	0,64	0,51

La figure 4-21 (a) montre que lors des irradiations aux ions carbone, les bandes G et D_1 s'individualisent et s'affinent avec l'augmentation de température, signe d'un recuit dynamique des défauts engendrés par l'implantation. D'autre part les valeurs du tableau 4-6 montrent que les rapports I_{D1}/I_G diminuent avec la température témoignant d'une restructuration progressive du graphite. En effet, dans un graphite bien structuré, la grande majorité des liaisons C-C sont hybridées sp^2. Lors de l'implantation, la déstructuration se traduit par la présence de défauts isolés (lacunes, interstitiels) mais également de défauts plus importants comme des plans graphène fracturés. Le signal Raman voit alors sa bande de défaut D_1 s'élargir et son intensité augmenter [Ammar 2015]. Lors de l'irradiation en température, les défauts isolés se recombinent et peuvent former de nouveaux plans graphène bien organisés. L'augmentation du nombre de liaisons C-C sp^2 conduit à l'arrangement de la structure et se traduit sur les spectres par un affinement de la bande D_1 et une diminution de son intensité.

De plus, la comparaison dans le tableau 4-6 de ces résultats avec ceux obtenus lors de l'étude de l'effet de la température seule (section 4.2.1.1), montre que la température et l'irradiation en régime balistique semblent avoir un effet synergique sur la restructuration du graphite. En effet, lors d'un recuit seul à 1000 °C, la structure se réordonne beaucoup moins bien que sous irradiation à 1000 °C. La figure 4-21 ***b*** montre que l'effet de synergie entre l'irradiation balistique et la température sur la restructuration est encore plus marqué avec les irradiations aux ions argon dans la mesure où le spectre obtenu sur l'échantillon irradié à 600 °C présente un meilleur état de structure que celui correspondant

à l'échantillon irradié avec des ions carbone à 600 °C. En effet les bandes D_1 et G sont plus larges pour l'irradiation aux ions carbone comparativement à celles observées pour l'irradiation aux ions argon et l'intensité entre ces deux bandes attribuée à une bande D_3 par certains auteurs [Couzi 2016] augmente.

En conclusion, les effets couplés de la température et de l'irradiation en régime majoritairement balistique favorisent la réorganisation de la structure dans un graphite initialement très déstructuré. Rappelons que les interstitiels sont mobiles dès la température ambiante alors que la mobilité des lacunes augmente progressivement au-delà de 250 °C (cf section 2.2.1.3). Il semblerait donc que ce régime d'endommagement en température favorise la mobilisation et la recombinaison des défauts initialement présents ainsi que de ceux introduits par l'irradiation et permette ainsi de réorganiser progressivement la structure du graphite.

4.3.1.4 | Etude microstructurale du graphite par MET

Intéressons-nous aux résultats obtenus par MET sur l'état de déstructuration du graphite induit lors des irradiations en régime majoritairement balistique. Nous suivons l'évolution des distances inter-feuillets et des distributions angulaires pour discuter des résultats dans la suite. Rappelons que la distance inter-feuillets pour un graphite vierge est de 3,35 Å et que plus ces valeurs sont grandes, plus l'état de structure est désordonné. Les graphiques de la figure 4-22 présentent les résultats obtenus sur des échantillons de graphite initialement implantés en ^{13}C à 6 x 10^{16} at.cm^{-2} puis irradiés aux ions C^+ de 600 keV à 1000 °C. Les points correspondant au graphite vierge et à l'échantillon tel qu'implanté figurent également sur ces graphiques. La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{13}C implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur.

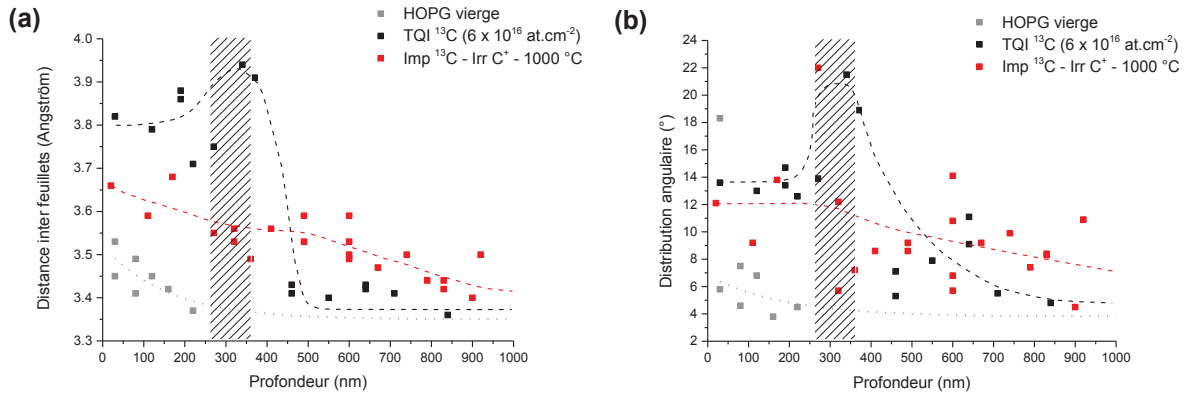


Figure 4-22 : *Distance inter-feuillets et distribution angulaire mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons implantés en ^{13}C à forte fluence puis irradiés. La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{13}C implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur*

Comme cela a été vu dans la section 3.3.3.2, nous observons sur ces graphes que les valeurs de la distance inter-feuillets et de la distribution angulaire sont plus importantes dans la zone implantée de l'échantillon tel qu'implanté et diminuent notablement en profondeur au-delà de cette zone jusqu'à des valeurs proches de celles de l'échantillon vierge. En revanche, les valeurs de l'échantillon irradié à 1000 °C sont un peu plus élevées en surface qu'en profondeur mais globalement plus homogènes et plus basses que celles du tel qu'implanté. Ces résultats témoignent d'une structure mieux organisée

dans l'échantillon irradié comparativement à l'échantillon tel qu'implanté ce qui est tout à fait en accord avec les résultats obtenus par microspectrométrie Raman précédemment.

4.3.1.5 | Comportement migratoire du ^{13}C dans le graphite

Irradiations aux ions argon

Comme nous avons vu précédemment (section 4.3.1.1) que l'irradiation aux ions argon déstructure notablement la surface des échantillons rendant ainsi inexploitables les mesures topographiques, nous avons choisi de représenter les profils de concentration de ^{13}C mesurés par SIMS en fonction du temps d'abrasion et non en fonction de la profondeur sondée. Les profils de concentration de ^{13}C dans les échantillons irradiés aux ions argon à différentes températures sont comparés dans la figure 4-23 avec celui de l'échantillon tel qu'implanté. Le tableau 4-7 résume les valeurs des aires, des largeurs à mi-hauteur et des maximums de concentration des profils.

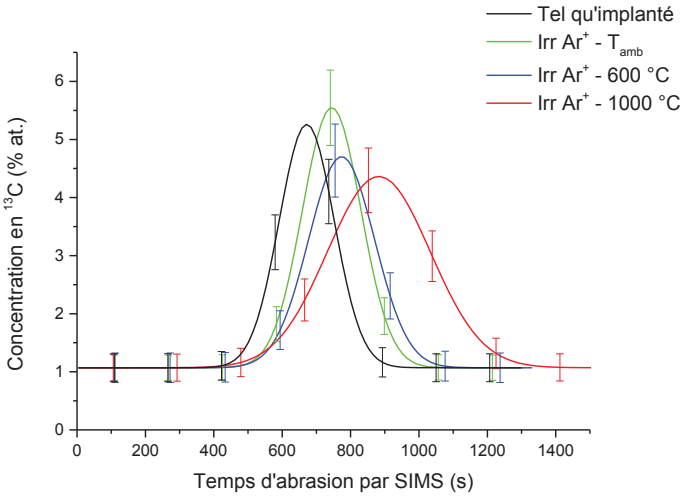


Figure 4-23 : *Comparaison des profils de concentration de ^{13}C de l'échantillon tel qu'implanté et des échantillons irradiés aux ions Ar^+ à 800 keV à température ambiante (Tamb), 600 °C et 1000 °C en fonction du temps d'abrasion lors de l'analyse par SIMS*

Tableau 4-7 : *Valeurs des aires, des largeurs à mi-hauteur et des maximums de concentration des profils de ^{13}C des échantillons irradiés aux ions argon à différentes températures*

	Aire (% at.s)	FWHM (s)	Maximum de concentration (s)
Tel qu'implanté	843 ± 29	189 ± 19	672 ± 67
Irr. Ar^+ - T_{amb}	961 ± 31	202 ± 20	745 ± 75
Irr. Ar^+ - 600 °C	882 ± 30	228 ± 23	774 ± 77
Irr. Ar^+ - 1000 °C	1243 ± 35	355 ± 36	883 ± 88

La figure 4-23 et le tableau 4-7 montrent que le ^{13}C ne migre pas aux incertitudes près, à l'exception du profil de l'échantillon irradié à 1000 °C qui s'élargit pouvant témoigner d'une éventuelle diffusion du ^{13}C que nous ne pouvons pas quantifier.

Irradiations aux ions carbone

Les profils de concentration de ^{13}C dans les échantillons irradiés aux ions carbone à différentes températures sont comparés dans la figure 4-24 avec celui de l'échantillon tel qu'implanté. Afin de pouvoir comparer directement ces résultats avec ceux issus des irradiations aux ions argon, nous avons représenté comme précédemment les profils de concentration de ^{13}C mesurés par SIMS en fonction du temps d'abrasion. Le tableau 4-8 résume les valeurs des aires, des largeurs à mi-hauteur et des maximums de concentration des profils.

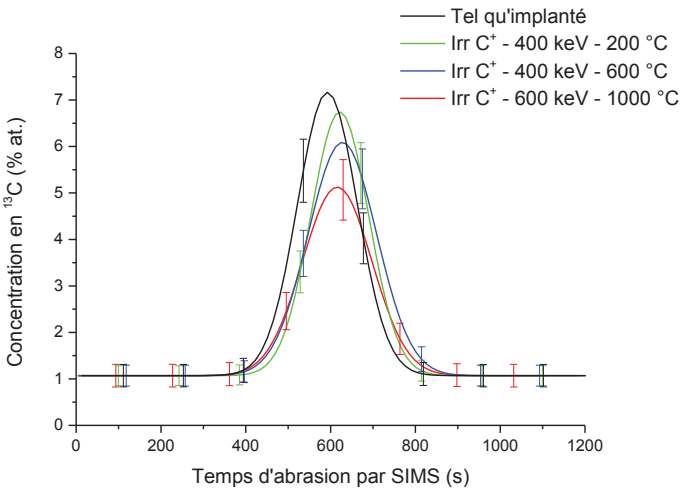


Figure 4-24 : *Comparaison des profils de concentration de ^{13}C de l'échantillon tel qu'implanté et des échantillons irradiés aux ions C^+ à 400 ou 600 keV à 200 °C, 600 °C et 1000 °C*

Tableau 4-8 : *Valeurs des aires, des largeurs à mi-hauteur et des maximums de concentration des profils de ^{13}C des échantillons irradiés aux ions carbone à différentes températures*

	Aire (% at.s)	FWHM (s)	Maximum de concentration (s)
Tel qu'implanté	1076 ± 33	166 ± 17	593 ± 59
Irr. C^+ - 200 °C	972 ± 31	161 ± 16	622 ± 62
Irr. C^+ - 600 °C	1018 ± 32	191 ± 19	628 ± 63
Irr. C^+ - 1000 °C	833 ± 29	193 ± 19	616 ± 62

La figure 4-24 et les valeurs du tableau indiquent que le ^{13}C ne migre pas aux incertitudes près.

En conclusion, les résultats des irradiations effectuées avec des ions argon ou des ions carbone montrent que l'endommagement balistique ne favorise pas le relâchement du ^{13}C pour les échantillons initialement très déstructurés. Au vu des résultats de microspectrométrie Raman obtenus précédemment, il semblerait donc que le ^{13}C soit stabilisé dans des structures de type sp^2 et sp^3 dont la proportion varie selon la température d'irradiation du graphite.

4.3.2 | Sur des échantillons de graphite initialement peu déstructurés

Dans cette partie, la déstructuration initiale du graphite a été réalisée par implantation de ^{37}Cl effectuée à une fluence de 5 x 10^{13} at.cm^{-2}. Cette fluence induit environ 0,024 dpa au Rp, soit un endommagement d'environ deux ordres de grandeur plus petit que celui généré par l'implantation en ^{13}C de la section précédente.

4.3.2.1 | Etude de l'état de la surface par microscopie optique

La figure 4-25 présente les clichés de microscopie obtenus sur les échantillons irradiés aux ions argon (clichés ***b***, ***c***, ***d***) et aux ions carbone (***e***) comparés au tel qu'implanté (***a***).

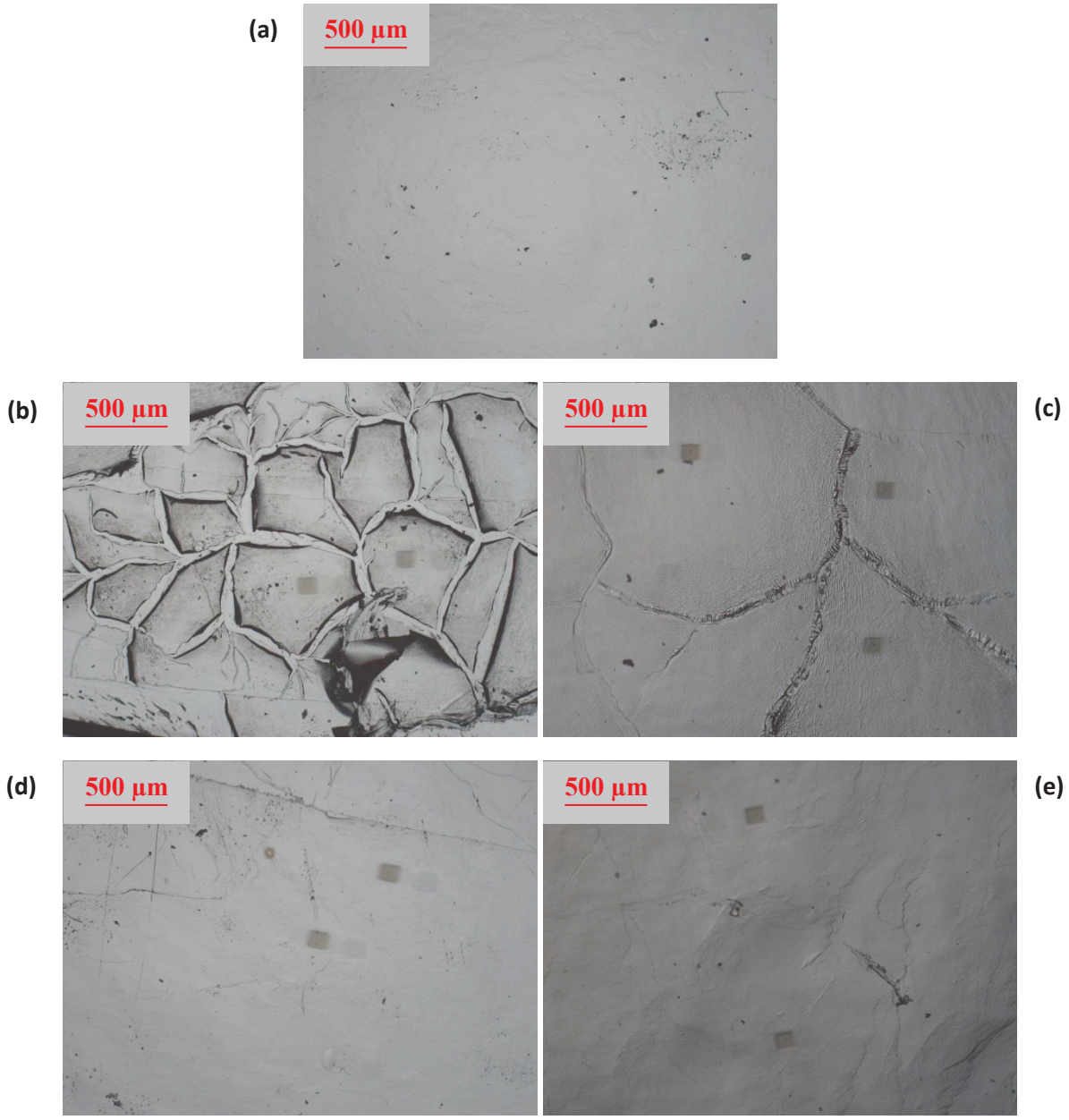


Figure 4-25 : *Clichés de microscopie optique d'un échantillon tel qu'implanté en ^{37}Cl (a) et d'échantillons irradiés aux ions argon à 200 °C (b), 500 °C (c), 1000 °C (d) et aux ions carbone à 200 °C (e)*

Ces clichés montrent que pour les irradiations aux ions argon, l'état de surface dépend fortement de la température d'irradiation. En effet, on passe d'un état fracturé à 200 °C à un état à peine fissuré à 500 °C. A 1000 °C, la surface est rugueuse mais sans fissures apparentes. En revanche, pour les irradiations effectuées aux ions carbone, la surface est à peine altérée, y compris à 200 °C.

4.3.2.2 | Etude de la structure du graphite par microspectrométrie Raman

Rappelons que les irradiations aux ions C^+ à des énergies de 400 ou 600 keV réalisées à des fluences variant de 5 à 6 x 10^{16} at.cm^{-2} permettent d'atteindre environ 1 dpa dans la zone implantée. Les irradiations effectuées aux ions Ar^+ de 800 keV à une fluence de 2 x 10^{16} at.cm^{-2} permettent d'atteindre 4,4 dpa. Sur la figure 4-26, nous avons représenté les spectres Raman obtenus pour les irradiations aux ions carbone (figure 4-26 ***a***) et argon (figure 4-26 ***b***). De plus, le tableau 4-9 regroupe les valeurs des rapports I_{D1}/I_G pour les échantillons simplement recuits ainsi que ceux irradiés aux ions carbone ou argon à différentes températures.

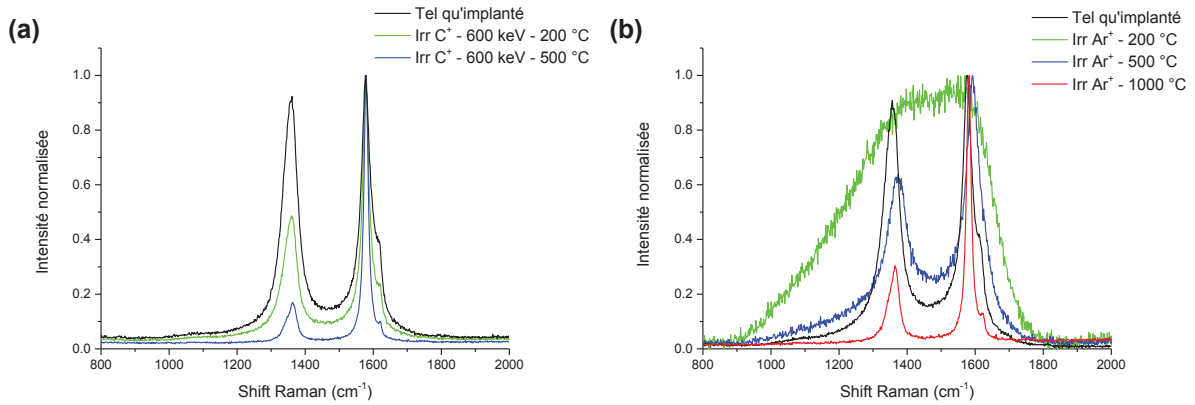


Figure 4-26 : *Comparaisons du spectre Raman d'un échantillon tel qu'implanté avec les spectres des échantillons irradiés à différentes températures avec des ions carbone (a) ou argon (b)*

Tableau 4-9 : *Valeurs du rapport d'intensités I_{D1}/I_G pour les échantillons simplement recuits ou irradiés aux ions carbone ou argon à différentes températures*

	I_{D1}/I_G		
	Température seule	Irr. C^+	Irr. Ar^+
TQI	**0,91**	**0,92**	**0,91**
200 °C	0,11	0,49	0,95
500 °C	0,23	0,17	0,64
1000 °C	0,05	-	0,30

Pour les irradiations aux ions carbone, les spectres Raman de la figure 4-26 ***a*** et les valeurs du tableau 4-9 montrent que l'intensité de la bande de défauts D_1 diminue avec la température. De plus, les bandes s'affinent indiquant une restructuration du graphite. Concernant les irradiations aux ions argon, l'irradiation réalisée à 200 °C déstructure le graphite dans la mesure où les bandes D_1 et G s'élargissent considérablement, les rendant indissociables. La forme du spectre montre que l'on tend vers l'amorphisation de la structure. En revanche, à 500 °C, les bandes s'affinent, indiquant que les

effets déstructurants de l'irradiation sont fortement contrecarrés par les effets restructurants de la température. Ce phénomène est encore plus marqué à 1000 °C.

En conclusion, dans le cas des échantillons initialement peu déstructurés, l'irradiation et la température ont des effets antagonistes. Il semblerait donc qu'il y ait une valeur critique d'endommagement comprise entre 1 et 4,4 dpa, au-delà de laquelle la température (entre 200 et 500 °C) est moins efficace pour restructurer le graphite.

4.3.2.3 | Etude microstructurale du graphite par MET

Les graphiques de la figure 4-27 présentent les valeurs des distances inter-feuillets et des distributions angulaires en fonction de la profondeur obtenues sur un échantillon de graphite préalablement implantés en ^{37}Cl puis irradiés en régime majoritairement balistique avec des ions C^+ de 600 keV à 500 °C.

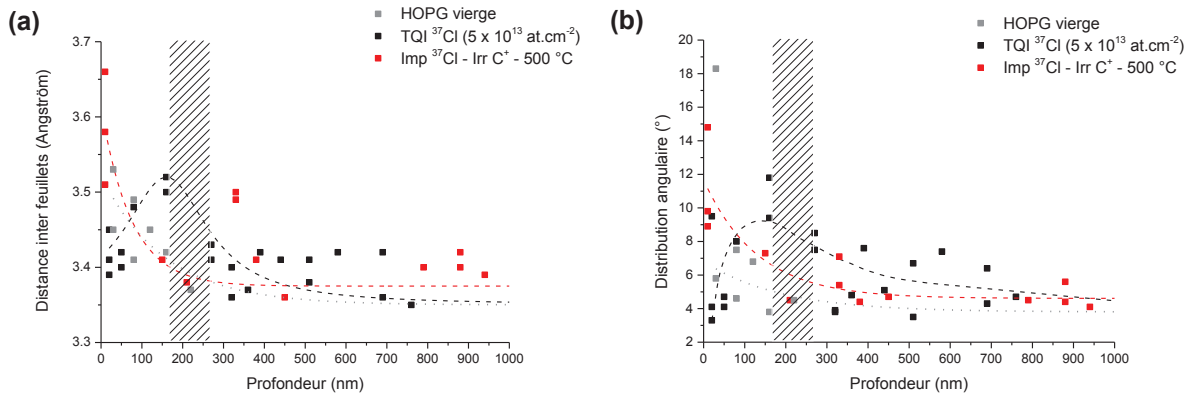


Figure 4-27 : *Distance inter-feuillets (a) et distribution angulaire (b) mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons implantés en ^{37}Cl puis irradiés. La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{37}Cl implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur*

Comparativement à l'échantillon tel qu'implanté, les valeurs correspondant à l'échantillon irradié à 500 °C témoignent de la restructuration du graphite dans la mesure où même dans la zone implantée elles sont inférieures (hormis en extrême surface). Ces résultats corroborent les résultats préalablement obtenus par microspectrométrie Raman.

4.3.3 | Conclusion sur les effets de l'irradiation en régime majoritairement balistique

Pour l'ensemble des expériences d'irradiations, nous avons observé que les effets de l'irradiation en régime majoritairement balistique sont fortement dépendants de l'état de structure initial du graphite.

Dans un **graphite déjà fortement déstructuré** (environ 7 dpa), les effets couplés de **la température et de l'irradiation agissent en synergie** en favorisant sa restructuration. Au-delà de 250 °C

(température au-delà de laquelle les lacunes et les interstitiels sont mobiles), l'irradiation en température favorise la mobilisation et la recombinaison des défauts préexistants et de ceux introduits par l'irradiation permettant ainsi de réorganiser progressivement la structure.

Dans un **graphite peu déstructuré** (<< 0,1 dpa), **l'irradiation et la température ont des effets antagonistes**. Les possibilités de restructuration du graphite sont dans ce cas fortement dépendantes de la température et du taux d'endommagement. En résumé, à fort taux d'endommagement (environ 4 dpa) et à faible température (en deçà de 200 °C), le graphite se restructure mal. Il y a donc un effet compétiteur entre l'irradiation en la température avec une valeur critique d'endommagement comprise entre 1 et 4,4 dpa, au-delà de laquelle la température (entre 200 et 500 °C) est moins efficace pour restructurer le graphite.

Dans tous les cas, **le ^{13}C est stabilisé** dans des structures de type sp^2 et sp^3 dont la proportion varie selon la température d'irradiation du graphite.

4.4 | Effet de l'irradiation en régime majoritairement électronique

Poursuivons l'étude des effets de l'irradiation en régime majoritairement électronique en adoptant la même démarche que précédemment. Rappelons que ces irradiations ont été réalisées avec des ions hélium de 15,7 MeV, d'ions soufre de 100 MeV et d'ions iode de 200 MeV permettant d'atteindre respectivement des pouvoirs d'arrêt électronique de 75, 3700 et 16700 keV/µm.

4.4.1 | Sur des échantillons de graphite initialement très déstructurés

4.4.1.1 | S_e inférieur au seuil de création de trace (S_e = 3700 keV/µm)

Ces irradiations ont été réalisées avec des ions soufre de 100 MeV à température ambiante à 500 °C et à 1000 °C. Dans ces conditions, le pouvoir d'arrêt électronique est de 3700 keV/µm dans la zone implantée. Cette valeur est plus élevée que celles rencontrées au sein d'un réacteur UNGG en fonctionnement mais elle est inférieure au seuil théorique de création de trace dans le graphite HOPG.

Etat de la surface

La surface des échantillons irradiés a été observée par MEB. Les clichés de MEB sont présentés dans la figure 4-28 et sont comparés à celui d'un échantillon tel qu'implanté.

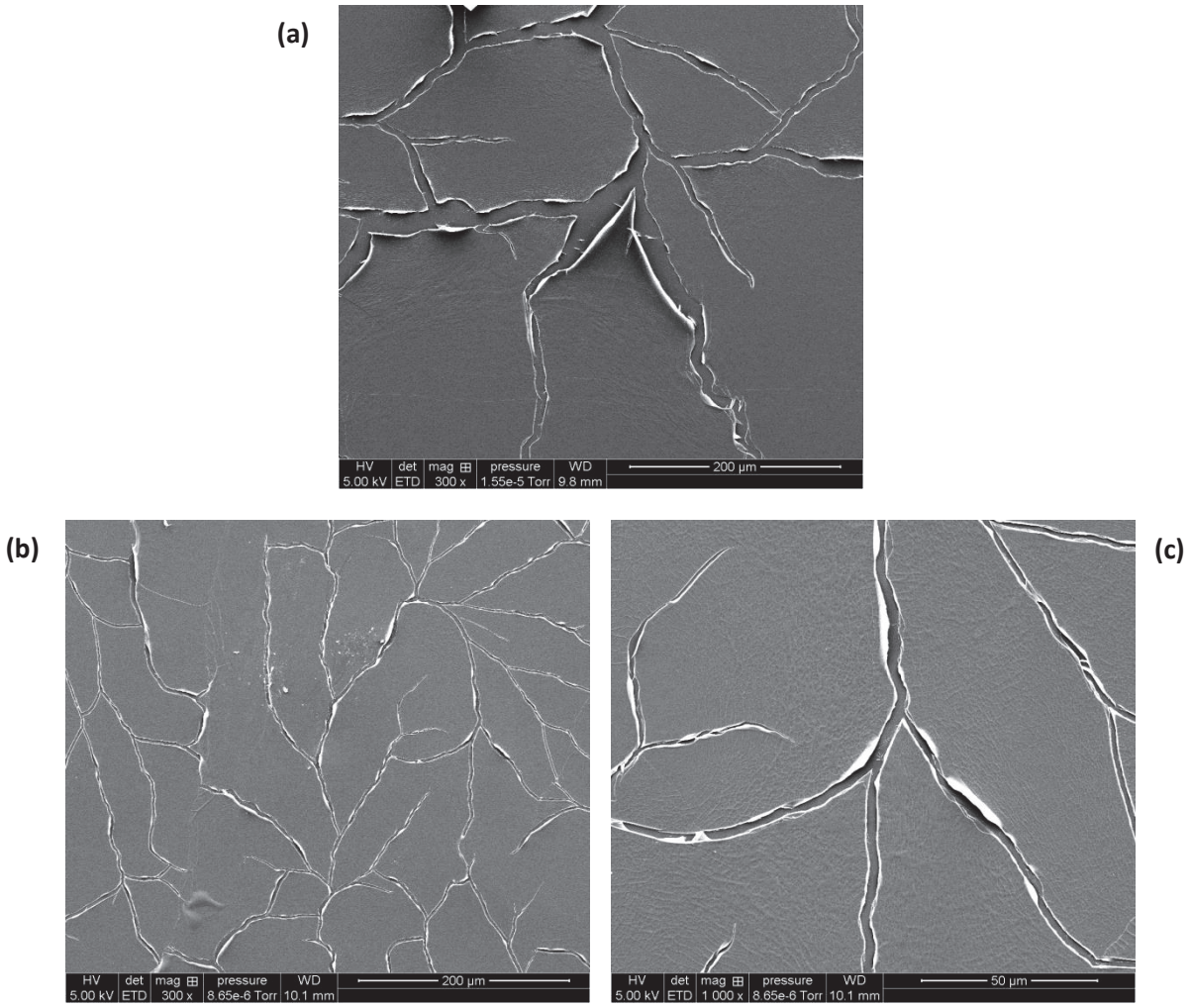


Figure 4-28 : *Observation par MEB de l'état de la surface d'un échantillon tel qu'implanté en ^{13}C (a) et d'un échantillon implanté puis irradié aux ions soufre de 100 MeV à 1000 °C (b et c)*

A cette échelle, la surface des échantillons irradiés est similaire à celle des échantillons tel qu'implantés. Contrairement aux irradiations en régime balistique, ces irradiations en régime très fortement électronique ont un faible impact sur l'état de surface qui n'est pas perturbé.

Etat de la structure du graphite

L'état de la structure a été observé par microspectrométrie Raman. La figure 4-29 présente les spectres Raman obtenus sur les échantillons irradiés aux ions soufre de 100 MeV à différentes températures. Le tableau 4-10 regroupe les valeurs du rapport d'intensités I_{D1}/I_G en fonction de la température d'irradiation.

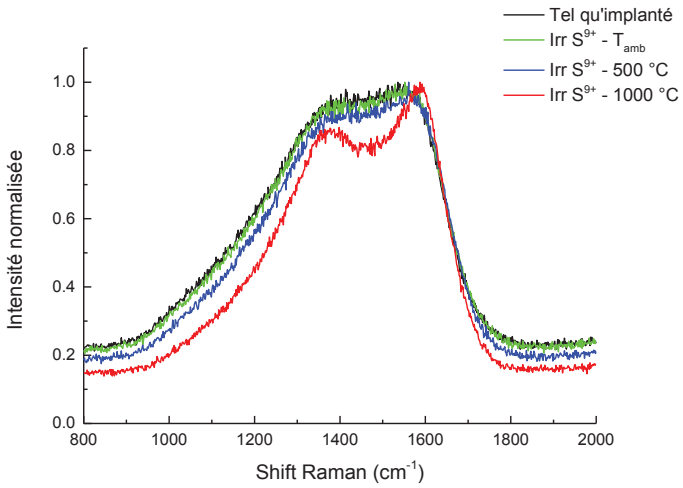


Figure 4-29 : *Comparaisons du spectre Raman d'un échantillon tel qu'implanté avec les spectres des échantillons irradiés à différentes températures avec des ions soufre*

Tableau 4-10 : *Valeurs du rapport d'intensités I_{D1}/I_G pour les échantillons simplement recuits ou irradiés aux ions soufre à différentes températures*

	I_{D1}/I_G	
	Température seule	Irr. S^{9+}
TQI	**0,94**	**0,96**
T_{amb}	-	0,94
500 °C	-	0,89
1000 °C	0,88	0,86

Cette figure montre que pour ces irradiations, la restructuration du graphite est quasiment nulle à 500 °C et relativement faible à 1000 °C. En effet, les bandes D_1 et G commencent à s'individualiser seulement à 1000 °C. Comme nous pouvons le constater sur le tableau 4-10, la restructuration du graphite est dans ce cas légèrement plus efficace que celle observée par simple recuit à 1000 °C (section 4.2.1.1). Contrairement aux résultats obtenus en régime balistique, les effets couplés de l'irradiation en régime électronique et de la température ne restructurent que très faiblement le graphite, y compris à 1000 °C. A l'échelle atomique, la proportion importante de carbone sp^3 induits au moment de l'implantation ne diminue pas ou très peu.

Etude microstructurale du graphite par MET

Enfin intéressons-nous à l'état de déstructuration du graphite observé par MET. Les graphiques de la figure 4-30 présentent les valeurs des distances inter-feuillets et de la distribution angulaire mesurées sur des échantillons de graphite initialement implantés en ^{13}C à 6 x 10^{16} at.cm^{-2} puis irradiés aux ions S^{9+} à 1000 °C. Ces valeurs sont comparées à celles d'un graphite tel qu'implanté. Rappelons que dans ces conditions, les ions soufre s'arrêtent à environ 24 µm de profondeur. Les lames minces utilisées dans notre cas ne permettent pas de réaliser des observations à une profondeur aussi importante et les profondeurs sondées sont de seulement 1 µm.

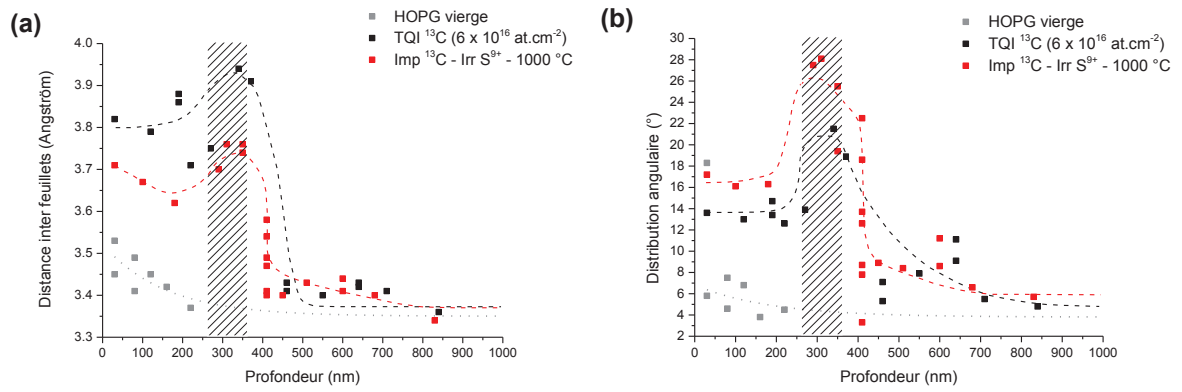


Figure 4-30 : *Distance inter-feuillets (a) et distribution angulaire (b) mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons implantés en ^{13}C à forte fluence puis irradiés avec des ions soufre de 100 MeV. La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{13}C implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur*

La figure 4-30 ***a*** montre que les valeurs de distances inter-feuillets mesurées pour l'échantillon irradié à 1000 °C sont inférieures à celles de l'échantillon tel qu'implanté dans la zone implantée. Elles témoignent de la restructuration du graphite comme cela a été observé par microspectrométrie Raman. En revanche les valeurs de la distribution angulaire des feuillets n'indiquent pas de réorientation de ces derniers dans la zone implantée. Ce processus de restructuration pourrait être rapproché du modèle proposé par Rouzaud et al. en 1983 [Rouzaud 1983] (section 2.1.1.3). Dans cet article, les auteurs montrent que le processus de graphitisation se déroule par étapes successives. En dessous de 1200 °C, les unités structurales de base (USB) s'associent pour former des colonnes déformées puis, au-delà de 1200 °C, elles coalescent pour former des plans détendus, froissés et déformés. Dans notre cas, à 1000 °C, il est probable que les feuillets s'associent pour former des amas qui restent désorientés les uns par rapport aux autres.

Comportement migratoire du ^{13}C dans le graphite

La figure 4-31 présente les profils de concentration du ^{13}C en fonction de la température d'irradiation comparés au profil de ^{13}C de l'échantillon tel qu'implanté. Le tableau 4-11 regroupe les valeurs des aires, des largeurs à mi-hauteur et des Rp pour chaque profil.

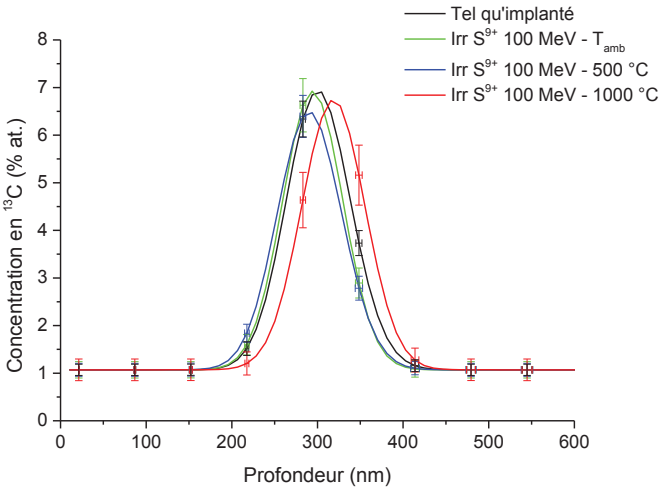


Figure 4-31 : *Comparaison des profils de concentration de ^{13}C de l'échantillon tel qu'implanté et des échantillons irradiés aux ions S^{9+} de 100 MeV à différentes températures*

Tableau 4-11 : *Valeurs des aires, des largeurs à mi-hauteur et des Rp des profils de concentration de ^{13}C des échantillons irradiés aux ions soufre à différentes températures*

	Aire (% at.nm)	FWHM (nm)	Rp (nm)
Tel qu'implanté	552 ± 23	89 ± 9	302 ± 3
Irr. S^{9+} - T_{amb}	517 ± 23	83 ± 8	295 ± 3
Irr. S^{9+} - 500 °C	512 ± 23	89 ± 9	291 ± 4
Irr. S^{9+} - 1000 °C	525 ± 23	87 ± 9	319 ± 3

L'examen des profils et les valeurs du tableau montrent que, quelle que soit la température d'irradiation, le ^{13}C ne migre pas.

4.4.1.2 | S_e supérieur au seuil de création de trace (S_e = 16700 keV/µm)

Nous avons également utilisé des ions iode de 200 MeV. Dans ces conditions, le pouvoir d'arrêt électronique est de 16700 keV/µm dans la zone implantée. Ce S_e est largement plus élevé que celui calculé pour le fonctionnement des réacteurs UNGG et il est également plus élevé que le seuil estimé de formation de traces dans le graphite HOPG. Les irradiations ont été réalisées à deux températures, la température ambiante et 1000 °C.

Etat de la structure

La figure 4-32 présente les spectres Raman obtenus sur les échantillons irradiés aux ions iode de 200 MeV à différentes températures comparés à celui de l'échantillon tel qu'implanté. Le tableau 4-12 regroupe les valeurs du rapport d'intensités I_{D1}/I_G en fonction de la température d'irradiation.

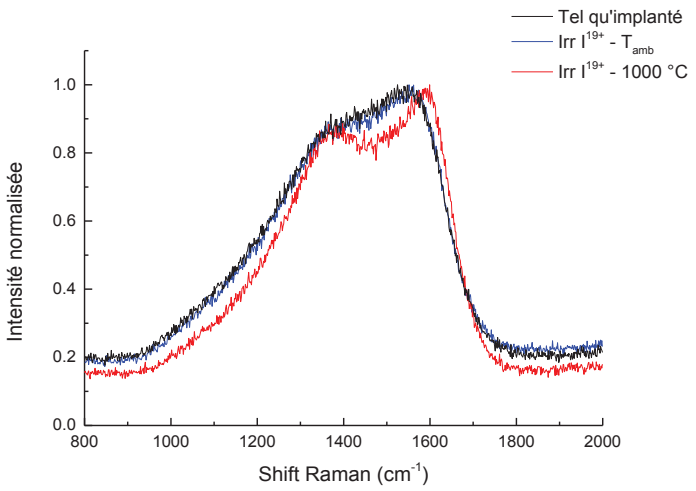


Figure 4-32 : *Comparaison du spectre Raman d'un échantillon tel qu'implanté avec les spectres des échantillons irradiés à différentes températures avec des ions iode*

Tableau 4-12 : *Valeurs du rapport d'intensités I_{D1}/I_G pour les échantillons simplement recuits ou irradiés aux ions iode à différentes températures*

	I_{D1}/I_G	
	Température seule	Irr. I^{19+}
TQI	**0,94**	**0,89**
T_{amb}	-	0,87
1000 °C	0,88	0,88

Cette figure et les valeurs du tableau montrent que pour les irradiations à très fort pouvoir d'arrêt électronique (16700 keV/µm) dépassant même le seuil de création de traces dans le graphite HOPG avec des ions iode de 200 MeV, la restructuration du graphite est très faible, y compris à 1000 °C. En effet, les bandes D_1 et G s'individualisent à peine. La restructuration du graphite est comme précédemment du même ordre que celle observée par simple recuit à 1000 °C (section 4.2.1.1).

Comportement migratoire du ^{13}C dans le graphite

La figure 4-33 présente les profils de concentration de ^{13}C en fonction de la température d'irradiation comparés aux profils de ^{13}C dans l'échantillon tel qu'implanté. Le tableau 4-13 regroupe les valeurs des aires, des largeurs à mi-hauteur et des Rp des profils.

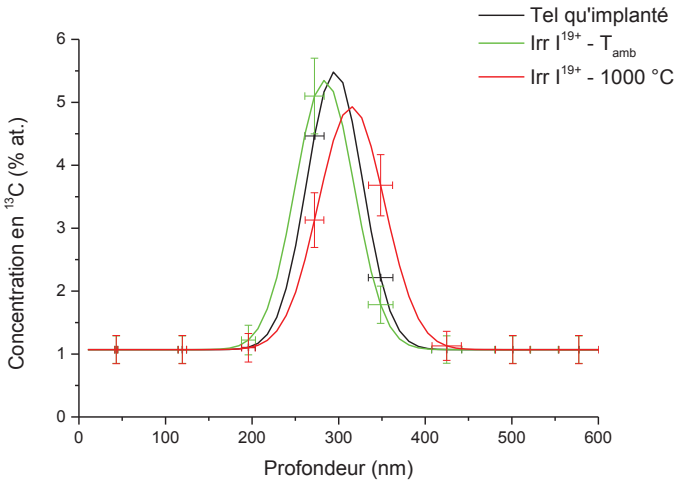


Figure 4-33 : *Comparaison des profils de concentration de ^{13}C de l'échantillon tel qu'implanté et des échantillons irradiés aux ions I^{19+} de 200 MeV à température ambiante et à 1000 °C*

Tableau 4-13 : *Valeurs des aires, des largeurs à mi-hauteur et des Rp des profils de concentration de ^{13}C des échantillons irradiés aux ions iode à différentes températures*

	Aire (% at.nm)	FWHM (nm)	Rp (nm)
Tel qu'implanté	357 ± 19	76 ± 8	295 ± 12
Irr. I^{19+} - T_{amb}	366 ± 19	80 ± 8	284 ± 12
Irr. I^{19+} - 1000 °C	368 ± 19	90 ± 9	315 ± 13

Dans ce cas également, la figure et les valeurs du tableau montrent que les profils de concentration du ^{13}C dans le graphite irradié demeurent inchangés dans la limite de la précision de l'analyse et dénotent donc de sa stabilisation dans la structure.

En conclusion, pour des irradiations en régime majoritairement électronique effectuées à fort Se, supérieur à celui de la gamme des réacteurs UNGG, le graphite ne se restructure que très peu y compris à 1000 °C, contrairement à ce qui a été observé pour les irradiations en régime majoritairement balistique. Le ^{13}C implanté est stabilisé dans le graphite mais majoritairement dans des structures de type sp^3.

4.4.1.3 | S_e du même ordre de grandeur qu'en réacteur (S_e = 75 keV/µm)

Ces irradiations ont été effectuées avec des ions He^+ de 15,7 MeV. Dans ces conditions, le pouvoir d'arrêt électronique est de 75 keV/µm dans la zone implantée. Il est donc inclus dans la gamme des Se des réacteurs UNGG qui, dans la majorité des cas, ne dépasse pas 700 keV/µm. Dans le but de s'approcher des conditions de fonctionnement des réacteurs UNGG, nous avons réalisé les irradiations en chauffant les échantillons de graphite à 500 °C et en les plaçant au contact d'un gaz simulant le gaz caloporteur des réacteurs UNGG. Pour ces irradiations, nous avons utilisé la cellule présentée en section 4.1.2.2 qui permet de suivre les modifications structurales en ligne par microspectrométrie Raman *in situ*. Nous avons irradié un échantillon avec des ions hélium avec un courant de 40 nA

correspondant à un flux de 1 x 10^{12} at.cm^{-2}.s^{-1}, à une fluence de 1 x 10^{16} at.cm^{-2}. La figure 4-34 ***a*** présente les spectres obtenus par microspectrométrie Raman au début et à la fin de l'irradiation et la figure 4-34 ***b*** décrit l'évolution du rapport des intensités I_{D1}/I_G au cours de l'irradiation.

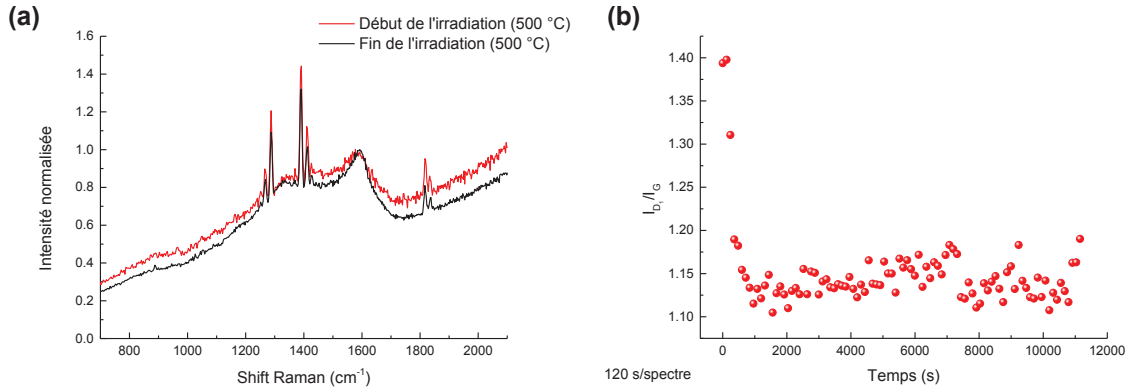


Figure 4-34 : *Premier et dernier spectres Raman de l'irradiation (a) et évolution du rapport d'intensité I_{D1}/I_G (b) pendant l'irradiation aux ions He^+ de 15,7 MeV à 500 °C en présence de gaz UNGG (1 x 10^{16} at.cm^{-2})*

Nous constatons en premier lieu, que les spectres Raman enregistrés au début et à la fin de l'irradiation présentent peu de différences. On distingue quatre bandes attribuables au gaz (deux vers 1280 cm^{-1} et deux vers 1400 cm^{-1}). Elles encadrent la bande de défaut D_1. Les bandes situées vers 1820 cm^{-1} n'ont pas été identifiées. La bande G, assez large est située à 1590 cm^{-1}. Les bandes de vibration du gaz sont toujours présentes mais ne gênent pas le traitement analytique. En observant le graphe représentant l'évolution du rapport des intensités I_{D1}/I_G en fonction du temps, nous constatons d'abord que la valeur du rapport initial est quasiment de 1,4. Cette valeur est très élevée. Elle signifie que la bande D_1 est plus intense que la bande G, montrant que le graphite est très déstructuré. Sous l'effet de l'irradiation, ce rapport diminue et se stabilise autour de 1,15, témoignant de la réorganisation structurale du graphite au cours de l'irradiation en température. Cependant le rapport d'intensités des bandes reste supérieur à 1. Les défauts induits par l'implantation sont tellement importants qu'ils masquent complètement les effets de l'irradiation. C'est la raison pour laquelle des échantillons vierges ou peu déstructurés seront utilisés par la suite dans ces conditions d'irradiation (section 4.4.2.3).

4.4.2 | Sur des échantillons de graphite initialement peu déstructurés

Les échantillons utilisés dans cette partie ont été irradiés dans les mêmes conditions que ceux initialement très déstructurés dont les résultats sont présentés dans la section précédente (4.4.1)

4.4.2.1 | S_e inférieur au seuil de création de trace

Etat de la structure du graphite

Les spectres obtenus par microspectrométrie Raman sur les échantillons irradiés avec des ions soufre de 100 MeV à différentes températures sont présentés sur la figure 4-35. Les valeurs des rap-

ports d'intensités I_{D1}/I_G correspondant à ces spectres sont regroupées dans le tableau 4-14 et comparées à celles obtenues sur les échantillons simplement recuits.

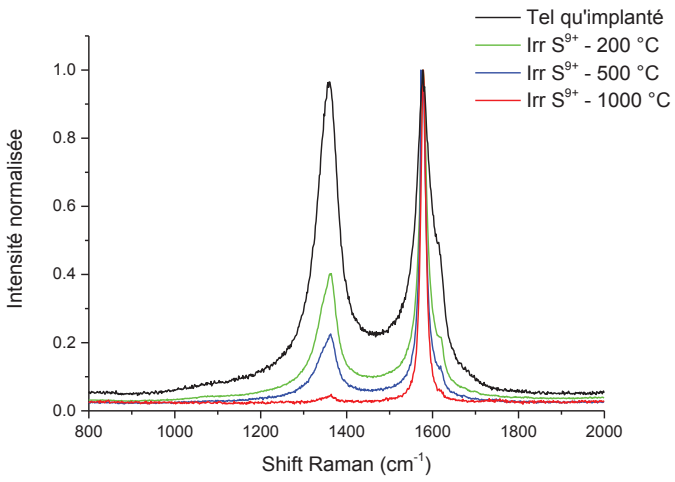


Figure 4-35 : *Comparaison du spectre Raman d'un échantillon tel qu'implanté avec les spectres des échantillons irradiés à différentes températures avec des ions soufre*

Tableau 4-14 : *Valeurs du rapport d'intensités I_{D1}/I_G pour les échantillons simplement recuits ou irradiés aux ions soufre à différentes températures*

	I_{D1}/I_G	
	Température seule	Irr. S^{9+}
TQI	**0,91**	**0,97**
200 °C	0,11	0,4
500 °C	0,23	0,23
1000 °C	0,05	0,05

Ces résultats montrent qu'au cours de l'irradiation en température, l'intensité de la bande D_1 diminue et les bandes D_1 et G s'affinent témoignant de la restructuration progressive du graphite. Cependant, les valeurs de rapport d'intensités I_{D1}/I_G du tableau 4-14 montrent qu'à 200 °C, la restructuration est moins notable que sous l'effet de la température seule. Ce n'est pas le cas à 500 et 1000 °C puisque la restructuration est équivalente pour l'échantillon irradié et celui simplement recuit.

Etude microstructurale du graphite par MET

Nous avons également observé l'échantillon irradié aux ions soufre de 100 MeV à 500 °C par MET. Comme précédemment les graphiques de la figure 4-36 présentent les valeurs des distances inter-feuillets et des distributions angulaires comparées à celles de l'échantillon tel qu'implanté.

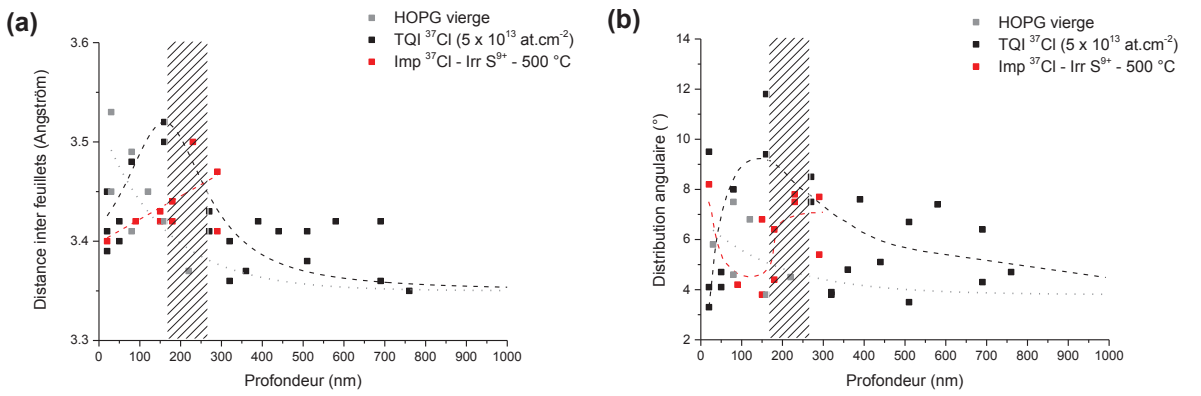


Figure 4-36 : *Distance inter-feuillets et distribution angulaire mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons implantés en ^{37}Cl puis irradiés. La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{37}Cl implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur*

Comparées à celles de l'échantillon tel qu'implanté, les valeurs de ces deux paramètres témoignent d'une restructuration de la zone implantée et sont, de ce fait, en accord avec les mesures réalisées par microspectrométrie Raman.

4.4.2.2 | S_e supérieur au seuil de création de trace (S_e = 16700 keV/µm)

Etat de la structure du graphite

Les spectres obtenus par microspectrométrie Raman sur les échantillons irradiés aux ions iode de 200 MeV à différentes températures (200 et 1000 °C) sont présentés sur la figure 4-37. Les valeurs des rapports d'intensités I_{D1}/I_G correspondant à ces spectres sont regroupées dans le tableau 4-15 et comparées à celles obtenus sur les échantillons simplement recuits.

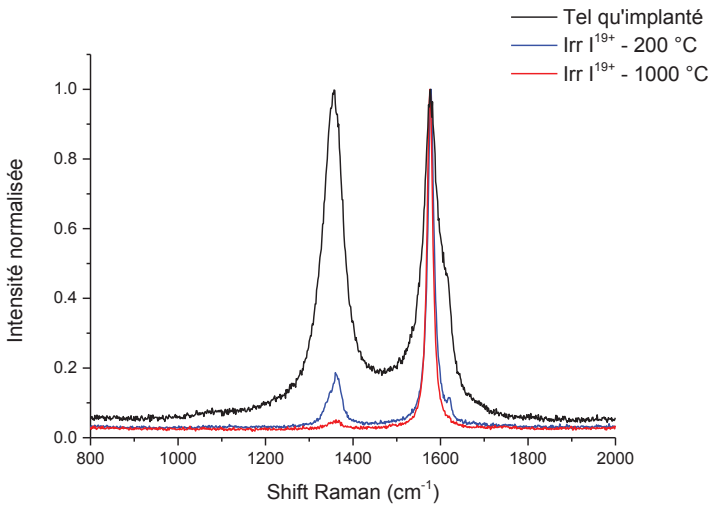


Figure 4-37 : *Comparaison du spectre Raman d'un échantillon tel qu'implanté avec les spectres des échantillons irradiés à différentes températures avec des ions iode*

Tableau 4-15 : *Valeurs du rapport d'intensités I_{D1}/I_G pour les échantillons simplement recuits ou irradiés aux ions iode à différentes températures*

	I_{D1}/I_G	
	Température seule	Irr. I^{19+}
TQI	**0,91**	**1**
200 °C	0,11	0,19
1000 °C	0,05	0,05

Comme précédemment les résultats montrent qu'au cours de l'irradiation en température, l'intensité de la bande D_1 diminue et les bandes D_1 et G s'affinent témoignant de la restructuration progressive du graphite. Cependant, les valeurs de rapport d'intensités I_{D1}/I_G des tableaux 4-14 et 4-15 indiquent qu'à 200 °C, la restructuration est légèrement meilleure que lors de l'irradiation aux ions soufre mais moins bonne que lors d'un simple recuit. A 1000 °C, la restructuration est à nouveau équivalente à celle d'un simple recuit.

En conclusion, pour des irradiations en régime majoritairement électronique effectuées à fort Se, supérieur à celui de la gamme des réacteurs UNGG, les échantillons irradiés en température se restructurent progressivement mais moins efficacement que lors d'un simple recuit. Ceci témoigne des effets antagonistes de l'irradiation et de la température.

4.4.2.3 | S_e du même ordre de grandeur qu'en réacteur (S_e = 75 keV/µm)

Nous avons vu, dans les sections précédentes dédiées aux irradiations aux ions soufre et iode, qu'en régime majoritairement électronique la structure du graphite était susceptible de se dégrader. Cependant, on ne peut pas écarter l'hypothèse qu'une fraction de l'endommagement soit aussi liée à l'effet balistique même si celui-ci est relativement faible (tableau 4-2). Par conséquent, les irradiations aux ions hélium devraient nous permettre de mieux décrypter l'effet de l'endommagement électronique dans la mesure où le rapport S_n/S_e dans la zone implantée pour les irradiations aux ions hélium est de 1 à 3 ordres de grandeur inférieur à ceux des irradiations soufre et iode respectivement (tableau 4-2). Ainsi, dans les parties qui vont suivre, nous allons étudier de manière approfondie les effets des irradiations aux ions hélium sur des échantillons vierges ou faiblement déstructurés (implantés en ^{13}C à une fluence de 4 x 10^{14} at.cm^{-2} ou en ^{37}Cl à une fluence de 5 x 10^{13} at.cm^{-2}).

Ces irradiations ont été effectuées avec des ions He^+ de 15,7 MeV. Le pouvoir d'arrêt électronique est de 75 keV/µm dans la zone implantée. La majorité des irradiations ont été effectuées avec un courant de 40 nA, correspondant à un flux de 1 x 10^{12} ions.cm^{-2}.s^{-1}, avec une fluence de 1 x 10^{16} ions.cm^{-2}. Dans le but de tester l'influence du flux et de la fluence, certaines irradiations ont été effectuées avec un courant de 80 nA, correspondant à un flux de 2 x 10^{12} ions.cm^{-2}.s^{-1}, avec une fluence de 2 x 10^{16} ions.cm^{-2}. Les échantillons, placés au contact d'un gaz simulant le gaz caloporteur des réacteurs UNGG (section 4.1.2.2), ont été irradiés soit à température ambiante, soit à 250 °C, soit à 500 °C avec suivi *in situ* du signal Raman. De plus, afin de décrypter les effets de modifications de structure liés aux variations de température seule, le signal Raman a été enregistré dans certains cas avant de commencer l'irradiation, pendant la montée en température de l'échantillon et à la fin de l'irradiation

lors de sa descente en température. La rampe de montée et de descente en température est d'environ 10 °C/min (soit 50 min pour une irradiation à 500 °C).

A | Graphite HOPG vierges

Etude de l'état de la microstructure par microspectrométrie Raman pendant l'irradiation

Nous avons débuté par l'irradiation d'échantillons de graphite HOPG vierge (non implanté) ne présentant pas de défauts structuraux avant l'irradiation. La figure 4-38 ***a*** présente les spectres obtenus par microspectrométrie Raman sur un graphite HOPG vierge (au début de l'irradiation) et sur le même échantillon en fin d'irradiation. On voit sur cette figure que l'échantillon présente une unique bande G fine et intense mais on ne distingue pas de bande de défaut (ni D_1 ni D_2).

Trois échantillons de graphite HOPG vierges ont été irradiés dans des conditions différentes : l'un à température ambiante avec une fluence de 1 x 10^{16} ions.cm^{-2}, un autre à la même fluence à 500 °C et le dernier à température ambiante mais à une fluence de 2 x 10^{16} ions.cm^{-2} (l'intensité du courant d'irradiation a été doublée sur la même durée d'irradiation dans le but de doubler le flux et la fluence).

La figure 4-38 ***b*** présente la variation du rapport I_{D1}/I_G en fonction du temps mesurée au cours de l'irradiation effectuée à température ambiante et à la fluence de 2 x 10^{16} at.cm^{-2}.

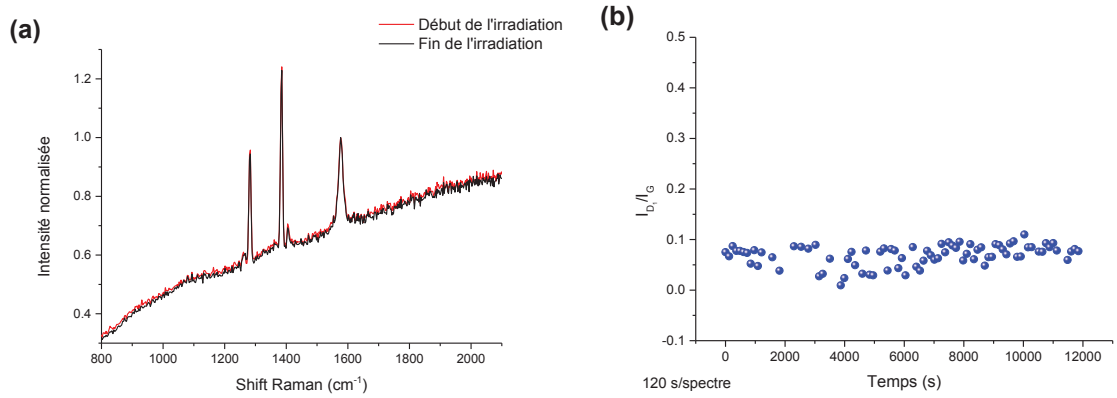


Figure 4-38 : *Spectres enregistrés par microspectrométrie Raman au début et à la fin de l'irradiation (a) et évolution du rapport d'intensité I_{D1}/I_G pendant toute la durée de l'irradiation aux ions He^+ de 15,7 MeV à température ambiante en présence de gaz UNGG (2 x 10^{16} at.cm^{-2}) (b)*

Pour les trois conditions d'irradiations, l'évolution du rapport I_{D1}/I_G est similaire et constante et la valeur est très faible, inférieure à 0,1, comprise dans le bruit expérimental. C'est pourquoi nous avons choisi de n'en représenter qu'une seule. Le signal Raman n'indique pas d'apparition de la bande de défaut D_1 y compris lorsque le flux et la fluence de l'irradiation sont doublés à température ambiante.

Etude de l'état de la microstructure par microspectrométrie Raman et MET après irradiation

La figure 4-39 ***a*** présente les spectres obtenus par microspectrométrie Raman sur l'échantillon irradié à 500 °C à la fluence de 1 x 10^{16} at.cm^{-2}. L'analyse a été réalisée après l'irradiation, c'est-à-dire en l'absence de gaz avec un temps de mesure plus long. Cette figure met en évidence l'apparition d'une bande de défaut D_1 de faible intensité (I_{D1}/I_G est d'environ 0,04) due à l'irradiation comparati-

vement à l'échantillon tel qu'implanté. Cette bande de défaut n'avait pas pu être observée lors de l'analyse *in situ* probablement parce qu'elle était masquée par une importante luminescence qui a pour conséquence une augmentation du bruit de fond en fonction du shift Raman. Les figures 4-39 ***b*** et ***c*** présentent l'évolution de la distance inter-feuillets et de la distribution angulaire obtenues par MET pour deux échantillons irradiés (l'un à 500 °C, simple flux et simple fluence et l'autre à température ambiante, double flux et double fluence) et un échantillon vierge.

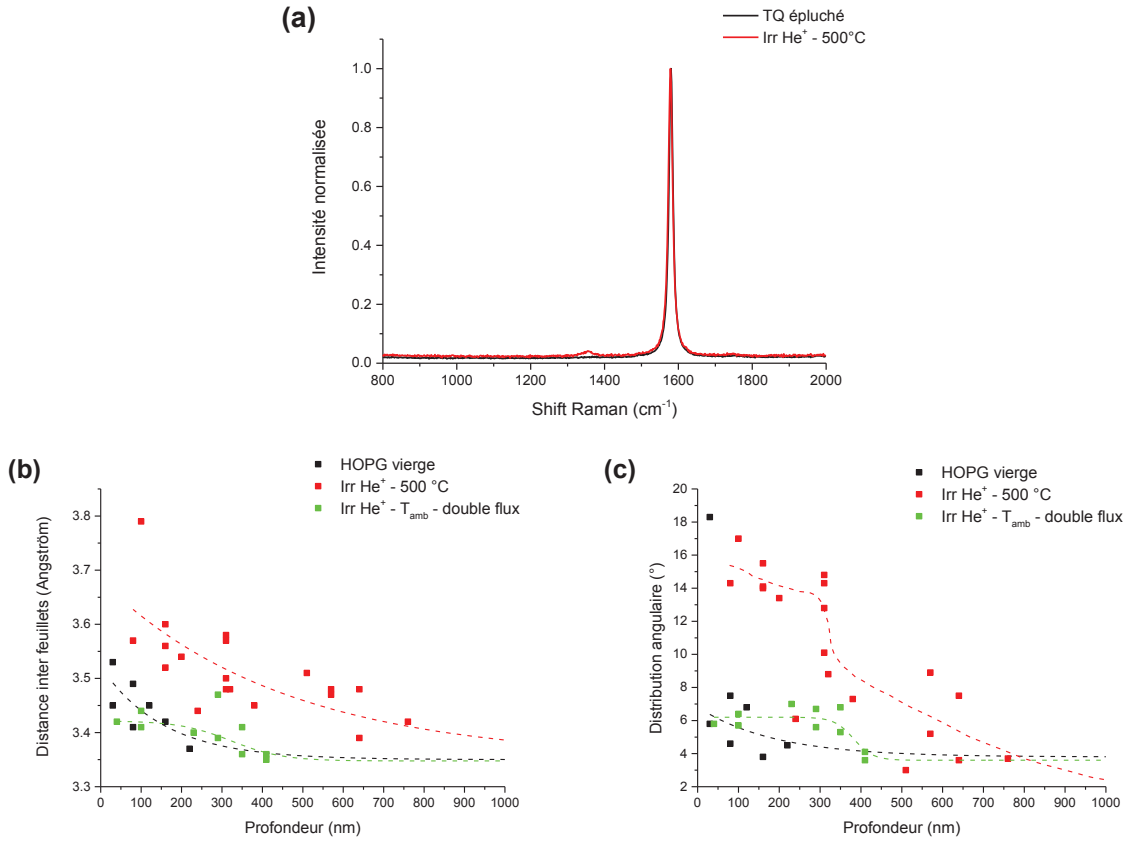


Figure 4-39 : *Distance inter-feuillets (b) et distribution angulaire (c) mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons vierges puis irradiés aux ions He^+. Corrélation avec leur spectre Raman (a). Les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur.*

Ces résultats montrent que les valeurs mesurées pour l'échantillon irradié à double flux sont comparables à celles de l'échantillon vierge alors que les valeurs de l'échantillon irradié à 500 °C à une fluence de 1 x 10^{16} at.cm^{-2} sont supérieures en surface mais aussi en profondeur. On peut donc se demander si l'échantillon n'était pas déjà déstructuré avant l'irradiation peut-être par l'épluchage des premiers feuillets que nous effectuons systématiquement pour obtenir une surface plus propre.

En conclusion, il semblerait que les irradiations aux ions hélium à faible pouvoir d'arrêt électronique induisent une faible déstructuration tant à température ambiante qu'à 500 °C.

De manière assez inattendue car nous ne l'avions jamais observé jusqu'à présent, nous avons observé un dépôt de couleur brune dans la zone irradiée de l'échantillon irradié à la fluence de 1 x 10^{16} at.cm^{-2} à la température ambiante en présence de « gaz UNGG ». Ce dépôt a été observé par MEB et les clichés sont présentés en figure 4-40. Il présente des taches en certains endroits.

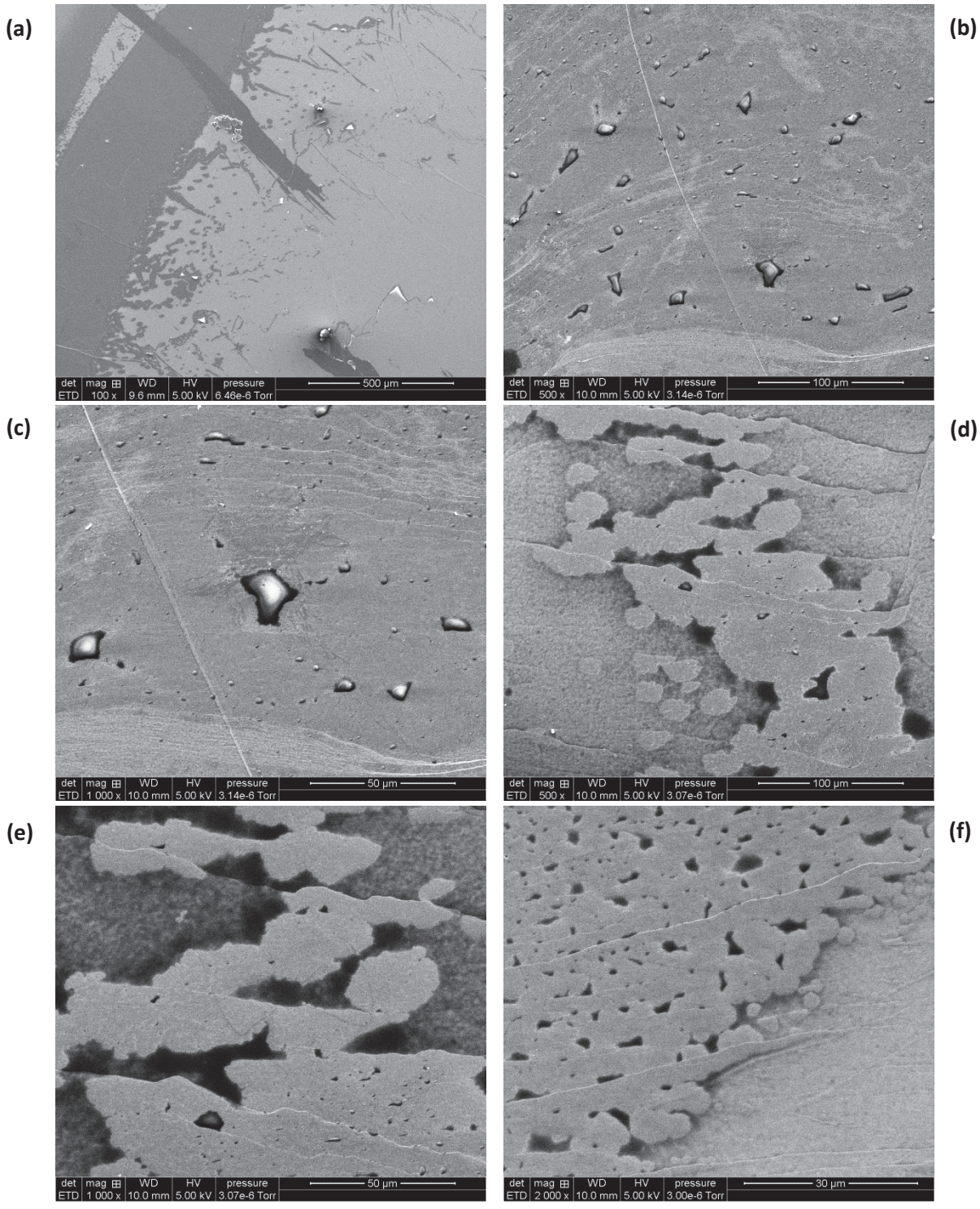


Figure 4-40 : *Clichés de MEB de l'état de surface de l'échantillon analysé par XPS*

Pour obtenir plus d'informations sur la composition du dépôt et des taches, l'échantillon a été analysé par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) à Science et Surface. Cette technique permet de

réaliser une analyse élémentaire et semi-quantitative des éléments détectés. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau 4-16.

Tableau 4-16 : *Compositions atomiques mesurées par XPS sur différentes zones d'un graphite HOPG de référence et d'un graphite HOPG irradié*

Echantillon	Zone	Taille de la zone d'analyse	C	O	Si	O/C
HOPG de référence	Centre de l'échantillon	200 µm	94,4	4,1	1,5	0,04
HOPG irradié	Dépôt		87,6	10,3	2,1	0,12
	Tache	20 µm	80,0	17,3	2,7	0,22
	Hors dépôt		89,2	9,1	1,7	0,10
	Tache	10 µm	63,5	34,6	1,9	0,54
	Hors dépôt		86,4	11,0	2,6	0,13

Ces résultats montrent que le dépôt et surtout les tâches sont enrichis en oxygène comparativement au HOPG de référence non irradié. Par ailleurs, le dépôt et les taches sont aussi enrichis en silicium. Il se peut que le silicium ait catalysé la formation de ces dépôts. La pollution en Si à la surface de l'échantillon a pu provenir de la dégradation du tube en silice utilisé pour les précuits de dégazage lors de la préparation des échantillons. Signalons que des dépôts carboxydés ont été observés en réacteur UNGG et que leur formation était favorisée par la présence d'un catalyseur (souvent métallique) [Wright 1980, Baird 1980, Faircloth 1980].

Irradiation à température ambiante sous vide

Afin de s'affranchir des effets du gaz, nous avons réalisé une irradiation à température ambiante mais cette fois-ci sous vide primaire dynamique (≈ 2,5 x 10^{-2} mbar) et jusqu'à une fluence de 1 x 10^{16} at.cm^{-2}. Dans ces conditions, le faisceau d'ions ne traverse plus de gaz et arrive donc en surface de l'échantillon avec une énergie de 22,1 MeV. Le pouvoir d'arrêt électronique dans la zone implantée est d'environ 58 keV/µm et cette irradiation induit environ 8,5 x 10^{-6} dpa. Notons que sous l'effet de l'irradiation, la température dans la cellule d'irradiation a augmenté de 23 à 65 °C. Les spectres de microspectrométrie Raman enregistrés en début et en fin d'irradiation sont présentés sur la figure 4-41 ***a*** et l'évolution du rapport d'intensités I_{D1}/I_G au cours de cette irradiation sur la figure 4-41 ***b***.

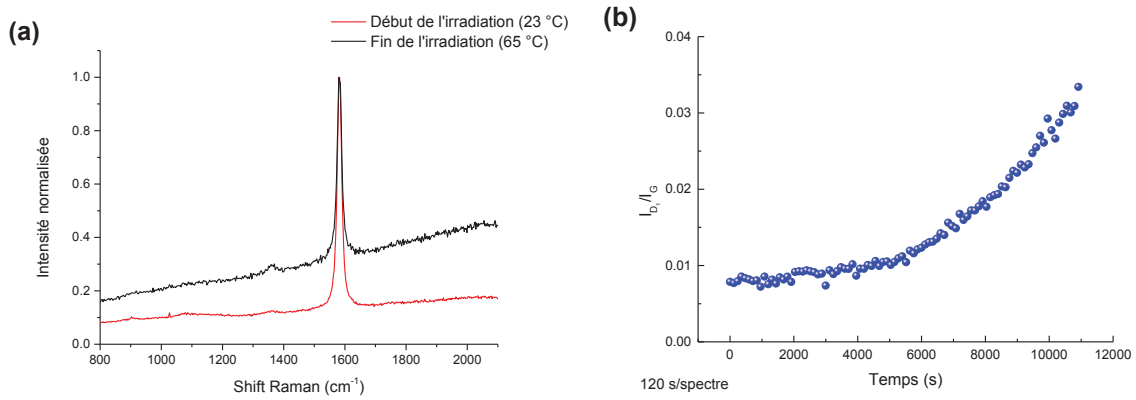


Figure 4-41 : *Evolution du rapport d'intensité I_{D1}/I_G pendant toute la durée de l'irradiation aux ions He^+ de 22,1 MeV à température ambiante et sous vide dynamique (1 x 10^{16} at.cm^{-2})*

Cette figure montre que le rapport d'intensités I_{D1}/I_G augmente avec la fluence d'irradiation. Cela signifie qu'une bande de défaut D_1 apparaît et qu'elle croît avec la fluence. Toutefois, cette croissance est relativement faible puisque le rapport I_{D1}/I_G croît d'environ 0,01 à 0,035. Cette valeur est comparable à celle observée précédemment lors de la mesure *ex situ* effectuée en fin d'irradiation et présentée en figure 4-39.

B | Graphite initialement peu déstructuré

Etat de la structure du graphite

Les irradiations ont été réalisées sur des échantillons préalablement implantés en ^{13}C à la fluence de 4 x 10^{14} at.cm^{-2} ou en ^{37}Cl à la fluence de 5 x 10^{13} at.cm^{-2}. Les spectres Raman de ces échantillons tels qu'implantés sont présentés sur la figure 4-42.

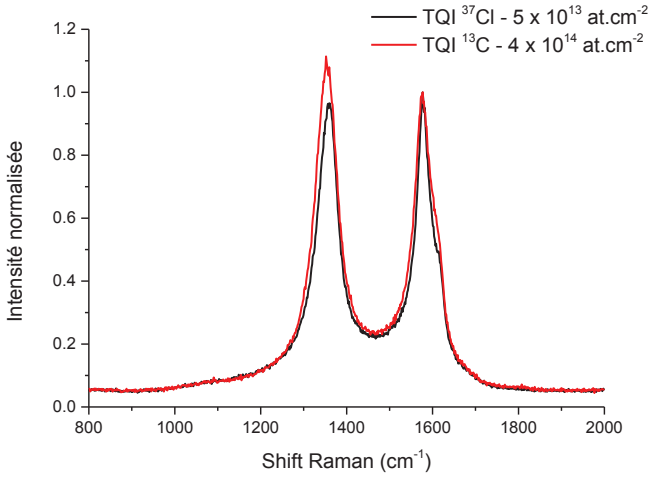


Figure 4-42 : *Spectres Raman des échantillons tel qu'implantés (TQI) en ^{37}Cl à une fluence de 5 x 10^{13} at.cm^{-2} et en ^{13}C à une fluence de 4 x 10^{14} at.cm^{-2} obtenus avec un laser d'une longueur d'onde de 514 nm*

Ces deux spectres sont quasiment superposables. Ceci signifie que l'état de structure du graphite dans la zone implantée est comparable. Etant donné que les résultats des irradiations sont similaires, nous avons choisi, dans la majorité de cas, de ne présenter que ceux issus de l'implantation en ^{13}C.

Rôle de la température

Des irradiations ont été effectuées à 250 et 500 °C. Les résultats obtenus sont présentés respectivement sur les figures 4-43 et 4-44 : les spectres enregistrés à différentes étapes de l'expérience (***a***), l'évolution de la position de la bande G (***b***) et du rapport d'intensité I_{D1}/I_G (***c***) lors de la montée en température, et l'évolution de la position de la bande G (***d***) et du rapport d'intensité I_{D1}/I_G (***e***) lors de l'irradiation.

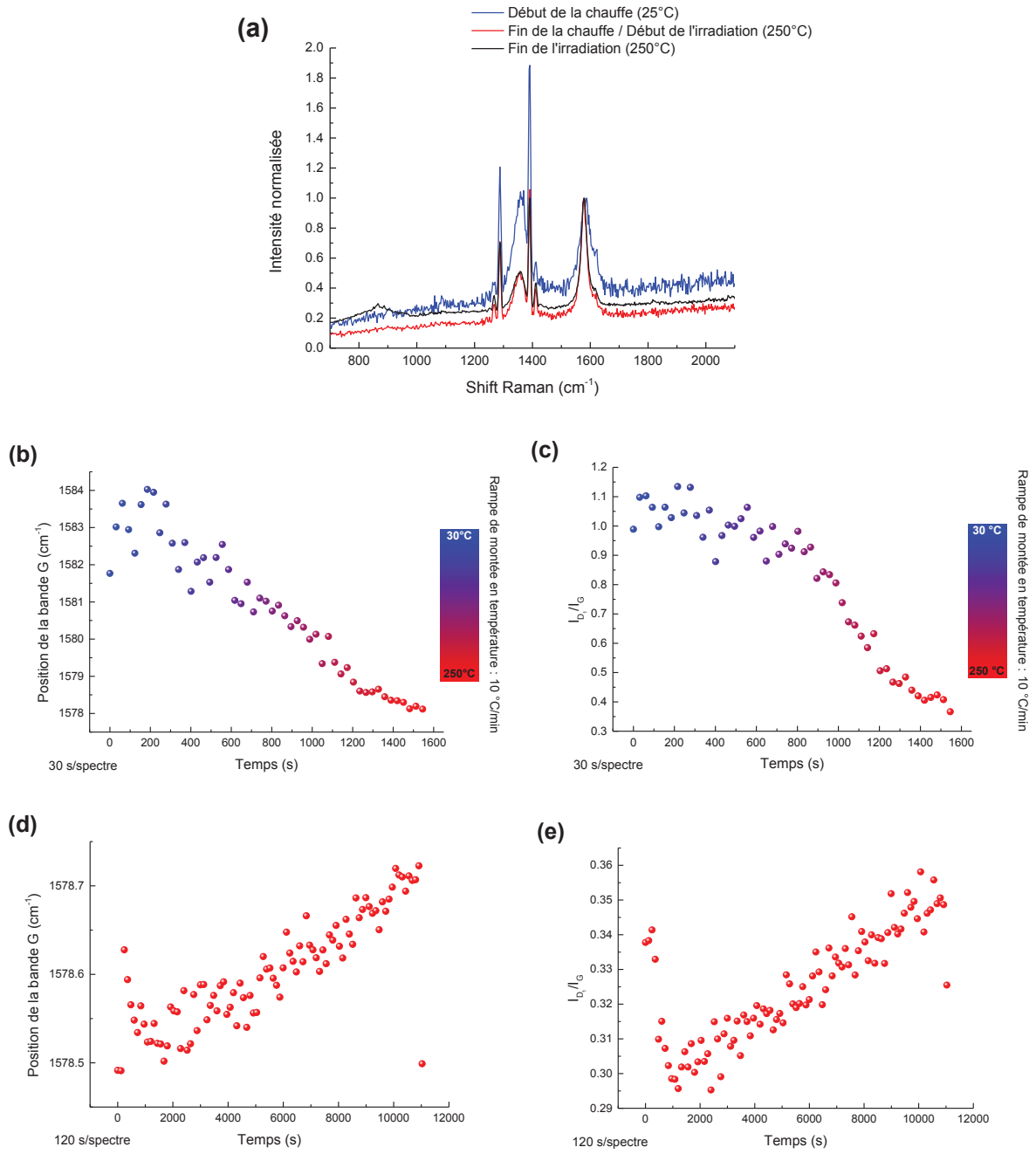


Figure 4-43 : *Spectres enregistrés par microspectrométrie Raman à différentes étapes de l'expérience (a) et suivi de la position de la bande G ainsi que du rapport d'intensité I_{DI}/I_G pendant la montée en température jusqu'à 250 °C (b et c) puis pendant l'irradiation aux ions He^+ de 15,7 MeV à 250 °C à la fluence de 1 x 10^{16} at.cm^{-2} (d et e)*

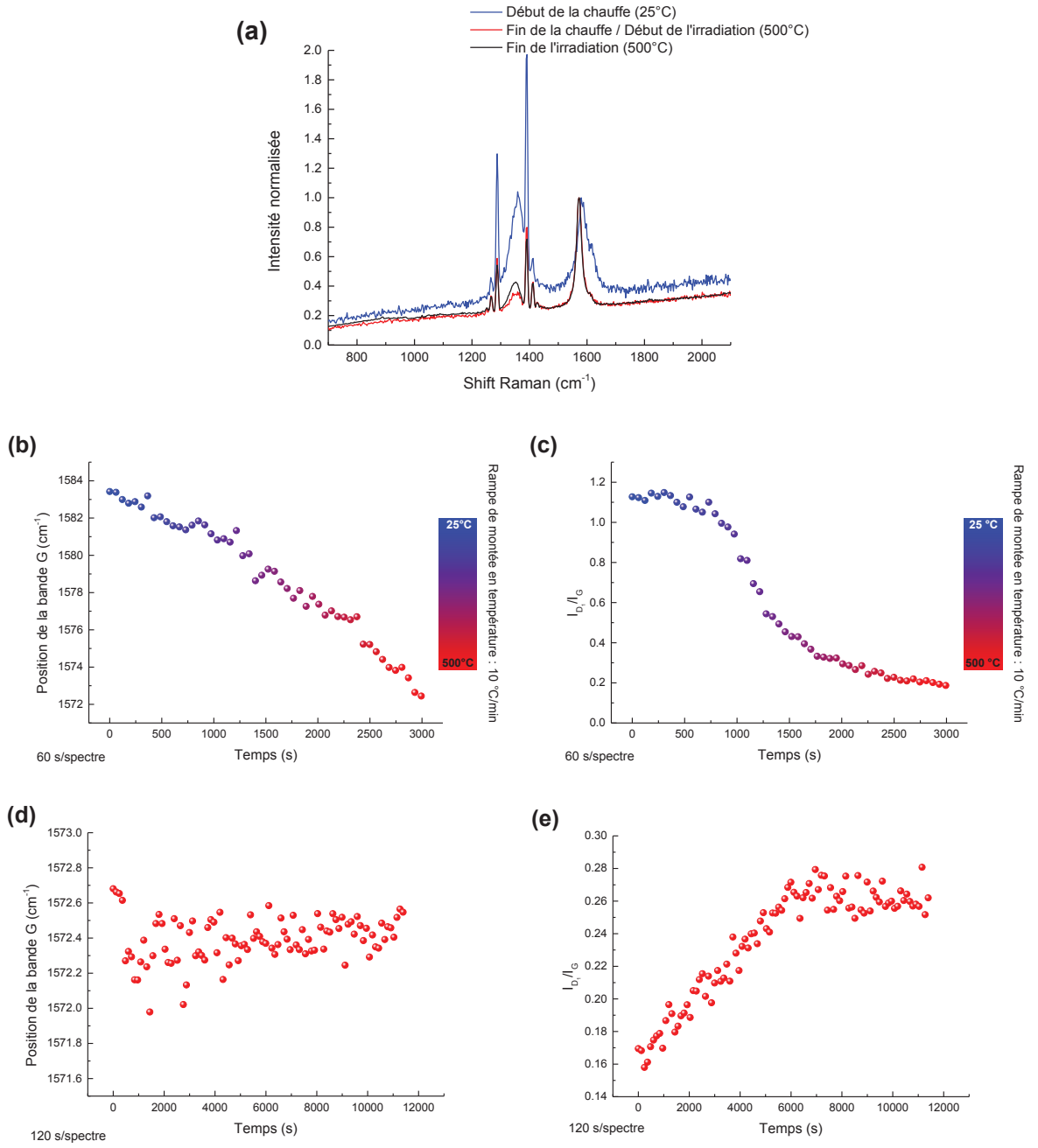


Figure 4-44 : *Spectres enregistrés par microspectrométrie Raman à différentes étapes de l'expérience (a) et suivi de la position de la bande G ainsi que du rapport d'intensité I_{DI}/I_G pendant la montée en température jusqu'à 500 °C (b et c) puis pendant l'irradiation aux ions He^+ de 15,7 MeV à 500 °C à la fluence de 1 x 10^{16} at.cm^{-2} (d et e)*

Les figures 4-43 ***b*** et 4-44 ***b*** montrent une variation de la position de la bande G depuis environ 1583 cm^{-1} jusqu'à environ 1578 cm^{-1} à 250 °C et 1572 cm^{-1} à 500 °C qui peut être liée à une expansion du réseau lors de la montée en température. Ce déplacement de la bande G en fonction de la température a été décrit dans la littérature [Calizo 2007, Ferrari 2007, Reich 2004] mais nos expériences ont permis de le suivre en temps réel. Les figures 4-43 ***c*** et 4-44 ***c*** montrent que le rapport I_{D1}/I_G diminue au cours du temps lors de la montée en température depuis une valeur de 1,1 jusqu'à 0,4 à 250 °C et 0,2 à 500 °C. Cette diminution est attribuable à la restructuration induite par la température. Notons que pour ces deux expériences, nous remarquons clairement une accélération du proces-

sus de restructuration entre 200 et 250 °C. Cet effet est probablement attribuable à la mobilité relative des lacunes et les interstitiels qui peuvent se recombiner [Gauthron 1986].

Lors de l'irradiation à 250 °C (figure 4-43 ***d***), la position de la bande G se décale très légèrement vers les plus hautes valeurs de 1578,5 jusqu'à 1578,7 cm^{-1} témoignant de contraintes en compression. En revanche, lors de l'irradiation à 500 °C (figure 4-44 ***d***), la position de la bande G reste stable autour de 1572,4 cm^{-1}. Quant au rapport I_{D1}/I_G, il augmente linéairement pour les deux températures. A 250 °C il ne se stabilise pas alors qu'à 500 °C, il se stabilise à une valeur seuil autour de 0,26, dès lors que la fluence atteint 5 x 10^{15} $at.cm^{-2}$ à environ 6000 s d'irradiation. Ce palier traduit l'effet compétiteur de la température qui tend à restructurer le graphite. En d'autres termes, jusqu'à ce palier, l'irradiation a un effet dominant alors qu'ensuite les effets de la température et de l'irradiation s'équilibrent.

Etude de l'état de la microstructure par microspectrométrie Raman et MET après irradiation

Les graphiques de la figure 4-45 présentent le spectre obtenu par microspectrométrie Raman sur l'échantillon irradié à 500 °C comparé à celui de l'échantillon tel qu'implanté (a) ainsi que les valeurs des distances inter-feuillets et des distributions angulaires mesurées par MET.

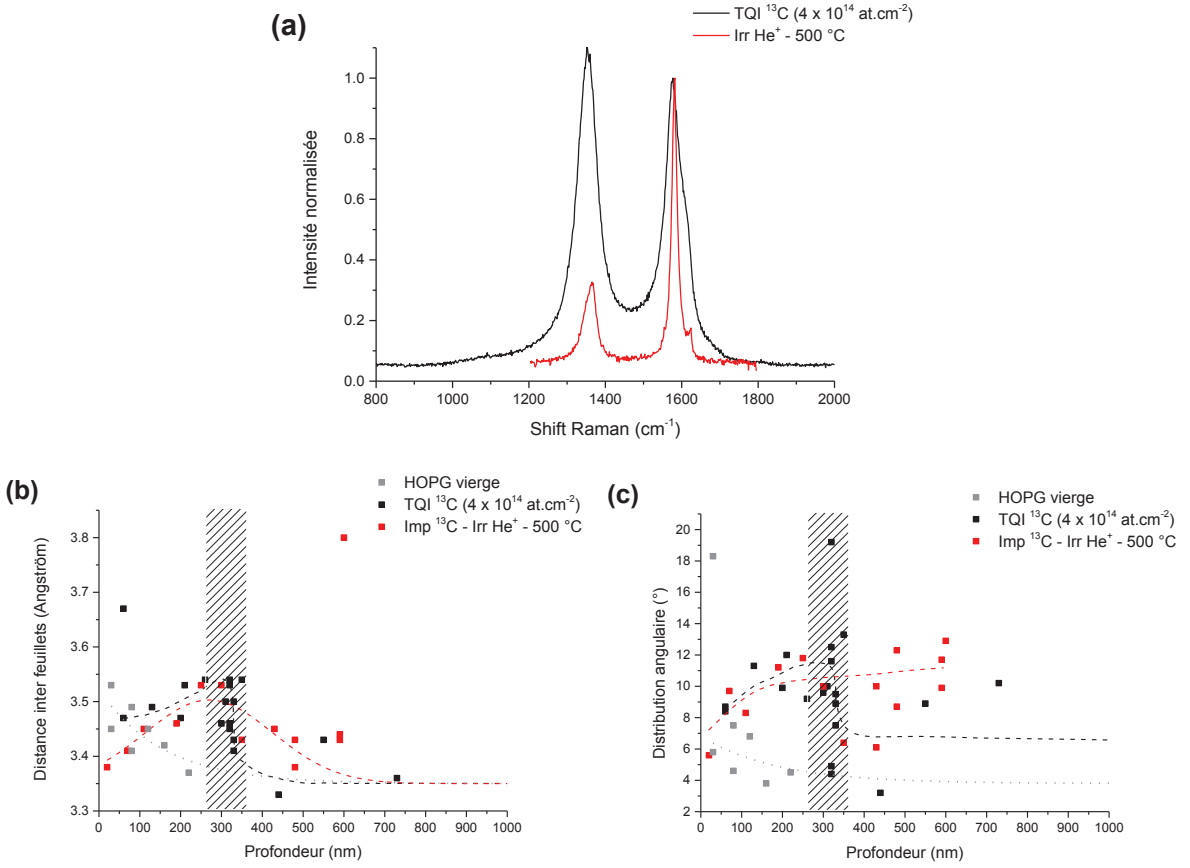


Figure 4-45 : *Distance inter-feuillets (b) et distribution angulaire (c) mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons implantés en ^{13}C à faible fluence puis irradiés. Corrélation avec leur spectre Raman (a). La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{13}C implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur*

Le spectre Raman témoigne de la restructuration de l'échantillon irradié à 500 °C comparativement à l'échantillon tel qu'implanté. Ce phénomène n'est pas visible sur les résultats obtenus par MET puisque les distances inter-feuillets et les distributions angulaires mesurées pour l'échantillon irradié à 500 °C sont très proches de celles de l'échantillon tel qu'implanté. Cependant, notons que les valeurs des distances inter-feuillet mesurées en surface de l'échantillon irradié à 500 °C jusqu'à une profondeur de 100 nm sont plus faibles et se rapprochent de la valeur de 3,35 Å caractéristique d'un graphite vierge. Ce dernier résultat peut expliquer le meilleur état de structure mesuré par microspectrométrie Raman comparativement à ce qui est vu par MET.

Rôle du flux d'irradiation

Pour compléter ces résultats, nous avons également souhaité doubler le flux (2 x 10^{12} at.cm^{-2}.s^{-1}) et la fluence d'irradiation (2 x 10^{16} at.cm^{-2}) lors d'une expérience à 500 °C. Cette expérience a été réalisée sur un échantillon initialement implanté en ^{37}Cl à la fluence de 5 x 10^{13} at.cm^{-2} dont l'état de structure initial est très proche de celui des échantillons implantés en ^{13}C à la fluence de 4 x 10^{14} at.cm^{-2} et dont le comportement sous irradiation en température est très similaire. La figure 4-46 présente les résultats obtenus. Elle montre les spectres enregistrés par microspectrométrie Raman à différentes étapes de l'expérience (***a***), l'évolution de la position de la bande G (***b***) et du rapport d'intensité I_{D1}/I_G (***c***) lors de la montée en température, et l'évolution de la position de la bande G (***d***) et du rapport d'intensité I_{D1}/I_G (***e***) lors de l'irradiation.

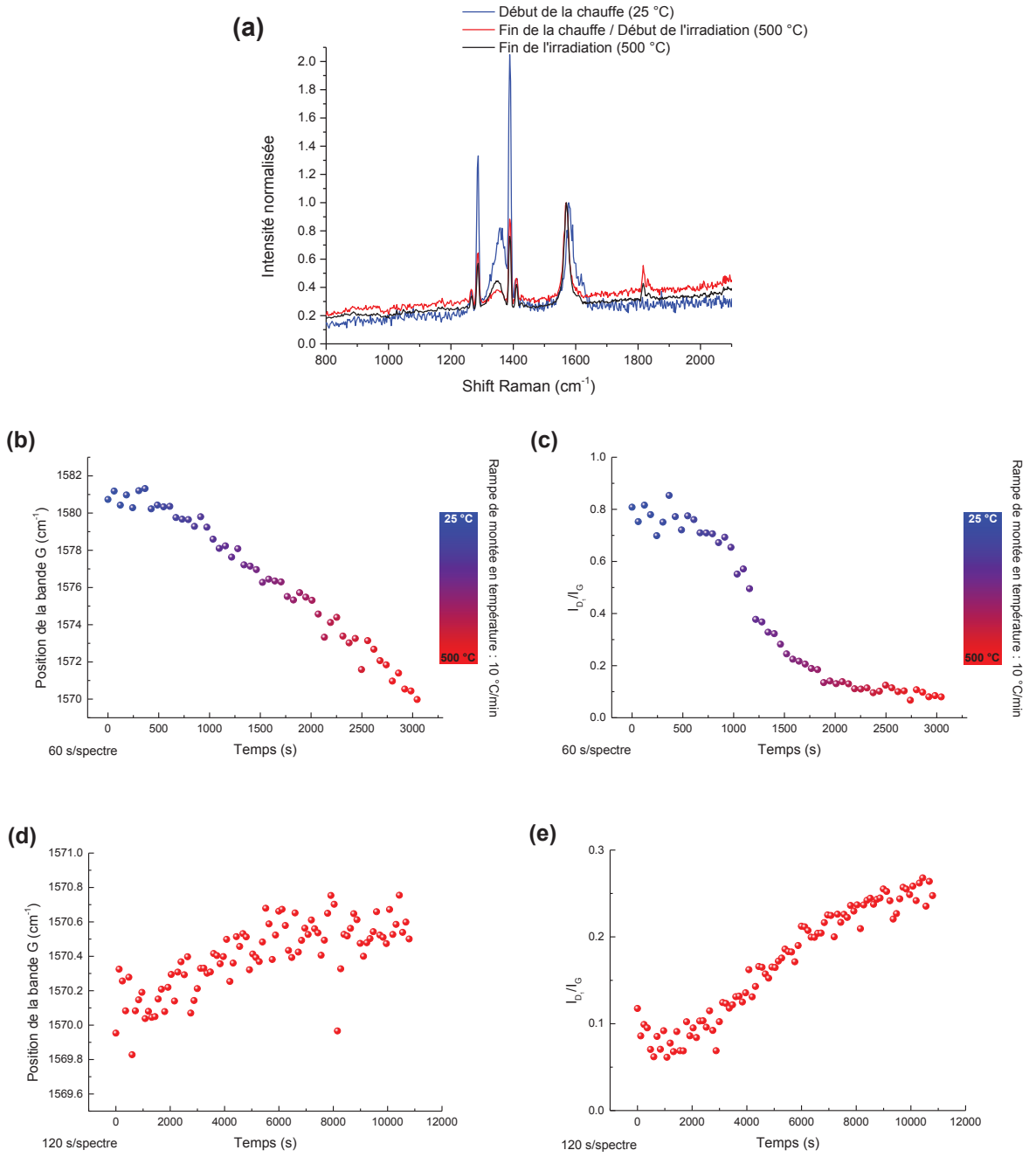


Figure 4-46 : *Spectres enregistrés par microspectrométrie Raman à différentes étapes de l'expérience (a) et suivi de la position de la bande G ainsi que du rapport d'intensité I_{DI}/I_G pendant la montée en température jusqu'à 500 °C (b et c) puis pendant l'irradiation aux ions He^+ de 15,7 MeV à 500 °C à la fluence de 2 x 10^{16} at.cm^{-2} (d et e)*

De la même manière que précédemment pour les irradiations à la fluence de 1 x 10^{16} at.cm^{-2}, lors de la montée à 500 °C, la position de la bande G diminue depuis environ 1581 cm^{-1} jusqu'à environ 1570 cm^{-1}. Ce déplacement d'environ 11 cm^{-1} est comparable avec celui observé lors de l'irradiation précédente à plus faible flux à 500 °C. Le rapport d'intensités I_{DI}/I_G diminue également depuis une valeur de 0,8 jusqu'à 0,1 confirmant à nouveau la restructuration du graphite avec la température ainsi que son accélération entre 200 et 250 °C. Notons que les valeurs initiales du rapport I_{DI}/I_G diffèrent légèrement de celles de l'irradiation à plus faible flux puisque l'isotope implanté n'est pas le même et que, de ce fait, les spectres Raman diffèrent légèrement (on voit sur la figure 4-42 que

l'intensité de la bande D_1 est légèrement plus faible pour l'échantillon implanté en ^{37}Cl). Par ailleurs, le décalage initial de la position de la bande G peut être expliqué par un léger écart de calibration.

Lors de l'irradiation, nous pouvons noter un faible déplacement de la bande G d'environ 0,5 cm^{-1} jusqu'à 1570,6 cm^{-1} (figure 4-46 ***e***). Le rapport d'intensité I_{D1}/I_G augmente linéairement de la même manière que précédemment depuis 0,1 jusqu'à 0,28 à 12000 s, correspondant à la fluence de 2 x 10^{16} $at.cm^{-2}$. En revanche, il ne se stabilise pas sur un palier.

En conclusion, ces résultats témoignent à nouveau des effets antagonistes de la température et de l'irradiation en régime majoritairement électronique sur l'évolution de la structure du graphite. De plus, ils mettent clairement en évidence l'existence d'une valeur critique d'endommagement au-delà de laquelle les effets de l'irradiation et de la température s'équilibrent. Cette valeur seuil est atteinte d'autant plus rapidement que la température est élevée.

Le rôle du flux est clairement mis en évidence dans la mesure où il faudrait augmenter la température pour parvenir à l'équilibre entre les effets de la température et de l'irradiation et ainsi pouvoir observer un palier comme précédemment.

C | Graphite nucléaire vierge

Enfin, nous avons souhaité étudier le comportement structural sous irradiation d'un graphite nucléaire afin de le comparer à celui du graphite modèle HOPG. Rappelons que le graphite nucléaire présente une structure hétérogène du fait de la présence de grains de coke et de liant et permet donc de se rapprocher davantage des conditions rencontrées dans un réacteur UNGG. Les échantillons de graphite nucléaire vierge proviennent du graphite du réacteur G2. Notons que leur état de structure initial est proche du graphite nucléaire SLA2 [Vaudey 2010] que nous avons utilisé au cours de cette thèse, notamment lors de l'étude d'un procédé de décontamination du ^{14}C (chapitre V).

Irradiation à température ambiante

Le premier échantillon a été irradié à température ambiante avec un flux de 1 x 10^{12} $at.cm^{-2}.s^{-1}$ et une fluence de 1 x 10^{16} $at.cm^{-2}$. Des spectres enregistrés par microspectrométrie Raman à différentes étapes de l'irradiation ainsi que l'évolution du rapport d'intensités I_{D1}/I_G au cours de cette irradiation sont présentés respectivement sur les figures 4-47 ***a*** et 4-47 ***b***.

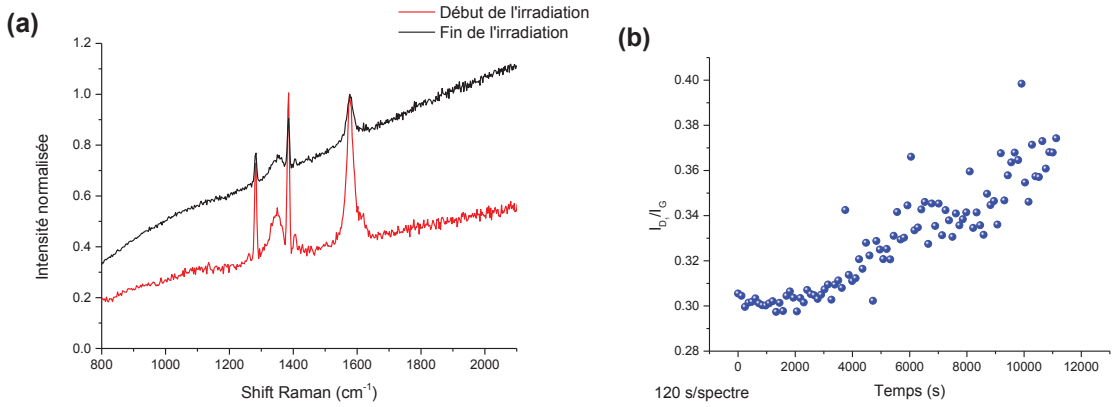
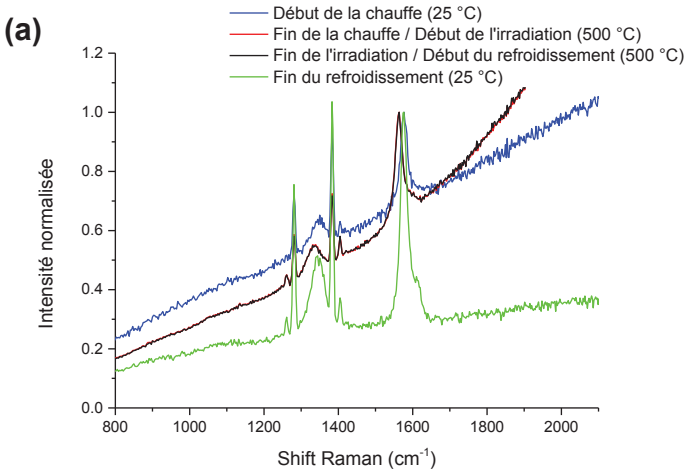


Figure 4-47 : *Spectres de microspectrométrie Raman enregistrés sur un échantillon de graphite G2 en début et en fin d'irradiation (a) et évolution du rapport d'intensité I_{D1}/I_G pendant toute la durée de l'irradiation aux ions He^+ de 15,7 MeV à température ambiante en présence de gaz UNGG (1 x 10^{16} at.cm^{-2}) (b)*

La figure 4-47 ***a*** montre que le graphite nucléaire vierge est initialement plus déstructuré que le graphite modèle HOPG vierge dont le spectre (décrit en section 3.3.3.1) ne présente pas de bande de défaut D_1. En effet, pour un échantillon de graphite nucléaire, la bande de défaut D_1 est déjà présente sur le spectre avant l'irradiation et le rapport I_{D1}/I_G est d'environ 0,3. La figure 4-47 ***b*** montre que ce rapport augmente légèrement avec l'irradiation pour atteindre 0,35 en fin d'expérience à la fluence de 1 x 10^{16} at.cm^{-2} traduisant la déstructuration progressive du graphite.

Irradiation à 500 °C

Nous avons réalisé la même irradiation à 500 °C. La figure 4-48 a présente des spectres enregistrés par microspectrométrie Raman à différentes étapes de l'irradiation (***a***) et l'évolution de la position de la bande G et du rapport d'intensités I_{D1}/I_G pendant la montée en température (***b*** et ***c***), pendant l'irradiation (***d*** et ***e***) et pendant le refroidissement (***f*** et ***g***).



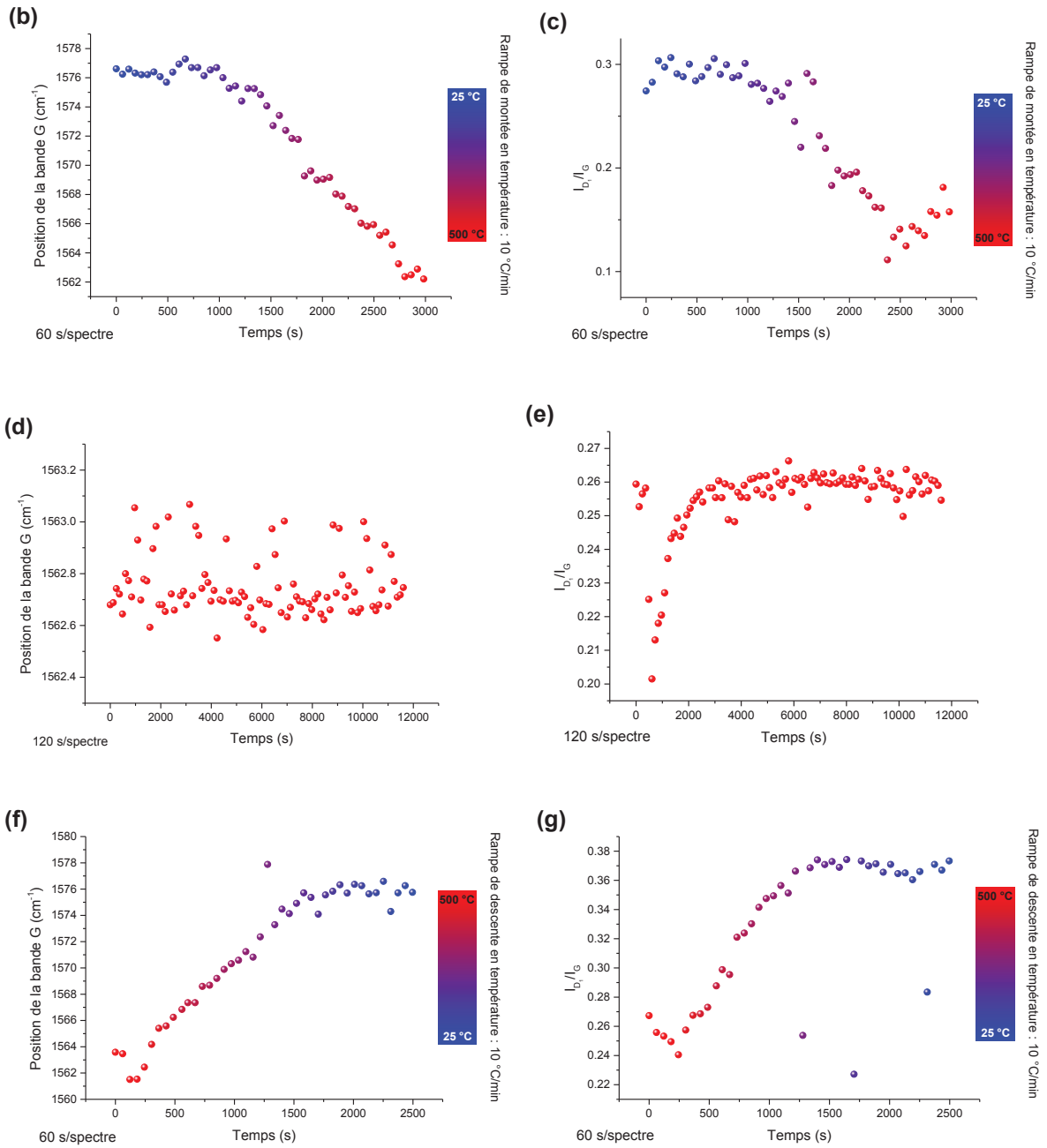


Figure 4-48 : *Spectres enregistrés par microspectrométrie Raman à différentes étapes de l'expérience (a) et suivi de la position de la bande G ainsi que du rapport d'intensité I_{D1}/I_G pendant la montée en température jusqu'à 500 °C (b et c) puis pendant l'irradiation aux ions He^+ de 15,7 MeV à 500 °C à la fluence de 1 x 10^{16} at.cm^{-2} (d et e) et enfin pendant le refroidissement (f et g)*

Lors de la montée en température, la position de la bande G est modifiée, passant de 1576 cm^{-1} (température ambiante) à 1562 cm^{-1} (500 °C). Le rapport d'intensités I_{D1}/I_G diminue de 0,3 (température ambiante) à 0,15 (500 °C). Comme précédemment, le graphite se réorganise avec l'aide de la température. Notons également que le décalage initial de la position de la bande G peut être expliqué par un léger écart de calibration.

Lors de l'irradiation, ce rapport remonte à une valeur d'environ 0,26 (similaire à celle mesurée pour le graphite HOPG irradié dans les mêmes conditions) puis se stabilise rapidement au-delà de

3000 secondes d'irradiation soit à partir d'une fluence d'environ 2 x 10^{15} at.cm^{-2}. Comme précédemment, il semblerait que nous arrivions à un seuil de déstructuration mais celui-ci est atteint précocement à une fluence plus basse. L'équilibre entre les effets de la température et de l'irradiation s'installe à un seuil de déstructuration du graphite plus bas.

Ensuite, nous avons suivi la position de la bande G et le rapport I_{D1}/I_G lors de la descente en température (figure 4-48 ***f*** et ***g***). Les valeurs de ces deux paramètres augmentent en fonction du temps de refroidissement. La bande G se stabilise à sa position initiale à environ 1576 cm^{-1}. Ce déplacement correspond à la contraction du réseau lors du refroidissement. Le rapport d'intensité I_{D1}/I_G se stabilise à environ 0,37 à la température ambiante, valeur supérieure à la valeur initiale.

Cette expérience montre que le recuit dynamique de la structure du graphite par la température est extrêmement dépendant, non seulement de son état initial et notamment de son niveau de déstructuration, mais également de la nature du graphite. En effet, pour les échantillons de graphite HOPG implantés, la valeur seuil de l'équilibre entre les effets déstructurants de l'irradiation et restructurants de la température est atteinte pour des fluences plus élevées comparativement au graphite G2 pour des conditions de température et de flux d'irradiation identiques.

4.4.3 | Conclusion sur les effets de l'irradiation en régime majoritairement électronique

Comme nous l'avons déjà vu pour les irradiations réalisées en régime majoritairement balistique, **l'effet des irradiations en régime majoritairement électronique est fortement dépendant de l'état de structure initial du graphite**. De plus, le ^{13}C implanté est stabilisé dans le graphite majoritairement dans des structures de type sp^3.

Dans un **graphite initialement très déstructuré**, lors d'une irradiation à fort pouvoir d'arrêt électronique S_e (supérieur à la gamme des réacteurs UNGG), **sa structure ne se réordonne que très peu**, y compris à 1000 °C, contrairement à ce qui a été observé pour les irradiations en régime majoritairement balistique.

Dans un **graphite initialement peu déstructuré**, quelle que soit la valeur du S_e, il y a une **compétition entre l'endommagement créé par l'irradiation et la température qui ont des effets clairement antagonistes**. Même de très faibles S_e, qui se situent dans la gamme inférieure de celle des UNGG, induisent une déstructuration du graphite tant à température ambiante qu'à 500 °C. De plus, **la capacité de l'irradiation à déstructurer dépend non seulement du flux, de la température, de l'état initial de la structure mais également de la nature du graphite.**

4.5 | Discussions et conclusions

Essayons maintenant de comparer les résultats obtenus sur les graphites peu déstructurés d'une part et très déstructurés d'autre part soumis aux deux régimes d'irradiation.

Afin d'illustrer notre propos, nous avons tout d'abord sélectionné quelques spectres Raman obtenus sur les échantillons de **graphite HOPG initialement très déstructurés** (7,4 dpa) irradiés au soufre et au carbone à 1000 °C. Ces spectres sont reportés sur la figure 4-49 ***a***. D'autre part, nous avons représenté les distances inter-feuillets et les distributions angulaires pour ces mêmes échantillons respectivement en figure 4-49 ***b*** et 4-49 ***c***. Nous avons également représenté sur la figure 4-50 l'évolution du rapport d'intensités I_{D1}/I_G en fonction de la température pour toutes les irradiations réalisées sur ces échantillons initialement très déstructurés.

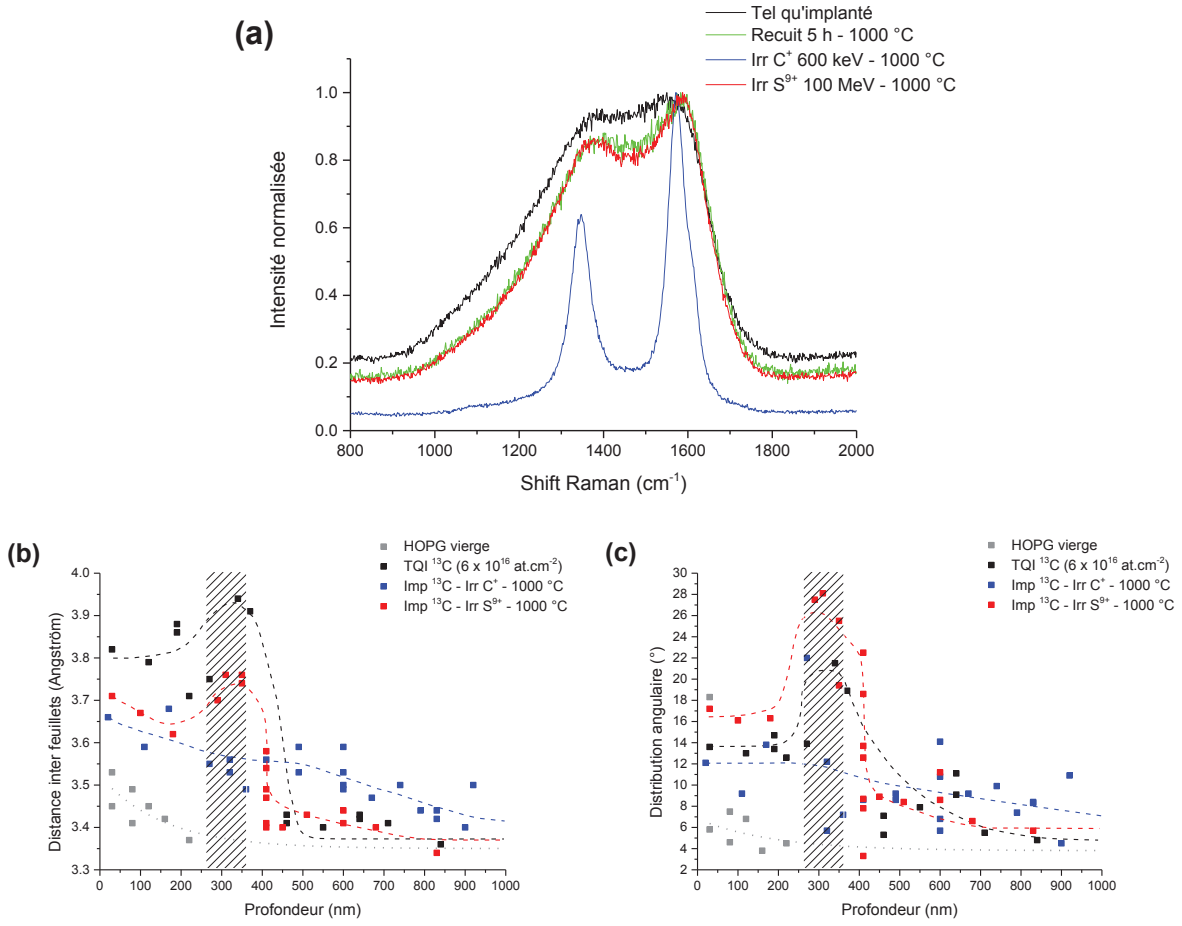


Figure 4-49 : *Spectres obtenus par microspectrométrie Raman sur des échantillons de graphite HOPG initialement très déstructurés seulement recuits ou irradiés aux ions carbone ou soufre à 1000 °C (a) et évolution des distances inter-feuillets (b) et des distributions angulaires (c) pour ces mêmes échantillons. La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{13}C implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur*

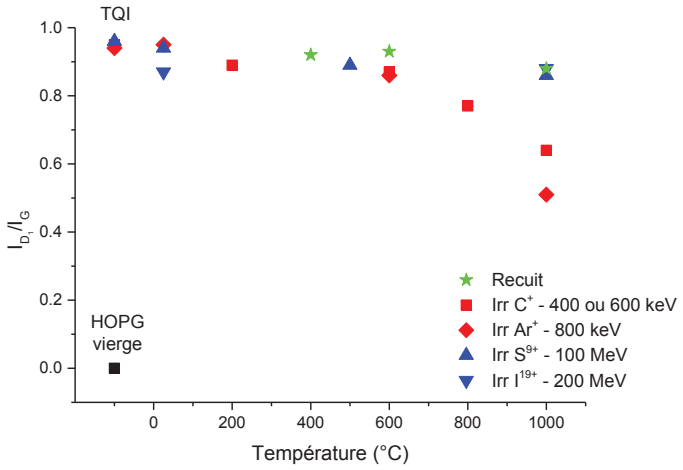


Figure 4-50 : *Evolution du rapport d'intensité I_{D1}/I_G en fonction de la température et de la nature de l'irradiation pour les échantillons initialement très déstructurés*

L'examen général de l'ensemble de ces graphiques montre clairement une différence de comportement suivant que l'on irradie ces échantillons en régime balistique ou en régime électronique. L'irradiation en régime balistique en température favorise la restructuration du graphite et la stabilisation du ^{13}C dans des structures sp^2 (figure 4-49 ***a***) et cela d'autant plus que l'on irradie à fort taux d'endommagement. En effet, la figure 4-50 montre que la valeur du rapport I_{D1}/I_G de l'échantillon irradié à 1000 °C aux ions argon à fort taux de dpa (4,4 dpa) est plus faible que celle de l'échantillon irradié aux ions carbone (1 dpa). Cette figure montre également que les irradiations en régime électronique, y compris à 1000 °C, ne permettent quasiment pas de restructuration du graphite. La différence entre les effets de l'irradiation en régime électronique et en régime balistique est aussi démontrée par les résultats de MET (figures 4-49 ***b*** et 4-49 ***c***). Notamment, les valeurs des distances inter-feuillets sont clairement plus faibles pour l'échantillon irradié aux ions carbone. En conclusion, la température et l'irradiation en régime balistique agissent en synergie favorisant la restructuration d'un graphite initialement fortement déstructuré. Cet effet est particulièrement marqué au-delà de 600 °C comme on le voit sur la figure 4-50, du fait très certainement de la plus grande mobilité relative des lacunes et des interstitiels. Jusqu'à 600 °C, le régime d'irradiation n'a que peu d'impact sur l'état de structure du graphite.

Nous avons ensuite sélectionné quelques résultats obtenus sur les échantillons de **graphite HOPG initialement peu déstructurés** (<< 0,1 dpa). La figure 4-51 regroupe des spectres obtenus par microspectrométrie Raman sur des échantillons irradiés aux ions soufre, aux ions carbone et aux ions argon. Nous avons également représenté l'évolution du rapport d'intensités I_{D1}/I_G en fonction de la température pour toutes les irradiations réalisées sur ces échantillons initialement peu déstructurés (figure 4-52).

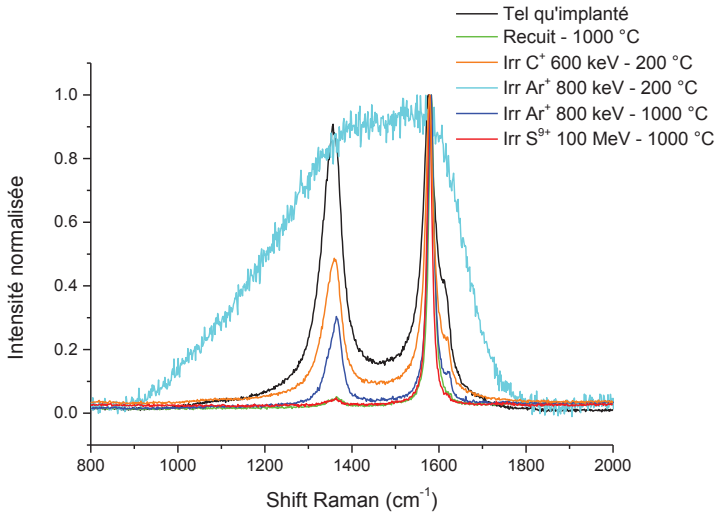


Figure 4-51 : *Spectres obtenus par microspectrométrie Raman sur des échantillons de graphite HOPG initialement peu déstructurés seulement recuits ou irradiés aux ions argon, carbone ou soufre à différentes températures*

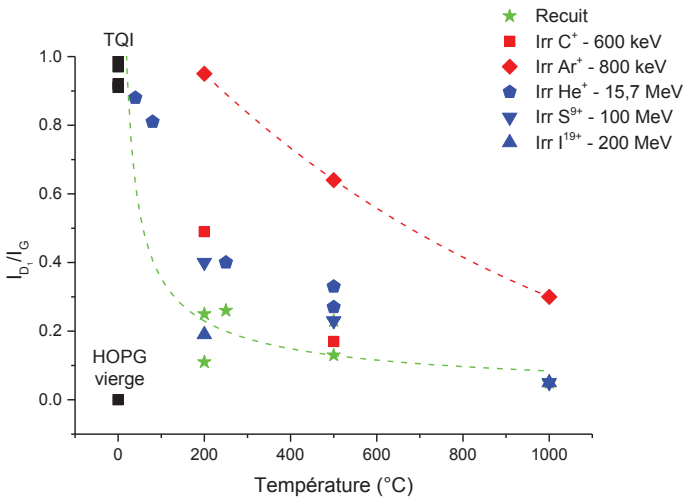


Figure 4-52 : *Evolution du rapport d'intensité I_{DI}/I_G en fonction de la température et de la nature de l'irradiation pour les échantillons initialement peu déstructurés. Les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la température*

Quel que soit le régime, l'irradiation et la température ont des effets antagonistes. Ainsi que le montre la figure 4-51, l'irradiation en régime balistique aux ions argon à 200 °C déstructure fortement le graphite HOPG alors que la structure se réorganise à 1000 °C. En effet au-delà de 250 °C, la recombinaison des lacunes et des interstitiels est favorisée par leur mobilité. Les possibilités de restructuration du graphite sont dans ce cas fortement dépendantes de la température et du taux d'endommagement. A fort taux d'endommagement (environ 4 dpa induits par l'irradiation aux ions argon) et à faible température (en deçà de 200 °C), le graphite ne peut pas se restructurer du fait de la faible mobilité des défauts. En revanche, à plus faible taux d'endommagement (pour les irradiations aux ions carbone), le graphite se restructure, y compris à 200 °C. Entre ces deux taux, il y a probablement une valeur seuil en-deçà de laquelle la température ne parvient pas à contrebalancer les effets de

l'irradiation. Pour une irradiation effectuée en régime électronique en température, les échantillons se restructurent mais moins efficacement que sous l'effet de la température seule comme en témoigne la figure 4-51. En effet, à 200 °C par exemple, la comparaison des rapports I_{D1}/I_G montre que les échantillons irradiés aux ions hélium, soufre ou iode se restructurent moins bien que lors d'un recuit simple.

La figure 4-52 met également en relief le fait que, quel que soit le régime d'irradiation, le graphite se restructure avec la température. Toutefois, pour une irradiation à fort taux d'endommagement balistique (aux ions argon de 800 keV), la restructuration du graphite n'atteint pas celle d'un échantillon irradié à faible taux d'endommagement balistique (aux ions carbone de 600 ou 400 keV) ou en régime électronique.

Le suivi *in situ* par microspectrométrie Raman des modifications structurales des échantillons de graphite irradiés aux ions hélium a montré que même un faible S_e induit une déstructuration du graphite tant à température ambiante qu'à 500 °C. Nous avons également pu déterminer un seuil d'endommagement résultant d'un équilibre entre les effets déstructurants de l'irradiation et restructurants de la température. Pour une température et un flux d'irradiation donnés, la valeur de ce seuil est conditionnée par la nature du graphite et son taux d'endommagement initial.

Extrapolation aux réacteurs UNGG

Nous pouvons maintenant essayer d'extrapoler nos résultats aux modifications de structure induites dans le graphite par l'irradiation en réacteur et au comportement du ^{14}C dans le graphite irradié. Pour cela, nous allons nous aider de la figure 4-53 qui schématise les conditions de flux neutronique et de température subies par le graphite en fonction de sa localisation dans l'empilement graphite de type SLA2.

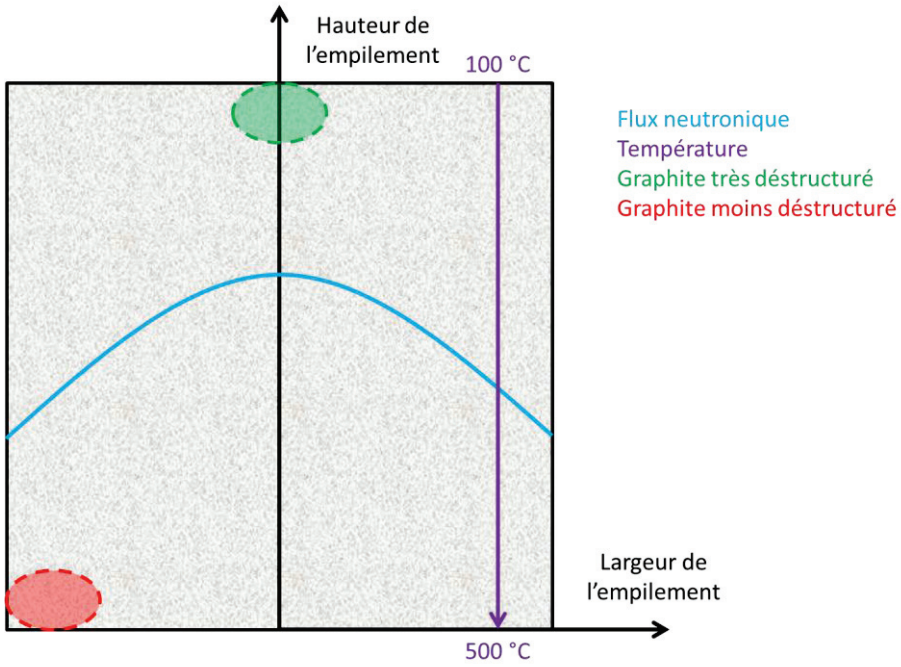


Figure 4-53 : *Comportement structural du graphite selon sa localisation au sein de l'empilement de type SLA2*

Les principales modifications de structure subies par le graphite en réacteur sont liées aux dégâts balistiques, les faibles valeurs de pouvoir d'arrêt électronique n'induisant probablement que peu de dégâts.

Pour une structure graphitique très dégradée (par exemple des grains de coke ayant séjourné plusieurs années en réacteur dans une zone de haut flux neutronique), l'irradiation n'aura que peu d'impact sur l'évolution de sa structure, les températures de fonctionnement des réacteurs UNGG, comprises entre 200 et 500 °C au maximum, n'étant pas suffisantes pour guérir les défauts. En revanche, l'évolution d'une structure graphitique initialement peu dégradée (cas des grains de coke irradiés à faible flux neutronique), sera fortement conditionnée par le flux d'irradiation et la température. Nous pourrons ainsi aboutir à des états de structure très contrastés en fonction de la position du graphite dans le réacteur. Par conséquent, un graphite irradié à faible flux neutronique et situé dans une zone chaude (500 °C), telle que la zone verte sur la figure 4-53, se caractérisera probablement par une structure proche de celle d'un graphite bien structuré. Au contraire, un graphite irradié à fort flux neutronique situé dans une zone froide (200 °C), telle que la zone rouge de la figure 4-53, conservera son état de structure dégradé. Ce phénomène est également bien visible sur la figure 4-52.

Nous avons ainsi montré qu'à la fois la nature et l'état de structure initial du graphite mais aussi les conditions d'irradiation en réacteur sont susceptibles d'avoir généré de grandes hétérogénéités de structure du graphite modérateur dans les réacteurs UNGG. Ces résultats pourraient permettre d'expliquer, au moins en partie, les forts contrastes de structure observés par J. Pageot [Pageot 2014] sur des graphites irradiés aux neutrons.

En ce qui concerne le ^{14}C, il aura tendance à être stabilisé dans le graphite irradié dans des structures sp^2 ou sp^3 dont la proportion est variable et liée à son historique d'irradiation. D'autre part, la majorité du ^{14}C aura été produit dans les zones soumises au plus fort flux de neutrons qui auront été, de ce fait, très dégradées.

Fort de ces conclusions, nous allons maintenant nous intéresser à la décontamination préférentielle de ces zones très déstructurées et très enrichies en ^{14}C en utilisant un procédé de vaporéformage.

Chapitre V

Etude d'un procédé de décontamination du ^{14}C du graphite nucléaire irradié par traitement thermique en présence de vapeur d'eau

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude d'un procédé de décontamination par vaporéformage du ^{14}C contenu dans le graphite nucléaire irradié. Il s'agit d'un traitement thermique réalisé en présence de vapeur d'eau. L'objectif est d'oxyder préférentiellement les zones du graphite les plus riches en ^{14}C qui sont aussi les zones les plus déstructurées. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé deux types d'échantillons : le graphite nucléaire vierge et un graphite de structure analogue à celui des zones les plus déstructurées des graphites irradiés. Après avoir présenté le dispositif expérimental et les conditions de traitement, nous discuterons des résultats obtenus sur ces deux types de graphite.

5.1 | Protocole général du vaporéformage 209
5.1.1 | Rappels sur l'oxydation du graphite 209
5.1.2 | Description du dispositif de vaporéformage 210
5.1.3 | Choix des conditions expérimentales de vaporéformage 212
5.1.3.1 | Rappel des conditions antérieures 212
5.1.3.2 | Conditions choisies pour cette étude 213

5.2 | Etude du vaporéformage du graphite nucléaire de type SLA2 216
5.2.1 | Diffusion des espèces oxydantes à température ambiante 216
5.2.2 | Influence de la durée de traitement, de la température et du taux d'humidité relative sur la mobilité du ^{13}C implanté et sur la perte de masse du graphite 218
5.2.2.1 | Mise en évidence de l'altération de la surface 218
5.2.2.2 | Etude de la perte de masse en fonction de la durée du traitement 218
5.2.2.3 | Etude du comportement du ^{13}C implanté et de l'^{18}O 219

5.3 | Etude du vaporéformage d'un échantillon de graphite HOPG 225
5.3.1 | Mise en évidence de l'altération de surface de l'échantillon 225
5.3.2 | Etude de la perte de masse 229
5.3.3 | Influence du traitement sur la mobilité du ^{13}C implanté 229

5.4 | Etude du vaporéformage du graphite SLX 50 231
5.4.1 | Etude du vaporéformage du graphite SLX 50 non imprégné 231
5.4.1.1 | Etude de la perte de masse 231
5.4.1.2 | Etude de la diffusion du ^{18}O dans les pastilles 236
5.4.1.3 | Etat de surface des échantillons 237
5.4.2 | Utilisation de catalyseurs dans le procédé de vaporéformage 240
5.4.2.1 | Etude de la perte de masse du graphite en fonction du taux d'imprégnation 240
5.4.2.2 | Mise en évidence par MEB de la forte dégradation des pastilles imprégnées 241

5.5 | Conclusions 244

Ce chapitre présente les résultats obtenus dans le second volet de cette thèse qui concerne le développement et l'optimisation d'un procédé de décontamination du ^{14}C du graphite nucléaire par un traitement thermique en présence de vapeur d'eau, aussi appelé vaporéformage (par traduction littérale de l'anglais *steam reforming)*. Cette étude a, dans un premier temps, été réalisée sur des échantillons de graphite nucléaire SLA2. Comme nous l'avons déjà vu dans les chapitres précédents, ce graphite nucléaire présente une structure très hétérogène puisqu'il est composé de grains de coke (graphite bien organisé) mais aussi de liant (moins bien organisé) et contient une porosité importante. Dans un second temps nous avons souhaité simuler la structure des graphites irradiés en réacteur en utilisant des échantillons de poudre SLX 50 compactée. Le chapitre III a montré que ces poudres, broyées dans différentes conditions puis compactées, permettent de simuler les zones les plus déstructurées des graphites irradiés, qui sont également celles les plus riches en ^{14}C. Nous avons également réalisé un essai de vaporéformage sur un échantillon de graphite modèle HOPG. Ces trois types d'échantillons, vierges ou implantés en ^{13}C (afin de simuler la présence du ^{14}C) ont été utilisés pour l'étude du traitement thermique en présence de vapeur d'eau. Tout au long de ces expériences, nous avons fait varier plusieurs paramètres régissant le mode d'oxydation et son efficacité lors du vaporéformage, tels que la température, le taux d'humidité relative ou le temps, dans le but de trouver les meilleures conditions d'oxydation préférentielle des zones riches en ^{14}C dans la matrice graphite tout en limitant la perte de masse des échantillons. Pour orienter le choix de ces conditions, nous nous sommes appuyés sur les

résultats de la thèse de G. Silbermann, qui a précédé nos travaux à l'IPNL, et qui avait déjà réalisé une première série d'expériences de vaporéformage. Dans ce chapitre, nous commençons par présenter le protocole général utilisé pour le vaporéformage, puis nous présentons les résultats obtenus sur les échantillons de graphite nucléaire, de graphite HOPG et enfin ceux obtenus sur les échantillons de poudres de graphite SLX 50 compactées.

5.1 | Protocole général du vaporéformage

Dans cette section, après un bref rappel des données importantes sur l'oxydation du graphite, nous présentons le dispositif d'analyse thermogravimétrique sur lequel nous avons pu réaliser les expériences de vaporéformage ainsi que les paramètres expérimentaux qui ont été choisis pour mener à bien cette étude.

5.1.1 | Rappels sur l'oxydation du graphite

L'objectif de ce procédé de vaporéformage est d'extraire sélectivement ce ^{14}C en consommant préférentiellement les zones les plus endommagées du graphite nucléaire par oxydation. Ce phénomène est appelé gazéification. Il dépend de la température et de la nature des gaz présents. Différents types de gaz aux propriétés oxydantes ont été étudiés dans la littérature comme le dioxygène, le dihydrogène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser la vapeur d'eau car elle présente l'avantage d'être économique et facile à mettre en œuvre industriellement. De plus, le vaporéformage produit peu de CO contrairement au procédé de carboxygazéification utilisant du CO_2 [Pageot 2014].

L'oxydation du graphite a lieu en une succession de mécanismes physiques et chimiques qui ont déjà été discutés au cours du chapitre II (section 2.2.2) [El-Genk 2011]. Rappelons simplement que la littérature montre que trois régimes d'oxydation du graphite sont observables [Payne 2015, El-Genk 2012]. Les températures de transition de ces trois régimes diffèrent selon la présence d'impuretés, la microstructure et la densité du graphite, ainsi que la nature du gaz oxydant [Lee 2012]. Ces trois régimes d'oxydation du graphite ont été décrits en présence d'air sec [Xiaowei 2004] et ont déjà été présentés dans le chapitre II (section 2.2.2). Nous les rappelons brièvement dans ce paragraphe.
Dans le premier régime, la diffusion du gaz dans le réseau de porosités est importante car le taux de réaction entre le graphite et le gaz est faible. La réaction est lente et homogène. Elle n'affecte donc pas la géométrie du graphite. Une élévation de la température permet d'accroître le taux de réaction entre le graphite et le gaz. La réactivité intrinsèque du graphite est donc le facteur limitant dans ce premier régime d'oxydation.
Le second régime d'oxydation est un régime de transition. Dans ce cas, l'oxydation dépend à la fois de la diffusion et de la réactivité intrinsèque. Ce régime intermédiaire a lieu à plus haute température que le premier régime augmentant ainsi la réactivité du carbone vis-à-vis du gaz oxydant. La diffusion à contre-courant des gaz de réaction et la réactivité plus importante du graphite vis-à-vis du gaz oxydant diminuent la pénétration de ce dernier à travers le réseau de porosités.
Dans le troisième régime à plus haute température, la réactivité du graphite est tellement importante que la diffusion est très faible. La surface extérieure du graphite est de ce fait bien plus intensément oxydée que les porosités plus profondes. L'oxydation est très hétérogène et la géométrie du graphite est modifiée. Une élévation de la température ne permet plus d'augmenter le taux d'oxydation car dans ce cas le facteur limitant est la disponibilité des espèces oxydantes à la surface du graphite.

Enfin notons qu'une catalyse métallique ou alcaline de la réaction d'oxydation du graphite peut conduire à une augmentation des rendements de la gazéification [Heintz 1966, Sampath 1988, McKee 1970].

5.1.2 | Description du dispositif de vaporéformage

Les traitements thermiques en atmosphère oxydante ont été réalisés sur le dispositif d'analyse thermogravimétrique Setsys évolution CS de la société SETARAM déjà utilisé dans le cadre de la thèse de G. Silbermann. Cet outil est équipé d'un four spécialement conçu pour tolérer la présence d'un gaz humide qui est produit dans notre installation par le générateur de vapeur d'eau Wetsys développé par la même société. Cet ensemble expérimental, spécialement adapté pour l'étude du procédé de décontamination du graphite en présence de vapeur d'eau est présenté dans la figure 5-1.



Figure 5-1 : *Photographie du dispositif expérimental utilisé pour les traitements thermiques en présence de vapeur d'eau*

Ce dispositif est composé de plusieurs éléments. La thermobalance Setsys comprend une microbalance électronique à fléau, à laquelle est suspendue une nacelle contenant l'échantillon. Elle permet le suivi de la masse de l'échantillon au cours de l'analyse. Cette thermobalance comprend également un four tubulaire situé sous la balance fonctionnant dans une gamme de température allant de la température ambiante à 1700 °C. La balance est balayée en permanence par un flux d'azote sec dans le but de la protéger d'éventuelles remontées de gaz corrosifs provenant de l'échantillon. La figure 5-2 présente un schéma du module de pesée du Setsys.

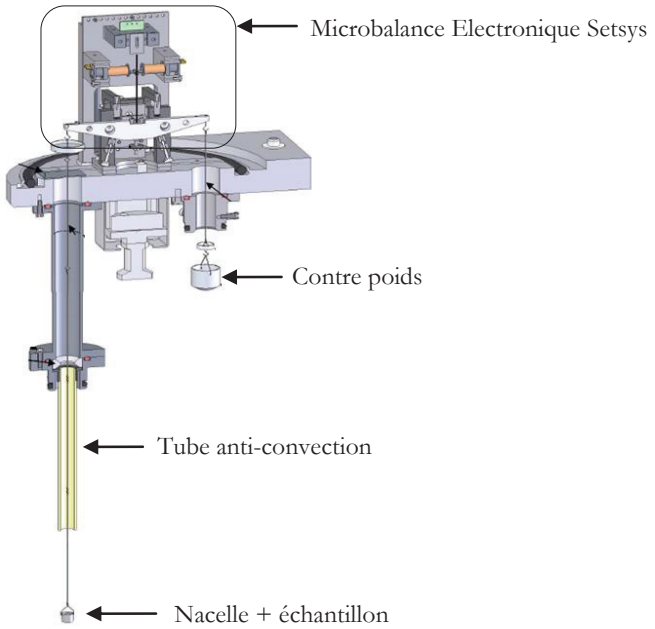


Figure 5-2 : *Schéma du module de pesée du Setsys évolution CS de la marque SETARAM*

Le chauffage du four est assuré par une résistance en graphite séparée de l'enceinte du four par un écran tubulaire en alumine. Cette configuration permet de ne pas détériorer l'élément chauffant lors de l'injection de vapeur d'eau dans l'enceinte du four à haute température. De plus, le refroidissement des parois externes du four est assuré par un bain thermostaté programmable.

Le générateur de vapeur d'eau placé à proximité de la thermobalance, permet d'obtenir à partir d'une eau à 35 °C, des taux d'humidité relative compris entre 10 et 90 %. La vapeur d'eau est transportée par un gaz vecteur azote *via* une ligne thermostatée raccordée au bas du four. La température de cette ligne est maintenue supérieure à la température de rosée de la vapeur d'eau calculée pour chaque expérience afin d'éviter la condensation de la vapeur sur les parois de la tuyauterie. Le débit de gaz humide peut être réglé entre 10 et 50 mL/min. La circulation ascendante du gaz humide dans le four nécessite l'utilisation d'une nacelle grillagée afin d'assurer un balayage optimal de l'échantillon par le gaz. Pour pouvoir être utilisée jusqu'à 1750 °C, la nacelle est en platine iridié. La figure 5-3 est une photographie de cette nacelle.



Figure 5-3 : *Photographie de la nacelle grillagée en platine iridié utilisée pour les traitements thermiques en présence de vapeur d'eau*

Enfin, un ordinateur pilote l'ensemble des vannes contrôlant les débits de gaz à l'intérieur du Setsys et régule la température du four en fonction du profil de température (rampe, palier, …) programmé au début de l'analyse.

5.1.3 | Choix des conditions expérimentales de vaporéformage

5.1.3.1 | Rappel des conditions antérieures

Afin de définir les meilleures conditions de traitement thermique en présence de vapeur d'eau, G. Silbermann [Silbermann 2013] a fait varier trois paramètres influençant la cinétique de la réaction d'oxydation. Il s'agit de la température, du débit de gaz humide et du taux d'humidité relative. Pour cela, elle a travaillé sur des échantillons de graphite nucléaire vierge (non implanté) pendant des durées de traitement constantes de 1 h. Toutes les valeurs qu'elle a testées pour chacun de ces paramètres sont répertoriées dans le tableau 5-1.

Tableau 5-1 : *Conditions de traitement thermique en présence de vapeur d'eau testées sur des échantillons de graphite nucléaire vierge*

Durée (h)	1
Température (°C)	400 - 500 - 600 - 700 - 800 - 900 - 1000
Débit de gaz humide (mL/min)	30 - 35 - 40 - 45 - 50
Taux d'humidité relative (% HR)	10 - 50 - 90

Finalement, les conditions expérimentales qu'elle avait retenues pour étudier le comportement migratoire du ^{13}C implanté sont les suivantes :

Durée de traitement : 1 heure.

Températures : 700 et 900 °C. Ces deux températures permettent d'étudier deux régimes d'oxydation différents du graphite (chimique et diffusif) présentés en section 2.2.2. Les températures plus basses n'avaient pas été retenues du fait de la mesure d'une perte de masse trop peu significative pendant les traitements.

Débit du gaz humide : 50 mL/min. A 700 et 900 °C, les valeurs des pertes de masse (Δm) sont globalement du même ordre de grandeur quelles que soient les valeurs des débits. Le débit le plus fort a été choisi car il favorise le renouvellement des espèces oxydantes en surface du graphite.

Taux d'humidité relative (HR) : 50 et 90 % HR. Les pertes de masses étant similaires à 10 et à 50 % HR, dans les conditions de température et de débits étudiées, seul le taux de 50 % HR avait été retenu. En revanche, à 90 % HR, les pertes de masse sont légèrement plus élevées (mais toujours inférieures à 5 %). Il semblait donc pertinent d'étudier également l'influence de ce taux d'humidité relative sur le relâchement du ^{13}C.

Suite aux expériences effectuées dans ces différentes conditions, l'étude menée par G. Silbermann a permis de mettre en évidence une altération de la surface des échantillons traités ainsi qu'un déplacement des profils de ^{13}C (mesurés par SIMS) vers la surface des échantillons quels que soient les couples de paramètres (température - taux d'humidité relative) testés. Ce déplacement a été attribué à une gazéification de la surface des échantillons. Ces essais ont été réalisés sur des échantillons implantés en ^{13}C à température ambiante induisant un fort endommagement et sur des échantillons implantés à 600 °C induisant un endommagement moins important. Dans la majorité des cas, pour un couple de paramètres (T - % HR) donné, les déplacements moyens observés sont plus importants sur les échantillons initialement très déstructurés, c'est-à-dire implantés à température ambiante. Cette observation traduit l'importance de l'état de structure sur l'efficacité du procédé de gazéification du graphite par vaporéformage. Cependant, quel que soit l'état de structure du graphite, le déplacement du ^{13}C semble être plus marqué pour le couple (700 °C - 50 % HR). L'auteur avait conclu qu'il serait intéressant d'augmenter la durée et le nombre des traitements afin d'acquérir des données statistiquement plus fiables d'autant plus que les résultats étaient variables et reflétaient la grande hétérogénéité de structure des graphites nucléaires.

5.1.3.2 | Conditions choisies pour cette étude

Nous nous sommes appuyés sur les travaux préliminaires menés par G. Silbermann pour définir nos conditions expérimentales. Nous avons donc choisi des températures de **700 et 900 °C**, et des taux d'humidité relative de **50 et 90 % d'humidité relative (HR) à 35 °C**. Ces conditions définissent donc les 4 couples de paramètres (T - % HR) à étudier. Nous avons également choisi un flux fixe de **50 mL/min** et des rampes de montée et descente de température les plus rapides possibles de **30 K/min**. Les durées de traitement ont varié **entre 1 et 12 heures**. Enfin, en accord avec EDF, nous avons choisi de limiter la **perte de masse des échantillons à 5 %** puisque le but du vaporéformage est de décontaminer les zones les plus riches en ^{14}C et les plus déstructurées en limitant la gazéification des zones moins riches en ^{14}C et mieux structurées.

L'eau utilisée pour produire la vapeur d'eau est thermostatée à 35 °C. C'est pourquoi le taux d'humidité transporté par le gaz porteur correspond à une humidité relative à 35 °C. Afin de convertir ce taux d'humidité relative indiqué par le panneau de commande du générateur de vapeur en un taux d'humidité absolue, un diagramme psychrométrique est utilisé. La figure 5-4 présente le diagramme

psychrométrique de l'air pour les valeurs d'humidités relatives que nous avons utilisées pour cette étude, à savoir 50 et 90 % HR.

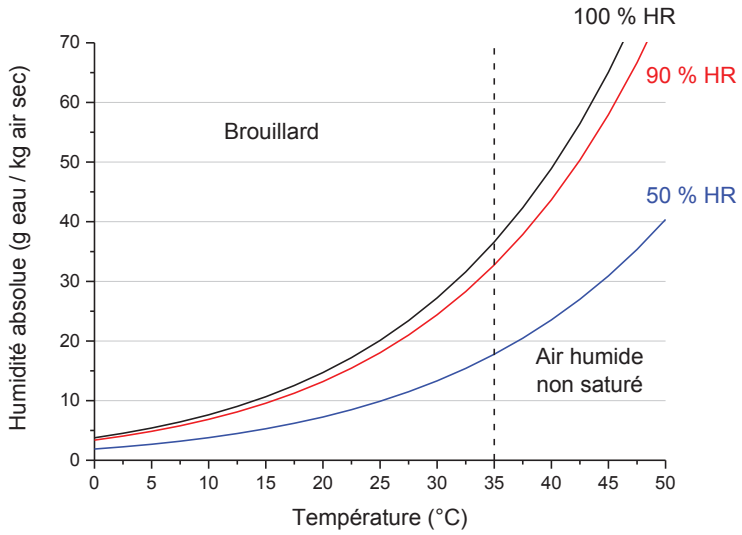


Figure 5-4 : *Diagramme psychrométrique de l'air calculé pour trois valeurs d'humidités relatives : 50 % HR, 90 % HR et 100 % HR*

Ainsi, d'après la figure 5-4, pour un taux de 90 % d'humidité relative à 35 °C, il y a 32,75 g de vapeur d'eau par kg d'air sec et à 50 % d'humidité relative à 35 °C, il y a 17,78 g de vapeur d'eau par kg d'air sec [Mines d'Albi].

Enfin, une des particularités de ces expériences est le **marquage isotopique** à environ 30 % at. en ^{18}**O** de l'eau utilisée pour la production de la vapeur d'eau. Cet isotope est présent naturellement à hauteur de 0,205 % at.. Ainsi l'enrichissement de la vapeur d'eau en ^{18}O permet de tracer la diffusion des espèces oxydantes au sein des échantillons pendant les traitements. L'utilisation de ce marqueur isotopique, mesuré par SIMS, devrait permettre de mieux comprendre et interpréter les mécanismes d'incorporation de la vapeur d'eau et d'oxydation du graphite.

Choix du profil de température des expériences

Pour tous les traitements, le protocole de mise en place des échantillons et de programmation des expériences est similaire. Avant de lancer l'expérience, un vide d'environ 3,5 x 10^{-2} mbar permet de purger l'atmosphère du four. Ensuite, l'enceinte du four est remplie par le gaz porteur (azote) chargé en humidité. Celui-ci circule pendant 30 min dans le but de stabiliser la microbalance suite aux perturbations engendrées par l'ouverture des vannes. Après cette mise en circulation du gaz humide, la microbalance est tarée et l'expérience commence en suivant le profil général de température décrit en figure 5-5. Quelles que soient les conditions de vaporéformage choisies, ce profil de température est programmé pour suivre la même évolution en cinq étapes numérotées sur la figure 5-5.

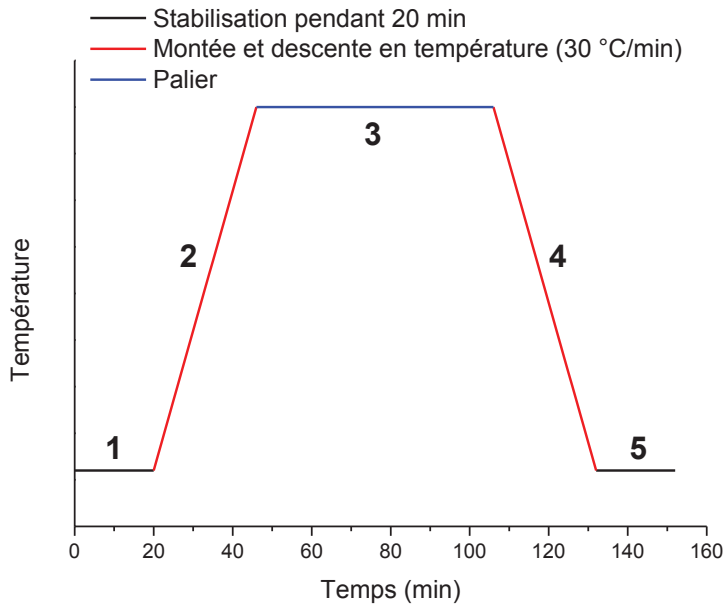


Figure 5-5 : *Profil type de température des expériences de vaporéformage pour un palier en température d'une durée de 1 h*

L'expérience débute par une étape de 20 minutes à température ambiante qui permet de stabiliser le taux d'humidité relative dans le four. Ensuite, la montée en température se fait en suivant une rampe de 30 °C/min jusqu'au palier fixé à 700 ou 900 °C d'une durée déterminée. La descente à température ambiante se fait à nouveau *via* une rampe de 30 °C/min et l'expérience se termine par une nouvelle étape de 20 min de stabilisation de la température. Dans la suite du manuscrit, lorsqu'une durée de traitement sera indiquée, il s'agira de la durée du palier en température.

Traitement du signal

Le signal thermogravimétrique (TG) obtenu via le dispositif présenté précédemment n'est pas directement exploitable. En effet, l'ensemble nacelle-échantillon suspendu au module de pesée subit la poussée d'Archimède. Cette force, due à la présence de gaz dans l'enceinte, varie en fonction de la température et perturbe la mesure de la masse. Ainsi, pour s'affranchir de ce phénomène, il est nécessaire de réaliser des blancs d'expériences (sans échantillon), dans des conditions de traitement thermique en présence de vapeur d'eau similaires à celles utilisées pour le traitement des échantillons. La soustraction de ces blancs au signal TG brut acquis lors du traitement des échantillons permettra d'obtenir un signal thermogravimétrique corrigé des effets de la poussée d'Archimède sur la nacelle vide. La figure 5-6 représente la variation de masse pour un blanc réalisé à 900 °C et 50 % HR pour un palier de 3 h.

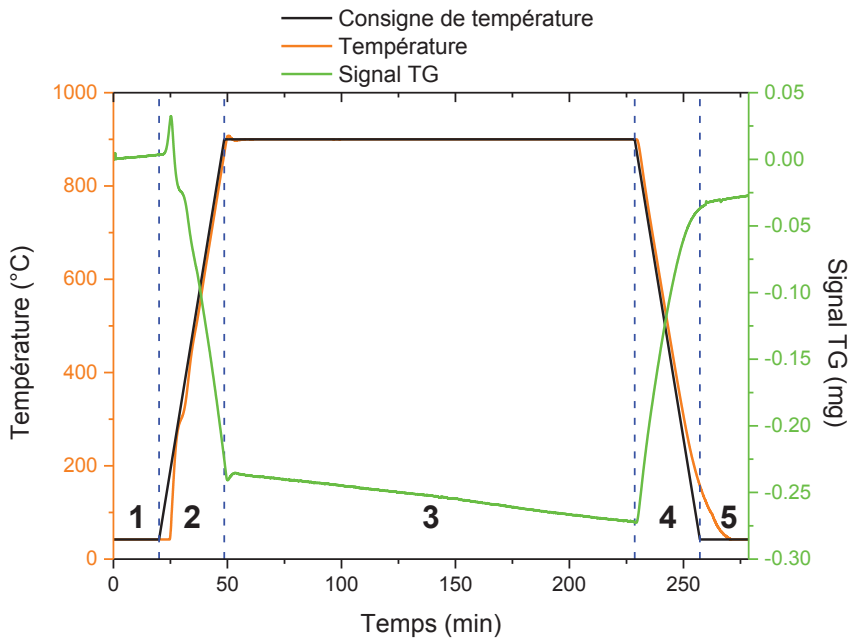


Figure 5-6 : *Evolution de la perte de masse et de la température en fonction du temps pour le blanc réalisé à 900 °C avec un taux d'humidité relative à 35 °C de 50 % pendant un palier de 3 h*

Cette figure montre le profil de température en orange avec sa consigne en noir ainsi que le profil thermogravimétrique en vert. Ce dernier correspond à l'évolution de la perte de masse de l'échantillon en fonction de la durée du traitement. Nous pouvons observer un très léger dépassement de la consigne lorsque la température de palier est atteinte. Le four nécessite quelques minutes pour réguler correctement la température. Ce temps de récupération du palier se retrouve sur le signal thermogravimétrique. C'est pourquoi il est nécessaire qu'il soit le plus faible et le plus court possible.

5.2 | Etude du vaporéformage du graphite nucléaire de type SLA2

Débutons la présentation des résultats par ceux obtenus sur les échantillons de graphite nucléaire issu d'un rondin du réacteur SLA2. Ces échantillons ont systématiquement été implantés en ^{13}C.

5.2.1 | Diffusion des espèces oxydantes à température ambiante

Pour commencer, nous avons souhaité contrôler l'incorporation des espèces oxydantes dans le graphite nucléaire par simple circulation de gaz humide à température ambiante. Nous avons donc placé un échantillon de graphite nucléaire implanté en ^{13}C dans le four à température ambiante (42 °C indiqués par le four car la lecture de la température ne se fait pas en dessous de cette valeur) avec une circulation d'air humide à 50 % HR pendant 2 h.

La figure 5-7 présente les profils de concentration en ^{13}C mesurés par SIMS sur l'échantillon traité. Ils sont comparés au profil moyen des échantillons tel qu'implantés. Les profils en lignes tiretées noires représentent l'étendue des profils tels qu'implantés. Le tableau 5-2 récapitule les caractéristiques de chaque profil de concentration en ^{13}C de cet échantillon.

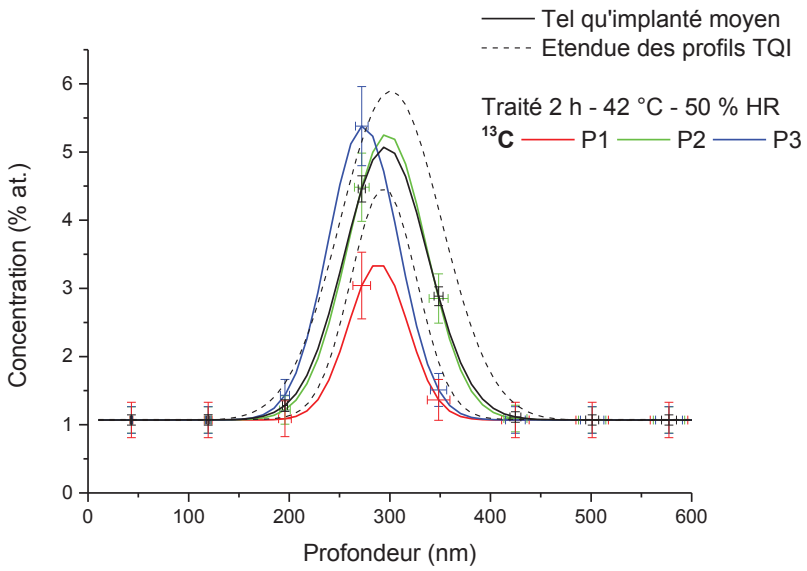


Figure 5-7 : *Profils de concentration en ^{13}C mesurés par SIMS en trois points (P1, P2, P3) d'un échantillon de graphite nucléaire traité pendant 2 h à 42 °C et 50 % HR comparés au profil moyen des échantillons tel qu'implantés. Les lignes tiretées noires représentent l'étendue des profils tels qu'implantés*

Tableau 5-2 : *Caractéristiques des profils de concentration de ^{13}C et de perte de masse de l'échantillon après traitement thermique en présence de vapeur d'eau. Les valeurs sont en bleu lorsqu'elles sont significativement inférieures à celles de l'étendue des profils tels qu'implantés en ^{13}C*

2 h	**Tel qu'implanté moyen**	**Etendue des profils tels qu'implantés**		**Traité 2 h - 42 °C - 50 % HR**		
		Minimum	Maximum	P1	P2	P3
Aire (% at.nm)	417 ± 20	278	610	170 ± 13	378 ± 19	412 ± 20
Rp (nm)	296 ± 4	294	301	288 ± 9	274 ± 6	297 ± 8
FWHM (nm)	98 ± 10	77	119	70 ± 7	82 ± 8	92 ± 9
Perte de masse (mg)	-	-	-	0		
Perte de masse (%)	-	-	-	0		

Le tableau 5-2 montre qu'aucune variation de masse n'a été enregistrée pendant cette expérience. D'autre part, les analyses SIMS de cet échantillon n'ont pas montré la présence d'^{18}O après l'expérience. C'est pourquoi les profils de concentration en ^{18}O n'ont pas été représentés sur la figure 5-7. Cela signifie qu'il n'y a donc pas eu de diffusion et d'incorporation des espèces oxydantes au sein de l'échantillon pendant ce traitement. La figure 5-7 et le tableau 5-2 montrent également qu'il n'y a pas de déplacement des profils de concentration en ^{13}C. De plus, seul le profil P1 présente une aire significativement plus faible que le profil moyen des échantillons tels qu'implantés. Cette diminution de l'aire du profil de concentration ne peut pas être expliquée, d'autant plus que l'absence d'^{18}O montre que le graphite n'a pas été oxydé. Ainsi, hormis ce profil, nous n'observons ni déplacement, ni relâchement de ^{13}C à température ambiante avec circulation d'air humide.

5.2.2 | Influence de la durée de traitement, de la température et du taux d'humidité relative sur la mobilité du ^{13}C implanté et sur la perte de masse du graphite

Etudions à présent l'effet de la variation des différents paramètres de traitement (température, taux d'humidité relative et durée du palier en température) sur le taux d'oxydation et donc la perte de masse des échantillons ainsi que sur la mobilité du ^{13}C implanté. Les échantillons ont été traités à des températures respectives de 700 et 900 °C et des humidités relatives de 50 et 90 % HR pendant des durées de traitement variant de 1 à 8 h.

5.2.2.1 | Mise en évidence de l'altération de la surface

L'état de la surface des échantillons a systématiquement été observé par microscopie optique avant et après chaque traitement. Les clichés de microscopie optique des échantillons traités montrant des états de surface similaires après les traitements en présence de vapeur d'eau, nous avons choisi de comparer, sur la figure 5-8, des clichés d'une même zone pris avant et après un traitement de 2 h à 700 °C et 50 % HR.

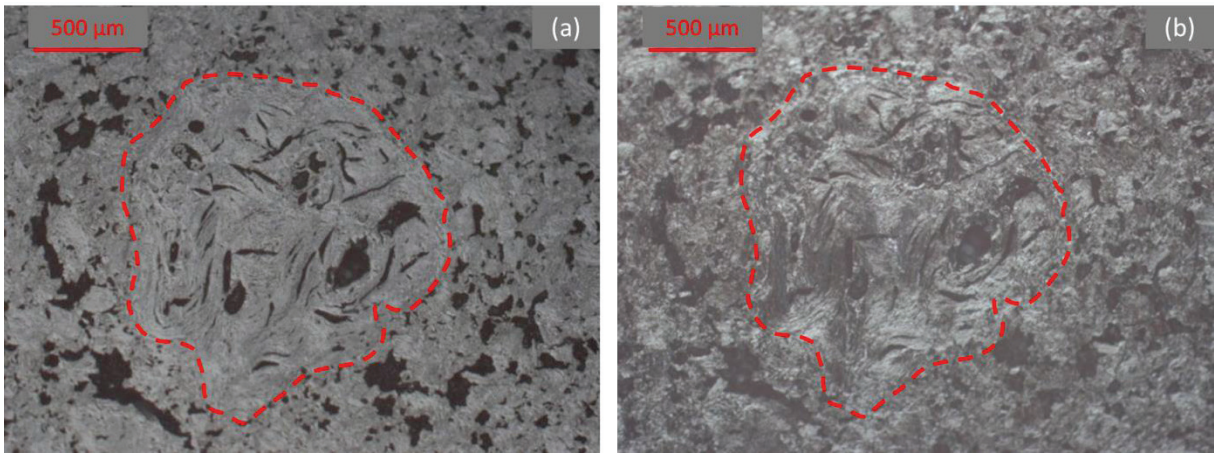


Figure 5-8 : *Clichés de microscopie optique obtenus sur un échantillon de graphite de type SLA2 avant (a) et après (b) un traitement de 2 h à 700 °C et 50 % HR. Un grain de coke est entouré en rouge*

Sur cette figure, nous reconnaissons un grain de coke (entouré en rouge) au centre des clichés pris avant le traitement à gauche (***a***) et après le traitement à droite (***b***). Nous constatons que la surface a été clairement altérée lors du traitement. En effet, elle a perdu son aspect poli et elle est devenue rugueuse. Cette observation est valable pour tous les échantillons traités. En effet, de manière générale, après le traitement, la surface des échantillons est noircie et rugueuse. Cependant, à cette échelle, il n'est pas possible d'identifier de nouvelles porosités qui pourraient être engendrées par l'oxydation ou encore de mesurer l'évolution de la taille des porosités préexistantes.

5.2.2.2 | Etude de la perte de masse en fonction de la durée du traitement

La figure 5-9 représente l'évolution de la perte de masse du graphite en fonction de toute la durée du traitement (montée en température, palier et descente en température) pour les différents

couples (T - % HR) utilisés. Rappelons que les masses initiales de ces échantillons sont comprises entre 200 et 300 mg.

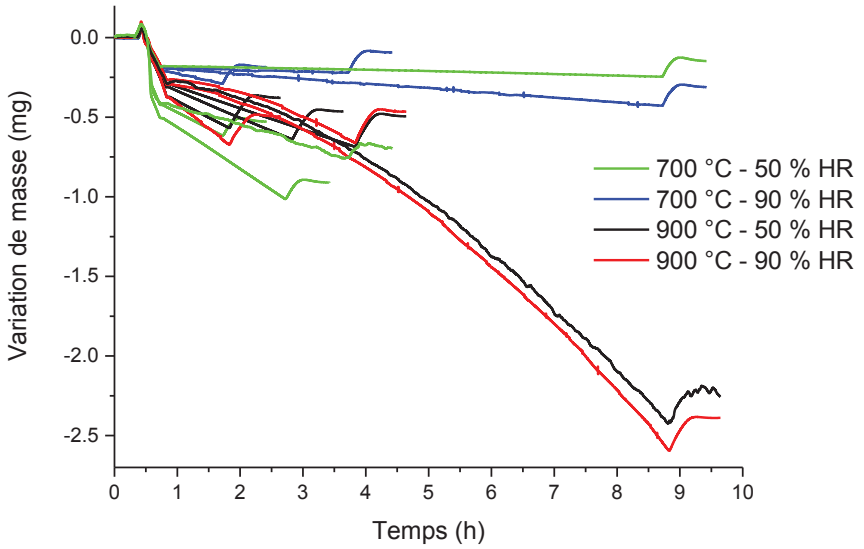


Figure 5-9 : *Perte de masse mesurée par ATG sur des échantillons de graphite nucléaire implanté pour différentes conditions de température, taux d'humidité relative à 35 °C et durée de traitement*

Cette figure montre une plus grande variabilité des pertes de masse à 700 °C comparativement à 900 °C quel que soit le taux d'humidité relative. D'autre part, pour les durées de traitements de 8 h (durée totale supérieure à 9 h 30 min sur la figure 5-9), les pertes de masse sont nettement supérieures à 900 °C qu'à 700 °C. De plus, à 700 °C, les pertes de masse sont linéaires alors qu'elles accélèrent au cours du temps à 900 °C. Ainsi, nous pouvons aisément identifier deux cinétiques d'oxydation distinctes selon que l'expérience est réalisée à 700 °C dans un régime favorable à l'oxydation chimique ou à 900 °C dans un régime plutôt diffusif. En effet, une oxydation dans ce dernier régime favorise la diffusion des espèces oxydantes dans les pores qui s'agrandissent progressivement conduisant à une augmentation de la surface spécifique et donc du taux d'oxydation. De plus, cette figure montre également que l'effet du taux d'humidité relative sur l'oxydation du graphite est faible. En effet, les pentes sont relativement proches quelle que soit la température de traitement.

5.2.2.3 | Etude du comportement du ^{13}C implanté et de l'^{18}O

Les figures 5-10, 5-11, 5-12 et 5-13 présentent respectivement, pour des durées de traitement de 1, 2, 3 et 8 h, les profils de concentration en ^{13}C implanté comparés au profil moyen des échantillons tel qu'implantés ainsi que les profils de concentration en ^{18}O, marqueur des espèces oxydantes pénétrant dans les échantillons, pour chaque couple de paramètres (T - % HR) étudié. Les tableaux 5-3, 5-4, 5-5 et 5-6 résument les caractéristiques des profils de concentration en ^{13}C ou ^{18}O pour l'ensemble des échantillons.

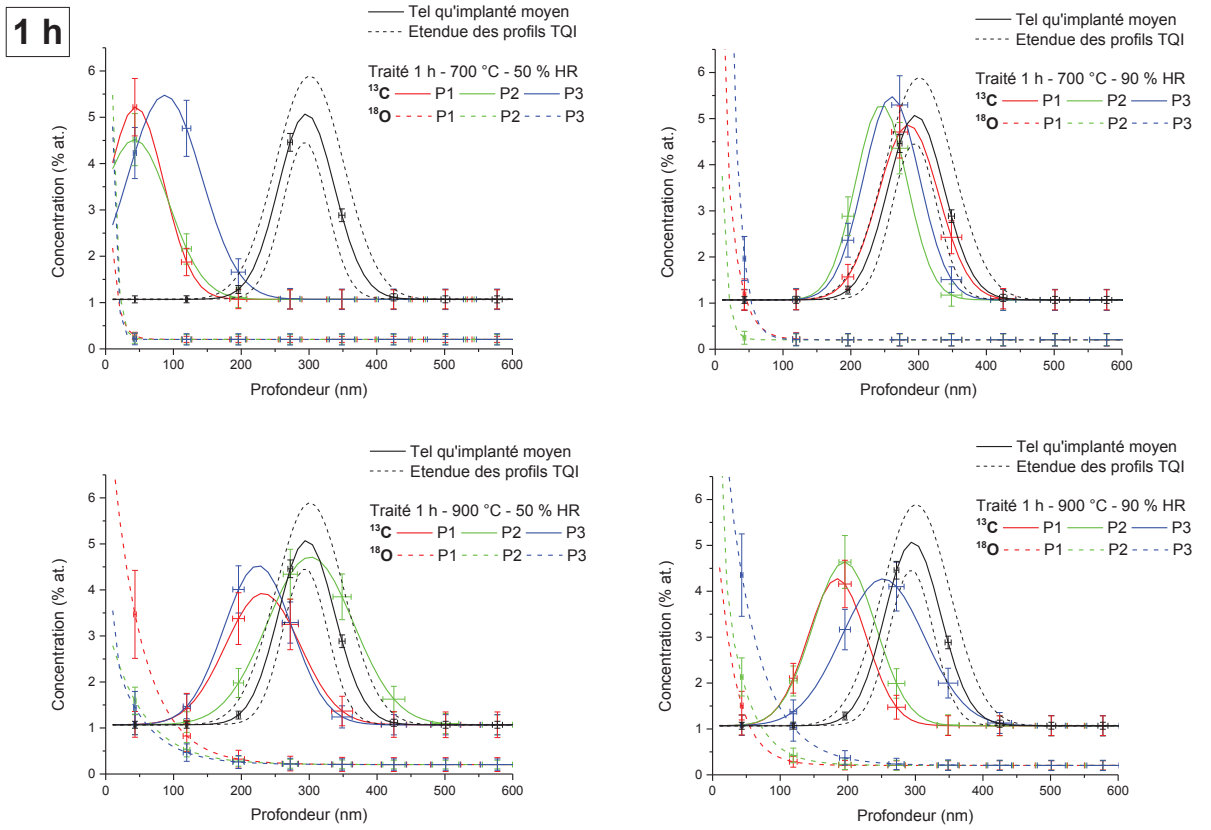


Figure 5-10 : *Profils de concentration en ^{13}C et ^{18}O mesurés par SIMS pour des échantillons de graphite nucléaire traités pendant 1 h à 700 ou 900 °C et 50 ou 90 % HR comparés au profil moyen des échantillons tel qu'implantés. Les lignes tiretées noires représentent l'étendue des profils tels qu'implantés*

Tableau 5-3 : *Caractéristiques des profils de concentration de ^{13}C et de perte de masse des échantillons après 1 h de traitement thermique en présence de vapeur d'eau. Les valeurs sont en bleu lorsqu'elles sont significativement inférieures à celles de l'étendue des profils tels qu'implantés en ^{13}C et en rouge lorsqu'elles sont significativement supérieures*

1 h	700 °C - 50 % HR			700 °C - 90 % HR			900 °C - 50 % HR			900 °C - 90 % HR		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
Aire (% at.nm)	430 ± 21	437 ± 21	597 ± 24	421 ± 21	402 ± 20	454 ± 21	393 ± 20	581 ± 24	438 ± 21	346 ± 19	419 ± 20	491 ± 22
Rp (nm)	45 ± 3	43 ± 3	87 ± 5	285 ± 12	245 ± 11	260 ± 11	232 ± 10	302 ± 12	225 ± 10	184 ± 9	195 ± 9	252 ± 10
FWHM (nm)	97 ± 10	119 ± 12	127 ± 13	104 ± 10	89 ± 9	97 ± 10	129 ± 13	150 ± 15	119 ± 12	102 ± 10	110 ± 11	144 ± 14
Perte de masse (mg)	0,184			0,072			0,191			0,284		
Perte de masse (%)	0,062			0,031			0,069			0,121		

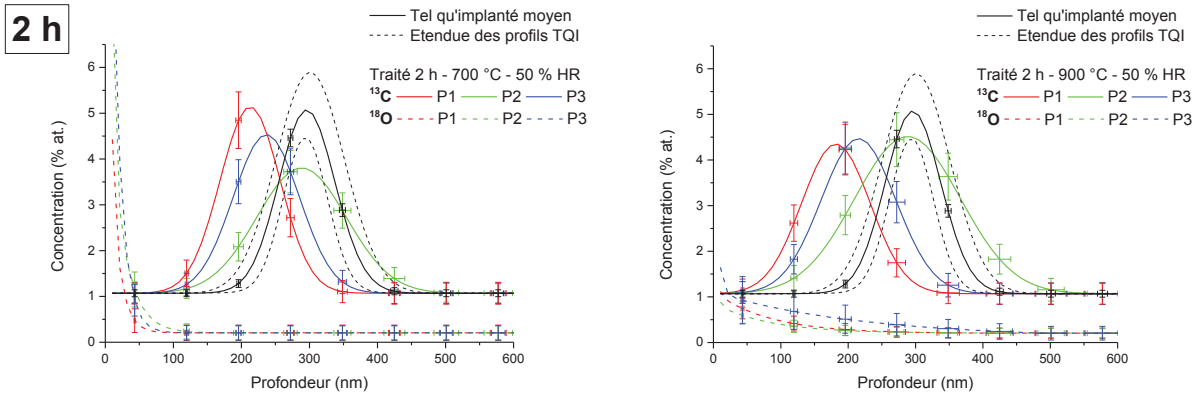


Figure 5-11 : *Profils de concentration en ^{13}C et ^{18}O mesurés par SIMS pour des échantillons de graphite nucléaire traités pendant 2 h à 700 ou 900 °C et 50 % HR comparés au profil moyen des échantillons tel qu'implantés. Les lignes tiretées noires représentent l'étendue des profils tels qu'implantés*

Tableau 5-4 : *Caractéristiques des profils de concentration de ^{13}C et de perte de masse des échantillons après 2 h de traitement thermique en présence de vapeur d'eau. Les valeurs sont en bleu lorsqu'elles sont significativement inférieures à celles de l'étendue des profils tels qu'implantés en ^{13}C et en rouge lorsqu'elles sont significativement supérieures*

2 h	**700 °C - 50 % HR**			**900 °C - 50 % HR**		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3
Aire (% at.nm)	450 ± 21	451 ± 21	422 ± 21	418 ± 20	677 ± 26	471 ± 22
Rp (nm)	213 ± 4	288 ± 10	237 ± 4	182 ± 9	288 ± 11	215 ± 10
FWHM (nm)	104 ± 10	155 ± 16	115 ± 12	120 ± 12	185 ± 19	130 ± 13
Perte de masse (mg)	0,485			0,292		
Perte de masse (%)	0,163			0,150		

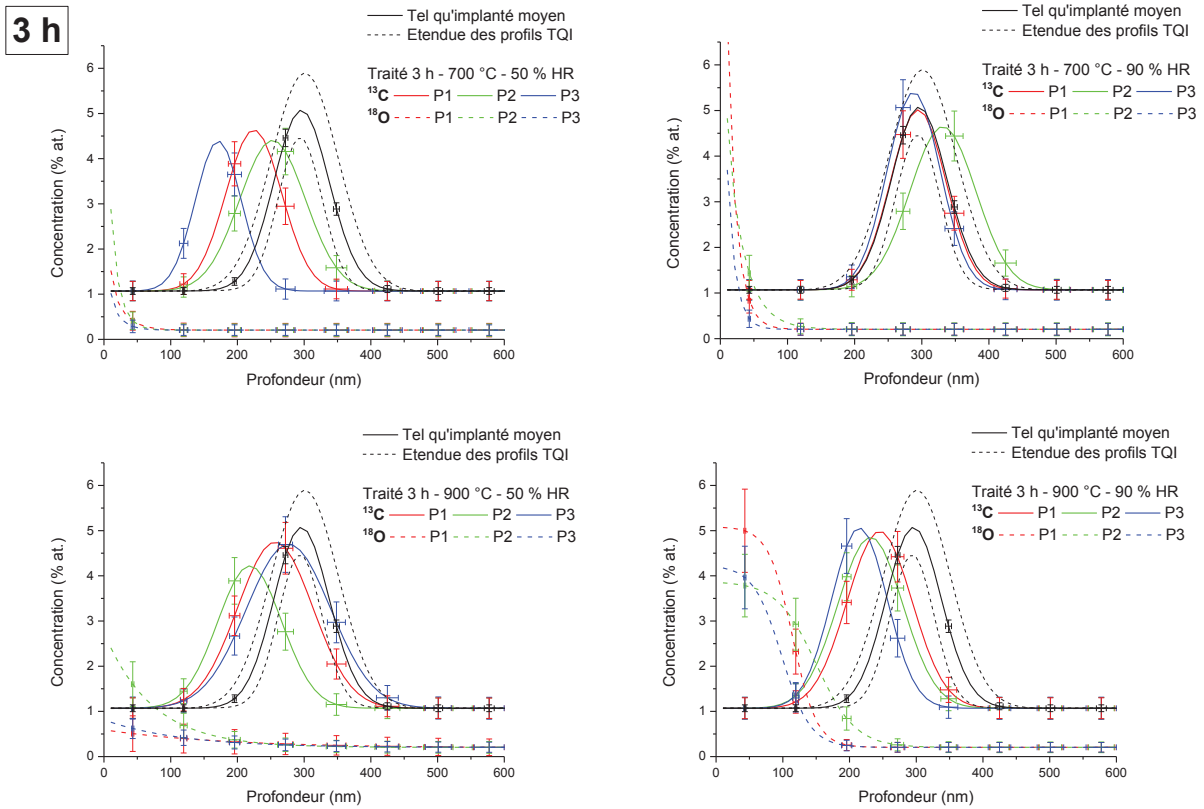


Figure 5-12 : *Profils de concentration en ^{13}C et ^{18}O mesurés par SIMS pour des échantillons de graphite nucléaire traités pendant 3 h à 700 ou 900 °C et 50 ou 90 % HR comparés au profil moyen des échantillons tel qu'implantés. Les lignes tiretées noires représentent l'étendue des profils tels qu'implantés*

Tableau 5-5 : *Caractéristiques des profils de concentration de ^{13}C et de perte de masse des échantillons après 3 h de traitement thermique en présence de vapeur d'eau. Les valeurs sont en bleu lorsqu'elles sont significativement inférieures à celles de l'étendue des profils tels qu'implantés en ^{13}C et en rouge lorsqu'elles sont significativement supérieures*

3 h	**700 °C - 50 % HR**			**700 °C - 90 % HR**			**900 °C - 50 % HR**			**900 °C - 90 % HR**		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
Aire (% at.nm)	375 ± 19	413 ± 20	286 ± 17	407 ± 20	440 ± 21	429 ± 21	519 ± 23	380 ± 19	574 ± 24	477 ± 22	463 ± 22	416 ± 20
Rp (nm)	225 ± 11	253 ± 11	171 ± 9	295 ± 12	331 ± 12	288 ± 11	257 ± 11	219 ± 10	277 ± 11	245 ± 9	231 ± 8	215 ± 9
FWHM (nm)	99 ± 10	116 ± 12	81 ± 8	97 ± 10	116 ± 12	93 ± 9	133 ± 13	113 ± 11	149 ± 15	115 ± 12	115 ± 12	98 ± 10
Perte de masse (mg)	0,274			Non mesurée			0,365			0,342		
Perte de masse (%)	0,098			Non mesurée			0,142			0,121		

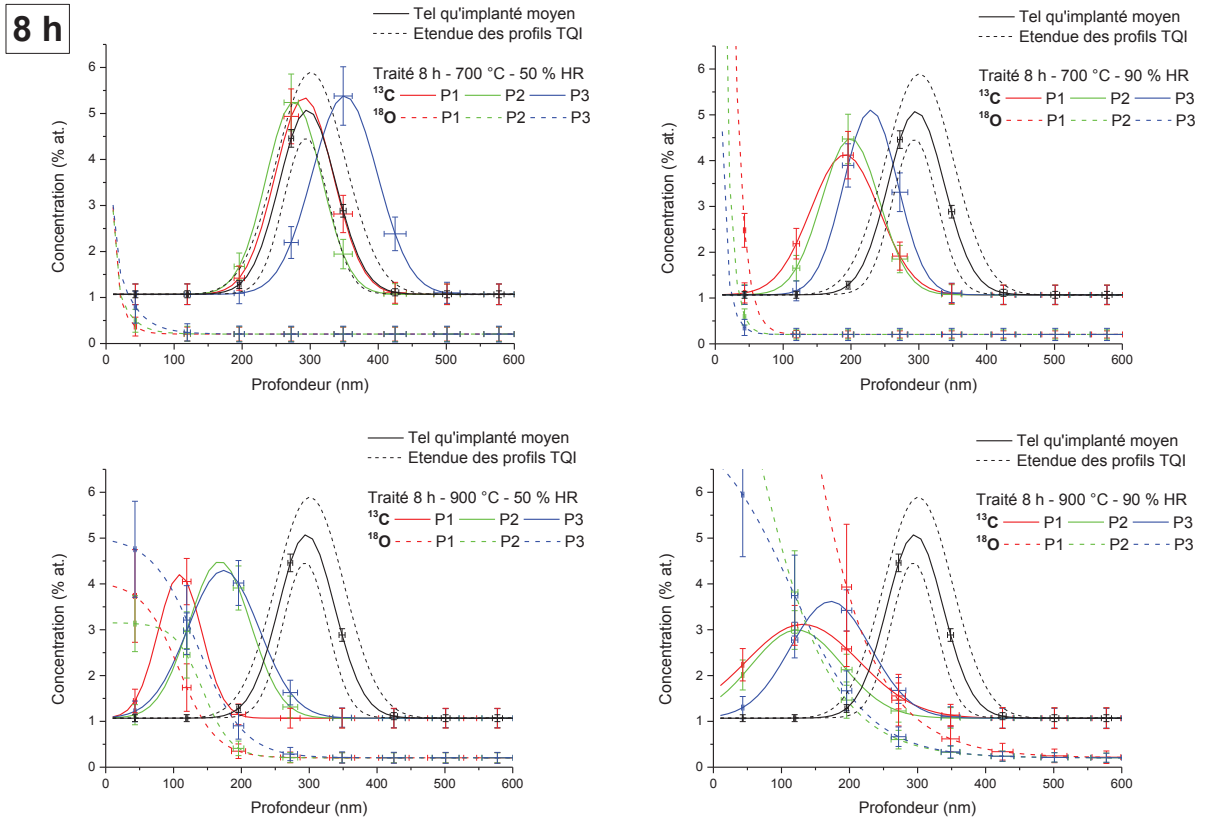


Figure 5-13 : *Profils de concentration en ^{13}C et ^{18}O mesurés par SIMS pour des échantillons de graphite nucléaire traités pendant 8 h à 700 ou 900 °C et 50 ou 90 % HR comparés au profil moyen des échantillons tel qu'implantés. Les lignes tiretées noires représentent l'étendue des profils tels qu'implantés*

Tableau 5-6 : *Caractéristiques des profils de concentration de ^{13}C et de perte de masse des échantillons après 8 h de traitement thermique en présence de vapeur d'eau. Les valeurs sont en bleu lorsqu'elles sont significativement inférieures à celles de l'étendue des profils tels qu'implantés en ^{13}C et en rouge lorsqu'elles sont significativement supérieures*

8 h	**700 °C - 50 % HR**			**700 °C - 90 % HR**			**900 °C - 50 % HR**			**900 °C - 90 % HR**		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
Aire (% at.nm)	458 ± 21	429 ± 21	519 ± 23	387 ± 20	363 ± 19	400 ± 20	252 ± 16	388 ± 20	425 ± 21	426 ± 21	322 ± 18	376 ± 19
Rp (nm)	291 ± 12	276 ± 10	351 ± 13	191 ± 8	199 ± 8	229 ± 10	109 ± 6	168 ± 7	174 ± 7	131 ± 5	123 ± 5	172 ± 7
FWHM (nm)	101 ± 10	96 ± 10	113 ± 11	119 ± 12	100 ± 10	93 ± 9	76 ± 8	107 ± 11	124 ± 12	196 ± 20	157 ± 16	139 ± 14
Perte de masse (mg)	0,014			0,201			2,057			2,263		
Perte de masse (%)	0,00516			0,08			0,728			1,015		

Tout d'abord, en ce qui concerne le comportement de l'^{18}O, nous observons, sur les figures 5-10, 5-11, 5-12 et 5-13, qu'il diffuse dans les échantillons quelle que soit la nature des traitements. Cette diffusion est favorisée par la durée de traitement et par la température puisque nous ne l'avions pas observée à température ambiante (section 5.2.1) et cela d'autant plus que la température est élevée puisque l'^{18}O pénètre plus profondément dans l'échantillon à 900 °C qu'à 700 °C. Notons par exemple qu'elle atteint 300 à 400 nm pour un traitement de 8 h à 900 °C et 90 % HR mais ne dépasse pas 100 nm lors d'un traitement de 8 h à 700 °C et 90 % HR. Les analyses ayant été réalisées par SIMS dans des grains de coke peu poreux, les profondeurs mesurées correspondent à des valeurs minimales de pénétration d'^{18}O dans la mesure où les espèces oxydantes ont pu diffuser plus profondément dans le graphite dans les zones plus poreuses. Rappelons que, dans la littérature, il est mentionné que dès 600 °C, [Antill 1960] les sites actifs (C_f) du graphite sont capables de dissocier la molécule d'eau selon la réaction [5-1] pour former du H_2 et un site actif alors occupé par un atome d'oxygène (C_o) [Ergun 1962, Oubal 2010].

$$H_2O + C_f \leftrightarrow C_O + H_2 \qquad [5\text{-}1]$$

La formation d'un complexe de surface CO diminue d'environ 30 % les énergies de liaison C-C [Kane 2013] expliquant que le carbone puisse ensuite migrer sous forme oxydée.

Concernant le comportement du ^{13}C, les données des figures et des tableaux montrent qu'il est systématiquement déplacé en direction de la surface des échantillons. Etant donné que nous avons mis en évidence une altération notable de la surface observable sur la figure 5-8 décrite précédemment, ce déplacement confirme le phénomène de consommation de la surface par gazéification. Il est illustré schématiquement sur la figure 5-14.

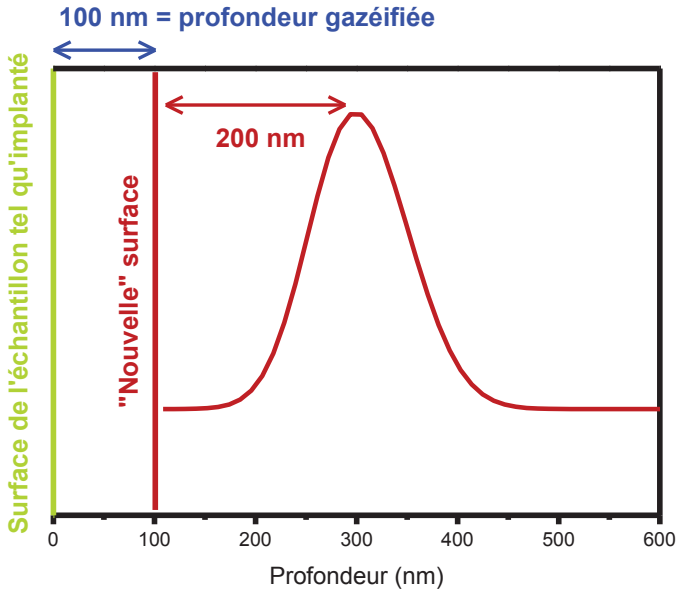


Figure 5-14 : *Schéma explicatif du déplacement apparent des profils de ^{13}C implanté par gazéification de la surface du graphite*

Ce schéma présente un profil d'implantation de ^{13}C avec son Rp situé à 300 nm de la surface initiale de l'échantillon (en vert). Après gazéification, la « nouvelle » surface (en rouge) s'est déplacée de 100 nm en direction du Rp.

Le déplacement apparent observé augmente avec la durée de traitement. Entre 1 et 3 h, il ne dépasse pas la centaine de nanomètres quelles que soient les conditions de traitement. En revanche, pour un traitement de 8 h, le déplacement atteint jusqu'à 200 nm pour les traitements réalisés à 900 °C. De plus, les déplacements des profils sont généralement plus importants à 900 °C qu'à 700 °C indiquant que le phénomène de gazéification est favorisé à plus haute température. Par contre, le taux d'humidité relative ne semble pas jouer un rôle très important de ce point de vue.

Nous pouvons également noter, pour un traitement donné, une dispersion des profils en profondeur. Celle-ci indique que le phénomène de gazéification n'est pas homogène sur la surface et reflète l'hétérogénéité structurale du graphite nucléaire, même à l'échelle des grains de coke dans lesquels les cristallites ne sont pas toujours orientés de la même manière.

La comparaison des valeurs des aires des profils dans les différents tableaux montre qu'il n'y a pas de relâchement significatif dans la mesure où la plupart d'entre elles sont comprises dans celles des étendues minimale et maximale des échantillons tels qu'implantés. En revanche, les largeurs à mi-hauteur des profils des échantillons traités à 900 °C sont souvent supérieures à celle du profil tel qu'implanté moyen et pourraient témoigner d'un phénomène de diffusion du ^{13}C. Nous avons évalué le coefficient de diffusion à partir du profil le plus large (échantillon traité pendant 8 h à 900 °C et 90 % HR) à l'aide de la relation [5-2]. Il est d'environ 5 x 10^{-19} $m^2.s^{-1}$.

$$D = \frac{FWHM^2_{traité} - FWHM^2_{TQI}}{2 \times t} \qquad [5\text{-}2]$$

avec t la durée du traitement et $FWHM_{traité}$ et $FWHM_{TQI}$ les largeurs à mi-hauteur respective des profils de concentration de l'échantillon traité et tel qu'implanté.

Pour rappel, un coefficient de diffusion d'environ 3 x 10^{-18} $cm^2.s^{-1}$ avait été trouvé par G. Silbermann lors d'un traitement par vaporéformage du 1 h à 900 °C. Cette valeur d'un ordre de grandeur supérieure à celle que nous avons calculé pourrait être liée à l'hétérogénéité structurale du graphite (porosité plus importante des zones analysées par G. Silbermann).

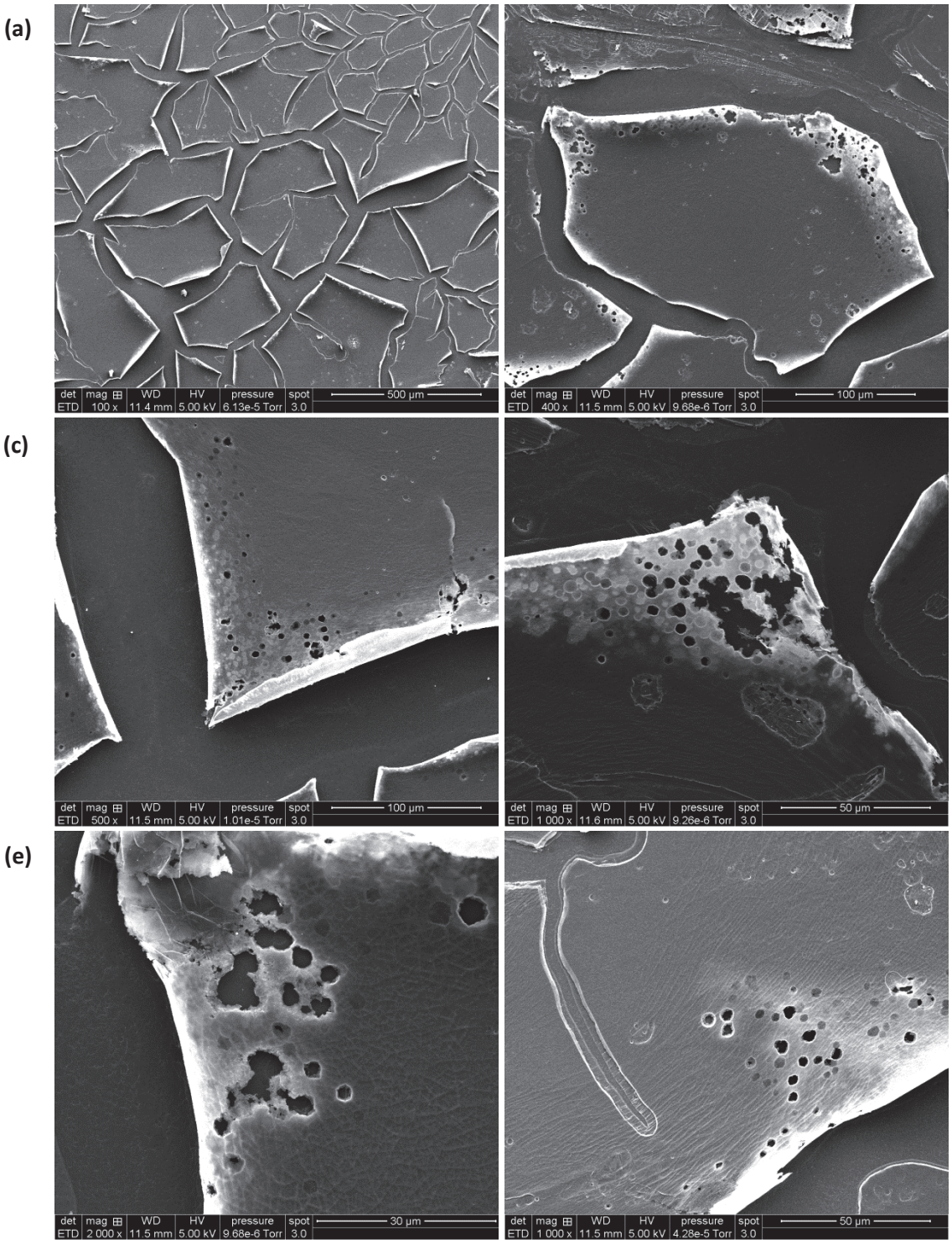
En conclusion, il semblerait que le traitement de vaporéformage le plus efficace du point de vue de l'oxydation soit celui réalisé à 900 °C et 90 % HR.

5.3 | Etude du vaporéformage d'un échantillon de graphite HOPG

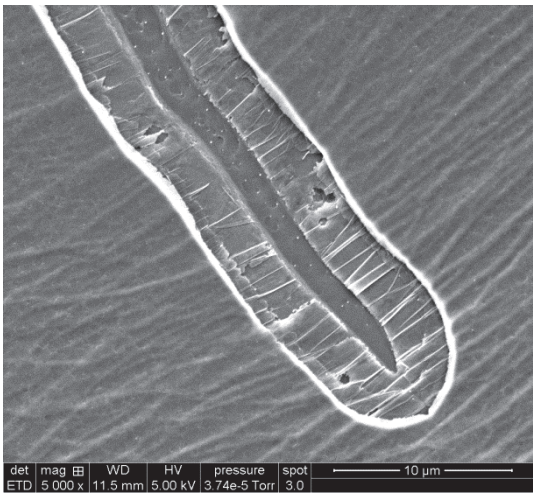
Dans le but d'améliorer la compréhension des mécanismes de gazéification du graphite, nous avons souhaité comparer le vaporéformage d'un échantillon de graphite modèle HOPG avec celui du graphite nucléaire étudié précédemment. Ce graphite HOPG ne présente pas de porosité et offre donc moins de possibilité de diffusion des espèces oxydantes dans l'échantillon et peu de sites d'attaque oxydante. Nous avons donc traité cet échantillon dans les conditions les plus favorables à l'oxydation étudiées dans la section précédente soit pendant 8 h à 900 °C et 90 % HR.

5.3.1 | Mise en évidence de l'altération de surface de l'échantillon

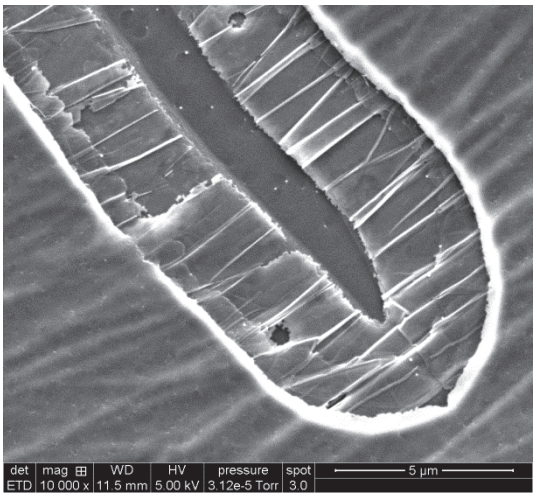
La figure 5-15 représente plusieurs clichés de MEB pris dans différentes zones de la surface de l'échantillon de HOPG traité.


(a)
det mag WD HV pressure spot
ETD 100 x 11.4 mm 5.00 kV 6.13e-5 Torr 3.0
500 µm
(b)
det mag WD HV pressure spot
ETD 400 x 11.5 mm 5.00 kV 9.68e-6 Torr 3.0
100 µm
(c)
det mag WD HV pressure spot
ETD 500 x 11.5 mm 5.00 kV 1.01e-5 Torr 3.0
100 µm
(d)
det mag WD HV pressure spot
ETD 1 000 x 11.6 mm 5.00 kV 9.26e-6 Torr 3.0
50 µm
(e)
det mag WD HV pressure spot
ETD 2 000 x 11.5 mm 5.00 kV 9.68e-6 Torr 3.0
30 µm
(f)
det mag WD HV pressure spot
ETD 1 000 x 11.5 mm 5.00 kV 4.28e-5 Torr 3.0
50 µm

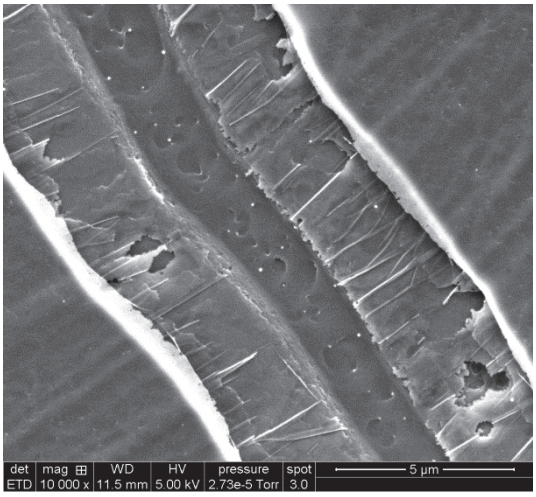
(g)


det mag WD HV pressure spot
ETD 5 000 x 11.5 mm 5.00 kV 3.74e-5 Torr 3.0
10 µm

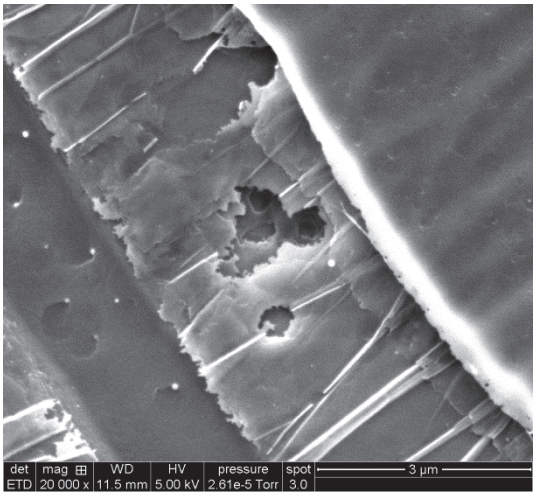
(h)


det mag WD HV pressure spot
ETD 10 000 x 11.5 mm 5.00 kV 3.12e-5 Torr 3.0
5 µm

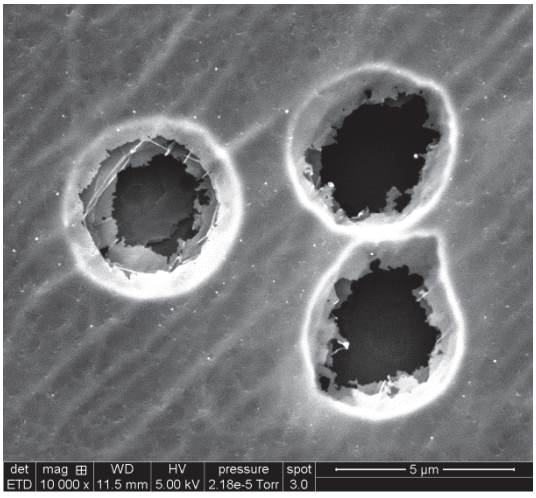
(i)


det mag WD HV pressure spot
ETD 10 000 x 11.5 mm 5.00 kV 2.73e-5 Torr 3.0
5 µm

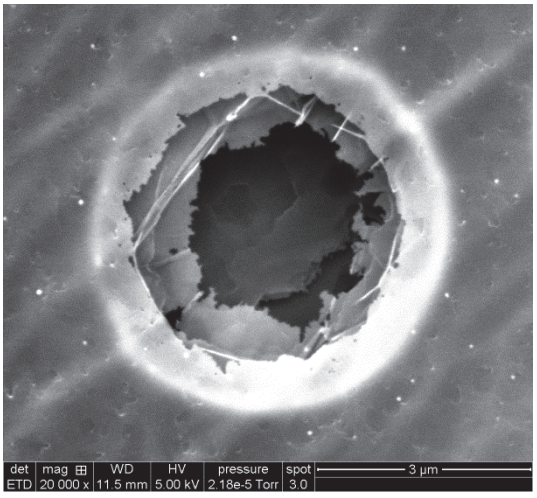
(j)


det mag WD HV pressure spot
ETD 20 000 x 11.5 mm 5.00 kV 2.61e-5 Torr 3.0
3 µm

(k)


det mag WD HV pressure spot
ETD 10 000 x 11.5 mm 5.00 kV 2.18e-5 Torr 3.0
5 µm

(l)


det mag WD HV pressure spot
ETD 20 000 x 11.5 mm 5.00 kV 2.18e-5 Torr 3.0
3 µm

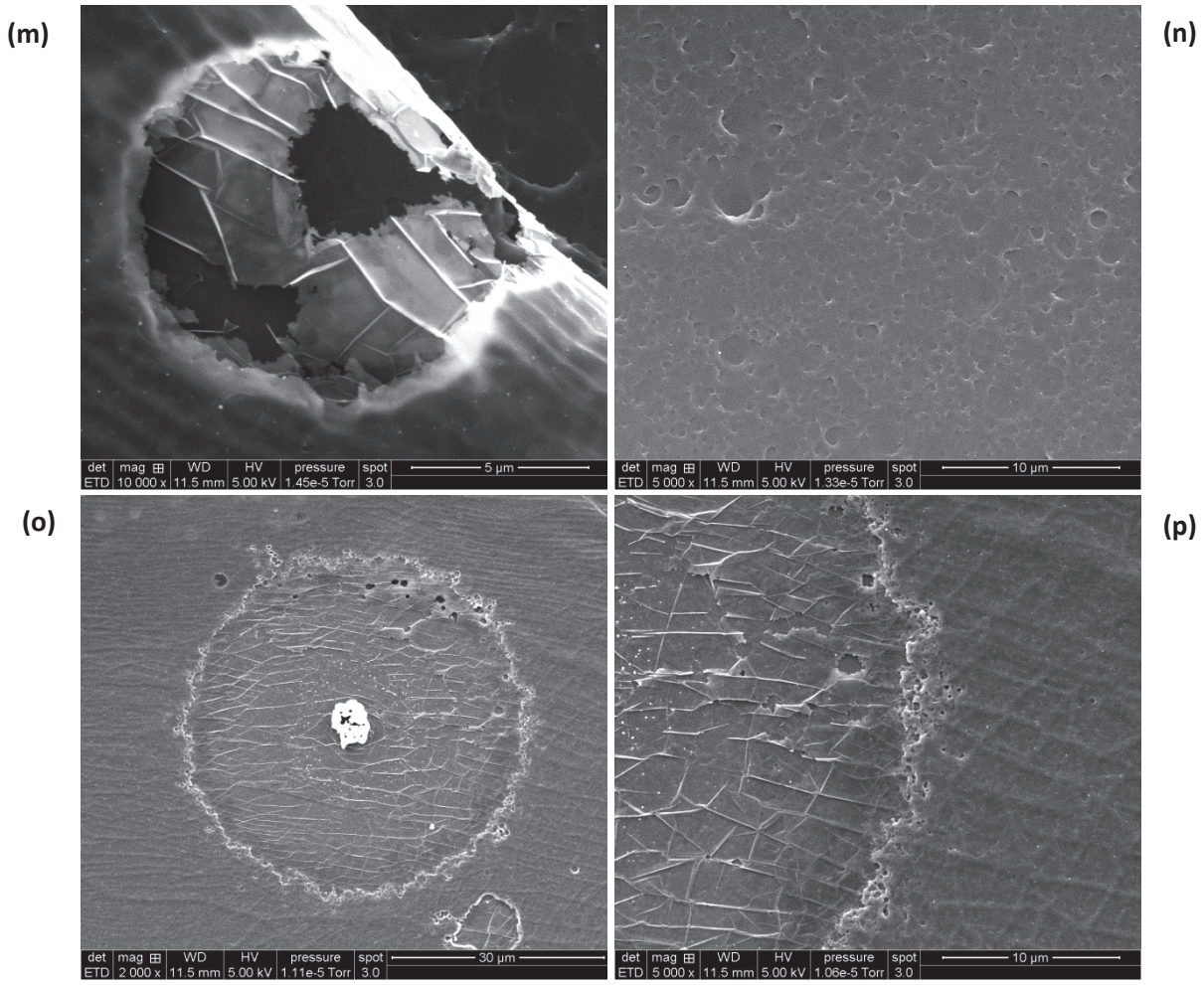


Figure 5-15 : *Clichés de MEB de l'état de la surface de l'échantillon HOPG traité pendant 8 h à 900 °C et 90 % HR*

Sur cette figure 5-15, le cliché ***a*** donne une image de l'état de la surface à faible grossissement. A cette échelle, la surface de cet HOPG traité ressemble très fortement à celle d'un graphite HOPG tel qu'implanté. Cependant, à plus fort grossissement, les marques de l'oxydation sont clairement observables. Elles se présentent sous la forme de piqures dans les plans de graphène de surface comme sur les clichés ***b***, ***c***, ***d***, ***e***, ***f***, ***k***, ***l*** et ***m***. Sur ces clichés, les plans inférieurs sont également visibles et ils sont oxydés de la même manière. Nous trouvons également des zones qui ressemblent à des fissures causées par l'implantation mais le long desquelles l'oxydation a « grignoté » les plans de surface comme sur les clichés ***g***, ***h***, ***i*** et ***j*** et commence à former des piqures. Le reste de la surface du graphite HOPG est également oxydée mais les marques sont moins visibles comme sur le cliché ***n*** qui montre que le plan de graphène de surface est sérieusement attaqué mais uniformément et de manière homogène contrairement aux clichés précédents. Dans cette zone, nous ne trouvons pas de piqures d'oxydation. Ainsi pour former de telles piqures dans les couches de plans de graphène, un précurseur tel qu'un défaut de structure ou une impureté est probablement nécessaire. Ce phénomène est observé sur les clichés ***o*** et ***p*** sur lesquels nous constatons que l'oxydation a été initiée par une impureté.

5.3.2 | Etude de la perte de masse

La figure 5-16 compare la variation de la perte de masse en fonction de la durée du traitement pour un échantillon de graphite nucléaire et un échantillon de graphite HOPG pour un traitement de 8 h à 900 °C et 90 % HR.

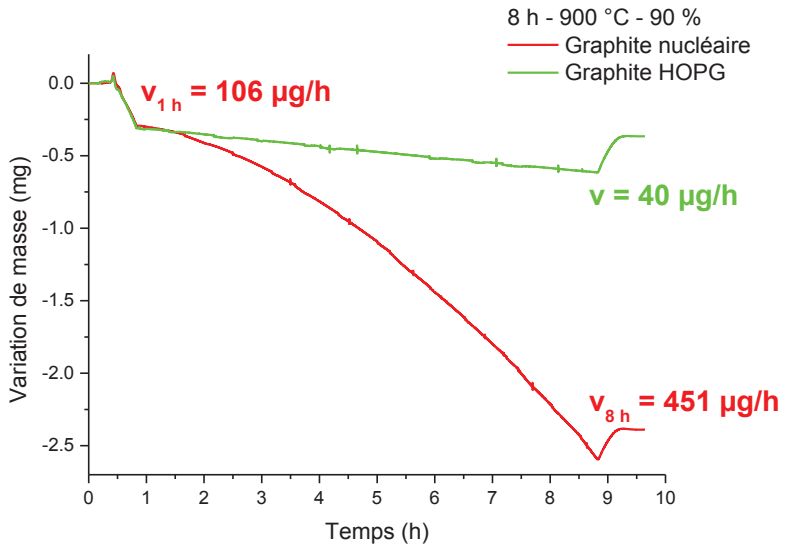


Figure 5-16 : *Perte de masse mesurée par ATG sur des échantillons de graphite nucléaire et HOPG implantés pour un traitement de 8 h à 900 °C et 90 % HR (v = vitesse d'oxydation)*

Cette figure montre que le graphite modèle HOPG est oxydé bien plus lentement que le graphite nucléaire pour un traitement équivalent. Ainsi après un palier de 8 h à 900 °C, la perte de masse du graphite HOPG est bien moins conséquente puisqu'elle est d'environ 0,2 % pour l'échantillon de graphite HOPG et d'environ 1 % pour le graphite nucléaire. De plus, contrairement au graphite nucléaire, la perte de masse du graphite HOPG varie de manière linéaire au cours du temps. La vitesse d'oxydation pour le graphite HOPG est constante et estimée à environ 40 µg/h. En revanche elle varie de 106 µg/h au bout d'1 h de traitement à 451 µg/h au bout de 8 h de traitement pour le graphite nucléaire. Cela s'explique par le fait que la structure du graphite HOPG est bien plus homogène que celle du graphite nucléaire et qu'il présente moins de porosités. Il n'y a donc pas de raison que le phénomène d'oxydation accélère au cours du traitement.

5.3.3 | Influence du traitement sur la mobilité du ^{13}C implanté

La figure 5-17 présente les profils de concentration en ^{13}C implanté comparés au profil moyen des échantillons tel qu'implantés ainsi que les profils de concentration en ^{18}O pénétrant dans les échantillons, après un traitement de 8 h à 900 °C et 90 % d'humidité relative. Le tableau 5-7 regroupe les caractéristiques de ces profils ainsi que les valeurs de perte de masse du graphite.

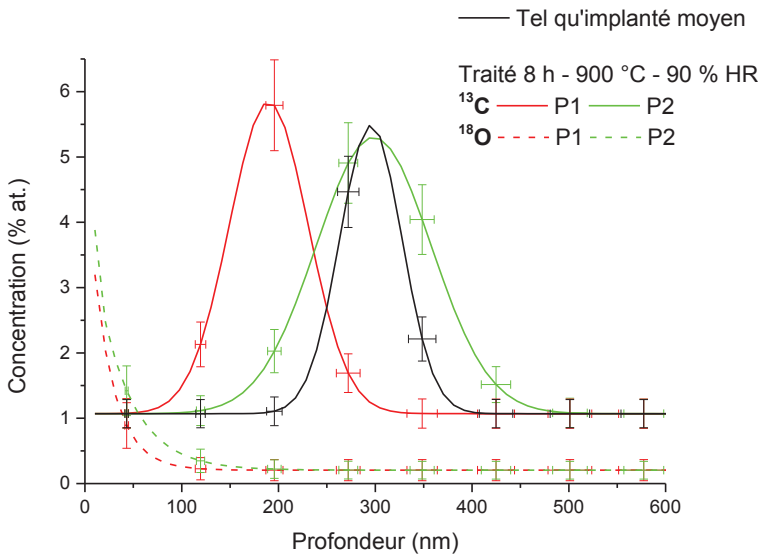


Figure 5-17 : *Profils de concentration en ^{13}C et ^{18}O mesurés par SIMS pour un échantillon de graphite HOPG traité pendant 8 h à 900 °C et 90 % HR comparés au profil tel qu'implanté*

Tableau 5-7 : *Caractéristiques des profils de concentration de ^{13}C et de perte de masse de l'échantillon après traitement thermique en présence de vapeur d'eau. Les valeurs sont en bleu lorsqu'elles sont significativement inférieures à celles du profil moyen de ^{13}C tel qu'implanté et en rouge lorsqu'elles sont significativement supérieures*

	Tel qu'implanté moyen	**Traité 8 h - 900 °C - 90 % HR**	
		Profil 1	Profil 2
Aire (% at.nm)	357 ± 19	486 ± 22	631 ± 25
Rp (nm)	295 ± 12	190 ± 8	298 ± 10
FWHM (nm)	76 ± 8	96 ± 10	140 ± 14
Masse initiale (mg)	-	135,01	
Perte de masse (mg)	-	0,296	
Perte de masse (%)	-	0,219	

La figure 5-17 montre que l'^{18}O pénètre au sein du graphite HOPG jusqu'à environ 100 nm mais sa diffusion est moins importante que dans le cas des échantillons de graphite nucléaire pour les mêmes conditions de traitement. Cette figure et les valeurs du tableau 5-7 mettent également en évidence un déplacement apparent de plus de 100 nm d'un seul des profils de concentration de ^{13}C vers la surface de l'échantillon. L'élargissement des deux profils témoigne également d'une diffusion du ^{13}C. Le coefficient de diffusion a été évalué pour le profil le plus large à environ 2 x 10^{-19} $m^2.s^{-1}$. L'ordre de grandeur est le même que celui calculé pour le graphite nucléaire mais il est deux fois plus faible, ce qui pourrait s'expliquer par la porosité moins élevée du graphite HOPG. Les aires des profils sont supérieures à celle du profil moyen tel qu'implanté, ce que pour l'instant nous ne savons pas expliquer.

5.4 | Etude du vaporéformage du graphite SLX 50

Rappelons que, en sortie de réacteur, le ^{14}C se trouve préférentiellement concentré dans les zones les plus déstructurées du graphite irradié. Ainsi, nous avons souhaité étudier un graphite de structure analogue à celle des graphites irradiés, dans le but d'améliorer le procédé de vaporéformage pour gazéifier préférentiellement ces zones très déstructurées contenant le ^{14}C. Nous avons donc choisi le graphite industriel SLX 50 qui se trouve sous forme de poudre. En le broyant dans différentes conditions d'atmosphère et de durée de broyage, nous obtenons une gamme d'état de structure du graphite allant d'un graphite peu déstructuré à un graphite très déstructuré. Les poudres obtenues sont pastillées de manière à travailler sur un échantillon d'environ 150 mg. La variété de la granulométrie et donc des états de déstructuration de ces poudres conduit à des pastilles de porosité et donc de densité variable. Enfin, la poudre la plus déstructurée (broyée sous O_2 pendant 75 min) a été imprégnée avec du nickel afin d'étudier le rôle d'un catalyseur métallique sur l'efficacité de l'oxydation. Toutes les caractéristiques de ces poudres ont été présentées au cours du chapitre III.

5.4.1 | Etude du vaporéformage du graphite SLX 50 non imprégné

5.4.1.1 | Etude de la perte de masse

Le matériau utilisé dans cette partie étant très différent du graphite nucléaire, nous avons à nouveau étudié l'effet des différents paramètres de traitement sur la perte de masse du graphite ainsi que sur la mobilité du ^{13}C. Nous avons commencé par nous intéresser au comportement des pastilles de SLX 50 brut, c'est-à-dire non broyé.

Pastilles de SLX 50 non broyé

Rôle de la température et de l'humidité relative

La figure 5-18 présente l'étude de la variation de la perte de masse en fonction du temps et de la température pour un taux d'humidité relative fixe de 50 % HR. Notons que seule l'étape du palier en température est représentée.

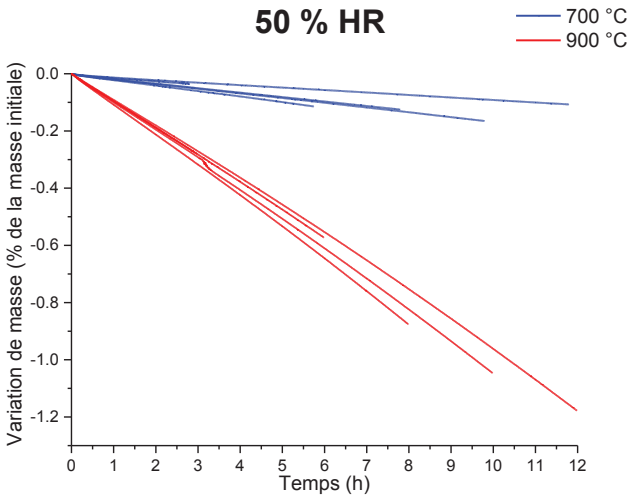


Figure 5-18 : *Perte de masse mesurée par ATG pendant le palier en température sur des pastilles de graphite SLX 50 non broyé, traitées pendant des paliers de 3 à 12 h entre 700 et 900 °C à 50 % HR*

Le tableau 5-8 présente les valeurs de perte de masse (en % de la masse initiale), mesurées à la fin du traitement, pour les pastilles de graphite SLX 50 non broyé, traitées pendant des paliers de 1 à 12 h entre 700 et 900 °C à 50 % HR.

Tableau 5-8 : *Perte de masse (en % de la masse initiale) des pastilles de graphite SLX 50 non broyé, traitées pendant des paliers de 1 à 12 h entre 700 et 900 °C à 50 % HR*

50 % HR	Perte de masse (% de la masse initiale)					
	1 h	3 h	6 h	8 h	10 h	12 h
700 °C	0,11	0,12	0,18	0,2	0,26	0,29
900 °C	0,19	0,38	0,67	0,98	1,16	1,31

La figure 5-18 montre que les tendances pour chaque température sont bien distinctes. L'oxydation est bien plus efficace à 900 °C. Ce résultat est confirmé par le tableau 5-8. Après un traitement avec un palier de 12 h, la perte de masse est quasiment 5 fois plus importante à 900 °C qu'à 700 °C. Nous constatons également que la perte de masse varie linéairement en fonction du temps pour les deux températures reflétant ainsi une certaine homogénéité de la structure des échantillons et favorisant la reproductibilité des expériences.

Poursuivons l'étude de la perte de masse du graphite en nous intéressant maintenant à l'effet du taux d'humidité relative. La figure 5-19 représente l'étude de la variation de la perte de masse en fonction du temps et du taux d'humidité relative à une température fixe de 700 °C.

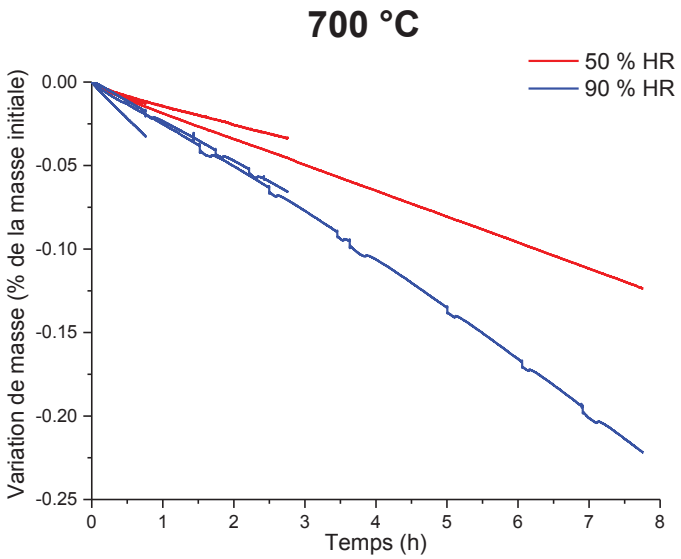


Figure 5-19 : *Perte de masse mesurée par ATG pendant le palier en température sur des pastilles de graphite SLX 50 non broyé, traité pendant des paliers de 1 à 8 h à 700 °C entre 50 et 90 % HR*

Le tableau 5-9 présente les valeurs de perte de masse (en % de la masse initiale), mesurées à la fin du traitement, pour les pastilles de graphite SLX 50 non broyé, traitées pendant des paliers de 1 à 8 h à 700 °C et 50 ou 90 % HR.

Tableau 5-9 : *Perte de masse (en % de la masse initiale) des pastilles de graphite SLX 50 non broyé, traitées pendant des paliers de 1 à 8 h à 700 °C et 50 ou 90 % HR*

700 °C	Perte de masse (% de la masse initiale)		
	1 h	3 h	8 h
50 % HR	0,11	0,12	0,2
90 % HR	0,12	0,15	0,32

La figure 5-19 et le tableau 5-9 montrent que la perte de masse est plus importante à 90 % HR qu'à 50 % HR. L'effet du taux d'humidité relative sur la perte de masse des échantillons de graphite SLX 50 est bien moins marqué que l'effet de la température.

Comparaison SLX 50 - Graphite nucléaire - HOPG

La figure 5-20 permet de comparer l'évolution de la perte de masse des échantillons de graphite HOPG, de graphite nucléaire et de graphite SLX 50 au cours du temps pour un traitement de 8 h à 900 °C et 90 % HR.

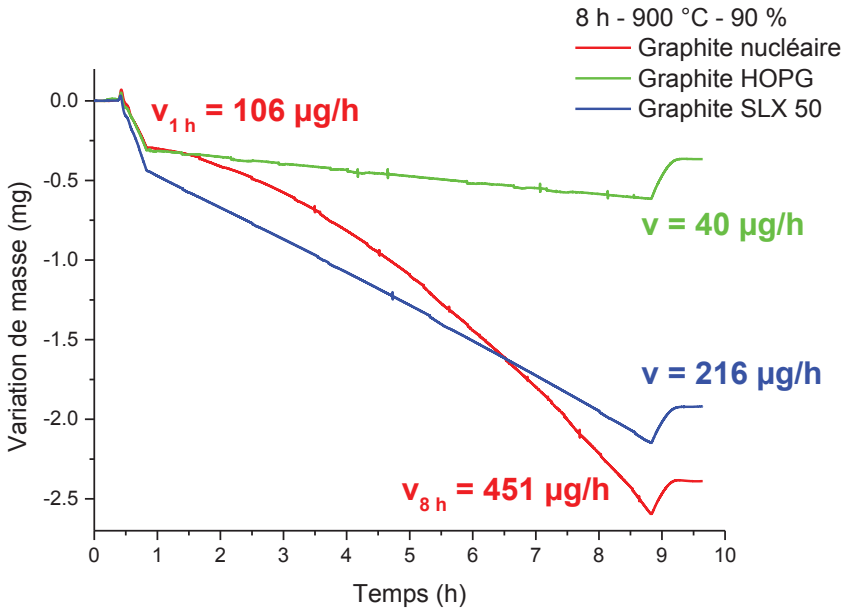


Figure 5-20 : *Perte de masse mesurée par ATG sur des échantillons de graphite nucléaire et HOPG implantés et pastille de SLX 50 non implantée pour un traitement de 8 h à 900 °C et 90 % HR (v = vitesse d'oxydation)*

Cette figure met en évidence que les vitesses d'oxydation sont différentes d'un type d'échantillon à l'autre. Elle est linéaire mais très lente pour le graphite HOPG (40 µg/h) car ce graphite modèle est relativement peu poreux et présente peu de sites actifs. Elle est également linéaire mais beaucoup plus rapide pour le SLX 50 qui est plus poreux (216 µg/h). Dans ces deux cas, la linéarité de la vitesse d'oxydation reflète la structure homogène des échantillons. En revanche, la vitesse d'oxydation varie et augmente avec le temps pour les graphites nucléaires dont la structure est hétérogène.

Résumons les taux de perte de masse obtenus au bout de 8 h de traitement dans les différentes conditions et comparons les à ceux du graphite nucléaire et du HOPG dans le tableau 5-10.

Tableau 5-10 : *Valeurs de pertes de masse mesurées pour les différents types d'échantillons étudiés au bout de 8 h de traitement*

8 h		Perte de masse (% de la masse initiale)		
		HOPG	Graphite nucléaire	SLX 50
700 °C	50 % HR	-	0,005	0,2
	90 % HR	-	0,08	0,3
900 °C	50 % HR	-	0,7	1
	90 % HR	0,2	1	1,2

Ce tableau montre clairement que le procédé de gazéification est plus efficace à 900 °C qu'à 700 °C pour le graphite nucléaire et les pastilles de graphite SLX 50. En revanche, la température de

700 °C permet une oxydation plus ménagée du graphite nucléaire comparativement au SLX 50. **Ainsi, dans le cas d'un graphite irradié, nous pourrions en déduire que cette température permettrait de préserver les grains alors que les zones les plus déstructurées et aussi les plus riches en ^{14}C seraient préférentiellement gazéifiées.**

Pastilles de graphite SLX 50 broyé : mise en évidence du rôle de la granulométrie sur la gazéification

Nous avons étudié l'effet de la nature des poudres sur le taux d'oxydation. Rappelons que lorsque la granulométrie des poudres broyées diminue, leur surface spécifique augmente. Nous avons pu montrer, dans le chapitre III, que plus leur surface spécifique est importante, plus leur état de structure est dégradé et plus la pastille est représentative d'un graphite nucléaire déstructuré. La figure 5-21 représente l'évolution de la perte de masse des pastilles en fonction du temps pour un traitement de 1 h à 700 °C et 50 % HR pour tous les types de poudres que nous avons synthétisé de la moins déstructurée en noir (SLX 50 brut) à la plus fortement déstructurée en vert (SLX 50 broyé pendant 75 min sous O_2).

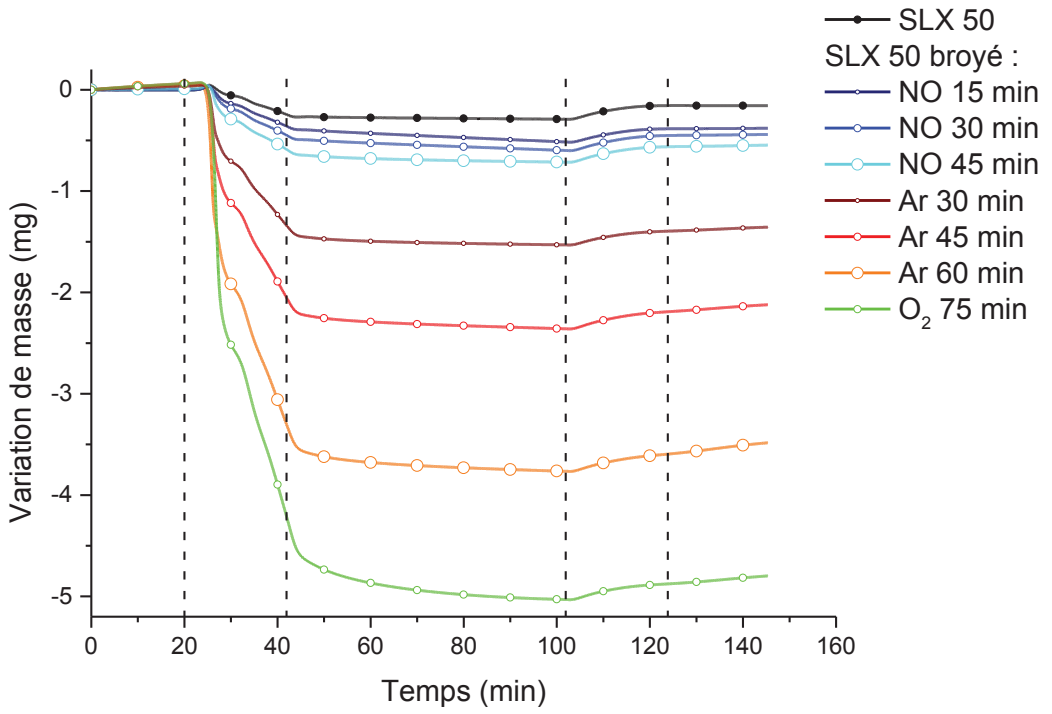


Figure 5-21 : *Perte de masse mesurée par ATG sur des pastilles de graphite SLX 50 broyé dans différentes conditions traitées pendant des paliers de 1 h à 700 °C et 50 % HR. Les lignes tiretées permettent de séparer les différentes étapes du profil de température*

Cette figure montre que pour un même traitement thermique en présence de vapeur d'eau, la perte de masse des pastilles de graphite broyé augmente avec l'état de déstructuration de la poudre. **Cela signifie que lors du traitement des déchets de graphite irradié, les zones les plus irradiées, c'est-à-dire les plus riches en ^{14}C mais aussi les plus déstructurées, seront plus facilement oxydées que les zones les moins déstructurées.**

5.4.1.2 | Etude de la diffusion du ^{18}O dans les pastilles

L'incorporation en ^{18}O a été suivie par SIMS sur quelques pastilles traitées. Cependant, nous avons représenté les profils de concentrations en fonction du temps d'abrasion car, du fait de la rugosité trop importante des pastilles, la conversion des chronogrammes en profondeur n'a pas été possible. Toutes les analyses ayant été réalisées au cours d'une même journée et l'intensité du courant d'abrasion ayant été vérifié régulièrement, nous pouvons supposer que la vitesse d'abrasion est constante au cours du temps.

Ainsi, dans un premier temps, nous pouvons étudier l'influence de la durée de traitement sur l'oxydation des pastilles de SLX 50 brut traitées pendant 1 et 3 h à 700 °C et 50 % HR. La figure 5-22 présente les profils de concentration de ^{18}O mesurés dans ces conditions.

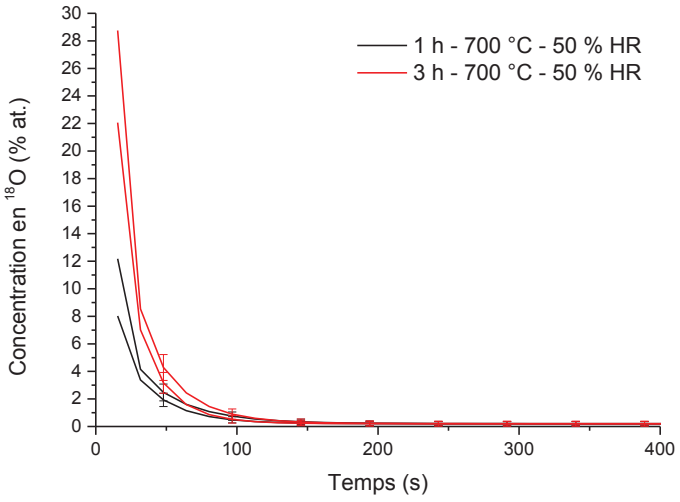


Figure 5-22 : *Profils de concentration en ^{18}O mesurés par SIMS pour des pastilles de graphite SLX 50 non broyé, traitées pendant 1 et 3 h à 700 °C et 50 % HR*

Cette figure 5-22 montre que lorsque la durée du traitement augmente, le ^{18}O, c'est-à-dire les espèces oxydantes pénètrent en plus grande quantité au sein du graphite.

5.4.1.3 | Etat de surface des échantillons

L'état de la surface des pastilles a également été observé par MEB. Les clichés présentés en figure 5-23 permettent de comparer l'état de la surface d'un échantillon de SLX 50 non broyé avant et après un traitement de 15 h à 700 °C et 50 % HR.

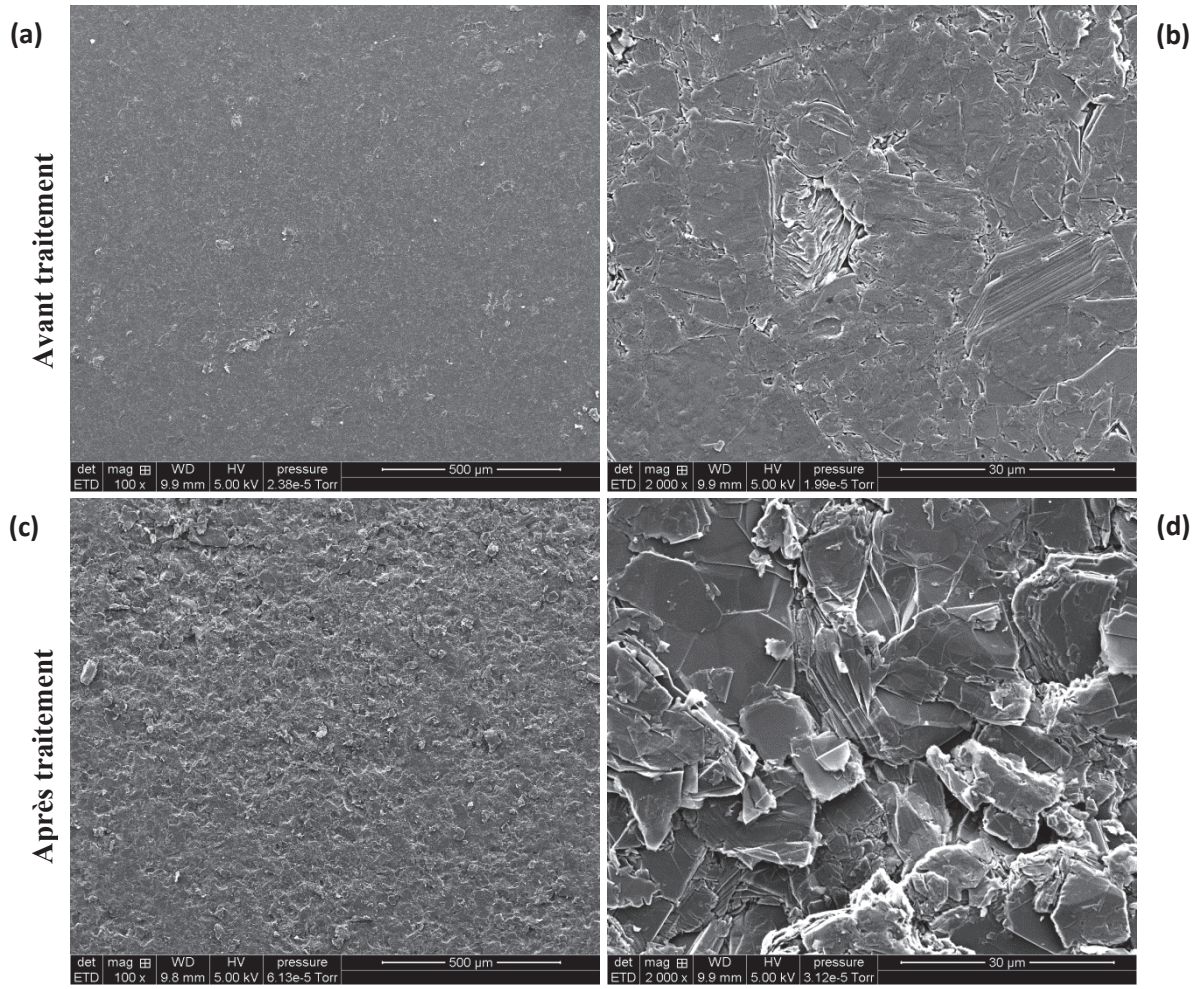


Figure 5-23 : *Clichés de MEB de la surface d'un échantillon de SLX 50 non broyé avant traitement (a et b) et après un traitement de 15 h à 700 °C et 50 % HR (c, d)*

La comparaison des clichés de la figure 5-23 permettent de mettre en évidence l'augmentation importante de la rugosité de la surface des pastilles après les traitements thermiques en présence de vapeur d'eau observable dès les faibles grossissements comme sur le cliché ***c*** en comparaison au cliché ***a***. Ils permettent également de montrer que les plus petites particules sont consommées en premier lors du traitement puisque sur le cliché ***d*** pris à plus fort grossissement, il ne reste plus que des particules volumineuses en comparaison au cliché ***b***. Ce mécanisme d'oxydation préférentielle des petites particules qui contribue à augmenter la rugosité de surface est schématisé sur la figure 5-24.

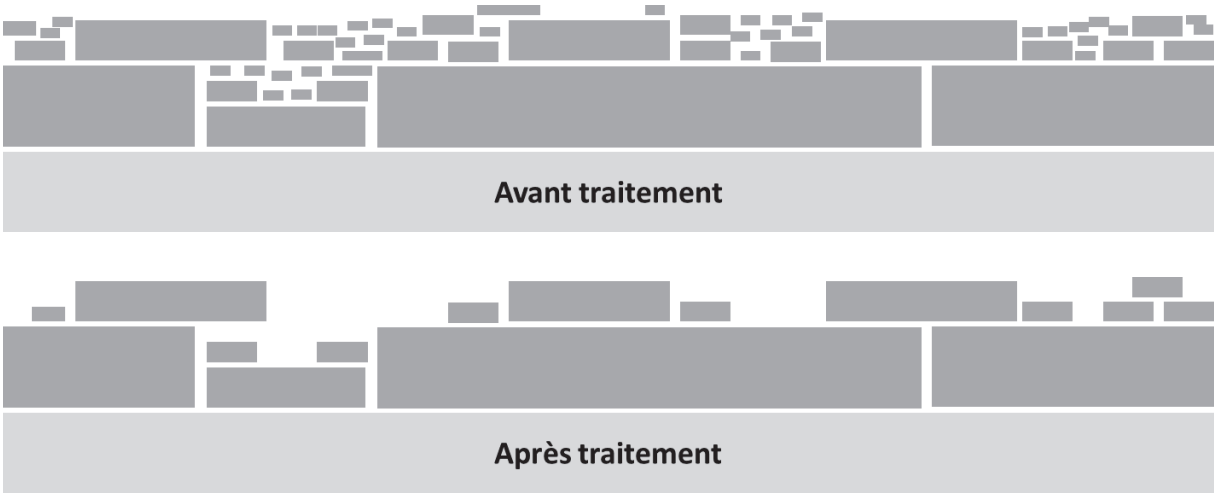
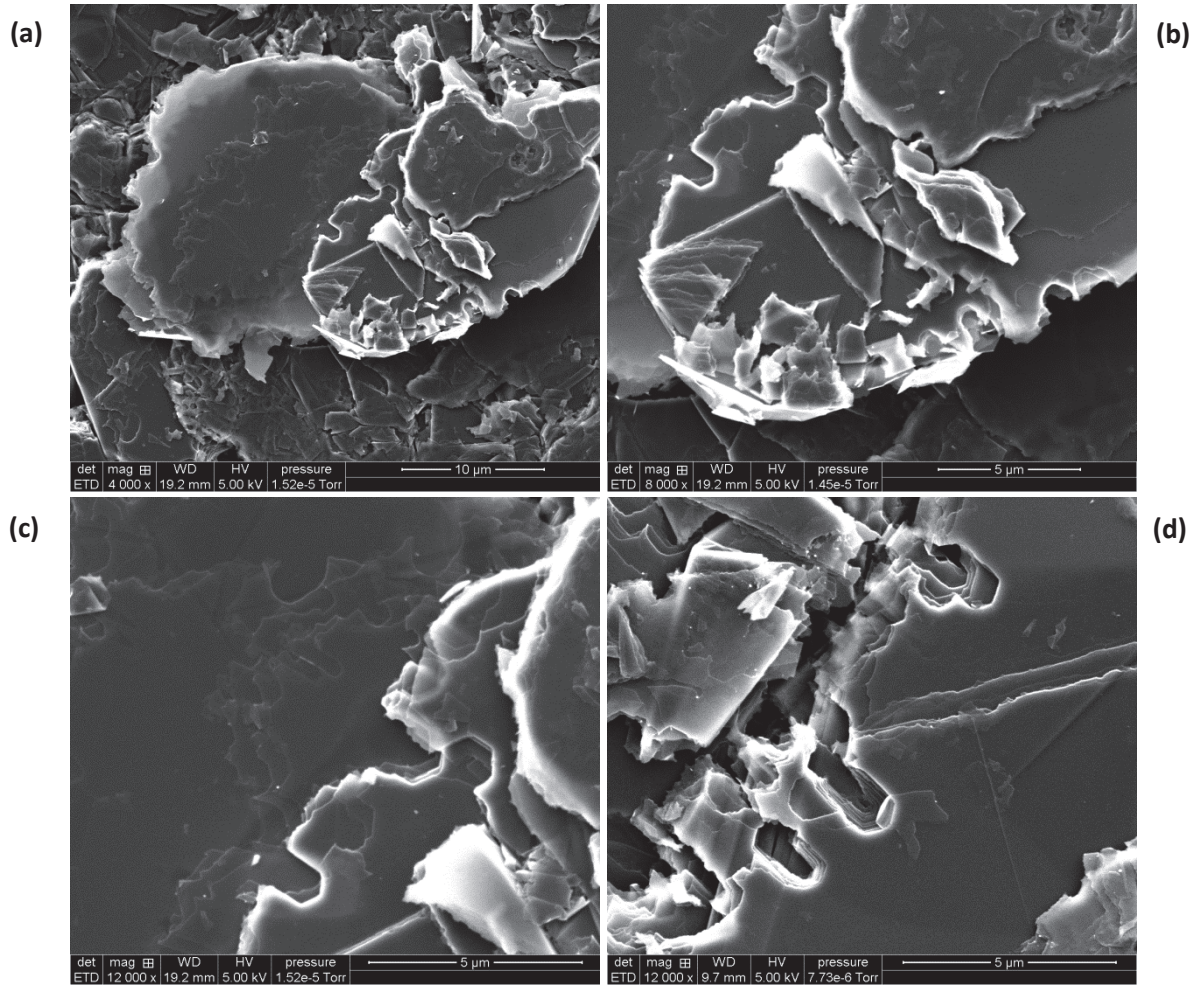


Figure 5-24 : *Illustration schématique du phénomène d'oxydation préférentielle des particules de petite taille*

A des grossissements plus élevés, à partir de x 4000, nous commençons à observer des marques laissées par l'oxydation sur les particules de surface comme sur les clichés obtenus par MEB présentés en figure 5-25.



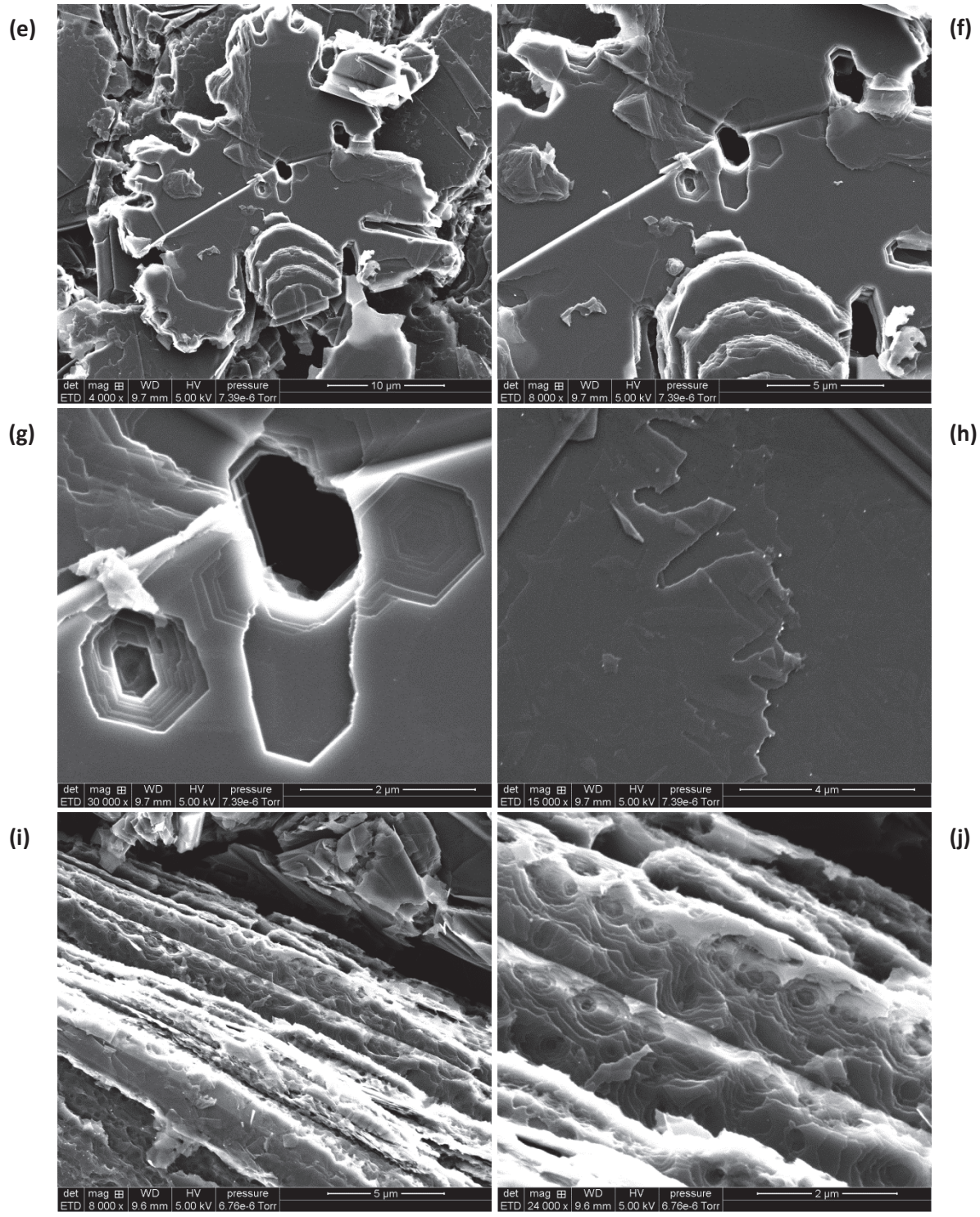


Figure 5-25 : *Clichés de MEB des détails de l'oxydation de la surface d'un échantillon traité pendant 15 h à 700 °C et 50 % HR*

Sur les clichés de MEB présentés en figure 5-25, nous constatons que l'oxydation des particules de graphite se fait très ponctuellement par piqure initiée sur les bords des feuillets comme sur les clichés ***a***, ***b***, ***c***, ***d*** et ***e***. Cependant, dans certains cas, l'oxydation par piqure a été initiée (probablement *via* la présence de défauts de structure) sur la face supérieure des feuillets comme c'est le cas sur les clichés ***e***, ***f*** et ***g***. Il en résulte des formes géométriques parfaitement hexagonales qui s'observent éga-

lement sur les feuillets inférieurs. Ces formes hexagonales sont également visibles sur les piqures en bords de feuillets décrites précédemment. Sur la face visible des feuillets, d'autres formes d'oxydation sont également observables comme sur le cliché ***h*** sur lequel nous pouvons distinguer des points blanc qui ne semblent pas être des impuretés mais plutôt des petites billes de graphite qui viennent déchirer les feuillets de surface des particules. Enfin, nous trouvons également des zones telles que celles des clichés ***i*** et ***j*** ou l'oxydation se présente également sous forme de piqure mais en concentration beaucoup plus importante.

L'ensemble de ces clichés pris par MEB nous permettent de mettre en évidence la rugosité importante en surface induite par la forte oxydation des petites particules de graphite et les marques d'oxydation des plus volumineuses.

De la même manière que lors des traitements par vaporéformage sur les échantillons de graphite nucléaire ou de graphite HOPG, l'état très oxydé de la surface et la perte de masse important des pastilles nous permettent de conclure à une consommation de la surface par gazéification du graphite.

5.4.2 | Utilisation de catalyseurs dans le procédé de vaporéformage

Nous avons montré dans la section 5.4.1 que le vaporéformage est efficace sur les pastilles de poudres issues du graphite SLX 50. Plus l'état de la poudre est déstructuré, plus la perte de masse de la pastille est importante. Cela signifie que les zones les plus déstructurées des déchets de graphite nucléaire irradié seront aussi les plus fortement consommées par gazéification du graphite. Cependant, dans le but d'améliorer la vitesse d'oxydation, nous avons souhaité utiliser un catalyseur métallique de l'oxydation du graphite. Nous avons donc choisi d'imprégner avec du Ni la poudre de SLX 50 la plus déstructurée, broyée pendant 75 min sous atmosphère O_2. Les conditions d'imprégnation et les caractéristiques des poudres imprégnées ont été décrites au cours du chapitre III (sections 3.1.3.2 et 3.3.4).

5.4.2.1 | Etude de la perte de masse du graphite en fonction du taux d'imprégnation

La figure 5-26 représente la variation de la masse des pastilles en fonction du taux d'imprégnation en Ni pendant un traitement de 1 h à 700 °C et 50 % HR. Le tableau 5-11 regroupe les pourcentages de perte de masse de ces échantillons.

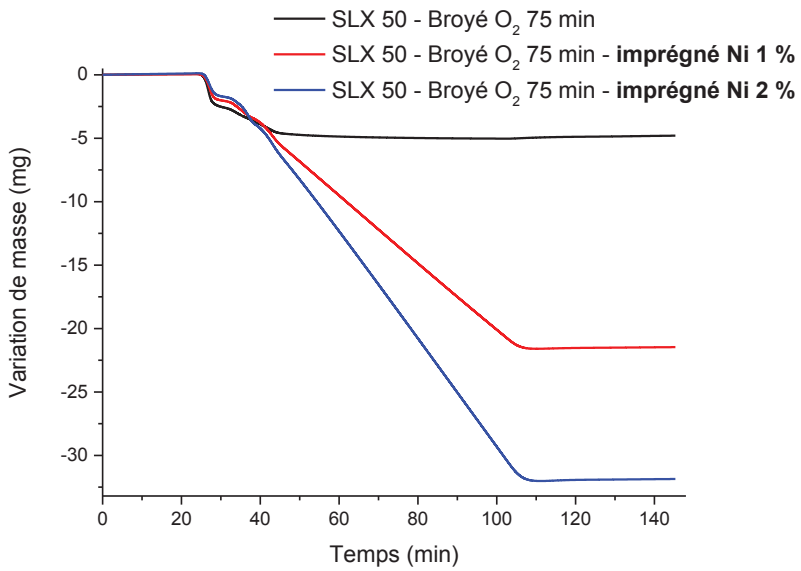


Figure 5-26 : *Variation de masse mesurée pour un traitement de 1 h à 700 °C et 50 % HR sur des échantillons imprégnés en Ni*

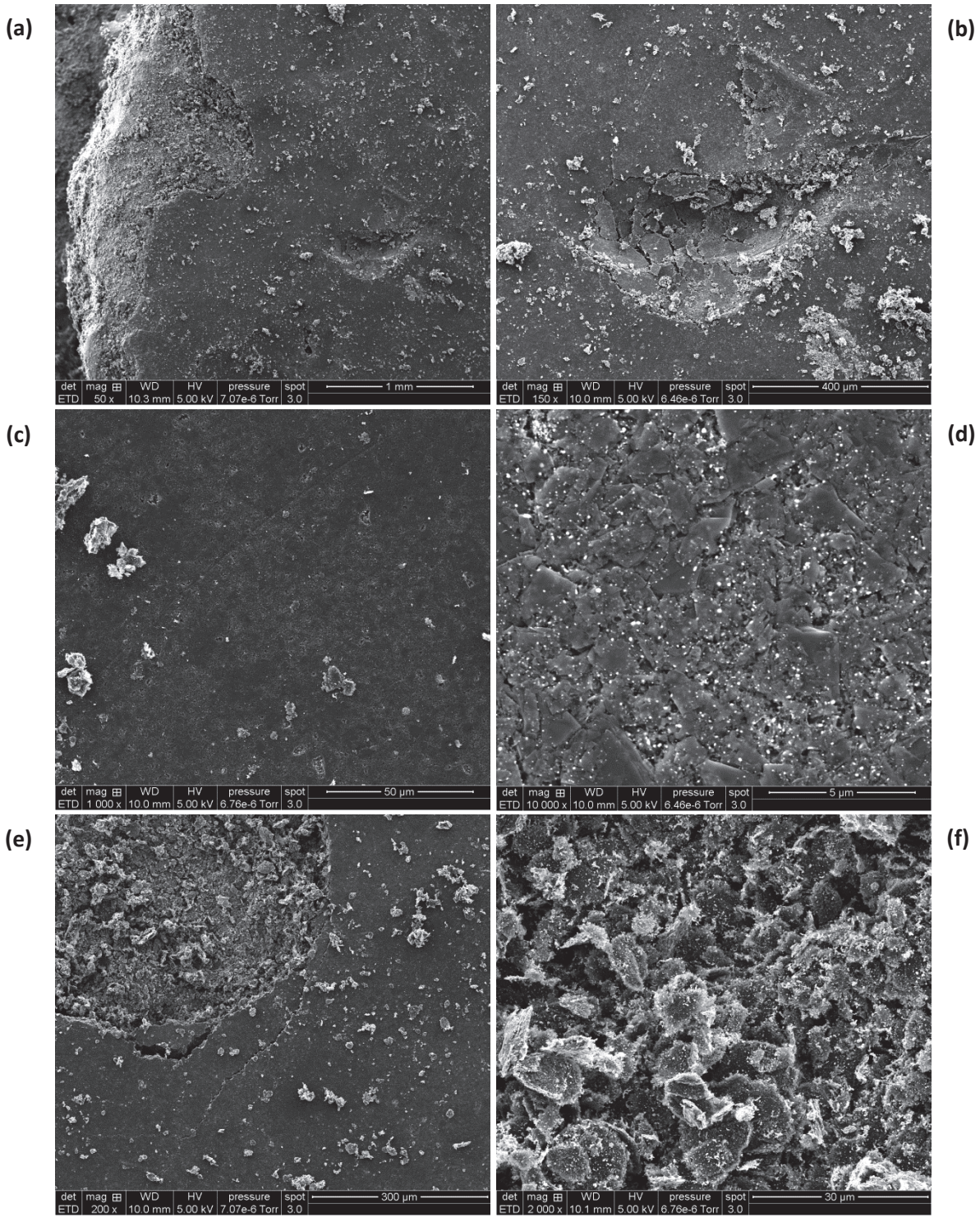
Tableau 5-11 : *Perte de masse (en % de la masse initiale) des pastilles de graphite SLX 50 broyé pendant 75 min sous O_2 et non imprégné ou imprégné, traitées pendant 1 h à 700 °C et 50 % HR*

1 h - 700 °C - 50 % HR	Perte de masse (% de la masse initiale)
SLX 50 - Broyé O_2	3,4
SLX 50 - Broyé O_2 - Ni 1 %	14,4
SLX 50 - Broyé O_2 - Ni 2 %	22

La figure 5-26 et le tableau 5-11 montrent une nette augmentation de la perte de masse des pastilles avec l'imprégnation à 1 et 2 % en Ni et qui dépasse même les 20 % de perte de masse pour l'échantillon imprégné en Ni à 2 %. L'effet du catalyseur est très important. Il rend le phénomène d'oxydation très rapide. La perte de masse pendant le palier en température est linéaire indiquant ainsi une bonne homogénéité de l'oxydation.

5.4.2.2 | Mise en évidence par MEB de la forte dégradation des pastilles imprégnées

Le problème majeur avec ces pastilles très fortement oxydées et altérées par le vaporéformage est qu'elles se désolidarisent lorsqu'elles sont extraites de la nacelle, empêchant ainsi toute analyse postérieure au traitement. Cependant, une pastille encore solidaire a pu être observée par MEB. Les clichés de cette pastille de SLX 50 broyé pendant 75 min sous atmosphère O_2, imprégnée en Ni à 2 % et traitée pendant 1 h à 700 °C et 50 % HR sont présentés en figure 5-27.


(a)
det mag WD HV pressure spot
ETD 50 x 10.3 mm 5.00 kV 7.07e-6 Torr 3.0
1 mm
(b)
det mag WD HV pressure spot
ETD 150 x 10.0 mm 5.00 kV 6.46e-6 Torr 3.0
400 µm
(c)
det mag WD HV pressure spot
ETD 1 000 x 10.0 mm 5.00 kV 6.76e-6 Torr 3.0
50 µm
(d)
det mag WD HV pressure spot
ETD 10 000 x 10.0 mm 5.00 kV 6.46e-6 Torr 3.0
5 µm
(e)
det mag WD HV pressure spot
ETD 200 x 10.0 mm 5.00 kV 7.07e-6 Torr 3.0
300 µm
(f)
det mag WD HV pressure spot
ETD 2 000 x 10.1 mm 5.00 kV 6.76e-6 Torr 3.0
30 µm

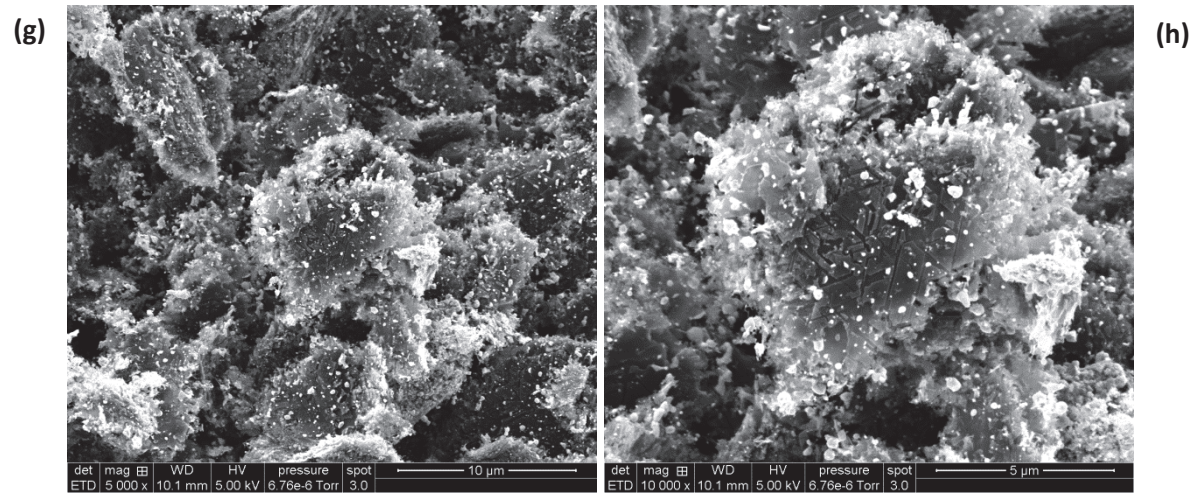


Figure 5-27 : *Clichés de MEB de la surface d'un échantillon imprégné à 2 % de Ni traité pendant 1 h à 700 °C et 50 % HR*

Les clichés ***a***, ***b*** et ***e*** de la figure 5-27 montrent l'état général de la surface de la pastille. Celle-ci commence à se désolidariser sur les bords et des zones de la surface se sont effondrées. Certaines parties de la surface comme sur les clichés ***c*** et ***d*** apparaissent dans un état correct. Les points blanc du cliché ***d*** correspondent aux particules de Ni. Dans ces zones, les plus petites particules de graphite ont été consommées et la surface est plus rugueuse qu'avant le traitement. Sur les bords de la pastille, des morceaux de l'échantillon ont disparu. Ces zones sont très fortement dégradées (cliché ***f***). Toutes les petites particules ont été entièrement consommées et les particules les plus volumineuses sont très fortement oxydées. Elles présentent une grande concentration en Ni (cliché ***g***). La surface des particules de graphite les plus volumineuses a été déchirée par les particules de Ni créant ainsi un plus grand nombre de sites actifs pour favoriser l'oxydation (cliché ***h***).
Ainsi, l'état de la surface de cette pastille montre également que l'imprégnation de Ni accélère la consommation du graphite pas gazéification.

Finalement, ces résultats montrent que l'imprégnation avec du nickel favorise considérablement le phénomène d'oxydation. Cependant, il sera nécessaire d'ajuster les taux d'imprégnation afin de minimiser les pertes de masse.

5.5 | Conclusions

A l'issue des traitements par vaporéformage de nos échantillons, nous avons systématiquement observé l'altération de leurs surfaces témoignant de la consommation du graphite par gazéification. Ce phénomène se traduit en général par le déplacement apparent des profils de ^{13}C implanté vers la surface. Au cours des traitements, nous avons fait varier la température (700 et 900 °C), le taux d'humidité relative (50 et 90 % HR) et la durée du palier en température. De manière générale, la vitesse d'oxydation diffère selon l'état structural du graphite. Elle est linéaire lorsque sa structure est homogène, elle est plus importante pour une structure plus dégradée (SLX 50) comparativement à une structure ordonnée (HOPG). D'autre part, lorsque la structure est hétérogène est très poreuse (graphite nucléaire), la cinétique d'oxydation augmente au cours du temps. De plus, les expériences menées sur les pastilles de SLX 50 montrent que, plus l'état est déstructuré, plus le taux d'oxydation augmente. Les résultats montrent également que le taux d'humidité relative n'a pas une grande influence sur la cinétique d'oxydation contrairement à la température. En effet, à 900 °C et quelle que soit la nature du graphite considéré, la cinétique est plus importante qu'à 700 °C. Cependant, la différence de cinétique est plus marquée dans le cas d'un graphite de structure hétérogène comme le graphite nucléaire que dans le cas d'un graphite de structure plus homogène tel que le SLX 50. En effet pour un traitement de 8 h à 900 °C et 90 % HR, le graphite nucléaire s'oxyde 12 fois plus vite que lors d'un traitement à 700 °C alors que pour le SLX 50, l'oxydation est seulement 4 fois plus rapide.

Ainsi, en extrapolant ces résultats au traitement d'un déchet de graphite irradié en réacteur, de manière générale, les zones les plus irradiées, c'est-à-dire les plus riches en ^{14}C mais aussi les plus déstructurées, seront plus facilement oxydées que les zones les moins déstructurées (au caractère plus hydrophobe). D'autre part, la température de 700 °C permettrait de conserver une bonne sélectivité en gazéifiant préférentiellement les zones les plus déstructurées (comme le liant par exemple) et/ou les plus riches en ^{14}C comparativement à des zones plus ordonnées (comme des grains de coke ou des zones moins irradiés par exemple) qui subiraient une oxydation plus ménagée.

Nous avons également montré que l'ajout d'un catalyseur Ni favorise grandement l'oxydation du graphite. Par exemple, une imprégnation à 1 % de Ni de la poudre de SLX 50 la plus fortement déstructurée permet d'augmenter le taux d'oxydation de quasiment un facteur 5 après seulement 1 h de traitement. Cependant, dans ce cas, la perte de masse s'élève à 14 % et elle est de ce fait trop importante. Ainsi, l'ajout d'un catalyseur métallique peut s'avérer extrêmement intéressant pour le traitement des graphites irradiés car il permettrait de diminuer considérablement la durée de traitement mais dans ce cas, il serait nécessaire d'ajuster sa concentration de manière à limiter les pertes de masse.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre des recherches sur la gestion des déchets de graphites irradiés. Ceux-ci résultent du démantèlement des réacteurs nucléaires de première génération UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) qui génèrera en France environ 23 000 tonnes de graphite irradié. Les principaux radionucléides présents dans ces déchets sont des produits d'activation tels que le ^{14}C, le ^{36}Cl et le ^{3}H. Les deux premiers sont dimensionnants pour le stockage, le ^{14}C (T = 5730 ans) essentiellement en raison de son inventaire initial important et le ^{36}Cl du fait de sa longue période (302 000 ans). Le scénario de référence envisagé pour la gestion de ces déchets de faible activité à vie longue est le stockage mais une décontamination préalable plus ou moins poussée a également été envisagée. De ce fait, la connaissance de la localisation et spéciation de ces radionucléides dans le graphite irradié est un prérequis indispensable pour l'optimisation d'un procédé de traitement et l'évaluation de la sûreté du stockage.

Le travail présenté ici est centré sur le ^{14}C. Dans une première partie, il s'agit d'évaluer le rôle de l'irradiation sur le comportement migratoire du ^{14}C. Pour cela, des échantillons modèles de graphite hautement orienté (HOPG), représentant les grains de coke constituant majoritairement le graphite nucléaire, ont été implantés en ^{13}C afin de simuler le ^{14}C. Ces échantillons ont ensuite été irradiés avec des ions (permettant de simuler l'effet de l'irradiation neutronique) pour évaluer leur impact sur le comportement du ^{13}C implanté et sur les modifications structurales du graphite qui en découlent. En fonction de la nature et de l'énergie des ions il a été possible de découpler les effets liés aux dégâts balistiques de ceux liés aux excitations électroniques.

Ainsi, en couplant plusieurs techniques d'analyse de pointe dont la microspectrométrie Raman en ligne et la MET en mode haute résolution, nous avons montré que, dans la gamme de températures du graphite en réacteur (200 - 500 °C), le ^{13}C est stable quel que soit l'état de l'endommagement de la structure du graphite. D'une manière générale, l'irradiation et la température ont des effets antagonistes. L'irradiation induit une déstructuration du graphite compensée par les effets de recuit conduisant à la réorganisation de la structure dont le degré dépend de l'état initial. D'autre part, les principales modifications de structure subies par le graphite sont liées aux dégâts balistiques, les faibles valeurs de pouvoir d'arrêt électronique n'induisant probablement que peu de dégâts.

En extrapolant ces résultats aux modifications de structure induites dans le graphite en réacteur et au comportement du ^{14}C on en déduit que, pour une structure graphitique très dégradée (par exemple des grains de coke ayant déjà séjourné plusieurs années en réacteur dans une zone de haut flux neutronique), l'irradiation n'aura que peu d'impact sur l'évolution ultérieure de sa structure, les températures de fonctionnement des réacteurs UNGG comprises entre 200 et 500 °C n'étant pas suffisantes pour guérir tous les défauts.

En revanche, l'évolution d'une structure graphitique initialement peu dégradée (cas des grains de coke irradiés à faible flux neutronique), sera fortement conditionnée par le flux d'irradiation et la température. On pourra ainsi aboutir à des états de structure très contrastés en fonction de la position du graphite dans le réacteur. Par conséquent, un graphite irradié à faible flux neutronique et situé dans une zone chaude (500 °C), se caractérisera probablement par une structure proche de celle d'un graphite bien structuré. Au contraire, un graphite irradié à fort flux neutronique situé dans une zone froide (200 °C), conservera son état de structure dégradé.

En ce qui concerne le ^{14}C, il aura dans tous les cas été stabilisé dans le graphite irradié dans des structures sp^2 ou sp^3 dont les proportions sont variables et liées à son historique d'irradiation. D'autre part, la majorité du ^{14}C sera située dans les zones soumises au plus fort flux de neutrons qui auront été, de ce fait, très dégradées.

Ces résultats nous ont conduit à privilégier l'étude de graphites déstructurés à très déstructurés pour la deuxième partie de notre travail consacrée à l'étude de la décontamination de graphites irradiés par vaporéformage. En effet, ce sont potentiellement les plus riches en ^{14}C qui sont également susceptibles d'être les plus labiles en stockage ou lors d'une décontamination.

Ainsi en utilisant des graphites de type SLX 50 ayant des taux de déstructuration variables et en comparant les résultats à ceux obtenus sur du graphite nucléaire, nous avons pu montrer que des températures de 700 °C ou 900 °C et des humidités relatives de 50 % et 90 % permettent d'oxyder préférentiellement les graphites de structures très dégradées. D'autre part, nous avons mis en évidence l'importance de la cinétique d'oxydation qui, à 900 °C, conduit à oxyder beaucoup plus rapidement le graphite nucléaire que le graphite SLX 50 en raison de sa grande porosité alors qu'à 700 °C, la cinétique est linéaire pour les deux types de graphite.

Par conséquent, en extrapolant ces résultats au traitement d'un déchet de graphite irradié en réacteur, on en déduit que, de manière générale, les zones les plus irradiées, c'est-à-dire les plus riches en ^{14}C mais aussi les plus déstructurées, seront plus facilement oxydées que les zones les moins déstructurées. Cependant, et même si la température de 700 °C est moins efficace, elle serait intéressante pour gazéifier préférentiellement les zones les plus déstructurées (comme le liant par exemple) et/ou les plus riches en ^{14}C comparativement à des zones plus ordonnées (comme des grains de coke ou des zones moins irradiés par exemple) qui subiraient une oxydation plus ménagée et donc des pertes de masse moins importantes.

De plus, nous avons montré que l'ajout de 1 % d'un catalyseur métallique nickel par imprégnation de graphite SLX50 broyé permet d'augmenter le taux d'oxydation d'un facteur 5 quasiment après une heure de traitement à 700 °C. Cependant, ce procédé étant très efficace, un réajustement de la concentration serait sans doute nécessaire pour limiter la perte de masse qui s'élève dans ce cas à 14 % car on risquerait d'oxyder également les zones « saines » de façon non négligeable.

Du point de vue des perspectives de ce travail, il serait intéressant d'approfondir l'étude des mécanismes de déstructuration du graphite modèle HOPG soumis aux différents régimes d'irradiation ionique (balistique ou électronique) et à différentes températures. Il serait notamment intéressant de suivre systématiquement l'évolution des modifications de structure en ligne par analyse par microspectrométrie Raman *in situ*. De plus, ces analyses pourraient être complétées par une étude *ex situ* couplant Raman et MET pour décrire et comprendre l'évolution des défauts le long de la trajectoire des ions.

D'autre part, il serait également opportun de poursuivre les études de décontamination par vaporéformage, notamment en ajustant les concentrations de nickel, afin de limiter les pertes de masse comme suggéré précédemment. En effet l'ajout de nickel s'étant montré très efficace pour catalyser la gazéification des graphites très déstructurés à 700 °C, il pourrait être intéressant d'étudier la réactivité du graphite à température plus basse. Cela permettrait de limiter la consommation d'énergie du procédé à l'échelle industrielle. D'autre part, il serait aussi intéressant de tester d'autres catalyseurs et d'étendre ces études au graphite nucléaire. Cependant, pour transposer le procédé à l'échelle industrielle, il faudra non seulement prendre en considération la question de l'introduction du catalyseur pendant le traitement mais aussi de son retraitement à l'issue du procédé.

Annexes

Annexe A - Simulation Monte-Carlo : SRIM _____ **248**

Annexe B - Logiciel AnalysePlan _____ **249**

Annexe A - Simulation Monte-Carlo : SRIM

SRIM (pour Stopping and Range of Ions on Matter) est un regroupement de plusieurs programmes informatiques permettant de calculer les interactions des ions avec la matière, pour des énergies allant de 10 eV.u^{-1} à 2 GeV.u^{-1} [Ziegler 2010]. Le principe de SRIM consiste à simuler par une méthode de type Monte-Carlo chaque évènement survenant au cours du passage d'un ion dans la matière. Les simulations permettent d'obtenir la distribution et la profondeur d'implantation de l'ion incident, ainsi que d'évaluer les distributions de défauts sur le passage de l'ion (section 3-2). Les principaux paramètres d'entrée du programme sont la nature, l'énergie et le nombre d'ions incidents simulés dans le calcul, ainsi que les caractéristiques des différentes couches du milieu considéré (stœchiométrie, densité, épaisseur de couche…).

Les données de sorties du logiciel SRIM nous fournissent les valeurs de la concentration en éléments implantés en fonction de la profondeur en atomes implantés/Å/ions incidents, mais qui ne dépend pas de la dose d'implantation. Pour déterminer la concentration atomique pour une dose donnée, il est nécessaire de calculer le rapport des ions implantés sur la somme des atomes présents dans la matrice, d'après la relation [A-1] suivante :

$$C_{\%\,at.} = \frac{C_{SRIM}\phi \times 100}{C_{SRIM}\phi \times \frac{X\rho N_A}{M}} \qquad \text{[A-1]}$$

$C_{\%\,at.}$: concentration atomique locale de l'élément implanté en % atomique
C_{SRIM} : concentration atomique locale de l'élément implanté simulée par SRIM en atomes.cm^{-3}/atomes.cm^{-2}
ϕ : fluence d'irradiation en at.cm^{-2}
M : masse molaire de la matrice en g.mol^{-1} (Graphite : 12,01 g.mol^{-1})
X : fraction atomique de la matrice d'implantation (X = 1 pour le graphite)
ρ : masse volumique de la matrice d'implantation en g.cm^{-3} (Graphite modèle : 2,2 g.cm^{-3})
N_A = 6,022x10^{23} at.mol^{-1} (nombre d'Avogadro)

Le nombre de déplacement par atome (dpa) produit durant l'irradiation peut être calculé à partir des données SRIM. Le programme donne un nombre de lacunes par ion par Angstrom (N_{SRIM}), qui peut être transformé en dpa à l'aide de la relation [A-2] suivante :

$$N_{dpa} = \frac{N_{SRIM}\phi M \times 10^8}{X\rho N_A} \qquad \text{[A-2]}$$

N_{dpa} : nombre local de défauts créés dans la matrice en dpa
N_{SRIM} : nombre local de défauts créés dans la matrice d'implantation par ion incident simulé par SRIM en lacunes/Å/ion incident
ϕ, M, X, ρ, N_A sont les mêmes paramètres que pour l'équation [A.1]
10^8 : Pour la conversion cm → angström

Annexe B - Logiciel AnalysePlan

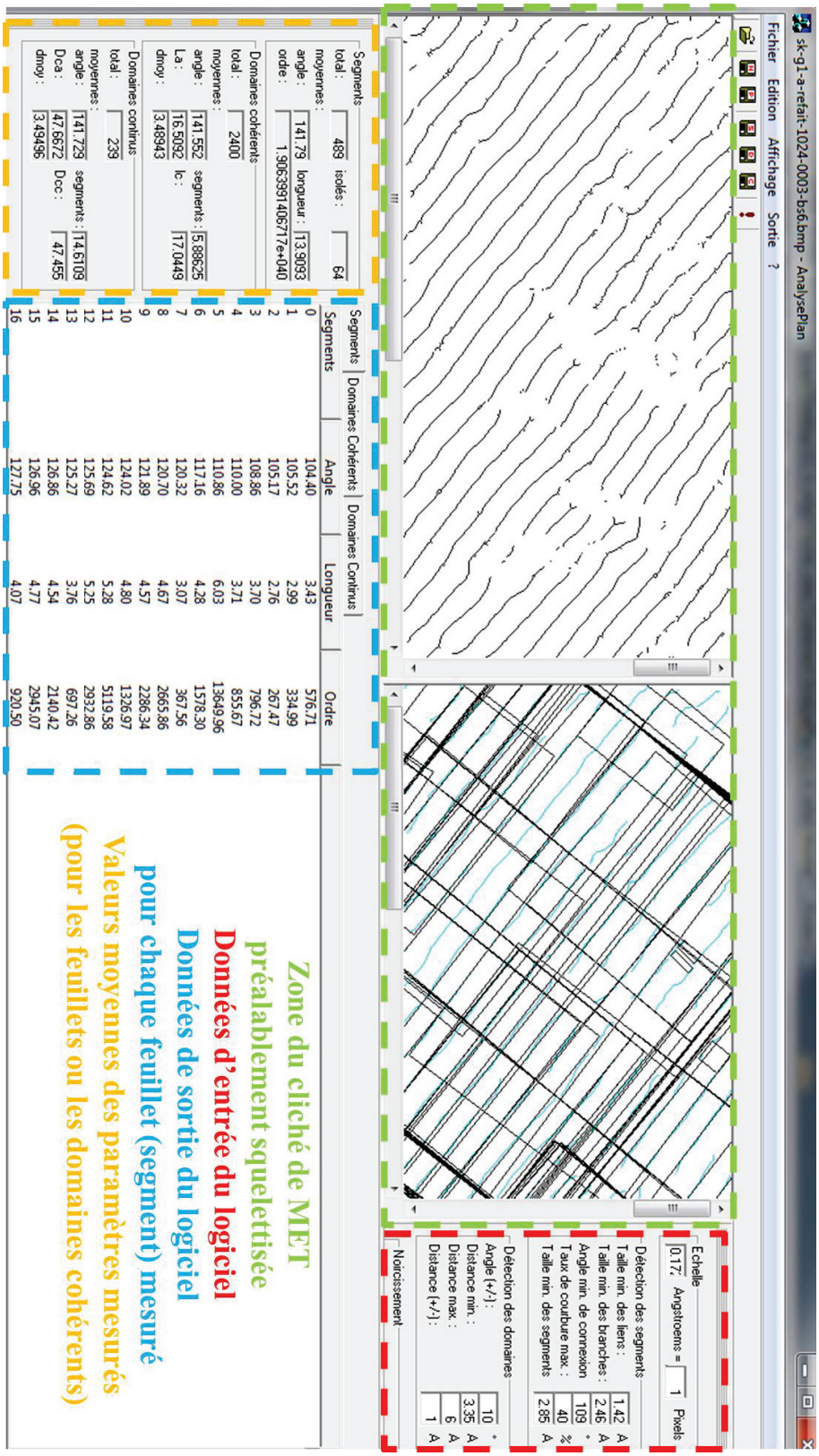


Figure B-1 : *Capture d'écran du logiciel AnalysePlan*

Liste des figures

Figure 1-1 : Estimation de l'inventaire mondial en déchets de graphite irradié [AIEA 2016] _____ *24*
Figure 1-2 : Localisation des 9 réacteurs UNGG français [Le Guillou 2014 b] _____ *25*
Figure 1-3 : Evolution des sections efficaces de fission de ^{235}U et ^{238}U en fonction de l'énergie des neutrons incidents [Le Guillou 2014 a, ENDF 2016] _____ *27*
Figure 1-4 : Présentation d'une cartouche de combustible de SLA2 [Petit 2009, AIEA 2006, Le Guillou 2014] _____ *28*
Figure 1-5 : Empilement du réacteur G1 à Marcoule _____ *29*
Figure 1-6 : Présentation du modérateur de BUA1 et de la mise en place de l'empilement de CHA3 [Photothèque EDF, Poncet 2013, Petit 2009, AIEA 2006] _____ *30*
Figure 1-7 : Caractéristiques géométriques des briques constituant les empilements des différents réacteurs exploités par EDF [Andra 2015] _____ *30*
Figure 1-8 : Schéma de fonctionnement d'un réacteur UNGG de type SLA2 [Petit 2009] _____ *32*
Figure 1-9 : Vue d'artiste d'un panier de conditionnement de déchets graphite [Poncet 2014] ____ *37*
Figure 1-10 : Bugey 1, l'unité en déconstruction en partie supérieure du cœur ©Mission Com [EDF Bugey] _____ *38*
Figure 1-11 : Vue d'artiste et photographie du chantier ICEDA en mai 2015 _____ *39*
Figure 1-12 : Evolution de l'activité des principaux radionucléides contenus dans les déchets graphités [Andra 2008] _____ *41*
Figure 1-13 : Vue d'artiste des centres de stockage des déchets FA-VL avec couverture remaniée (SCR) à gauche et avec couverture intacte (SCI) à droite _____ *42*
Figure 1-14 : Vue d'artiste du centre de stockage géologique profond : CIGEO _____ *43*
Figure 1-15 : Scénarios de gestion à l'étude pour les déchets de graphite FA-VL [AIEA 2016, Andra 2015] _____ *44*

Figure 2-1 : Diagramme de phase du carbone [Andra 2015] _____ *49*
Figure 2-2 : Illustration de la microstructure des cokes de pétrole anisotrope (à gauche) et isotrope (à droite) [Cornuault 1981] _____ *50*
Figure 2-3 : Schéma de la synthèse industrielle du graphite nucléaire [Bonal 2006] _____ *51*
Figure 2-4 : Représentation schématique de l'orientation préférentielle des cristallites issues de cokes à aiguilles lors de l'étape de filage [Andra 2015] _____ *52*
Figure 2-5 : Représentations schématiques de la structure du graphite nucléaire à différentes échelles (les atomes de carbone sont colorés alternativement en sombre et clair et la maille cristalline est indiquée en vert) [Atsumi 2003, Hembacher 2003] _____ *53*
Figure 2-6 : Evolution structurale du matériau carboné au cours des étapes de la synthèse du graphite [Rouzaud 1989] _____ *54*
Figure 2-7 : Observation en lumière polarisée analysée des domaines de cohérence du graphite nucléaire. Les lignes en pointillés (permettant de guider l'œil) délimitent les grands domaines de cohérence qui correspondent à des grains [Ammar 2010 a, Ammar 2010 b] _____ *55*
Figure 2-8 : Illustration des défauts (lacunes (a), défauts dans la séquence ABA (b), déclinaisons (b)) rencontrés au sein des cristallites du graphite nucléaire [Pierson 1993] _____ *56*
Figure 2-9 : Branches de dispersion des phonons calculées pour le graphène (a) [Malard 2009] et représentation de la zone de Brillouin (b) [Dresselhaus 2005] _____ *58*

Figure 2-10 : Spectre obtenu par microspectrométrie Raman sur un graphène présentant des défauts [Malard 2009] 59
Figure 2-11 : Mode de vibration E_{2g} et de respiration A_{1g} des cycles aromatiques associés respectivement à la bande G et à la bande D_1 [Ferrari 2000] 59
Figure 2-12 : Représentation schématique d'une cascade de collisions induisant des déplacements d'atomes et des lacunes au sein du graphite nucléaire [AIEA 2000] 61
Figure 2-13 : Illustration de la formation d'une paire de Frenkel dans le graphite sous bombardement neutronique 63
Figure 2-14 : Représentation schématique du complexe de Frenkel métastable (a) vu de côté et (b) vu de dessus [Ewels 2002] 63
Figure 2-15 : Représentation schématique d'un défaut de Stone-Wales [Li 2005] 64
Figure 2-16 : Représentation schématique de la contraction du cristal selon l'axe a liée à la présence d'une lacune dans le plan [Bonal 2008]. La structure initiale est en pointillés et la structure après contraction est en traits pleins 64
Figure 2-17 : Représentation schématique de l'allongement du monocristal selon l'axe c lié à la présence d'un ou plusieurs atomes de carbone en position interstitielle [Gosmain 2003, Bonal 2008] 65
Figure 2-18 : Spectres Raman obtenus sur un échantillon de graphite nucléaire non irradié et un échantillon irradié aux neutrons de l'empilement du réacteur G2 [Ammar 2010 b, Rouzaud 2011] 65
Figure 2-19 : Spectre d'énergie de Wigner d'un graphite irradié à 60 °C et à la fluence de fission équivalente pour le graphite de 1,74 x 10^{20} n.cm^{-2} [Bonal 2006] La courbe noire représente la chaleur spécifique du graphite non irradié et la courbe rouge représente l'enthalpie différentielle du graphite irradié 66
Figure 2-20 : Variation relative du module d'Young E_0 d'un graphite polycristallin quasi-isotrope en fonction de la fluence neutronique pour différentes températures d'irradiation [Bonal 2006] 67
Figure 2-21 : Evolution de la conductivité thermique K d'un graphite polycristallin quasi-isotrope en fonction de la fluence neutronique pour différentes températures d'irradiation [Bonal 2006] 68
Figure 2-22 : Evolution de la résistivité électrique du graphite irradié relative à celle du graphite non irradié en fonction du flux neutronique intégré [Kinchin 1954] 68
Figure 2-23 : Fonctions oxygénées chimisorbées sur les surfaces prismatiques des matériaux graphitiques [Gouider 2004] 69
Figure 2-24 : Evolution de la perte de masse relative du graphite après 4 h d'oxydation sous air sec à différentes températures [Bonal 2006] 71
Figure 2-25 : Taux d'oxydation du graphite dans l'air sec en fonction de la température pour des durées de 4 h (a) et taux d'oxydation du graphite dans l'air sec à 500, 700 et 900 °C en fonction du temps (b) [Xiaowei 2004] 72
Figure 2-26 : Evolution de la perte de masse de l'empilement de Bugey 1 calculée (lignes) et mesurée sur des échantillons (points expérimentaux) en fonction du nombre d'années de fonctionnement à équivalent pleine puissance (n.a.f.e.p.p.) (a) et Evolution des résistances mécaniques à la compression du graphite de l'empilement de Bugey 1 dans les axes perpendiculaire (⊥) et parallèle (//) au sens de filage en fonction de la perte de masse mesurée (b) [Petit 1995] 75
Figure 2-27 : Profils de concentration du ^{13}C obtenus par la Réaction Nucléaire Résonante (NRA) $^{13}C(p,\gamma)^{14}N$ sur des échantillons implantés à 15 °C et recuits en atmosphère inerte à différentes températures [Silbermann 2013] 83
Figure 2-28 : Spectres XPS des surfaces de graphite NBG-25 non irradié (à gauche), irradié (au centre) et irradié après traitement thermique à 700 °C [Dunzik-Gougar 2013, Labrier 2014] 84
Figure 2-29 : Température de décomposition des oxydes de surface d'un carbone activé [Figueiredo 1999] 85

Figure 2-30 : Taux de relâchement de plusieurs radionucléides lors d'un essai de lixiviation sur un échantillon de graphite de type Magnox (eau déminéralisée, 25 °C, 1 bar) [White 1984] 86
Figure 2-31 : Fraction d'activité en ^{14}C relâchée et spéciation associée (solution/gaz, organique/inorganique) en fonction du temps pour des échantillons provenant du réacteur SLA2 [Andra 2015] 87
Figure 2-32 : Schéma des étapes de la carboxy-gazéification dans la thermobalance [Pageot 2014] 89
Figure 2-33 : Enregistrements thermogravimétriques des essais sur les échantillons de SLA2-53 entre 900 et 1050 °C pendant les trois premières heures du traitement [Pageot 2014] 89
Figure 2-34 : Diminution de la concentration en ^{14}C en fonction de la perte de masse relative pour les essais réalisés pendant des durées variables sur les échantillons de SLA2-53 [Pageot 2014] 90
Figure 2-35 : Représentation schématique du dispositif expérimental mis en place pour l'étude des graphites irradiés Merlin et AVR [Fachinger 2008] 92
Figure 2-36 : Taux de relâchement du ^{12}C et du ^{14}C lors d'un traitement thermique sous atmosphère inerte d'argon à différentes températures en fonction du temps [Fachinger 2008] 93
Figure 2-37 : Taux de relâchement du ^{14}C en fonction du taux de relâchement de carbone total lors de traitements thermiques en atmosphère inerte ou humide (MM : échantillon massique et MP : échantillon en poudre) [Von Lensa 2011] 95
Figure 2-38 : Comparaison entre le profil de concentration moyen de ^{13}C tel qu'implanté à 15 °C et ceux mesurés à l'issue d'un recuit de 1 h sous un débit de gaz humide de 50 mL/min pour les quatre couples de température et de taux d'humidité relative (a) (700 °C, 50 % HR), (b) (700 °C, 90 % HR), (c) (900 °C, 50 % HR) et (d) (900 °C, 90 % HR) [Silbermann 2013] 97

Figure 3-1 : Protocole général de l'étude 101
Figure 3-2 : Photographie du rondin d'empilement de SLA2 dans lequel sont découpés les échantillons 102
Figure 3-3 : Photographies représentant la jarre de broyage pour le broyeur planétaire (a), la rampe permettant la mise en atmosphère gazeuse de la jarre (b), le broyeur planétaire de marque Fritsch (c), ainsi que l'état de la poudre dans la jarre avant et après broyage (d) et (e) 105
Figure 3-4 : Trajectoire calculée pour l'implantation de 100 000 ions (a) et profil d'implantation théorique (b) du ^{13}C à 150 keV dans du graphite de densité 2,2 simulé avec le logiciel SRIM-2013 [Ziegler 1985, Ziegler 2010] 109
Figure 3-5 : Simulation du profil de défauts lacunaires d'implantation de ^{13}C de 150 keV dans le graphite par SRIM 2013[Ziegler 1985, Ziegler 2010] 110
Figure 3-6 : Caractéristiques des implantations de ^{13}C à une énergie de 150 keV et à des fluence de 4 x 10^{14} at.cm^{-2} (a) et 6 x 10^{16} at.cm^{-2} (b) simulées à l'aide du logiciel SRIM-2013 [Ziegler 1985, Ziegler 2010] 111
Figure 3-7 : Caractéristiques de l'implantation du ^{37}Cl à une fluence de 5 x 10^{13} at.cm^{-2} et une énergie de 250 keV simulées à l'aide du logiciel SRIM-2013[Ziegler 1985, Ziegler 2010] 112
Figure 3-8 : Photographies du spectromètre IONTOF ToF-SIMS V et de la chambre d'ionisation 113
Figure 3-9 : Cliché obtenu par microscopie optique en lumière polarisée-analysée. Les pointillés représentent la zone abrasée lors d'une analyse SIMS et le carré au centre représente la zone analysée 114
Figure 3-10 : Chronogramme d'un profil d'implantation de ^{13}C dans un échantillon HOPG 114
Figure 3-11 : Cratère issu de l'analyse SIMS, observé par interférométrie optique à l'aide du logiciel Mountain 115
Figure 3-12 : Profils moyens d'implantation de ^{13}C dans le graphite nucléaire (a) et de ^{37}Cl dans le graphite HOPG (b) obtenus par analyse SIMS 116

Figure 3-13 : Clichés de microscopie optique de la surface des échantillons de graphite HOPG vierge (a), HOPG tel qu'implanté en ^{37}Cl à une fluence de 5 x 10^{13} at.cm^{-2} (b), HOPG tel qu'implanté en ^{13}C à une fluence de 6 x 10^{16} at.cm^{-2} (c), graphite nucléaire vierge (d) et d'une pastille de graphite SLX 50 non broyé (e) _____ *117*
Figure 3-14 : Principe de microscopie électronique _____ *118*
Figure 3-15 : Clichés de MEB d'échantillons de graphite HOPG vierge (a) et de graphite nucléaire vierge (b, c, d et e) _____ *119*
Figure 3-16 : Spectres Raman normalisés à la bande G correspondants à un graphite HOPG vierge, un graphite nucléaire vierge et implanté en ^{13}C _____ *121*
Figure 3-17 : Schéma explicatif de la technique d'abrasion par faisceau d'ions gallium _____ *122*
Figure 3-18 : Clichés de MEB de la zone de découpe de la lame mince et de la lame elle-même __ *124*
Figure 3-19 : Cliché réalisé par MEB représentant la zone d'intérêt pour les observations MET _ *125*
Figure 3-20 : Observations de lames minces par MET à faible grossissement et suivi des clichés pris lors des traversées _____ *126*
Figure 3-21 : Schéma du traitement d'image d'une zone de 1024 x 1024 pixels choisie sur un cliché de MET [Le Guillou 2014 a] _____ *127*
Figure 3-22 : Deux zones de 1024 x 1024 pixels présentant une bande blanche plus déstructurée (a et c) et leurs images squelettisées présentées en couleurs inversées (b et d) _____ *128*
Figure 3-23 : Schéma de principe du traitement quantitatif des clichés squelettisés à l'aide du logiciel AnalysePlan [Le Guillou 2014 a] _____ *129*
Figure 3-24 : Exemple de traitement d'image sur trois clichés présentant des états de structure différents _____ *130*
Figure 3-25 : Distance inter-feuillets (a) et distribution angulaire (b) mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons vierges. Les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur. _____ *131*
Figure 3-26 : Caractéristiques de l'implantation en ^{37}Cl simulées à l'aide du logiciel SRIM-2013 (a), spectres Raman correspondants aux échantillons vierges et tels qu'implantés (b). Distance inter-feuillets (c) et distribution angulaire (d) mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons vierges puis implantés en ^{37}Cl. La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{37}Cl implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur _____ *132*
Figure 3-27 : Caractéristiques des implantations en ^{13}C simulées à l'aide du logiciel SRIM-2013 (a), spectres Raman correspondants aux échantillons vierges et tels qu'implantés (b). Distance inter-feuillets (c) et distribution angulaire (d) mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons vierges puis implantés en ^{13}C à différentes fluences. La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{13}C implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur _____ *133*
Figure 3-28 : Clichés de MEB de la poudre de SLX 50 initiale (a) et des poudres obtenues par broyage de 15 (b), 30 (c) et 45 min (d) sous atmosphère NO, 30 (e), 45 (f) et 60 min (g) sous atmosphère Ar et 75 min sous atmosphère O_2 sans (h) ou avec imprégnation à 1 (i) ou 2 % (j) de Ni _____ *136*
Figure 3-29 : Comparaison de clichés de MEB de la surface de pastilles de SLX 50 non broyé (a et b) et broyé pendant 45 min sous NO (c et d), pendant 45 min sous Ar (e et f), pendant 75 min sous O_2 (g et h) et 75 min sous O_2 imprégné en Ni à 2 % massiques (i et j) _____ *138*
Figure 3-30 : Cartographies de la rugosité de surface par interférométrie optique réalisées sur des pastilles de SLX 50 (a) et SLX 50 broyé pendant 45 min sous atmosphère argon (b) _____ *139*

Figure 3-31 : Cartographie de surface par interférométrie optique sur une pastille de SLX 50 broyé sous gaz NO pendant 45 min, traitée pendant 1 h à 700 °C et 50 % HR, présentant un cratère d'analyse SIMS _____ *140*
Figure 3-32 : Spectres Raman des divers types de poudres de graphite issus du SLX 50 comparés aux échantillons de graphite de type SLA2 ou HOPG vierges _____ *141*
Figure 3-33 : Clichés de MET (a, b et c) et de STEM-ADF (d et e) pris à différents grossissements sur la poudre broyée pendant 75 min sous O_2 et imprégnée à 2 % de Ni _____ *142*
Figure 3-34 : Cliché de STEM obtenu en mode ADF (a) et les cartographies obtenues par EDX pour le carbone ((b) en rouge), le nickel ((c) en vert) et l'oxygène ((d) en bleu) _____ *143*

Figure 4-1 : Résultats des calculs de S_e, S_n et du nombre de dpa réalisés via le logiciel SRIM-2013 présentés en fonction de la profondeur pour chaque condition d'irradiation (a) C^+ à 400 keV et 5 x 10^{16} ions.cm^{-2} (b) C^+ à 600 keV et 6 x 10^{16} ions.cm^{-2} (c) Ar^+ à 800 keV et 2 x 10^{16} ions.cm^{-2} (d) He^+ à 15,7 MeV et 1 x 10^{16} ions.cm^{-2} (e) S^{9+} à 100 MeV et 2 x 10^{15} ions.cm^{-2} (f) I^{19+} à 200 MeV et 2 x 10^{15} ions.cm^{-2} _____ *149*
Figure 4-2 : Nombre de dpa et pouvoir d'arrêt électronique calculés par SRIM-2013 dans la zone implantée (≈ 315 nm) dans un graphite de densité 2,2 pour les irradiations aux ions de nature, d'énergie et de fluence choisies _____ *151*
Figure 4-3 : Représentation schématique (a) et photographie (b) de la cellule utilisée pour les expériences d'irradiation _____ *152*
Figure 4-4 : Représentation schématique de la cellule d'irradiation dédiée à l'analyse Raman in situ (a) et photographie de cette cellule en ligne sur le cyclotron (b) _____ *153*
Figure 4-5 : Résultats des simulations des irradiations aux ions He^+ de 22,4 MeV lors de l'entrée dans la cellule d'irradiation (dans le gaz) et 15,7 MeV à leur arrivée à la surface du graphite réalisées à l'aide du logiciel SRIM-2013. (a) Totalité de la simulation, (b) uniquement dans le gaz et (c) uniquement dans le graphite _____ *154*
Figure 4-6 : Spectres Raman obtenus sur des échantillons implantés en ^{13}C et recuits pendant 5 h à 400, 600 et 1000 °C comparés au spectre Raman d'un échantillon tel qu'implanté (TQI) _____ *155*
Figure 4-7 : Profils de concentration de ^{13}C obtenus par analyse SIMS sur un échantillon tel qu'implanté ainsi que sur des échantillons recuits pendant 5 h à 400, 600 et 1000 °C _____ *156*
Figure 4-8 : Spectres Raman obtenus sur un échantillon tel qu'implanté en ^{37}Cl ainsi que sur des échantillons implantés et recuits à 200, 500 et 1000 °C _____ *157*
Figure 4-9 : Observation par MEB de l'état de la surface des échantillons irradiés aux ions Ar^+ de 800 keV à température ambiante à différents grossissements au centre de la zone irradiée (a, b) et en bordure de la zone irradiée (c, d, e, f) _____ *158*
Figure 4-10 : Observation par MEB de l'état de la surface des échantillons irradiés aux ions Ar^+ de 800 keV à 600 °C à différents grossissements _____ *159*
Figure 4-11 : Observation par MEB de l'état de la surface des échantillons irradiés aux ions Ar^+ de 800 keV à 1000 °C à différents grossissements _____ *161*
Figure 4-12 : Représentation schématique de l'hypothèse de formation des froissements sur les feuillets de surface recourbés _____ *162*
Figure 4-13 : Schéma représentatif des mesures d'interférométrie optique réalisées sur la surface dégradée de l'échantillon irradié aux ions Ar^+ de 800 keV à 1000 °C _____ *162*
Figure 4-14 : Cliché de MEB montrant l'espacement entre deux amas de plans de graphène sur la courbure d'un pétale en surface d'un échantillon implanté en ^{13}C puis irradié aux ions argons de 800 keV à 1000 °C _____ *163*

Figure 4-15 : Observation par MEB de la zone de la cartographie Raman à différents grossissements _____ *164*
Figure 4-16 : Spectres Raman ponctuels réalisés dans différentes zones de l'échantillon irradié aux Ar^+ de 800 keV à 1000 °C. Ces zones sont repérées sur le cliché de MEB de la figure 4-15 pris au grossissement x 300 _____ *164*
Figure 4-17 : Cartographie de la topographie mesurée par interférométrie optique sur la zone sélectionnée pour l'analyse par microspectrométrie Raman _____ *165*
Figure 4-18 : Cliché de MEB de la zone cartographiée (a) et suivi de l'évolution de la position de la bande G sur les spectres Raman de la cartographie (b) _____ *165*
Figure 4-19 : Evolution de la bande G dans une monocouche de graphène (médaillon dans B) sous contraintes uniaxiales par microspectrométrie Raman ($\lambda_{excitation}$ = 785 nm) [Frank 2011 a] _____ *166*
Figure 4-20 : Représentation schématique des modes de vibration des bandes G^+ et G^- issues du dédoublement de la bande G en fonction de l'axe de la contrainte [Mohiuddin 2008] _____ *167*
Figure 4-21 : Comparaisons du spectre Raman d'un échantillon tel qu'implanté avec les spectres des échantillons irradiés à différentes températures avec des ions carbone (a) ou argon (b) _____ *168*
Figure 4-22 : Distance inter-feuillets et distribution angulaire mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons implantés en ^{13}C à forte fluence puis irradiés. La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{13}C implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur _____ *169*
Figure 4-23 : Comparaison des profils de concentration de ^{13}C de l'échantillon tel qu'implanté et des échantillons irradiés aux ions Ar^+ à 800 keV à température ambiante (Tamb), 600 °C et 1000 °C en fonction du temps d'abrasion lors de l'analyse par SIMS _____ *170*
Figure 4-24 : Comparaison des profils de concentration de ^{13}C de l'échantillon tel qu'implanté et des échantillons irradiés aux ions C^+ à 400 ou 600 keV à 200 °C, 600 °C et 1000 °C _____ *171*
Figure 4-25 : Clichés de microscopie optique d'un échantillon tel qu'implanté en ^{37}Cl (a) et d'échantillons irradiés aux ions argon à 200 °C (b), 500 °C (c), 1000 °C (d) et aux ions carbone à 200 °C (e) _____ *172*
Figure 4-26 : Comparaisons du spectre Raman d'un échantillon tel qu'implanté avec les spectres des échantillons irradiés à différentes températures avec des ions carbone (a) ou argon (b) _____ *173*
Figure 4-27 : Distance inter-feuillets (a) et distribution angulaire (b) mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons implantés en ^{37}Cl puis irradiés. La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{37}Cl implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur _____ *174*
Figure 4-28 : Observation par MEB de l'état de la surface d'un échantillon tel qu'implanté en ^{13}C (a) et d'un échantillon implanté puis irradié aux ions soufre de 100 MeV à 1000 °C (b et c) _____ *176*
Figure 4-29 : Comparaisons du spectre Raman d'un échantillon tel qu'implanté avec les spectres des échantillons irradiés à différentes températures avec des ions soufre _____ *177*
Figure 4-30 : Distance inter-feuillets (a) et distribution angulaire (b) mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons implantés en ^{13}C à forte fluence puis irradiés avec des ions soufre de 100 MeV. La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{13}C implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur _____ *178*
Figure 4-31 : Comparaison des profils de concentration de ^{13}C de l'échantillon tel qu'implanté et des échantillons irradiés aux ions S^{9+} de 100 MeV à différentes températures _____ *179*
Figure 4-32 : Comparaison du spectre Raman d'un échantillon tel qu'implanté avec les spectres des échantillons irradiés à différentes températures avec des ions iode _____ *180*
Figure 4-33 : Comparaison des profils de concentration de ^{13}C de l'échantillon tel qu'implanté et des échantillons irradiés aux ions I^{19+} de 200 MeV à température ambiante et à 1000 °C _____ *181*

Figure 4-34 : Premier et dernier spectres Raman de l'irradiation (a) et évolution du rapport d'intensité I_{DI}/I_G (b) pendant l'irradiation aux ions He^+ de 15,7 MeV à 500 °C en présence de gaz UNGG (1 x 10^{16} at.cm^{-2}) 182
Figure 4-35 : Comparaison du spectre Raman d'un échantillon tel qu'implanté avec les spectres des échantillons irradiés à différentes températures avec des ions soufre 183
Figure 4-36 : Distance inter-feuillets et distribution angulaire mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons implantés en ^{37}Cl puis irradiés. La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{37}Cl implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur 184
Figure 4-37 : Comparaison du spectre Raman d'un échantillon tel qu'implanté avec les spectres des échantillons irradiés à différentes températures avec des ions iode 184
Figure 4-38 : Spectres enregistrés par microspectrométrie Raman au début et à la fin de l'irradiation (a) et évolution du rapport d'intensité I_{DI}/I_G pendant toute la durée de l'irradiation aux ions He^+ de 15,7 MeV à température ambiante en présence de gaz UNGG (2 x 10^{16} at.cm^{-2}) (b) 186
Figure 4-39 : Distance inter-feuillets (b) et distribution angulaire (c) mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons vierges puis irradiés aux ions He^+. Corrélation avec leur spectre Raman (a). Les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur. 187
Figure 4-40 : Clichés de MEB de l'état de surface de l'échantillon analysé par XPS 188
Figure 4-41 : Evolution du rapport d'intensité I_{DI}/I_G pendant toute la durée de l'irradiation aux ions He^+ de 22,1 MeV à température ambiante et sous vide dynamique (1 x 10^{16} at.cm^{-2}) 190
Figure 4-42 : Spectres Raman des échantillons tel qu'implantés (TQI) en ^{37}Cl à une fluence de 5 x 10^{13} at.cm^{-2} et en ^{13}C à une fluence de 4 x 10^{14} at.cm^{-2} obtenus avec un laser d'une longueur d'onde de 514 nm 190
Figure 4-43 : Spectres enregistrés par microspectrométrie Raman à différentes étapes de l'expérience (a) et suivi de la position de la bande G ainsi que du rapport d'intensité I_{DI}/I_G pendant la montée en température jusqu'à 250 °C (b et c) puis pendant l'irradiation aux ions He^+ de 15,7 MeV à 250 °C à la fluence de 1 x 10^{16} at.cm^{-2} (d et e) 192
Figure 4-44 : Spectres enregistrés par microspectrométrie Raman à différentes étapes de l'expérience (a) et suivi de la position de la bande G ainsi que du rapport d'intensité I_{DI}/I_G pendant la montée en température jusqu'à 500 °C (b et c) puis pendant l'irradiation aux ions He^+ de 15,7 MeV à 500 °C à la fluence de 1 x 10^{16} at.cm^{-2} (d et e) 193
Figure 4-45 : Distance inter-feuillets (b) et distribution angulaire (c) mesurées sur les clichés de MET à différentes profondeurs pour les échantillons implantés en ^{13}C à faible fluence puis irradiés. Corrélation avec leur spectre Raman (a). La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{13}C implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur 194
Figure 4-46 : Spectres enregistrés par microspectrométrie Raman à différentes étapes de l'expérience (a) et suivi de la position de la bande G ainsi que du rapport d'intensité I_{DI}/I_G pendant la montée en température jusqu'à 500 °C (b et c) puis pendant l'irradiation aux ions He^+ de 15,7 MeV à 500 °C à la fluence de 2 x 10^{16} at.cm^{-2} (d et e) 196
Figure 4-47 : Spectres de microspectrométrie Raman enregistrés sur un échantillon de graphite G2 en début et en fin d'irradiation (a) et évolution du rapport d'intensité I_{DI}/I_G pendant toute la durée de l'irradiation aux ions He^+ de 15,7 MeV à température ambiante en présence de gaz UNGG (1 x 10^{16} at.cm^{-2}) (b) 198
Figure 4-48 : Spectres enregistrés par microspectrométrie Raman à différentes étapes de l'expérience (a) et suivi de la position de la bande G ainsi que du rapport d'intensité I_{DI}/I_G pendant la montée en

température jusqu'à 500 °C (b et c) puis pendant l'irradiation aux ions He^+ de 15,7 MeV à 500 °C à la fluence de 1 x 10^{16} at.cm^{-2} (d et e) et enfin pendant le refroidissement (f et g) _____ *199*
Figure 4-49 : Spectres obtenus par microspectrométrie Raman sur des échantillons de graphite HOPG initialement très déstructurés seulement recuits ou irradiés aux ions carbone ou soufre à 1000 °C (a) et évolution des distances inter-feuillets (b) et des distributions angulaires (c) pour ces mêmes échantillons. La zone hachurée encadre la valeur du Rp du ^{13}C implanté et les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la profondeur _____ *201*
Figure 4-50 : Evolution du rapport d'intensité I_{D1}/I_G en fonction de la température et de la nature de l'irradiation pour les échantillons initialement très déstructurés _____ *202*
Figure 4-51 : Spectres obtenus par microspectrométrie Raman sur des échantillons de graphite HOPG initialement peu déstructurés seulement recuits ou irradiés aux ions argon, carbone ou soufre à différentes températures _____ *203*
Figure 4-52 : Evolution du rapport d'intensité I_{D1}/I_G en fonction de la température et de la nature de l'irradiation pour les échantillons initialement peu déstructurés. Les lignes tiretées permettent de guider l'œil afin de dégager des tendances d'évolution des valeurs en fonction de la température _ *203*
Figure 4-53 : Comportement structural du graphite selon sa localisation au sein de l'empilement de type SLA2 _____ *204*

Figure 5-1 : Photographie du dispositif expérimental utilisé pour les traitements thermiques en présence de vapeur d'eau _____ *210*
Figure 5-2 : Schéma du module de pesée du Setsys évolution CS de la marque SETARAM _____ *211*
Figure 5-3 : Photographie de la nacelle grillagée en platine iridié utilisée pour les traitements thermiques en présence de vapeur d'eau _____ *212*
Figure 5-4 : Diagramme psychrométrique de l'air calculé pour trois valeurs d'humidités relatives : 50 % HR, 90 % HR et 100 % HR _____ *214*
Figure 5-5 : Profil type de température des expériences de vaporéformage pour un palier en température d'une durée de 1 h _____ *215*
Figure 5-6 : Evolution de la perte de masse et de la température en fonction du temps pour le blanc réalisé à 900 °C avec un taux d'humidité relative à 35 °C de 50 % pendant un palier de 3 h _____ *216*
Figure 5-7 : Profils de concentration en ^{13}C mesurés par SIMS en trois points (P1, P2, P3) d'un échantillon de graphite nucléaire traité pendant 2 h à 42 °C et 50 % HR comparés au profil moyen des échantillons tel qu'implantés. Les lignes tiretées noires représentent l'étendue des profils tels qu'implantés _____ *217*
Figure 5-8 : Clichés de microscopie optique obtenus sur un échantillon de graphite de type SLA2 avant (a) et après (b) un traitement de 2 h à 700 °C et 50 % HR. Un grain de coke est entouré en rouge _____ *218*
Figure 5-9 : Perte de masse mesurée par ATG sur des échantillons de graphite nucléaire implanté pour différentes conditions de température, taux d'humidité relative à 35 °C et durée de traitement *219*
Figure 5-10 : Profils de concentration en ^{13}C et ^{18}O mesurés par SIMS pour des échantillons de graphite nucléaire traités pendant 1 h à 700 ou 900 °C et 50 ou 90 % HR comparés au profil moyen des échantillons tel qu'implantés. Les lignes tiretées noires représentent l'étendue des profils tels qu'implantés _____ *220*
Figure 5-11 : Profils de concentration en ^{13}C et ^{18}O mesurés par SIMS pour des échantillons de graphite nucléaire traités pendant 2 h à 700 ou 900 °C et 50 % HR comparés au profil moyen des échantillons tel qu'implantés. Les lignes tiretées noires représentent l'étendue des profils tels qu'implantés _____ *221*

Figure 5-12 : Profils de concentration en ^{13}C et ^{18}O mesurés par SIMS pour des échantillons de graphite nucléaire traités pendant 3 h à 700 ou 900 °C et 50 ou 90 % HR comparés au profil moyen des échantillons tel qu'implantés. Les lignes tiretées noires représentent l'étendue des profils tels qu'implantés 222
Figure 5-13 : Profils de concentration en ^{13}C et ^{18}O mesurés par SIMS pour des échantillons de graphite nucléaire traités pendant 8 h à 700 ou 900 °C et 50 ou 90 % HR comparés au profil moyen des échantillons tel qu'implantés. Les lignes tiretées noires représentent l'étendue des profils tels qu'implantés 223
Figure 5-14 : Schéma explicatif du déplacement apparent des profils de ^{13}C implanté par gazéification de la surface du graphite 224
Figure 5-15 : Clichés de MEB de l'état de la surface de l'échantillon HOPG traité pendant 8 h à 900 °C et 90 % HR 228
Figure 5-16 : Perte de masse mesurée par ATG sur des échantillons de graphite nucléaire et HOPG implantés pour un traitement de 8 h à 900 °C et 90 % HR (v = vitesse d'oxydation) 229
Figure 5-17 : Profils de concentration en ^{13}C et ^{18}O mesurés par SIMS pour un échantillon de graphite HOPG traité pendant 8 h à 900 °C et 90 % HR comparés au profil tel qu'implanté 230
Figure 5-18 : Perte de masse mesurée par ATG pendant le palier en température sur des pastilles de graphite SLX 50 non broyé, traitées pendant des paliers de 3 à 12 h entre 700 et 900 °C à 50 % HR 232
Figure 5-19 : Perte de masse mesurée par ATG pendant le palier en température sur des pastilles de graphite SLX 50 non broyé, traité pendant des paliers de 1 à 8 h à 700 °C entre 50 et 90 % HR 233
Figure 5-20 : Perte de masse mesurée par ATG sur des échantillons de graphite nucléaire et HOPG implantés et pastille de SLX 50 non implantée pour un traitement de 8 h à 900 °C et 90 % HR (v = vitesse d'oxydation) 234
Figure 5-21 : Perte de masse mesurée par ATG sur des pastilles de graphite SLX 50 broyé dans différentes conditions traitées pendant des paliers de 1 h à 700 °C et 50 % HR. Les lignes tiretées permettent de séparer les différentes étapes du profil de température 235
Figure 5-22 : Profils de concentration en ^{18}O mesurés par SIMS pour des pastilles de graphite SLX 50 non broyé, traitées pendant 1 et 3 h à 700 °C et 50 % HR 236
Figure 5-23 : Clichés de MEB de la surface d'un échantillon de SLX 50 non broyé avant traitement (a et b) et après un traitement de 15 h à 700 °C et 50 % HR (c, d) 237
Figure 5-24 : Illustration schématique du phénomène d'oxydation préférentielle des particules de petite taille 238
Figure 5-25 : Clichés de MEB des détails de l'oxydation de la surface d'un échantillon traité pendant 15 h à 700 °C et 50 % HR 239
Figure 5-26 : Variation de masse mesurée pour un traitement de 1 h à 700 °C et 50 % HR sur des échantillons imprégnés en Ni 241
Figure 5-27 : Clichés de MEB de la surface d'un échantillon imprégné à 2 % de Ni traité pendant 1 h à 700 °C et 50 % HR 243

Figure B-1 : Capture d'écran du logiciel AnalysePlan 249

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Caractéristiques des réacteurs UNGG et évolution par tranches de 3 réacteurs [Le Guillou 2014 a, Andra 2015] _____ *26*
Tableau 1-2 : Composition du gaz caloporteur d'un réacteur UNGG obtenue par analyses du gaz de la centrale de Saint-Laurent-des-Eaux [Blanchard 1984] _____ *31*
Tableau 1-3 : Inventaire des déchets français de graphite irradié [Andra 2015] _____ *34*
Tableau 1-4 : Classification des déchets radioactifs et filières de gestion associées [Andra 2012, PNGMDR 2010 2012] _____ *40*
Tableau 1-5 : Principales voies de formation du ^{14}C par activation neutronique [Munghabghab 1981] _____ *45*

Tableau 2-1 : Caractéristiques des cokes utilisés pour la synthèse des graphites nucléaires du parc de réacteurs UNGG français (EDF) et espagnol (Hifrensa) [Bonal 2004] _____ *50*
Tableau 2-2 : Caractéristiques physiques du graphite « Grade A » des réacteurs britanniques Magnox [AIEA 2006] _____ *57*
Tableau 2-3 : Teneurs en impuretés mesurées par analyse chimique dans les graphites vierges d'empilement ou de chemise des réacteurs UNGG [Brésard 2000] _____ *79*
Tableau 2-4 : Inventaire radiologique initial des graphites Merlin et AVR [Fachinger 2008] _____ *92*
Tableau 2-5 : Taux de relâchement du ^{12}C et du ^{14}C extraits de la figure 2-36 [Fachinger 2008] obtenus sur des échantillons massifs ou en poudre de graphite Merlin ou AVR après un traitement thermique de 14 h à 1060 °C sous atmosphère inerte d'argon _____ *94*

Tableau 3-1 : Principales caractéristiques du graphite nucléaire d'empilement du réacteur UNGG SLA2 [Bonal 2002, Pichon 2008] _____ *102*
Tableau 3-2 : Description des étapes du protocole de polissage des échantillons [Vaudey 2010] _ *103*
Tableau 3-3 : Caractéristiques des poudres obtenues par broyage à partir de la poudre de graphite SLX 50 _____ *106*
Tableau 3-4 : Caractéristiques des implantations de ^{13}C dans la matrice graphite _____ *110*
Tableau 3-5 : Caractéristiques de l'implantation de ^{37}Cl dans la matrice graphite _____ *112*
Tableau 3-6 : Rappel des paramètres d'implantation du ^{13}C et du ^{37}Cl dans le graphite _____ *116*
Tableau 3-7 : Paramètres de rugosité calculés sur les deux cartographies _____ *139*
Tableau 3- 8 : Concentration des éléments C, O et Ni mesurée par analyse par XRF sur une poudre de SLX 50 broyé pendant 75 min sous O_2, imprégnée à 1 % ou 2 % de Ni _____ *144*

Tableau 4-1 : Tableau récapitulant le choix des ions et des énergies pour les deux régimes d'irradiation _____ *148*
Tableau 4-2 : Tableau récapitulatif des paramètres d'irradiation choisis ainsi que leurs caractéristiques associées, notamment dans la zone implantée, déterminées par calcul SRIM pour un graphite de densité 2,2 _____ *150*
Tableau 4-3 : Composition chimique du mélange représentatif du gaz caloporteur du réacteur SLA2 _____ *153*

Tableau 4-4 : Caractéristiques principales des irradiations menées dans des conditions proches de celles rencontrées en réacteur UNGG _____ *154*
Tableau 4-5 : Valeurs des aires, des largeurs à mi-hauteur et des Rp des profils de concentration de ^{13}C des échantillons recuits à différentes températures _____ *156*
Tableau 4-6 : Valeurs du rapport d'intensités I_{DI}/I_G pour les échantillons simplement recuits ou irradiés aux ions carbone ou argon à différentes températures _____ *168*
Tableau 4-7 : Valeurs des aires, des largeurs à mi-hauteur et des maximums de concentration des profils de ^{13}C des échantillons irradiés aux ions argon à différentes températures _____ *170*
Tableau 4-8 : Valeurs des aires, des largeurs à mi-hauteur et des maximums de concentration des profils de ^{13}C des échantillons irradiés aux ions carbone à différentes températures _____ *171*
Tableau 4-9 : Valeurs du rapport d'intensités I_{DI}/I_G pour les échantillons simplement recuits ou irradiés aux ions carbone ou argon à différentes températures _____ *173*
Tableau 4-10 : Valeurs du rapport d'intensités I_{DI}/I_G pour les échantillons simplement recuits ou irradiés aux ions soufre à différentes températures _____ *177*
Tableau 4-11 : Valeurs des aires, des largeurs à mi-hauteur et des Rp des profils de concentration de ^{13}C des échantillons irradiés aux ions soufre à différentes températures _____ *179*
Tableau 4-12 : Valeurs du rapport d'intensités I_{DI}/I_G pour les échantillons simplement recuits ou irradiés aux ions iode à différentes températures _____ *180*
Tableau 4-13 : Valeurs des aires, des largeurs à mi-hauteur et des Rp des profils de concentration de ^{13}C des échantillons irradiés aux ions iode à différentes températures _____ *181*
Tableau 4-14 : Valeurs du rapport d'intensités I_{DI}/I_G pour les échantillons simplement recuits ou irradiés aux ions soufre à différentes températures _____ *183*
Tableau 4-15 : Valeurs du rapport d'intensités I_{DI}/I_G pour les échantillons simplement recuits ou irradiés aux ions iode à différentes températures _____ *185*
Tableau 4-16 : Compositions atomiques mesurées par XPS sur différentes zones d'un graphite HOPG de référence et d'un graphite HOPG irradié _____ *189*

Tableau 5-1 : Conditions de traitement thermique en présence de vapeur d'eau testées sur des échantillons de graphite nucléaire vierge _____ *212*
Tableau 5-2 : Caractéristiques des profils de concentration de ^{13}C et de perte de masse de l'échantillon après traitement thermique en présence de vapeur d'eau. Les valeurs sont en bleu lorsqu'elles sont significativement inférieures à celles de l'étendue des profils tels qu'implantés en ^{13}C _____ *217*
Tableau 5-3 : Caractéristiques des profils de concentration de ^{13}C et de perte de masse des échantillons après 1 h de traitement thermique en présence de vapeur d'eau. Les valeurs sont en bleu lorsqu'elles sont significativement inférieures à celles de l'étendue des profils tels qu'implantés en ^{13}C et en rouge lorsqu'elles sont significativement supérieures _____ *220*
Tableau 5-4 : Caractéristiques des profils de concentration de ^{13}C et de perte de masse des échantillons après 2 h de traitement thermique en présence de vapeur d'eau. Les valeurs sont en bleu lorsqu'elles sont significativement inférieures à celles de l'étendue des profils tels qu'implantés en ^{13}C et en rouge lorsqu'elles sont significativement supérieures _____ *221*
Tableau 5-5 : Caractéristiques des profils de concentration de ^{13}C et de perte de masse des échantillons après 3 h de traitement thermique en présence de vapeur d'eau. Les valeurs sont en bleu lorsqu'elles sont significativement inférieures à celles de l'étendue des profils tels qu'implantés en ^{13}C et en rouge lorsqu'elles sont significativement supérieures _____ *222*
Tableau 5-6 : Caractéristiques des profils de concentration de ^{13}C et de perte de masse des échantillons après 8 h de traitement thermique en présence de vapeur d'eau. Les valeurs sont en bleu

lorsqu'elles sont significativement inférieures à celles de l'étendue des profils tels qu'implantés en ^{13}C et en rouge lorsqu'elles sont significativement supérieures _____ *223*
Tableau 5-7 : Caractéristiques des profils de concentration de ^{13}C et de perte de masse de l'échantillon après traitement thermique en présence de vapeur d'eau. Les valeurs sont en bleu lorsqu'elles sont significativement inférieures à celles du profil moyen de ^{13}C tel qu'implanté et en rouge lorsqu'elles sont significativement supérieures _____ *230*
Tableau 5-8 : Perte de masse (en % de la masse initiale) des pastilles de graphite SLX 50 non broyé, traitées pendant des paliers de 1 à 12 h entre 700 et 900 °C à 50 % HR _____ *232*
Tableau 5-9 : Perte de masse (en % de la masse initiale) des pastilles de graphite SLX 50 non broyé, traitées pendant des paliers de 1 à 8 h à 700 °C et 50 ou 90 % HR _____ *233*
Tableau 5-10 : Valeurs de pertes de masse mesurées pour les différents types d'échantillons étudiés au bout de 8 h de traitement _____ *234*
Tableau 5-11 : Perte de masse (en % de la masse initiale) des pastilles de graphite SLX 50 broyé pendant 75 min sous O_2 et non imprégné ou imprégné, traitées pendant 1 h à 700 °C et 50 % HR *241*

Références bibliographiques

A

[Académie des sciences 2015] Académie des sciences, Sciences du démantèlement des installations nucléaires, ISBN : 978-2-7598-1792-4, 2015

[AIEA 2000] AIEA (2000). Irradiation Damage in Graphite due to Fast Neutrons in Fission and Fusion Systems. IAEA TecDoc Series N°1154, Vienna.

[AIEA 2006] AIEA (2006) Characterization, Treatment and Conditioning of Radioactive Graphite from Decommissioning of Nuclear Reactors. IAEA TecDoc Series N°1521, Vienna.

[AIEA 2009] AIEA (2009) Prescription ws-r-5 : Déclassement des installations utilisant des matières radioactives

[AIEA 2016] AIEA (2016) Processing of Irradiated Graphite to Meet Acceptance Criteria for Waste Disposal, AIEA TecDoc - 1790, Vienna

[Allen 2008] T. R. Allen, J. Gan, J. I. Cole, M. K. Miller, J. T. Busby, S. Shutthanandan, S. Thevuthasan, Radiation response of a 9 chromium oxide dispersion strengthen steel to heavy ion irradiation, J. Nuclear Materials 375 : 26-37 (2008)

[Ammar 2010 a] AMMAR, M.-R. et ROUZAUD, J.-N. (2010). Caractérisation structurale multi-échelles de graphites nucléaires. Contrat Andra-ENS, Rapport final des travaux, 25 octobre 2010.

[Ammar 2010 b] M.R. Ammar, J.N. Rouzaud, C.E. Vaudey, N. Toulhoat, N. Moncoffre, Characterization of graphite implanted with chlorine ions using combined Raman microspectrometry and transmission electron microscopy on thin sections prepared by focused ion beam. Carbon. 2010;48(4):1244-51

[Ammar 2015] M. R. Ammar, N. Galy, J.-N. Rouzaud, N. Toulhoat, C.-E. Vaudey, P. Simon, N. Moncoffre, Characterizing various types of defects in nuclear graphite using Raman scattering: Heat treatment, ion irradiation and polishing, Carbon 95 (2015) 364-373

[Andra a] Andra. http://www.andra.fr. Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs. Consultation 03/2016.

[Andra 2008] Andra (2008). Rapport d'étape préalable à la recherche de site - Projet de stockage des déchets de faible activité à vie longue. Rapport technique, Andra. F.NT.APRG.07.0040/A.

[Andra 2012] Andra (2012). Inventaire national des matières et déchets radioactifs. Rapport de synthèse

[Andra 2012 b] Andra, Etude des scenarios de gestion à long terme des déchets de faible activité massique à vie longue, Document technique, FRPADPG.12.0020/A

[Andra 2015] Andra (2015) Référentiel Graphite, Bilan des connaissances, Document technique, Andra, FRPASCM150026

[Antill 1960] J.E. Antill and K.A. Peakall, 1960. Attack of graphite by an oxidising gas at low partial pressures and high temperatures. Journal of Nuclear Materials, 2(1): 31-38

[Arnold 2007] ARNOLD, L. (2007). *Windscale 1957. Anatomy of a Nuclear Accident, 3rd edn*. Palgrave Macmillan

[ASN 2015] ASN, Revue Contrôle N° 199 - Octobre 2015, Les enjeux du démantèlement

[ASN 2016] ASN, Note d'information, Démantèlement des centrales nucléaires de première génération : le collège de l'ASN a auditionné EDF, 02 juin 2016

[Atsumi 1996] Atsumi, H. (1996). Hydrogen behavior in carbon-based materials and its neutron irradiation effect. Journal of Nuclear Materials 233-237: 1128-1132.

[Atsumi 2003] ATSUMI, H. (2003). Hydrogen retention in graphite and carbon materials under a fusion reactor environment. *Journal of NuclearMaterials*, 313:543–547.
[Averous 1997] AVEROUS, J. (1997). *Le démantèlement des installations nucléaires : le nouveau panorama*. DGSNR - Installations de recherche, démantèlement, sites pollués, déchets.

B

[Babout 2004] BABOUT, L.-J. (2004). The use of X-ray microtomography to determine relationships between microstructure andmechanical behavior of nuclear graphite. *In 2nd International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology*, volume E23, pages 1–10.
[Babout 2005] BABOUT, L.-J., MUMMERY, P., MARROW, T., TZELEPI, A. et WITHERS, P. (2005). The effect of thermal oxidation on polycrystalline graphite studied by X-ray tomography. *Carbon*, 43(4):765–774.
[Baird 1980] T. Baird, 1980. Carbon deposition on metals. Proceeding 4 of Salford: 34-39.
[Baker 1971] BAKER, D. (1971). Graphite as a neutron moderator and reflector material. *Nuclear Engineering and Design*, 14(3):413–444.
[Barré 2006] BARRÉ, B. et BONIN, B. (2006). *Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz*, pages 21-24. CEA/DEN.
[Bart 2006] F. Bart (2006). *Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz*, pages 65-70. CEA/DEN.
[Bastien 1993] BASTIEN, D. (1993). Réacteurs à uranium naturel-graphite-gaz.
[Bastien 1995] D. Bastien and M. Brie, 1995. French gas cooled reactor experience with moisture ingress Technical committee meeting on response of fuel, fuel elements and gas cooled reactor cores under accidental air or water ingress conditions, IAEA-TECDOC 784: 32-37.
[Baston 2006] G.M.N. Baston et al., A preliminary study of the possible release of volatile tritium and carbon-14 from irradiated graphite in contact with alkaline water, Serco technical report SA/ENV-0654, 2006.
[Baston 2012] GMN. Baston, TA. Mashall, RL. Otlet, AJ. Walker, ID. Mather, SJ. Williams, Rate and speciation of volatile caronb-14 and tritium releases from irradiated graphite, Mineralogical Magazine, 76, 2012, pp.3293-3302.
[Bérenger 2007] BÉRENGER, F. (2007). Projet graphite - Document de base : Connaissance générale des réacteurs. Rapport technique, EDF/CIDEN. ELIER0700644/A/BPE.
[Bernard 2010] S. Bernard 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.
[Blanchard 1969] BLANCHARD, R. (1969). Etude des dépôts par oxydation thermique différentielle et par dégazage. Rapport technique, CEA. DPC/PCA/70-15/PL/ES (Note N°734).
[Blanchard 1971] R. Blanchard, 1971. Corrosion du graphite et dépôts hydrogénés dans le réacteur bugey. CEA Département de physique des réacteurs et de mathématiques appliquées Service d'Etudes de Réacteurs et de Mathématiques Appliquées et Département de métallurgie de Grenoble Service d' Elaboration et de Radio-Métallurgie, CEA/DEDR/Rapport SERMA/D.R/N°15/71 et CEA/DMECN/Rapport DMG/D.R/N°37/71.
[Blanchard 1980] BLANCHARD, A. et CAMPION, P. (1980). Carbon deposition on 20/25/Nb steel using an electrically heated AGR fuel pin. *In Proceeding 11 of Salford*, pages 90–97.
[Blanchard 1984] BLANCHARD, R. (1984). Impuretés dans le caloporteur CO2 des centrales de Saint-Laurent, campagnes de mesures 1972-1973 et 1983-1984. Document technique interne EDF.
[Blanchard 1986] A. Blanchard and P. Campion, 1986. Carbon deposition on 20/25/nb steel using an electrically heated agr fuel pin. Proceeding 11 of Salford: 90- 97.

[Blanchard 2000] A. Blanchard, 2000. Appendix 1: Radiolytic oxydation in graphite et appendix 2: The thermal oxydation of graphite. AIEA TecDoc-1154.

[Blondel 2013] 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 doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, IPNL. Physique des Matériaux.

[Bocquet 1962] M. Bocquet, 1962. Etude de la structure poreuse de graphites nucléaires par porosimetrie au mercure. Journal of Nuclear Materials, 6(1): 96-106.

[Bonal 2002] BONAL, J.-P., BRÉSARD, I. et PARRAUD, S. (2002). Caractérisation du graphite des réacteurs de la filière UNGG. Fédération Française des Matériaux, Congrès Matériaux 2002, Tours.

[Bonal 2004] J.P. Bonal, Inventaire des déchets graphite dans les principaux pays, Conférence SFEN sur l'état des connaissances sur la reprise et le devenir des déchets de graphite, Paris, Janvier 2004.

[Bonal 2006] BONAL, J.-P. et ROBIN, J.-C. (2006). *Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz*, pages 27–32. CEA/DEN.

[Bonal 2007] BONAL, J.-P. (2007). Le graphite des réacteurs UNGG - Eléments pour la compréhension du comportement du chlore dans le graphite. Réunion du GT "R&D Graphite" sur le chlore 36 - Châtenay-Malabry.

[Bonal 2008] BONAL, J.-P. (2008). Les réacteurs du futur : Le nouveau challenge "matériaux". Séminaire de l'Ecole doctorale "Rayonnements et Environnement".

[Bonin 2006] B. Bonin (2006) *Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz*, pages 33-44. CEA/DEN.

[Bouniol 2004] BOUNIOL, P. (2004). Etat des connaissances sur la radiolyse de l'eau dans les colis de déchets cimentés et son approche par simulation. Rapport technique, CEA/DEN. CEA-R-6069 / ISSN 0429-3460.

[Brender 2012] P. Brender, R. Gadiou, J.-C. Rietsch, P. Fioux, J. Dentzer, A. Ponche, C. Vix-Guterl, Characterization of carbon surface chemistry by combined temperature programmed desorption with in Situ X-ray photoelectron spectrometry and temperature programmed desorption with mass spectrometry analysis, Anal. Chem. 2012, 84, 2147-2153

[Brésard 2000] BRÉSARD, I. et BONAL, J.-P. (2000). Caractérisation mécanique, chimique et radiologique du graphite des réacteurs de la filière UNGG. Rapport technique, CEA/DMT/SERMA & CEA/DMT/SEMI.

[Brié 1993] M. Brié, 1993. Caractérisation du graphite des empilements et chemises des éléments combustibles. Note Technique CEA, Réf. DTA/DIR-93-NT 06.

[Brisbois 1967] BRISBOIS, J. et FICHE, C. (1967). Bilans énergétiques, corrosion du graphite dans Bugey 1. CEA-N-828.

[Brown 1999] BROWN, F.-J., PALMER, J.-D. et WOOD, P. (1999). Derivation of a radionuclide inventory for irradiated graphite-chlorine-36 inventory determination. *In IAEA Technical Committee Meeting on "Nuclear Graphite Waste Management" - Proceeding 14*, pages 1–10. Manchester (UK).

C

[Calizo 2007] I. Calizo, A.A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C.N. Lau, Temperature dependence of the Raman spectra of graphene and graphene multilayers, Nano Letters, 2007, Vol. 7, No.9, 2645-2649

[Campion 1980] P. Campion, 1980. Carbon formation processes revelant to advanced carbon dioxide-cooled reactors. Proceeding 7 of Salford: 53-66.

[Cançado 2006] L. Cançado (2006). *Raman spectroscopy of nanographites*. Universidade federal de Minas Gerais.

[CEA/EDF 1975] CR CEA/EDF, 1975. Dosimétrie et corrosion du graphite. CEA et EDF Centrale du Bugey, C 54-23.
[Chartier 2012] A. Chartier and L. VanBrutzel, 2012. Apport de la modélisation atomistique sur le comportement du graphite sous irradiation : Synthèse bibliographique. NT- SCCME 12-631-A.
[Cleaver 2011] J. Cleaver, 2011. Thermal treatment of irradiated graphite for the removal of c-14. Thèse.
[Coltman 1962] R.R. Coltman, 1962. Reactor damage in pure metals. Journal of Applied Physics, 33(12): 3509-3522.
[Comte 2010] COMTE, J. (2010). Characterization of G2 pile graphite: Before and after irradiation. Rapport technique, Carbowaste. FP-7 EURATOM.
[Cornuault 1981] CORNUAULT, P. (1981). Modérateurs, Graphite. Base documentaire Techniques de l'Ingénieur [Archives] Génie nucléaire B 3 680
[Couzi 2016] M. Couzi, J.-L. Bruneel, D. Talaga, L. Bokobza, A multi wavelength Raman scattering study of defective graphitic carbon materials: The first order Raman spectra revisited, Carbon 107 (2016) 388-394

D

[Décret n°2007-1557] Décret n°2007-1557 du 02 novembre 2007 relatif aux installations nucléaires de base et au contrôle, en matière de sûreté nucléaire, du transport de substances radioactives
[Dekeyrel 2010] A. Dekeyrel, 2010. Mise au point d'un procédé d'élaboration rapide de composites carbone/carbone haute densité. Thèse.
[De la Huebra 1994] A.G. de la Huebra, R. Muriello Pérez, A. Almodovar Espinosa, Caracterizacion de camisas de graffito irradiadas de la C.N. Vandellos I, CIEMAT Report ITN/TR-62/IF-94, 1994.
[Deng 2002] Z.W. Deng and R. Souda, 2002. Synthesis and thermal decomposition of carbon nitride film prepared by nitrogen ion implantation into graphite. Thin Solid Films, 406: 46-53.
[Dresselhaus 2005] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes (2005), Physics Reports 409 (2005) 47-99
[Dunzik-Gougar 2013] M.-L. Dunzik-Gougar, Speciation of 14C in irradiated graphite, International Nuclear Graphite Specialists Meeting, Seattle, Septembre 2013.
[Dyer 1982] A. Dyer and G.E. Moorse, 1982. The radiolysis of simple gas mixtures−i: Rates of production and destruction of methane in mixtures with carbon dioxide as a major constituent. Radiation Physics and Chemistry 20(5‑6): 315-321.

E

[EDF 1967] Note EDF, 1967. Corrosion radiolytique du graphite. Interprétation des résultats d'analyses du gaz caloporteur dans les centrales edf 1 et edf 2. EDF Service d'études générales nucléaires, C 34-04
[EDF 2013] EDF, Présentation, La prise en compte par EDF du démantèlement de ses réacteurs, 14 mars 2013
[EDF Bugey] EDF, La centrale nucléaire du Bugey - Une production d'électricité au cœur de la région Rhône-Alpes, Dossier de presse, Mars 2016
[EDF Chinon] EDF, https://www.edf.fr/groupe-edf/producteur-industriel/carte-des-implantations/centrale-nucleaire-de-chinon/centrale-de-chinon-a, Consultation : mai 2016
[EDF Déconstruction] EDF, https://www.edf.fr/groupe-edf/producteur-industriel/nucleaire/atouts/expertise-nucleaire/deconstruction, Consultation : mai 2016

[EDF ICEDA] EDF, https://www.edf.fr/groupe-edf/producteur-industriel/carte-des-implantations/centrale-nucleaire-du-bugey/iceda, Consultation : mai 2016
[EDF Saint Laurent] EDF, https://www.edf.fr/groupe-edf/producteur-industriel/carte-des-implantations/centrale-nucleaire-de-saint-laurent-des-eaux/centrale-de-saint-laurent-a, Consultation : mai 2016
[EDF Vidéo] EDF Vidéo, Démantèlement de Bugey (2013)
[Eggen 1950] D.T. Eggen, Energy required for atomic displacements in graphite determined by electron bombardment. In: Other Information: Decl. Oct. 7, 1959. Orig. Receipt Date: 31-DEC-60. pp: Medium: X; Size: Pages: 20
[El-Genk 2011] El-Genk MS, Tournier JMP, Development and validation of a model for the chemical kinetics of graphite oxidation. Journal of Nuclear Materials 411(1–3):193–207, doi:10.1016/j.jnucmat.2011.01.129 (2011)
[El-Genk 2012] El-Genk MS, Tournier JMP, Comparison of oxidation model predictions with gasification data of IG-110, IG-430 and NBG-25 nuclear graphite, Journal of Nuclear Materials 420(1-3):141–158, doi:10.1016/j.jnucmat.2011.09.027. (2012)
[ENDF 2016] ENDF (2016). http://www-nds.iaea.org/exfor/endf.htm. IAEA Nuclear Data Services - Evaluated Nuclear Data File, ENDF/B-VII.1 Library, USA. Consultation 03/2016
[Ergun 1956] S. Ergun, 1956. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon. J. Phys. Chem., 60, pp.480–485
[Ergun 1962] S. Ergun, Kinetics of the reactions of carbon dioxide and steam with coke. U.S.Government Printing Office, 1962
[Ewels 2002] EWELS, C. (2002). Adatoms and nanoengineering of carbon. *Chemical Physics Letters*, 351:178–182
[Ewels 2003] C.P. Ewels *et al.*, 2003. Metastable frenkel pair defect in graphite: Source of wigner energy? Physical Review Letters, 91(2): 02550

F

[Fachinger 2008] J. Fachinger, 2008. Decontamination of nuclear graphite. Nuclear Engineering and Design, 238: 3086-3091
[Faircloth 1980] R.L. Faircloth, 1980. Coolant chemistry of the advanced carbon dioxide cooled reactor. Specialists meeting on coolant chemistry, plate-out and decontamination in gas-cooled reactors Juelich, Federal Republic of Germany IAEA, B 9-06: 125-131.
[Feates 1968] F.S. Feates, 1968. Alternatives pour l'énergie, les énergies renouvelables et l'environnement, R5748
[Ferradini 1999] FERRADINI, C. et JAY-GERIN, J.-P. (1999). La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses : historique et actualité. *Canadian Journal of Chemistry*, 77(9):1542–1575.
[Ferrari 2000] Ferrari, A.C. & Robertson, J., 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon., 61(20), pp.95–107
[Ferrari 2007] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, Solid State Communications 143 (2007) 47-57
[Figueiredo 1999] J.L. Figueiredo , M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, Modification of the surface chemistry of activated carbons, Carbon, 37, 1999, pp. 1379-1389.
[Florjan 2009] M.W. Florjan, 2009. Dekontamination von nucleargraphit durch thermische behandlung. Thèse.
[Fluit 1964] J.-M. Fluit et al., (1964) Angular dependent sputtering of copper single crystals by 20 keV noble gas ions, Physica30, 857-869

[Frank 2010] O. Frank et al., (2010), Compression Behavior of single-layer graphene
[Frank 2011 a] O. Frank et al., (2011), Graphene under uniaxial deformation: a Raman study, Nanocon 2011, 21-23/09/2011, Brno, Czech Republic, EU
[Frank 2011 b] O. Frank et al., Development of a universal stress sensor for graphene and carbon fibres, Nature communications 2:255, 2011, DOI: 10.1038/ncomms1247

G

[Gauthron 1986] GAUTHRON, M. (1986). *Introduction au génie nucléaire Tome 1 : Neutronique et matériaux*. INSTN/CEA.
[Gosmain 2003] 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
[Gouider 2004] M. Gouider, 2004. Tribologie des composites carbone/carbone: Echelles et contributions relatives de la mécanique et de la physico-chimie. Thèse.
[Gray 1988] W.J.Gray, W.C. Morgan, Leaching of 14C and 36Cl from Hanford reactor graphite, Pacific Northwest Laboratory, report PNL-6769, 1988.
[Gray 1989] W.J.Gray, W.C. Morgan, Leaching of 14C and 36Cl from irradiated French graphite, Pacific Northwest Laboratory, report PNL-6989, 1989.
[Guittonneau 2009] F. Guittonneau, 2009. Développement de stratégies de gestion du combustible htr. Thèse Université de Nantes UFR Sciences et Techniques.

H

[Handy 2006] B.J. Handy, Experimental study of C-14 and H-3 release from irradiated graphite spigot samples in alkaline solutions, Amec technical report 11996/TR/001, 2006.
[Harben 1997] HARBEN, P. et KUŽVART,M. (1997). *Industrial Minerals: A Global Geology*. Industrial Minerals Information Limited, Metal Bulletin PLC.
[Hawtin 1969] P. Hawtin, 1969. Transactions of the institute of chemical engineers, 47(1 T109-T113).
[Heggie 2011] HEGGIE, M.-I., SUAREZ-MARTINEZ, I., DAVIDSON, C. et HAFFENDEN, G. (2011). Buckle, ruck and tuck: A proposed new model for the response of graphite to neutron irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 413:150–155.
[Heintz 1966] Heintz EA, Parker WE, Catalytic effect of major impurities on graphite oxidation, Carbon 4 473–482. doi: 10.1016/0008-6223(66)90062-5. (1966)
[Hembacher 2003] HEMBACHER, S., GIESSIBL, F.-J., MANNHART, J. et QUATE, C.-F. (2003). Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy. *Proceedings of the National Academy of Science*, 100:12539–12542.
[Hennig 1962] G. R. Hennig, Catalytic oxidation of graphite, J. Inorg. Nucl. Chem., 1962, Vol. 24, pp. 1129-1137

I

[Iwata 1971] T. Iwata and T. Nihira, 1971. Atomic displacements by electron irradiation in pyrolytic graphite. Journal Name: J. Phys. Soc. Jap. 31: No. 6, 1761-83(Dec 1971).; Other Information: Orig. Receipt Date: 31-DEC-72: Medium: X.

J

[Jacques 1994] M. Jacques et al., 1994. Le carbone en électrotechnique. Techniques de l'ingénieur Matériaux conducteurs et plasmas, base documentaire : TIB251DUO (ref. article : d2660).
[Jansen 1995] R.J.J. Jansen and H. van Bekkum, 1995. Xps of nitrogen-containing functional groups on activated carbon. Carbon, 33(8): 1021-1027
[JORF 2008] Décret n° 2008-1197 du 18 novembre 2008 autorisant EDF à achever les opérations de mise à l'arrêt définitif et à procéder aux opérations de démantèlement complet de l'installation nucléaire de base n° 45 dénommée centrale 1 du centre nucléaire de production d'électricité du Bugey située sur le territoire de la commune de Saint-Vulbas (département de l'Ain).

K

[Kane 2013] J.J. Kane et al., 2013. An oxygen transfer model for high purity graphite oxidation. Carbon, 59(0): 49-64
[Kanter 1957] M.A. Kanter, 1957. Physical Review 107(655)
[Karlik 2008] M. Karlik, B. Jouffrey, Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction, Techniques de l'ingénieur M4134 V1, 2008
[Kelly 1981] B.T. Kelly, Physics of graphite, Applied science publisher, 1981.
[Kelly 1982] Kelly, B.T., 1982. Graphite - the most fascinating nuclear material. Carbon, 20(1), pp.3–11.
[Kim 2006] KIM, E.-S. et NO, H.-C. (2006). Experimental study on the oxidation of nuclear graphite and development of an oxidation model. *Journal of NuclearMaterials*, 349:182–194.
[Kinchin 1954] G.H. Kinchin, 1954. Changes in the electrical properties of graphite due to neutron irradiation. Journal of Nuclear Energy (1954), 1(1‑2): 124-129.

L

[Labrier 2014] D. Labrier et ML. Dunzik-Gougar, Characterization of 14C in neutron irradiated NBG-25 nuclear graphite, J. Nucl. Mat., 448, 2014, pp.113-120.
[Lang 1968] LANG, F., BLANCHARD, R., FESSLER, J. et DONATI, J. (1968). Evolution de la microporosité du graphite nucléaire purifié au cours des oxydations thermiques et radiolytiques. *Carbon*, 6(6):827–840.
[Laurent 2010] G. Laurent, 2010. Brevet us 2011/0319699 a1 - carbonaceous radioactive waste treatment.
[Lee 2012] Lee JJ, Ghosh TK, Loyalka SK, Oxidation rate of nuclear-grade graphite NBG-18 in the kinetic regime for VHTR air ingress accident scenarios Journal of Nuclear Materials 438 (1-3):77–87. doi:10.1016/j.jnucmat.2013.03.002. (2012)
[Le Guillou 2014 a] M. Le Guillou (2014), Migration du deutérium dans le graphite nucléaire : Conséquences sur le comportement du tritium en réacteur UNGG et sur la décontamination des graphites irradiés, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, IPNL, Soutenue le 15 octobre 2014
[Le Guillou 2014 b] M. Le Guillou (2014), Migration du deutérium dans le graphite nucléaire : Conséquences sur le comportement du tritium en réacteur UNGG et sur la décontamination des graphites irradiés, Soutenance de thèse, 15 octobre 2014
[Lehtinen 2011] O. Lehtinen and T. Nikitin (2011). "Characterization of ion-irradiation-induced defects in multi-walled carbon nanotubes." New Journal of Physics 13.
[Lejeune 1974] LEJEUNE (1974). Compte rendu de réunion - Dépôts sur gaine Chinon 2. C 135-01.

[Lejeune 1975] LEJEUNE (1975). Compte rendu de réunion - Dépôts sur gaine Chinon 2. CEA/DEDR/CRG/75-073/BB/YR.
[L'Hoir 2000] A. L'Hoir, Processus de création de défauts sous irradiation, Comprendre et utiliser les irradiations, La Londe Les Maures, 2000
[Li 2005] L. Li *et al.*, 2005. Defect energies of graphite: Density-functional calculations. Physical Review B, 72(18): 184109.
[Liu 2006] J. Liu, H.-J. Yao, et al. (2006). "Temperature annealing of tracks induced by ion irradiation of graphite." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 245(1): 126-129.
[Loi n°2006-686] Loi n°2006-686 du 13 juin 2006 relative à la transparence et à la sécurité en matière nucléaire.
[Loi n°2006-739] Loi n°2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs.
[Lucas 1964] M.W. Lucas and E.W.J. Mitchell, 1964. 161. The threshold curve for the displacement of atoms in graphite-experiments on the resistivity changes produced in single crystals by fast electron irradiation at 15°K. Carbon, 1(3): 401-402.
[Luo 2004] X. Luo, J.C. Robin, S. Yu, Effect of temperature on graphite oxidation behavior, Nuclear Engineering and Design 2004, 227, 273-280.

M

[Malard 2009] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, Physics Reports 473 (2009) 51-87
[Marsden 2002] B.J. Marsden, K.L. Hopkinson, A.J. Wickham, The chemical form of C-14 within graphite, Serco assurance technical report for Nirex, SA/RJCB/RD03612001/R01, 2002.
[Marshall 2011] T.A. Marshall TA et al., Longer-term release of carbon-14 from irradiated graphite, Serco technical report TAS/001190/001 Issue, 2011.
[Maslova 2012] O.-A. Maslova et al., (2012). Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy. , 134205, pp.1–5.
[Maslova 2014] O. Maslova (2014) Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, CEMHTI, Soutenue le 20 octobre 2014
[McDermott 2011] L. McDermott, Characterisation and chemical treatment of irradiated UK graphite waste, Thèse de doctorat de l'université de Manchester, 2011.
[McKee 1970] McKee DW, Metal oxides as catalysts for the oxidation of graphite, Carbon 8(5):623–635. doi:10.1016/0008-6223(70)90055-2. (1970)
[Métivier 2006] H. Métivier (2006) Radioprotection et ingénierie nucléaire. EDP sciences.
[Mines d'Albi] Site de l'Ecole des Mines d'Albi, COSINUS, http://nte.mines-albi.fr/Cosinus/simulations/ThermoPro/airhumide.html, consulté le 18 juin 2016
[Minshall 1995] P.C. Minshall, 1995. Radiolytic graphite oxidation revisited. Specialists meeting on graphite moderator lifecycle behaviour IAEA, TECDOC 901: 181-191
[Mohiuddin 2008] T. M. G. Mohiuddin et al. Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Gruneisen parameters and sample orientation, arXiv:0812.1538v1, 2008
[Moncoffre 2016] N. Moncoffre et al., Impact of radiolysis and radiolytic corrosion on the release of ^{13}C and ^{37}Cl implanted into nuclear graphite: Consequences for the behaviour of ^{14}C and ^{36}Cl in gas cooled graphite moderated reactors, Journal of Nuclear Materials 472 (2016) 252-258
[Montet 1971] G.L. Montet and G.E. Myers, 1971. Threshold energy for the displacement of surface atoms in graphite. Carbon, 9(2): 179-183.

[Munghabghab 1981] S.F. Munghabghab, M. Diwadeenam, N.E. Holden, Neutron cross section, Volume I, Neutron resonance parameters and thermal cross section, Part A, Z 1-60, Academic press, New York, 1981.

N

[Neighbour 2001] NEIGHBOUR, G.-B. (2001). Modelling Dimensional Change With Radiolytic Oxidation in AGR Moderator Graphite. *In* MALLINSON, L., éditeur : *Ageing Studies and Lifetime Extension ofMaterials*, pages 419–427. Springer US.

[Norfolk 1980] D.J. Norfolk, 1980. Mechanisms involved in radiolytic carbon deposition from co2/co/ch4. Proceeding 8 of Salford: 67-74.

[Norfolk 1983] D.J. Norfolk et al., 1983. Hydrocarbon chemistry in irradiated co2/co/ch4/h2o/h2 mixtures−i: A survey of the initial reactions. Radiation Physics and Chemistry (1977), 21(3): 307-319.

O

[Ohr 1972] S.M. Ohr *et al.*, 1972, Electron microscopy and structure of materials: Proceedings. Regents of the University of California

[Oubal 2010] M. Oubal et al., 2010. Interaction of water molecules with defective carbonaceous clusters: An ab initio study. Surface Science, 604(19‑20): 1666-1673

P

[Pageot 2014] J. Pageot, Etude d'un procédé de décontamination du 14C par carboxy-gazéification des déchets de graphite nucléaire, thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud, Andra, 2014.

[Pageot 2015] J. Pageot, J.-N. Rouzaud, M. Ali Ahmad, D. Deldicque, R. Gadiou, J. Dentzer, L. Gosmain, Milled graphite as a pertinent analogue of French UNGG reactor graphite waste for a CO2 gasification-based treatment, Carbon 86 (2015) 174-187

[Payne 2015] Payne L, Heard PJ, Scott TB, A Study of the Oxidation Behaviour of Pile Grade A (PGA) Nuclear Graphite Using Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Tomography (XRT). PLoS ONE 10(11): e0143041. doi:10.1371/journal.pone.0143041 (2015)

[Petit 1991] A. Petit et al., 1991. Radiolytic corrosion of graphite surveillance and lessons drawn from the operation of the bugey-1 reactor. IAEA-TecDoc-690, Proceedings of a Specialists Meeting held in Tokai-mura Japon: 265-272.

[Petit 1995] A. Petit, M. Brie, Graphite stack corrosion of the Bugey-1 reactor. Specialists' meeting on graphite moderator lifecycle behavior held on 24-27 september 1995 in Bath (United Kingdom), IAEA-TECDOC 901:167-180, 1995.

[Petit 2009] PETIT, L. (2009). La filière UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) & Démantèlement des UNGG et gestion des déchets graphites. Présentations EDF/R&D.

[Phillips 1970] R. Phillips, 1970. Society of chemical Industry, 3rd conference Industrial carbon and graphite

[Photothèque EDF] Photothèque EDF

[Pierson 1993] H.O. Pierson, 1993, Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: Properties, processing, and applications. Noyes Publications.

[Pichon 2006] PICHON, C. (2006). *Inhibition de la production d'hydrogène radiolytique dans les déchets nucléaire de types enrobés bitumineux : Etude de l'interaction entre l'hydrogène et l'hydroxosulfure de cobalt - Chapitre 1 : Mise au point de la voie de faisceau extrait - Radiolyse des hydrocarbures*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines - IPNL. Génie des procédés.
[Pichon 2008] C. Pichon, (2008). Comportement des radionucléides dans les graphites UNGG en milieux aqueux. Rapport technique, CEA/SA3C/LARC.
[Pimenta 2007] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, Physical Chemistry Chemical Physics 9, 1276 (2007).
[Piscanec 2004] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari, and J. Robertson, Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite, Phys. Rev. Lett. 93(2004).
[PNGMDR 2010-2012] Andra, PNGMDR, 2010-2012, Plan national de gestion des matières et des déchets radioactifs
[PNGMDR 2013-2015] Andra, PNGMDR, 2013-2015, Projet de stockage de déchets radioactifs de faible activité massique à vie longue (FA-VL) - Rapport d'étape 2015, FRPADPG15oo1o
[Podruzhina 2004] T. Podruzhina, 2004. Graphite as radioactive waste: Corrosion behavior under final repository conditions and thermal treatment. Thèse.
[Poncet 2008 a] B. Poncet, 2008. Méthode et outils référentiels - calcul d'inventaire radioactif d'activation par identification calcul/mesure appliqué au graphite (note edf ciden elidc0801168).
[Poncet 2008 b] B. Poncet, 2008. Inventaire radioactif d'activation par identification calcul/mesure du graphite l'empilement et de l'aire support de de bugey 1 (etude edf ciden elidc0801169).
[Poncet 2013] B. Poncet, L. Petit, Method to assess the radionuclide inventory of irradiated graphite waste from gas-cooled reactors, J. Radioanal. Nucl. Chem. 298, 941-953, 2013
[Poncet 2014] B. Poncet, Inventaire radiologique par assimilation - Application au graphite UNGG d'EDF, Présentation à l'Académie des sciences, 8 et 9 octobre 2014
[Propp 1998] W.A. Propp, 1998. Graphite oxidation: Thermodynamics/reactions. U.S. Department of Energy Environmental Management Spent Fuel Management Office, DOE/SNF/REP-018.

R

[Reuss 2003] P. Reuss (2003), Précis de neutronique. EDP Sciences
[Reuss 2012] REUSS, P. (2012). *Précis de neutronique*. Génie Atomique. EDP Sciences
[Reich 2004] S. Reich, C. Thomsen, Raman spectroscopy of graphite, The Royal Society, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (2004) 362, 2271-2288
[Rietsch 2009] J.-C. Rietsch, P. Brender, R. Gadiou, J. Dentzer, C. Vix-Guterl, A study of the reactions betxeen water and graphite in tribochemical systems, Carbon, 2009
[Rietsch 2010] 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.
[Rietsch 2013] J.-C. Rietsch, P. Brender, J. Dentzer, R. Gadiou, L. Vidal, C. Vix-Guterl, Evidence of water chemisorption during graphite friction under moist conditions, Carbon 55 (2013) 90-97
[Rouzaud 1983] 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.
[Rouzaud 1989] ROUZAUD, J.-N. et OBERLIN, A. (1989). Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons. *Carbon*, 27(4):517–529.

[Rouzaud 2002] J.-N. Rouzaud, C. Clinard, Quantitative high-resolution transmission electron microscopy: a promising tool for carbon materials characterization, Fuel Processing Technology 77-78 (2002) 229-235
[Rouzaud 2011] 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 Shangai (China). Shangai: Carbon.

S

[Sach 1974] R.S. Sach and W.J. Williams, 1974. The diffusion of 14C in nuclear graphites. Carbon, 12(4): 425-432.
[Sachs 1984] R.G. Sachs, The nuclear chain reaction - forty years later. Proc of a University of Chicago commemorative symposium, 1984
[Sadezky 2005] A. Sadezky et al., (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials : Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8), pp.1731–1742.
[Saito 1998] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes (Imperial College Press, London, 1998).
[Sampath 1988] Sampath S, Kulkarni NK, Subramanian MS, Jayadevan NC, Effect of lanthanum, neodymium, thorium, uranium, and plutonium compounds on graphite oxidation, Carbon 26(2):129–137. doi:10.1016/0008- 6223(88)90029-2. (1988)
[Schmidt 1964] M. Schmidt, 1964. Polymérisation thermique et sous rayonnement du sousoxyde de carbone. Thèse en chimie tinctoriale
[Seitz 1956] F. Seitz, J.S. Koehler, Solide state physics 2, 305, 1956
[Sgouros 2016] A.P. Sgouros, G. Kalosakas, C. Galiotis, K. Papagelis, Uniaxial compression of suspended single and multilayer graphenes, DOI: 10.1088/2053-1583/3/2/025033, 2016
[Sharma 1996] S. K. Sharma, F. J. Vastola, P. L. Walker Jr., Reduction on nickel oxide by carbon: I. Interaction between nickel oxide and pyrolytic graphite, Carbon Vol. 34, No. 11, pp. 1407-1412, 1996
[Silbermann 2013] 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 doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, IPNL & EDF/CIDEN. Soutenue le 15 octobre 2013
[Silbermann 2014] G. Silbermann, N. Moncoffre, N. Toulhoat, N. Bérerd, A. Perrat-Mabilon, G. Laurent, L. Raimbault, P. Sainsot, J.-N. Rouzaud, D. Deldicque, Temperature effects on the behavior of carbon 14 in nuclear graphite, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 332, 106–110, 2014.
[Standring 1965] J. Standring and B.W. Ashton, 1965. The effect of radiolytic oxidation by carbon dioxide on the porosity of graphite. Carbon, 3(2): 157-165.

T

[Takahashi 1999] R. Takahashi et al., 1999. Investigation of morphology and impurity of nuclear grade graphite, and leaching mechanism of carbon-14. IAEA Technical Committee Meeting on Nuclear Graphite Waste Management, Manchester, United Kingdom, TCM-Manchester99: 176-190.
[Tanabe 1995] TANABE, T., MARUYAMA, T., ISEKI, M., NIWASE, K. et ATSUMI, H. (1995). Radiation damage of graphite: degradation of material parameters and defect structures. *Fusion Engineering and Design*, 29:428–434

[Telling 2007] TELLING, R. H. et HEGGIE, M. I. (2007). Radiation defects in graphite. *Philosophical Magazine*, 87(31):4797–4846.
[Thomé 2010] L. Thomé, S. Moll, J. Jagielski, A. Debelle, F. Garrido, G. Sattonnay, Damage Accumulation in Nuclear Ceramics, VIII International Conference ION 2010, Kazimierz Dolny, Poland, 2010, pp. 7-12.
[Toulemonde 1993] M. Toulemonde, E. Paumier, C. Dufour, Thermal spike model in the electronic stopping power regime, Radiation Effects and Defects in solide 126 (1993) 201-206
[Toulemonde 2012] M. Toulemonde, W.Assmann, C.Dufour, A. Meftah, C. Trautmann Nanometric transformation of the matter by short and intense electronic excitation: Experimental data versus inelastic thermal spike model, Nuc. Ins. Meth. B 277 (2012) 28-39
[Toulhoat 2013] N. Toulhoat et al., 2013. Report on the carbon suboxide and hydrogenated carbonaceous deposits: Synthesis, charactérization and dissolution properties. Seventh Framework Programme - Carbowaste
[Tuinstra 1970] F. Tuinstra, & L. Koenig, (1970). Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53, pp.1126–1130.

U

[USDE 1993] U.S.Departement_of_Energy, 1993. Doe fundamentals handbook. Thermal and displacement spikes due to irradiation. Material Science DOEHDBK- 1017/2-93, 2: 36-39.

V

[Vaudey 2010] VAUDEY, C.-E. (2010). *Effets de la température et de la corrosion radiolytique sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire : conséquences pour le stockage des graphites irradiés des réacteurs UNGG*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, IPNL. Soutenue le 1er octobre 2010.
[Vaughan 1997] G. Vaughan, Structures et liaisons du carbone dans les états solides dans « Le carbone dans tous ses états », Editeurs P.Bernier et S.Lefrant, 209-240, 1997.
[Vendé 2012] VENDÉ, L. (2012). *Comportement des déchets graphite en situation de stockage : relâchement et répartition des espèces organiques et inorganiques du carbone 14 et du tritium en milieu alcalin*. Thèse de doctorat, Université Nantes Angers LeMans, Ecole desMines de Nantes / Subatech. Chimie / Radiochimie.
[Von Lensa 2011] W. Von Lensa et al., 2011. Treatment and disposal of irradiated graphite and other carbonaceous waste. atw, 56.

W

[Walker 1959] P.L. Walker Jr., F. Rusinko, L.G. Austin, 1959. Gas Reactions of Carbon. Advances in Catalysis, 11, pp.133–221.
[Wang 1993] K. A. Wang, A. M. Rao, P. C. Eklund, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, Observation of higher-order infrared modes in solid C-60 films, Phys. Rev. B 48, 11375 (1993)
[Was 2007] G. S. Was, Fundamentals of Radiation Materials Science (Springer, Heidelberg, 2007)
[White 1984] I.F. White et al., Assessment of management modes for graphite from reactor decommissioning, Nuclear Science and Technology, Commission of the European Communities, EUR 9232, 1984.

[Wickham 1977] A.J. Wickham et al., 1977. Recent advances in the theories of carbon dioxide radiolysis and radiolytic graphite corrosion. Radiation Physics and Chemistry (1977), 10(2): 107-117.
[Wickham 1995] A.J. Wickham, 1995. Graphite core stability during "care and maintenance" and "safe storage". AIEA TecDoc-901, Graphite Moderator Lifecycle Behaviour, Proceedings of a specialist meeting: 225‑232.
[Wood 1980] WOOD, C.-J. (1980). Coolant chemistry in CEGB reactors. *In Proceeding 1 of Salford*, pages 1–17.
[Wright 1962] S.B. Wright, 1962. Radiation damage in solids. IAEA
[Wright 1980] J. Wright, 1980. Historical introduction to gas chemistry in nuclear reactors. Introduction of Salford Proceeding: 1-5.

X

[Xiaowei 2004] L. Xiaowei et al., 2004. Effect of temperature on graphite oxidation behavior. Nuclear Engineering and Design, 227(3): 273-280.

Y

[Yvars 1973] M. Yvars, 1973. Caractéristiques physico-chimique des dépôts carbonés obtenus par radiolyse de l'oxyde de carbone. Oxydation des dépôts. CEA Département de technologie Service de Physico-Chimie des Matériaux, D.TECH/SPCM/73- 225/MY/ES (Note technique numéro 904).

Z

[Zeng 2015] J. Zeng et al., Comparative study of irradiation effects in graphite and graphene induced by swift heavy ions and highly charged ions, Carbone 10627, 2015, DOI : 10.1016/j.carbon.2015.12.101
[Ziegler 1985] J-F.Ziegler et al., (1985) « The Stopping and Range of Ion in Solids », Pergamon Press, New York.
[Ziegler 2010] J.F. Ziegler et al., 2010. Srim ‑ the stopping and range of ions in matter (2010). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 268(11‑12): 1818-1823.