Migration du deutérium dans le graphite nucléaire : conséquences sur le comportement du tritium en réacteur UNGG et sur la décontamination des graphites irradiés

Maël Le Guillou

▶ **To cite this version:**

Maël Le Guillou. Migration du deutérium dans le graphite nucléaire : conséquences sur le comportement du tritium en réacteur UNGG et sur la décontamination des graphites irradiés. Physique Nucléaire Expérimentale [nucl-ex]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10227 . tel-01128210

HAL Id: tel-01128210

https://theses.hal.science/tel-01128210

Submitted on 9 Mar 2015

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

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

N° d'ordre 227-2014

Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon 1
Ecole Doctorale de Physique et d'Astrophysique

pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT
Spécialité : Physique des Matériaux

(arrêté du 7 août 2006)

par

Mael LE GUILLOU

Migration du deutérium dans le graphite nucléaire Conséquences sur le comportement du tritium en réacteur UNGG et sur la décontamination des graphites irradiés

Soutenue le 15 octobre 2014
devant la Commission d'Examen

Jury

M.	Michel FARIZON	Président du jury
M.	Hicham KHODJA	Rapporteur
M.	Gérard L. VIGNOLES	Rapporteur
Mme	Nathalie MONCOFFRE	Directrice de thèse
Mme	Nelly TOULHOAT	Co-directrice de thèse
M.	Stéphane CATHERIN	Examinateur
Mme	Maria-Vita DI-GIANDOMENICO	Examinatrice
M.	Jean-Noël ROUZAUD	Examinateur

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. François-Noël GILLY**
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe LALLE
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur Germain GILLET
Directeur Général des Services	M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTÉ

Faculté de Médecine Lyon Est - Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
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. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DÉPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. FLEURY
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme Caroline FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. Georges TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. Jean-Claude 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. P. FOURNIER
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

“Nous n’héritons pas la Terre de nos ancêtres, nous l’empruntons à nos enfants.”

[Antoine de Saint-Exupéry]

Remerciements

Le contenu de ce manuscrit dresse une synthèse d'un travail qui, durant les trois ans de thèse dont il est le fruit, a bénéficié de l'apport et du soutien de nombreuses personnes, tant au sein du laboratoire dans lequel il a été réalisé que lors des expériences, collaborations et conférences qui l'ont animé, ou bien tout simplement dans la vie qui a été la mienne au cours de ces années. Je tiens ici à exprimer mon éternelle reconnaissance à toutes ces personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail (avec l'espoir de ne pas en oublier) et sans lesquelles aucune des lignes de ce manuscrit n'aurait été écrite.

Je remercie en premier lieu MM. B. ILLE et G. CHANFRAY de leur accueil dans les murs de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) qu'ils ont successivement dirigé. Les travaux exposés dans ce manuscrit reposent en grande partie sur l'encadrement sans faille ainsi que sur les innombrables apports scientifiques et humains de mes encadrant(e)s N. MONCOFFRE, N. TOULHOAT et Y. PIPON. Je leur exprime ainsi ma plus sincère gratitude pour leur confiance, leur infinie gentillesse et leur soutien inconditionnel, ainsi que pour l'enthousiasme franc et spontané dont ils ont toujours fait preuve et qu'ils m'ont si souvent communiqué. A l'issue de cette thèse, je ne saurais mesurer l'étendue de ce que je leur dois, tant ils ont enrichi ma personnalité, non seulement d'un point de vue scientifique, mais également sur le plan humain. J'ai passé trois années extraordinaires sous votre bienveillance, et vous en serai éternellement reconnaissant.

Je tiens également à remercier les partenaires de cette thèse, l'Andra et EDF, sans le financement desquels les travaux exposés dans ce manuscrit n'auraient pu être menés à bien. Merci notamment à S. CATHERIN et M.-V. DI-GIANDOMENICO de leur disponibilité et pour leurs contributions en tant que membres du jury, ainsi qu'à L. PETIT, S. SCHUMACHER et G. LE ROUZO pour leur implication dans ces travaux. Je suis en outre extrêmement reconnaissant à H. KHODJA, d'une part d'avoir accepté de rapporter mon travail de thèse ainsi que de l'enrichir de ses commentaires, et d'autre part pour sa grande disponibilité lors des nombreux échanges que nous avons eus au cours des expériences diurnes et nocturnes à la microsonde nucléaire du CEA Saclay. Je le remercie également de la confiance qu'il m'a accordée vis-à-vis de mon avenir professionnel. De même, j'adresse mes remerciements à G. L. VIGNOLES pour avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi que pour les enrichissantes discussions que nous avons eues dans le but de l'approfondir davantage. Je remercie M. FARIZON d'avoir assuré la présidence du jury, ainsi que de l'intérêt qu'il a porté à ce manuscrit et manifesté lors de la soutenance. Enfin, je ne saurais évoquer les différents membres du jury sans exprimer mon infinie gratitude à J.-N. ROUZAUD, tout simplement pour les quelques pans de son extraordinaire culture scientifique dont j'ai eu la chance de bénéficier au travers de nos multiples discussions et réflexions. Mon âme de chercheur, s'il en est, s'est considérablement enrichie en te côtoyant, notamment lors de nos expériences de microscopie électronique à l'ENS, qui resteront certaines des plus mémorables et captivantes de ma courte vie de scientifique.

Une étude expérimentale telle que décrite dans ce manuscrit dépend étroitement de la maîtrise de nombreuses techniques et outils, et par conséquent, du soutien apporté par les personnes spécialistes de ces techniques. Je remercie tout d'abord les responsables des différents implanteurs ioniques sur lesquels nous nous sommes appuyés, à savoir Y. LE GALL à l'Université de Strasbourg, R. INGREN à l'Université d'Helsinki et A. DURANTI à l'IPNL. Je tiens à remercier tout particulièrement A. PERRAT-MABILON pour sa gentillesse et sa disponibilité, tant en ce qui concerne les implantations que lors de nos séances de microscopie électronique. J'adresse également mes remerciements aux équipes de l'accélérateur de l'IPNL, C. BERNARD, R. FILLOL, R. RAPEGNO, J.-M. SOLBES et Y. CHAMPELOVIER, ainsi que de la microsonde nucléaire du CEA Saclay, Y.-P. KILISKY, D. GUILLIER et J. HOARAU, qui ont rendu possible la mise en œuvre de multiples campagnes d'analyses dans une bonne humeur toujours très appréciable au cours des nombreuses heures passées en salle de commande des accélérateurs. Par ailleurs, les études de caractérisations structurales présentées dans

ce manuscrit n'auraient pu être réalisées sans l'aide de M.-R. AMMAR à l'Université d'Orléans et de D. DELDICQUE à l'ENS Paris. Merci à vous deux pour votre gentillesse et votre disponibilité. Je remercie également à l'IPNL, T. DUPASQUIER et A. EYNARD pour l'optimisation de nos tubes de recuit, et R. DELLA NEGRA pour l'interface de pilotage de la chambre multi-analyse, à l'INSA de Lyon, P. SAINSOT pour l'interférométrie optique et la modélisation, F. LAARIEDH pour les recuits flash, et F. SIMONET pour la microscopie électronique, à l'Ecole des Mines de Paris, L. RAIMBAULT pour les analyses par microsonde ionique, et à l'Université Lille 1, D. TROADEC pour la découpe des lames minces.

Je tiens à remercier les membres du groupe Aval du Cycle Electronucléaire (ACE) de l'IPNL, au sein duquel j'ai toujours bénéficié d'une ambiance de travail très agréable. Merci à N. BÉRERD et à C. GAILLARD de la bonne humeur inconditionnelle dont ils font preuve au quotidien, ainsi qu'à N. MILLARD-PINARD et à S. GAVARINI pour leur grande sympathie. Je remercie en outre l'ensemble des collègues du Groupe de Travail R&D Graphite pour les échanges très enrichissants que nous avons eus au cours de nos diverses réunions, visites et conférences. J'exprime en particulier ma sincère reconnaissance à J. COMTE pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes travaux, ainsi que pour son soutien et sa disponibilité. Merci également à C. LANDESMAN, L. PETIT, G. LAURENT, P. CARRER et J. PAGEOT.

D'un point de vue plus général, j'adresse mes remerciements à S. FLORES, dont la gentillesse n'a d'égal que son souci de la qualité de vie et de travail des doctorants de l'IPNL. Je te suis extrêmement reconnaissant pour ton aide, aussi bien sur le plan bibliographique qu'administratif. Merci également à mon "parrain doctoral" C. CHAUVET d'avoir solutionné la quasi totalité des désagréments informatiques qui ont animé mon quotidien de doctorant (surtout en fin de thèse), mais aussi pour sa sympathie et pour les nombreuses discussions que nous avons eues autour d'un café sur le perron du bâtiment Dirac. Dans le même registre, je me dois de remercier D. DUCIMETIÈRE, ainsi que BYRON évidemment. Merci également aux membres de l'administration et de la logistique de l'IPNL, notamment S. GONCALVES, M. COSTA, A. BLAINVILLE, J.-P. NARCISSE, M.-C. FONTAINE et F. OLLIVIER pour leur gentillesse, leur disponibilité et leur soutien indispensable à la vie du laboratoire. Enfin, je remercie les chercheurs C. AUGIER et A. CAZES pour leur grande sympathie et leur bonne humeur, ainsi que D. DAVESNE de s'être proposé de tester ma résistance à la pression à l'approche de la soutenance.

Je tiens par ailleurs à remercier mes homologues doctorants et/ou stagiaires au sein du groupe ACE, dont j'ai grandement apprécié la compagnie tout au long de ces trois ans. Merci tout d'abord à GAËLLE G. de m'avoir cédé son bureau, mais surtout pour sa grande gentillesse durant les quelques mois au cours desquels nous nous sommes côtoyés. Je remercie BENOÎT M. pour la multitude de marrons, de cocktails, d'implantations en deutérium et de bonne humeur qu'il m'a procurés, et MEHDI G. avec qui j'ai eu grand plaisir à converser lors de ses passages au laboratoire. J'adresse un grand merci à GWENNAËLLE S. pour m'avoir si bien initié à la découpe du graphite, ainsi que pour tous les joyeux moments passés avec elle au laboratoire et en conférences. Merci à toi de toute l'aide et de la bonne humeur que tu m'as apportées durant ces années. Je remercie bien sûr mes deux co-bureau successifs, ANTOINE B. pour sa sympathie et sa disponibilité, et NICOLAS G., dit "le chimiste catalan", pour son humour sarcastique, son sens de la divagation et de l'entraide, ainsi que pour toutes les discussions plus ou moins sensées que nous avons eues dans le bureau 418 et ailleurs. Merci enfin à GUILLAUME V. et JEOFFREY B. à qui je souhaite bon courage pour la suite et fin de leurs thèses respectives, à JULIA A. S. pour toute l'aide qu'elle m'a apportée durant son stage, et à LOLA S. à qui je lègue mon bureau et mon co-bureau.

Bien qu'ils aient tant aimé à me considérer comme un chimiste, je leur pardonne cette crédulité et adresse mes remerciements à l'ensemble des doctorants et post-doctorants (anciens et actuels)

du laboratoire, sans lesquels ces trois années n'auraient pas été aussi plaisantes. Tout d'abord, je remercie PIERRE-ALEXANDRE P., *alias* "Big Brush", expert en fitologie des doubles gaussiennes, de m'avoir tant fait apprécier les pauses café de 10 h, le Tariquet, les gifs animés et K-Rose, ainsi que ROBIN "Zurich" J., expert en ongles et en Leffe 9°, d'avoir su démystifier le réseau TCL pourtant si complexe. Merci également à JULIEN C., MAXIME G., OLIVIER "Jeu" B., SÉBASTIEN B., LOUIS S., MARTIN E., JEAN-BAPTISTE F., GUILLAUME D. L. R., ANNE-LAURE P., ARNAUD S., QUENTIN A., VICTOR B. et NICOLAS D. pour tous ces moments conviviaux passés au laboratoire (notamment à 11 h 40) ainsi que dans la capitale des Gaules.

Je terminerai par préciser que le travail accompli à l'issue de cette thèse constitue, d'un point de vue personnel, l'aboutissement de huit années d'études entre Brest et Lyon, au cours desquelles j'ai bénéficié du soutien sans limite de mes parents, tant sur le plan moral que logistique et financier (il faut bien le dire). Je leur exprime ainsi toute ma gratitude pour leur présence inconditionnelle, même à 1000 km de distance, depuis toutes ces années. Je profite de ce contexte familial pour remercier mon frère, ma famille et ma belle-famille, et dans un cadre plus scolaire, ma professeur de Physique-Chimie de Terminale, sans laquelle mon intérêt pour la Physique n'aurait probablement pas excédé le stade du baccalauréat. Merci également à mes amis bretons, lyonnais, pseudo-lyonnais ou pseudo-bretons (ou bien de tout autre contrée exotique), tels que mon étrange colocataire KRIS A., mon étrange ex-colocataire THOMAS "Blops" G., ou encore STÉPHANE "Stoof" L., JULIETTE L. G., SIMON "Caporal" H., BRENDAN B., GERMAIN H., BASTIEN "Jaja" J., CAROLINE A., FRANÇOIS "Fanch" D., CYRIL L., ROMAIN "Pastis" P., CHRISTOPHE "B..." B., LAURA C., CÉLINE O., VIRGILE B., STEVEN C., GUILLAUME "Neo" P., GEORGE qui est doux et frais, etc.

J'adresse enfin un immense merci à CHLOÉ pour avoir supporté tant bien que mal mon caractère (breton, paraît-t-il) toutes ces années, ainsi que pour avoir été présente et m'avoir soutenu en toutes circonstances durant les plus sombres périodes de la rédaction, mais aussi et surtout pour tout le reste.

Merci à tous.

Résumé

En France, 23 000 tonnes de graphites irradiés devant être générés par le démantèlement des réacteurs nucléaires de première génération Uranium Naturel-Graphite-Gaz (UNGG), dont ils constituaient le modérateur neutronique, sont en attente d'une solution de gestion à long terme. Actuellement, les différentes options à l'étude reposent sur un stockage direct à faible profondeur (~ 15-200 m), sur une étape préalable de tri avec stockage à faible profondeur des déchets les moins actifs - et en profondeur (~ 500 m) pour les autres - ou encore sur la mise en œuvre d'un traitement de décontamination avant stockage. Les graphites irradiés contiennent, entre autres, des produits d'activation tels que le carbone 14, le chlore 36 et le tritium, dont le comportement lors des phases de démantèlement et de gestion des déchets se révèlera déterminant vis-à-vis de la sûreté, en raison de leur activité et/ou de leur période. Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit porte sur le comportement du tritium dans le graphite nucléaire UNGG. Radio-isotope émetteur β^-, le tritium se caractérise par une période relativement courte (~ 12 ans), mais contribue, avec le carbone 14, à l'essentiel de l'inventaire radiologique initial des graphites irradiés à l'arrêt des réacteurs. Afin d'anticiper d'éventuels rejets de tritium lors des opérations de démantèlement ou de traitement des déchets, ainsi que durant l'exploitation du futur stockage, il est indispensable d'en prévoir le comportement, en disposant de données sur sa localisation et son inventaire dans les graphites irradiés à l'arrêt des réacteurs, ainsi que sur sa migration au cours des étapes de gestion des déchets.

Notre étude repose sur la simulation de la présence de tritium par implantation ionique de deutérium dans un graphite nucléaire vierge issu du réacteur St-Laurent A2, présentant une forte porosité, ainsi que dans un graphite quasi parfait (HOPG), utilisé en tant que matériau modèle, hautement cristallin et non poreux. Des échantillons de ces matériaux ont été implantés à hauteur d'environ 3 % at. de deutérium à différentes profondeurs jusqu'à environ 3 µm. Afin d'identifier les mécanismes associés à la migration thermique du deutérium implanté, ces échantillons ont dans un second temps subi des recuits jusqu'à 1300 °C sous atmosphère inerte, sur des durées totales supérieures à 300 h. Des traitements thermiques sous gaz caloporteur UNGG et en présence de vapeur d'eau ont par ailleurs été réalisés dans l'optique de reproduire à l'échelle du laboratoire des conditions aussi proches que possible de celles rencontrées en réacteur, ainsi que lors des opérations de gestion des déchets. Les profils d'implantation ainsi que la répartition spatiale du deutérium ont été analysés *via* la réaction nucléaire ^{2}H(^{3}He,p)^{4}He auprès de l'accélérateur Van de Graaff de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon et de la microsonde nucléaire du Laboratoire d'Etude des Eléments Légers (CEA Saclay). Parallèlement, les états de surface et de structure des matériaux ont été contrôlés par microscopie optique, MEB, MET et microspectroscopie Raman.

Les principaux résultats montrent que la migration thermique du deutérium se manifeste essentiellement par son relâchement, selon trois régimes contrôlés par le dépiégeage de sites superficiels ou interstitiels, ainsi que par sa migration au sein de la structure du graphite. Ce relâchement intervient entre 400 et 600 °C selon la profondeur d'implantation et le temps de recuit, puis évolue quasi linéairement jusqu'à atteindre un taux de 80 %, avant de ralentir jusqu'au relâchement total du deutérium au delà de 1200 °C. Par ailleurs, la proximité de la surface ainsi que la porosité du matériau favorisent fortement ce relâchement, en particulier entre 600 et 900 °C. Finalement, l'extrapolation de nos données expérimentales au comportement du tritium tend à montrer que son relâchement purement thermique durant le fonctionnement des réacteurs UNGG (< 450 °C) pourrait avoir été inférieur à 30 %, et essentiellement localisé à proximité des surfaces libres du graphite. De fait, l'essentiel de l'inventaire en tritium à l'arrêt des réacteurs serait retenu en profondeur au sein des graphites irradiés, dont la décontamination totale nécessiterait alors des températures supérieures à 1300 °C, et serait plus efficace sous atmosphère inerte qu'en présence de vapeur d'eau.

Mots-clés : UNGG - Démantèlement - Déchets radioactifs - Graphite - Tritium - Deutérium NRA - Traitements thermiques - Inventaire radiologique - Décontamination

Abstract

English title : Deuterium migration in nuclear graphite - Consequences for the behavior of tritium in Gas Cooled Reactors and for the decontamination of irradiated graphite waste

In France, 23 000 tons of irradiated graphite that will be generated by the decommissioning of the first generation Uranium Naturel-Graphite-Gaz (UNGG) nuclear reactors, where they have been used as neutron moderator, are waiting for a long term management solution. The options currently under consideration are based on a direct shallow disposal (~ 15-200 m), on a sorting step before shallow disposal for the less active waste - and a deep geological disposal (~ 500 m) for the others - or on a decontamination treatment prior to disposal. Irradiated graphite contains, *inter alia*, activation products such as carbon 14, chlorine 36 and tritium, whose behavior during dismantling and waste management steps has to be strongly considered for safety reasons, because of their activity and/or their period. The work presented in this manuscript focuses on the behavior of tritium in UNGG nuclear graphite. This β^- emitter is characterized by a relatively short period (~ 12 years), but it contributes, with carbon 14, to the essential of the initial radiological inventory of irradiated graphite after reactor shutdown. In order to anticipate potential tritium release during dismantling or waste treatment, as well as during the operational stage of the future disposal, it is mandatory to predict its behavior, by collecting data on its location and inventory in graphite after reactor shutdown, and on its migration during the different steps of waste management.

Our study is based on the simulation of tritium by deuterium ion implantation in a highly porous virgin nuclear graphite issued from the St-Laurent A2 reactor, and in a highly cristalline graphite (HOPG), used as a reference non porous material. Samples of these materials were implanted with approximately 3 at. % of deuterium at different depths up to about 3 μm. In order to identify the mechanisms involved in the thermal migration of implanted deuterium, these samples were then annealed up to 1300 °C in inert atmosphere for more than 300 h. Furthermore, annealing in UNGG coolant gas and in humid gas was carried out aiming to reproduce, at the laboratory scale, thermal conditions as close as possible to those encountered in reactor, as well as during waste management operations. The implantation profiles and the deuterium spatial distribution were analyzed using the nuclear reaction $^2H(^3He,p)^4He$ on the Van de Graaff accelerator of the Institut de Physique Nucléaire de Lyon and at the nuclear microprobe of the Laboratoire d'Etude des Eléments Légers (CEA Saclay). At each step of the study, the surface and the structure state of the materials were checked by optical microscopy, SEM, TEM and Raman microspectroscopy.

The main results evidence a thermal migration of implanted deuterium occurring essentially through release. Three release regimes are controlled by the detrapping of atomic deuterium located in superficial or interstitial sites, and by its migration within the graphite structure. This release starts from 400 to 600 °C depending on the implantation depth and the annealing time, and evolves almost linearly to reach a rate of 80 % before slowing down. Total release of implanted deuterium seems to be achieved above 1200 °C. Furthermore, both the proximity of the sample surface and the material porosity strongly increase the release, especially from 600 to 900 °C. Finally, the extrapolation of our experimental data to tritium behavior suggests that its purely thermal release during reactor operations (< 450 °C) may have been lower than 30 %, and would be essentially located close to the graphite free surfaces. Consequently, most of the tritium inventory after reactor shutdown could be trapped deeply within the irradiated graphite structure. Total decontamination of graphite waste should then require temperatures higher than 1300 °C, and would be more efficient in dry inert gas than in humid gas.

Keywords : GCR - Dismantling - Nuclear waste - Graphite - Tritium - Deuterium - NRA Heat treatments - Radiological inventory - Decontamination

Table des matières

Remerciements **V**

Résumé **VIII**

Acronymes **XIV**

Introduction **1**

Chapitre 1 Contexte et positionnement de l'étude **3**
1.1 La filière Uranium Naturel-Graphite-Gaz (UNGG) . . . 3
1.1.1 Historique du parc UNGG . . . 4
1.1.2 Caractéristiques des réacteurs UNGG . . . 4
1.1.2.1 L'élément combustible . . . 4
1.1.2.2 Le modérateur en graphite . . . 5
1.1.2.3 Le gaz caloporteur et les circuits primaire et secondaire . . . 8
1.2 Aval du cycle électronucléaire français . . . 10
1.2.1 Démantèlement des réacteurs . . . 11
1.2.2 Gestion des déchets radioactifs . . . 12
1.2.2.1 Classification des déchets . . . 13
1.2.2.2 Les centres de stockage de surface et d'entreposage . . . 15
1.2.2.3 Le projet Cigéo . . . 16
1.2.3 La problématique FA-VL . . . 17
1.2.3.1 Scénarios de gestion à long terme . . . 18
1.2.3.2 Inventaire radiologique des déchets de graphite . . . 19
1.3 Positionnement de la thèse . . . 20
1.3.1 Implications liées à la présence de tritium dans les déchets de graphite . . . 20
1.3.2 Objectifs de la thèse . . . 21

Chapitre 2 Etat de l'art sur le graphite nucléaire et le comportement des isotopes de l'hydrogène dans les matériaux carbonés **23**
2.1 Rappels bibliographiques sur le graphite nucléaire . . . 23
2.1.1 Structure multi-échelle . . . 24
2.1.2 Synthèse industrielle . . . 25
2.1.3 Principales caractéristiques des graphites UNGG . . . 27
2.2 Altération thermique et radiative du graphite en réacteur . . . 28
2.2.1 Effets de l'oxydation thermique . . . 28
2.2.2 Effets de l'irradiation neutronique . . . 31
2.2.2.1 Effet Wigner . . . 32
2.2.2.2 Evolution des propriétés mécaniques et thermiques du graphite sous irradiation . . . 33
2.2.3 Effets de la corrosion radiolytique . . . 34
2.2.3.1 Radiolyse du caloporteur et corrosion du graphite . . . 34
2.2.3.2 Formation de dépôts . . . 36
2.3 Comportement des isotopes de l'hydrogène dans le graphite et les matériaux carbonés 37
2.3.1 Sources de production de tritium en réacteur . . . 38
2.3.2 Mécanismes de migration de l'hydrogène dans le graphite . . . 40
2.3.2.1 Etudes par exposition à un gaz d'hydrogène . . . 40
2.3.2.2 Etudes par implantation ionique . . . 43
2.3.3 Effets thermiques . . . 44
2.3.3.1 Etudes de thermodésorption . . . 44
2.3.3.2 Etudes profilométriques après recuits . . . 46
2.3.3.3 Spéciation de l'hydrogène et échange isotopique . . . 49

2.3.4 Effets de l'altération du graphite . . . 51
2.3.4.1 Oxydation thermique . . . 51
2.3.4.2 Irradiation neutronique . . . 52
2.4 Synthèse de l'état de l'art et orientations de la thèse . . . 56

Chapitre 3 Caractérisation initiale des matériaux d'étude 59
3.1 Préparation des échantillons de référence . . . 59
3.1.1 Graphite nucléaire de St-Laurent A2 . . . 59
3.1.2 *Highly Ordered Pyrolytic Graphite* (HOPG) . . . 61
3.1.3 Contrôle des états de surface par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 61
3.2 Etude de la distribution du lithium dans le graphite vierge . . . 62
3.2.1 Analyse isotopique du lithium par microsonde ionique (SIMS) . . . 62
3.2.1.1 Implantation ionique en lithium 7 . . . 63
3.2.1.2 Calibration et imagerie ionique du lithium implanté . . . 64
3.2.1.3 Imagerie quantitative du lithium constitutif dans le graphite vierge . 65
3.2.2 Conséquences sur la production de tritium en réacteur . . . 66
3.3 Simulation de la présence de tritium par implantation ionique en deutérium . . . 69
3.3.1 Détermination des conditions d'implantation . . . 69
3.3.2 Profilométrie du deutérium par réaction nucléaire (NRA) . . . 71
3.3.2.1 Mise en œuvre de l'analyse en macrofaisceau . . . 73
3.3.2.2 Angle de détection . . . 75
3.3.2.3 Etalonnage en énergie . . . 76
3.3.2.4 Ajustement des spectres sous SIMNRA . . . 77
3.3.2.5 Estimation des profils d'implantation en deutérium . . . 79
3.3.2.6 Répétabilité de l'analyse . . . 80
3.3.3 Imagerie du deutérium par microsonde nucléaire (μNRA) . . . 80
3.3.4 Caractérisations micro- et nanostructurales des matériaux implantés . . . 83
3.3.4.1 Comparaison des états de surface par MEB . . . 83
3.3.4.2 Analyses structurales par microspectroscopie Raman . . . 84
3.3.4.3 Etude nanostructurale par Microscopie Electronique en Transmission (MET) . . . 88
3.4 Synthèse de l'état initial des échantillons de référence . . . 93

Chapitre 4 Etude de la migration thermique du deutérium sous atmosphère inerte 97
4.1 Comportement migratoire du deutérium dans le graphite nucléaire de SLA2 . . . 97
4.1.1 Traitements thermiques sous atmosphère inerte . . . 97
4.1.2 Mise en évidence des phénomènes de migration thermique du deutérium . . 99
4.1.3 Caractérisation du phénomène de relâchement thermique du deutérium . . . 99
4.1.3.1 Cinétiques de relâchement . . . 100
4.1.3.2 Identification des mécanismes mis en jeu . . . 103
4.1.3.3 Effet de la proximité de la surface . . . 106
4.1.3.4 Rôle de la structure du graphite nucléaire . . . 108
4.1.4 Description qualitative du phénomène de diffusion vers la surface . . . 112
4.1.5 Evolution structurale du graphite nucléaire lors des recuits . . . 115
4.2 Phénomènes migratoires et structuraux au sein du HOPG . . . 117
4.2.1 Comportement thermique du deutérium . . . 117
4.2.2 Evolution structurale du HOPG lors des recuits . . . 119
4.2.2.1 Observations de surface par microscopie optique . . . 119
4.2.2.2 Analyses structurales par microspectroscopie Raman . . . 122
4.2.2.3 Etude nanostructurale par MET . . . 123
4.3 Synthèse des effets thermiques observés sous atmosphère inerte . . . 126
4.3.1 Effets structuraux . . . 126

4.3.2 Phénomènes migratoires . . . 126
4.3.3 Confrontation avec les données de la littérature . . . 127
4.3.4 Extrapolation au comportement du tritium . . . 129

Chapitre 5 Etude de la migration du deutérium sous gaz caloporteur et en présence de vapeur d'eau 131
5.1 Comportement du deutérium sous gaz représentatif du caloporteur UNGG . . . 131
5.1.1 Effets de la température et de l'oxydation thermique du graphite . . . 131
5.1.1.1 Recuits sous mélange gazeux représentatif du caloporteur UNGG . . . 132
5.1.1.2 Mesure des taux de relâchement thermique du deutérium . . . 132
5.1.1.3 Observations de surface par MEB . . . 134
5.1.2 Effet de la radiolyse du gaz . . . 135
5.1.2.1 Dispositif d'irradiation . . . 136
5.1.2.2 Conditions expérimentales . . . 137
5.1.2.3 Analyses post-irradiation . . . 138
5.2 Comportement du deutérium en présence de vapeur d'eau . . . 139
5.2.1 Effets de la température et de la gazéification du graphite . . . 139
5.2.1.1 Recuits en présence de vapeur d'eau . . . 139
5.2.1.2 Mesure des taux de relâchement thermique du deutérium . . . 141
5.2.1.3 Evaluation des pertes de masse et observations de surface . . . 143
5.2.2 Interprétation des résultats . . . 144
5.3 Synthèse des effets thermiques observés sous atmosphères oxydantes . . . 145

Conclusion 147

Annexe A Simulations *Monte Carlo* sous SRIM 152

Annexe B Service Faisceaux d'Ions de l'IPNL 155

Annexe C Plateforme de fours de l'IPNL 159

Annexe D Théorie de la diffusion 163

Table des figures 165

Liste des tableaux 172

Références bibliographiques 173

Acronymes

ACE	Aval du Cycle Electronucléaire.
ADC	*Analog-to-Digital Converter* - Convertisseur Analogique-Numérique.
AFM	*Atomic Force Microscopy* - Microscopie à Force Atomique.
AGR	*Advanced Gas-cooled Reactor* - Réacteur Avancé refroidi au Gaz.
AIEA	Agence Internationale de l'Energie Atomique - *International Atomic Energy Agency* (IAEA).
ANAFIRE	ANAlyses et Faisceaux d'Ions pour la Radiobiologie et l'Environnement.
ANCCLI	Association Nationale des Comités et Commissions Locales d'Information.
Andra	Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs.
ASN	Autorité de Sûreté Nucléaire.
ATG	Analyse ThermoGravimétrique.
BR	*Belgian Reactor* - Réacteur Belge.
BUA	BUgey A.
CAMECA	Compagnie des Applications Mécaniques et Electroniques au Cinéma et à l'Atomistique.
CCD	*Charge-Coupled Device* - Dispositif à Transfert de Charge.
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives.
CEMHTI	Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation.
CFC	*Carbon-Fibre-reinforced Composite* - Composite renforcé de Fibres de Carbone.
CHA	CHinon A.
CIDEN	Centre d'Ingénierie de Déconstruction et Environnement.
Cigeo	Centre industriel de stockage géologique.
Cires	Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage.
CISA	Compagnie Industrielle Savoie-Acheson.
CLI	Commission Locale d'Information.
CLYM	Centre LYonnais de Microscopie.
CMHM	Centre de Meuse/Haute-Marne.
CNPE	Centre Nucléaire de Production d'Electricité.
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique.
CNTP	Conditions Normales de Température et de Pression.
CSA	Centre de Stockage de l'Aube.
CSM	Centre de Stockage de la Manche.
DSND	Délégué à la Sûreté Nucléaire et à la radioprotection pour les activités et installations intéressant la Défense.
EDF	Electricité De France.
EDX	*Energy Dispersive X-ray spectrometry* - Analyse Dispersive en Energie.
EL	Eau Lourde.
ENDF	*Evaluated Nuclear Data File* / IAEA *Nuclear Data Services* - Fichier des Données Nucléaires Evaluées / Services des Données Nucléaires de l'AIEA
ENS	Ecole Normale Supérieure.
ERDA	*Elastic Recoil Detection Analysis* - Analyse par Détection des Atomes de Recul.

Euratom	Communauté Européenne de l'énergie atomique.
FA-VL	Faible Activité à Vie Longue.
FEI	*Field Emission, Inc.*
FIB	*Focused Ion Beam* - Sonde Ionique Focalisée.
FMA-VC	Faible et Moyenne Activité à Vie Courte.
FWHM	*Full Width at Half Maximum* - Largeur à Mi-Hauteur.
GmbH	*Gesellschaft mit beschränkter Haftung* - Société à Responsabilité limitée.
GSIEN	Groupement des Scientifiques pour l'Information sur l'Energie Nucléaire.
GT	Groupe de Travail.
HA	Haute Activité.
HCTISN	Haut Comité pour la Transparence et l'Information sur la Sécurité Nucléaire.
Hifrensa	*Hispano-francesa de energía nuclear, SA* - Hispano-française de l'energie nucléaire, SA.
HOPG	*Highly Ordered Pyrolytic Graphite* - Graphite Pyrolytique Hautement Ordonné.
HPG	*Highly Pyrolytic Graphite* - Graphite Hautement Pyrolytique.
HR	Humidité Relative.
HV	*High Voltage* - Haute Tension.
IBA	*Ion Beam Analysis* - Analyse par Faisceau d'Ions.
IEMN	Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie.
IG	*Isotropic Graphite* - Graphite Isotrope (Toyo Tanso).
IMIO	IMplanteur IOnique.
IMS	*Ion Mass Spectrometer* - Spectromètre de Masse Ionique.
IN2P3	Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules.
INB	Installation Nucléaire de Base.
INSA	Institut National des Sciences Appliquées.
IPNL	Institut de Physique Nucléaire de Lyon.
IRCELYON	Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de LYON.
IRSN	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire.
ISO	*ISOstatic grade graphite* - Graphite de qualité ISOstatique (Toyo Tanso).
ITER	*International Thermonuclear Experimental Reactor* - Réacteur Thermonucléaire Expérimental International.
JAERI	*Japan Atomic Energy Research Institute* - Institut de Recherche sur l'Energie Atomique du Japon.
JEOL	*Japan Electron Optics Laboratory* - Laboratoire d'Optique Electronique du Japon.
JEPP	Jour Equivalent Pleine Puissance.
JET	*Joint European Torus* - Tore Commun Européen.
JMTR	*Japan Materials Testing Reactor* - Réacteur de Test de Matériaux du Japon.
JT	*JAERI Tokamak.*
KIIA	*Kiloelectron-volt Ion Implantation Accelerator* - Accélérateur pour Implantation Ionique Kiloélectron-volt.
LaMCoS	Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures.

LD	Limite de Détection.
LECA-STAR	Laboratoire d'Examens des Combustibles Actifs - Station de Traitement, d'Assainissement et de Reconditionnement.
LEEL	Laboratoire d'Etude des Eléments Légers.
LMIS	*Liquid Metal Ion Source* - Source Ionique à Métal Liquide.
LQ	Limite de Quantification.
MA-VL	Moyenne Activité à Vie Longue.
MAD	Mise à l'Arrêt Définitif.
Magnox	*Magnesium non-oxidising* - Magnésium inoxydable.
MATEIS	MATEriaux : Ingénierie et Science.
MATLAB	*MATrix LABoratory*.
MEB	Microscopie Electronique à Balayage.
MET	Microscopie Electronique en Transmission.
MIP	Modèle d'Inventaire Préliminaire.
MOX	*Mixed OXide* - Mélange d'OXydes.
NRA	*Nuclear Reaction Analysis* - Analyse par Réaction Nucléaire.
PCRD	Programme-Cadre de Recherche et Développement - *Framework Programme* (FP).
PF	Produit de Fission.
PIGE	*Particle-Induced Gamma-ray Emission* - Emission de rayons Gamma Induite par des Particules.
PIXE	*Particle-Induced X-ray Emission* - Emission de rayons X Induite par des Particules.
PNGMDR	Plan National de Gestion des Matières et Déchets Radioactifs.
PUREX	*Plutonium and Uranium Refining by EXtraction* - Raffinage du Plutonium et de l'Uranium par EXtraction.
RBS	*Rutherford Backscattering Spectroscopy* - Spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford.
REI	Résine Echangeuse d'Ions.
REP	Réacteur à Eau Pressurisée - *Pressurized Water Reactor* (PWR).
RISMIN	Reconstitution d'Images et de Spectres de MIcrosonde Nucléaire.
RNR	Réacteur à Neutrons Rapides.
RSF	*Relative Sensitivity Factor* - Facteur de Sensibilité Relatif.
RT	*Room Temperature* - Température Ambiante.
RTA	*Rapid Thermal Annealing* - Recuit Thermique Rapide.
SA	Société Anonyme.
SCI	Stockage sous Couverture Intacte.
SCR	Stockage sous Couverture Remaniée.
SFI	Service Faisceaux d'Ions (IPNL).
SGL	SIGRI (*SIemens plania chemisches werk GRIesheim*) *Great Lakes*.
SIMS	*Secondary Ion Mass Spectrometry* - Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire.
SLA	Saint-Laurent A.

SPI	*Structure Probe, Inc.*
SRIM	*Stopping and Range of Ions in Matter* - Arrêt et Parcours des Ions dans la Matière.
STA	*Simultaneous Thermogravimetry Analysis* - Analyse Thermogravimétrique simultanée.
SYVIC	SYnthèse, VIeillissement et Caractérisation des matériaux du nucléaire.
TDS	*Thermal Desorption Spectroscopy* - Spectroscopie de ThermoDésorption.
TEL	Transfert d'Energie Linéique.
TF	Transformée de Fourier.
TFA	Très Faible Activité.
Tokamak	*Toroïdalnaïa kamera s magnitnymi katushkami* - Chambre toroïdale avec bobines magnétiques.
TQI	Tel Qu'Implanté.
TRIM	*TRansport of Ions in Matter* - TRansport des Ions dans la Matière.
UCAR	*Union CARbide* (branche graphite).
UCBL	Université Claude Bernard Lyon 1.
UFP	Unité de Filtration et de Purification.
UMR	Unité Mixte de Recherche.
UNGG	Uranium Naturel-Graphite-Gaz.
UoH	*University of Helsinki* - Université d'Helsinki.
UPMC	Université Pierre et Marie Curie (Paris 6).
UPR	Unité Propre de Recherche.
USB	Unité Structurale de Base.
VTC	Vie Très Courte.
XPS	*X-ray Photoelectron Spectroscopy* - Spectroscopie de Photoélectrons X.
ZCE	Zone de Charge d'Espace.
ZOE	Zéro (faible puissance)-Oxyde d'uranium-Eau lourde (EL1).

INTRODUCTION

En France, la première génération de réacteurs nucléaires, appelée Uranium Naturel-Graphite-Gaz (UNGG) du fait de ses caractéristiques techniques, est développée dans les années 1950 par le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA [1]) afin de produire le plutonium destiné à l'armement nucléaire. Trois réacteurs plutonigènes sont ainsi mis en service sur le site 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) se voit confiée la construction et l'exploitation à des fins civiles de six réacteurs UNGG électrogènes, mis en service sur les centrales EDF de Chinon, St-Laurent-des-Eaux et Bugey entre 1963 et 1972. L'Etat français décide cependant en 1969 d'abandonner la technologie UNGG au profit de la filière américaine REP (Réacteur à Eau Pressurisée [2]), principalement pour des raisons économiques. Les neufs réacteurs UNGG exploités par le CEA et EDF sont progressivement mis à l'arrêt entre 1968 et 1994, puis partiellement démantelés.

L'un des points clés conditionnant la dernière phase du démantèlement des réacteurs UNGG réside dans le retrait et la gestion ultérieure d'environ 23 000 tonnes de graphite irradié, utilisé en grande partie comme modérateur neutronique dans le cœur de ces réacteurs. A l'heure actuelle, aucune décision définitive n'a encore été prise par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) concernant la prise en charge de ce type de déchets, dont la gestion est soumise au cadre réglementaire défini par la loi de juin 2006 relative au stockage des déchets radioactifs à vie longue. Du fait de la présence de radioéléments tels que le carbone 14 et le chlore 36, actifs pendant plusieurs dizaines, voire centaines de milliers d'années, un stockage en surface n'est en effet pas envisageable. Un premier scénario consisterait à trier les graphites irradiés selon leur niveau d'activité, dans l'optique de les répartir au sein des différentes filières de gestion existantes ou à l'étude. Un traitement de décontamination des graphites pourrait également être mis en œuvre afin d'en extraire les radioéléments à vie longue, ainsi que les plus forts contributeurs à l'activité initiale, tels que le tritium, de manière à abaisser leur inventaire à un niveau acceptable pour un stockage en surface ou en subsurface.

Compte tenu de sa période de l'ordre de 12 ans, le tritium n'est pas un radioélément dimensionnant pour le futur site de stockage des déchets de graphite, quel que soit le scénario de gestion retenu. En revanche, la problématique posée par la présence de tritium dans les graphites irradiés est liée à d'éventuels rejets, risquant d'impacter la sûreté des opérations de démantèlement et de gestion des déchets lors de l'exploitation du site de stockage, ainsi que de conduire à un marquage environnemental de ce dernier après la fermeture des ouvrages. Afin d'anticiper les différents scénarios de relâchement du tritium, il est essentiel d'obtenir des éléments de compréhension sur l'inventaire radiologique des déchets, et notamment sur la localisation du tritium au sein de la structure du graphite à l'arrêt des réacteurs, ainsi que sur son comportement durant les phases de démantèlement et d'exploitation du site de stockage. De telles données doivent également permettre d'orienter la mise en œuvre d'un éventuel procédé de décontamination des graphites irradiés, notamment vis-à-vis de paramètres tels que la température et l'atmosphère.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit, cofinancé par l'Andra et EDF, et réalisé au sein du groupe Aval du Cycle Electronucléaire (ACE) de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL [3]), a pour objectif d'apporter les données expérimentales nécessaires à la compréhension du comportement du tritium dans le graphite nucléaire des réacteurs UNGG. La spécificité de ce travail réside dans la simulation de la présence du tritium au sein du graphite par l'implantation ionique de l'un de ses isotopes stables, le deutérium. L'identification des mécanismes associés à la migration

1. Depuis 2010, Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives.
2. PWR - *Pressurized Water Reactor*.
3. Unité Mixte de Recherche (UMR) sous la double tutelle de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL) et de l'Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules (IN2P3) du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS).

thermique de ce dernier dans la structure du graphite nucléaire vierge, ainsi que dans un graphite modèle, a permis l'obtention de données fondamentales relatives au comportement des isotopes de l'hydrogène sous l'effet de la température. Par la suite, ce comportement a été étudié dans des conditions s'approchant de celles présentes en réacteur UNGG, ainsi que vis-à-vis des problématiques liées aux phases de démantèlement, de décontamination et/ou de stockage des graphites irradiés.

Cette thèse contribue notamment aux travaux mis en commun au sein du Groupe de Travail tripartite EDF-CEA-Andra (GT R&D Graphite Terme Source), assurant le suivi et le pilotage opérationnel des études réalisées dans le cadre du démantèlement et de la gestion des déchets de graphite UNGG. Elle a en outre contribué et été soutenue financièrement par le projet européen Carbowaste (*Treatment and Disposal of Irradiated Graphite and other Carbonaceous Waste* - Traitement et Stockage du Graphite Irradié et des autres Déchets Carbonés) du 7^{e} Programme-Cadre de Recherche et Développement (PCRD) Euratom [4], clôturé en 2013.

4. Communauté Européenne de l'énergie atomique.

CHAPITRE 1

CONTEXTE ET POSITIONNEMENT DE L'ÉTUDE

1.1 La filière Uranium Naturel-Graphite-Gaz (UNGG) 3
1.1.1 Historique du parc UNGG . . . 4
1.1.2 Caractéristiques des réacteurs UNGG . . . 4
1.1.2.1 L'élément combustible . . . 4
1.1.2.2 Le modérateur en graphite . . . 5
1.1.2.3 Le gaz caloporteur et les circuits primaire et secondaire . . . 8
1.2 Aval du cycle électronucléaire français 10
1.2.1 Démantèlement des réacteurs . . . 11
1.2.2 Gestion des déchets radioactifs . . . 12
1.2.2.1 Classification des déchets . . . 13
1.2.2.2 Les centres de stockage de surface et d'entreposage . . . 15
1.2.2.3 Le projet Cigéo . . . 16
1.2.3 La problématique FA-VL . . . 17
1.2.3.1 Scénarios de gestion à long terme . . . 18
1.2.3.2 Inventaire radiologique des déchets de graphite . . . 19
1.3 Positionnement de la thèse 20
1.3.1 Implications liées à la présence de tritium dans les déchets de graphite . . . 20
1.3.2 Objectifs de la thèse . . . 21

Le contexte dans lequel s'inscrit ce travail de thèse est présenté dans ce premier chapitre au travers de la description de la filière UNGG ainsi que de la gestion des déchets radioactifs issus de son démantèlement. La problématique associée au stockage des déchets de graphite y est également développée du point de vue des implications liées à la présence de tritium dans ces déchets.

1.1 | La filière Uranium Naturel-Graphite-Gaz (UNGG)

Les filières de réacteurs nucléaires graphite-gaz ont principalement été exploitées en France (UNGG) et au Royaume-Uni (Magnox [1] et AGR [2]) à partir des années 1950 dans l'objectif initial de disposer de réacteurs plutonigènes à usage militaire [Petit 2009]. Cette technologie a été développée afin de pallier le fait qu'à l'époque, ni la France, ni le Royaume-Uni, ne maîtrisaient à l'échelle industrielle les techniques de séparation isotopique sur lesquelles reposait la filière américaine REP, consistant à accroître la proportion de ^{235}U fissile de 0,72 % dans l'uranium naturel à 3-5 % dans l'uranium enrichi à usage civil (90 % pour un usage militaire).

Ces pays ont donc été contraints de produire en réacteur un isotope fissile dont la séparation des autres radionucléides était alors maîtrisée. En l'occurrence, les réacteurs de la filière graphite-gaz permettaient la production de plutonium 239 fissile à partir de l'activation neutronique de l'uranium 238 (suivie des désintégrations β^- successives du ^{239}U et du ^{239}Np), autorisant ainsi l'utilisation d'uranium naturel comme combustible. De plus, le choix d'un modérateur adapté à l'usage d'uranium non-enrichi s'est porté sur le graphite, la France ne disposant pas de ressources suffisantes en eau lourde pour jouer ce rôle [3].

1. *Magnesium non-oxidising* - Magnésium inoxydable (composition de la gaine de combustible des réacteurs Magnox).
2. *Advanced Gas-cooled Reactor* - Réacteur Avancé refroidi au Gaz.
3. L'eau lourde D_2O devant en effet être importée de Norvège, cette filière a été abandonnée en France après la construction de la pile EL1 / ZOE - Zéro (faible puissance)-Oxyde d'uranium-Eau lourde - et des réacteurs expérimentaux EL2 et EL3 de Saclay (Essonne) et EL4 de Brennilis (Finistère) [Petit 2009].

1.1.1 | Historique du parc UNGG

Le premier réacteur UNGG à usage militaire (prototype G1) a été mis en service par le CEA sur le site de Marcoule (Chusclan, Gard) en 1956, afin de produire du plutonium à l'échelle industrielle. Deux autres prototypes (G2, premier réacteur français couplé au réseau, et G3) ont également été exploités sur le même site à des fins plutonigènes et électrogènes [Petit 2009]. EDF a par la suite développé la filière UNGG à des fins civiles dans le cadre d'une politique visant à assurer l'indépendance énergétique de la France, conduite par le général de Gaulle. EDF a ainsi achevé la construction du premier réacteur destiné à la production électronucléaire civile (CHA1) sur la centrale de Chinon (Avoine, Indre-et-Loire) en 1963. Cinq autres réacteurs UNGG ont ensuite été mis en service jusqu'en 1972 : les tranches électrogènes A2 et A3 de Chinon (CHA2 et CHA3), A1 et A2 de Saint-Laurent-des-Eaux (SLA1 et SLA2, St-Laurent-Nouan, Loir-et-Cher) et A1 du Bugey (BUA1, St-Vulbas, Ain).

En raison de problèmes de corrosion radiolytique [4] du modérateur en graphite rencontrés lors du fonctionnement de ces réacteurs, ainsi que de leur faible densité de puissance associée à des coûts d'exploitation et de modernisation relativement élevés, la France décide en 1969 d'abandonner la filière UNGG. En effet, celle-ci n'était plus économiquement concurrentielle, notamment devant la filière REP, développée depuis 1957 outre-Atlantique par Westinghouse, produisant deux fois plus de puissance par tranche pour des coûts d'exploitation sensiblement équivalents [Petit 2009]. La construction de deux nouvelles tranches à Fessenheim (Haut-Rhin) est donc annulée en 1969, le dernier réacteur UNGG (BUA1) étant quant à lui arrêté en 1994.

1.1.2 | Caractéristiques des réacteurs UNGG

Les réacteurs UNGG appartiennent à une filière à neutrons thermiques [5] dont le principe de fonctionnement repose sur trois éléments complémentaires constituant le cœur du réacteur : le combustible (U naturel), le modérateur neutronique (graphite) et le fluide caloporteur (gaz majoritairement composé de CO_2) [Barré et Bonin 2006].

1.1.2.1 | L'élément combustible

Dans un réacteur nucléaire, la production initiale d'énergie est assurée par la réaction en chaîne de fissions de l'uranium 235 sous bombardement neutronique selon la réaction générale 1.1.

$$^{235}\mathrm{U} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{236}\mathrm{U} \rightarrow \mathrm{PF} + k\mathrm{n} + \mathrm{E} \tag{1.1}$$

où PF désigne les produits de fission (^{85}Kr, ^{90}Sr, ^{99}Tc, ^{129}I, ^{137}Cs, etc) et E l'énergie libérée par la réaction. Celle-ci s'accompagne de l'émission de k neutrons prompts environ 10^{-17} s après la fission, permettant d'entretenir la réaction en chaîne plus ou moins efficacement selon leur énergie (cf. section 1.1.2.2), ainsi que des neutrons retardés [6] et des rayonnements α, β et γ [Métivier 2006].

Le combustible des réacteurs UNGG, dont une cartouche est décrite en Figure 1.1, est constitué de minces tubes d'uranium naturel (0,72 % at. ^{235}U), sous forme métallique permettant d'assurer une densité de matière fissile suffisante à l'entretien de la réaction en chaîne sous bombardement neutronique. Il est placé dans une gaine à chevrons en alliage de Mg/Zr, celle-ci étant insérée dans une chemise de graphite à partir de CHA2 [Petit 2009, Bastien 1993]. Cette configuration permet d'optimiser les échanges thermiques entre le combustible et le gaz caloporteur circulant entre la

4. Altération par les radicaux oxydants issus de la radiolyse γ du caloporteur en réacteur (cf. Chap. 2 - section 2.2.3).

5. Neutrons à l'équilibre thermique avec le milieu dans lequel ils se propagent (énergie cinétique ~ 0,025 eV).

6. Suite aux désintégrations β^- de certains PF, les neutrons retardés sont émis entre 10^{-2} s et quelques dizaines de secondes après la fission à des énergies comprises entre 250 keV et 720 keV [Métivier 2006]. Bien que ne représentant que 1 % des neutrons émis lors de la fission, ils sont essentiels à la cinétique de pilotage du réacteur.

gaine et la chemise, en augmentant leur surface de contact et en provoquant des turbulences au niveau des ailettes de la gaine. A partir de SLA2, une barre de graphite appelée “âme”, reposant sur une selle en graphite maintenue et centrée à l’intérieur de la chemise par des fils en acier inoxydable, confère au combustible une résistance aux contraintes de compression. A partir de BUA1, la montée en puissance de la filière nécessite l’utilisation d’éléments combustibles annulaires refroidis sur deux faces.

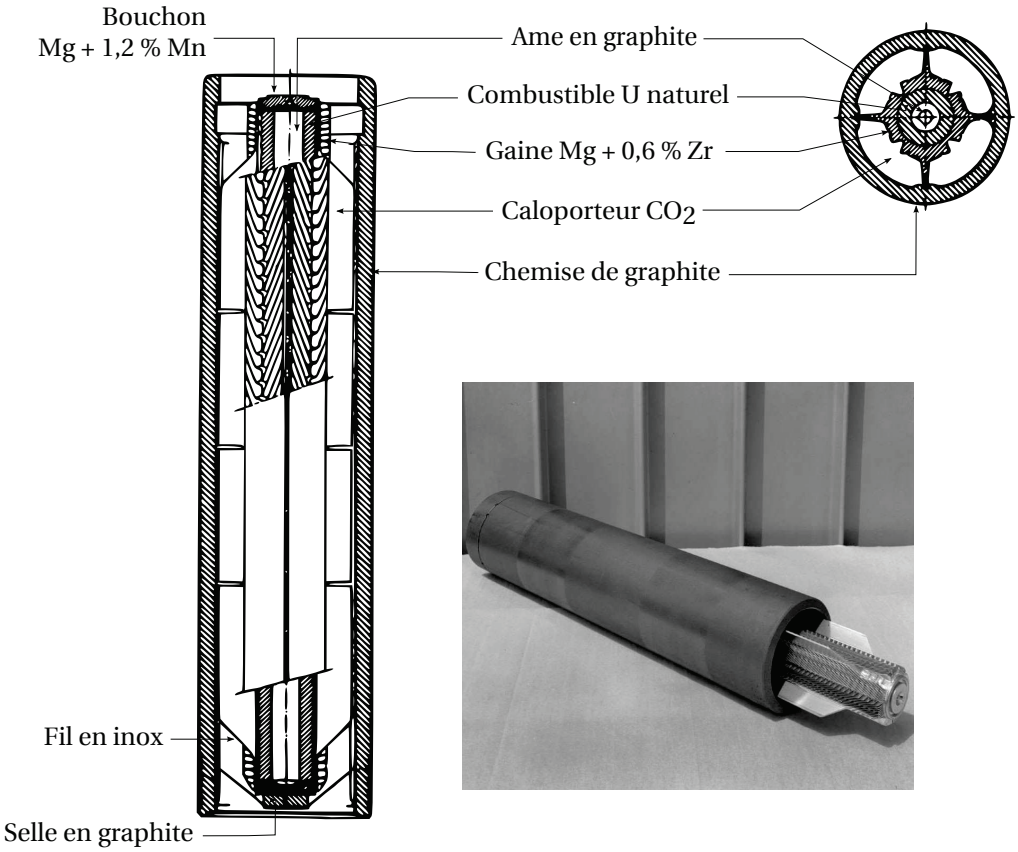


Fig. 1.1 – Présentation d’une cartouche de combustible de SLA2 [Petit 2009, AIEA 2006].

1.1.2.2 | Le modérateur en graphite

Comme le montre la Figure 1.2, présentant l’évolution des sections efficaces de fission des isotopes 235 et 238 de l’uranium en fonction de l’énergie des neutrons incidents, la probabilité de fission de l’uranium 235 est plus élevée dans le cas de neutrons thermiques, et en particulier supérieure de 8 ordres de grandeur à celle de l’uranium 238. Or selon l’approximation analytique de Maxwell (spectre énergétique des neutrons prompts), la majorité des neutrons issus de la fission de l’uranium est émise à une énergie de l’ordre de 2 MeV [Reuss 2012]. Dans une filière à neutrons thermiques, la nécessité d’entretenir efficacement la réaction en chaîne impose donc de thermaliser les neutrons de fission *via* le modérateur afin de permettre leur capture par les noyaux fissiles du combustible. De plus, la particularité des réacteurs UNGG de brûler de l’uranium naturel (non enrichi) limite le nombre de fissions au sein du combustible [7], faisant de la thermalisation des neutrons un élément capital pour le rendement de la filière.

7. La faible proportion de matière fissile dans l’uranium naturel se traduit notamment par une densité de puissance des réacteurs UNGG (de 1,5 W g^{-1} de combustible pour CHA1 à 5,7 W g^{-1} pour BUA1) bien inférieure à celle des REP (de 10 W g^{-1} pour Chooz A à 35 W g^{-1} pour les tranches du palier N4) [Silbermann 2011].

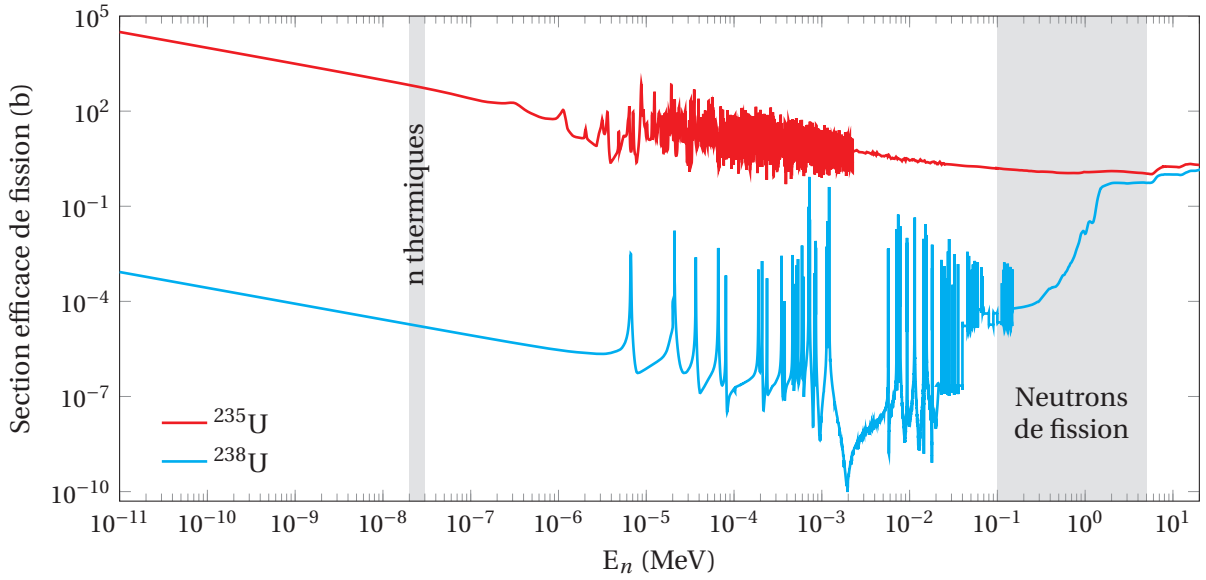


Fig. 1.2 – Evolution des sections efficaces de fission de ^{235}U et ^{238}U en fonction de l'énergie des neutrons [ENDF 2011].

L'interaction des neutrons avec la matière se traduit essentiellement par une diffusion élastique sur les noyaux du milieu ou par des phénomènes d'absorption. En effet, d'une part la section efficace d'interaction neutron-électron est négligeable devant celle d'une interaction neutron-noyau, et d'autre part, une telle interaction n'influerait en rien sur la trajectoire du neutron en raison du rapport massique des deux particules. La densité de neutrons de fission étant bien plus faible que celle de noyaux atomiques dans un milieu donné, la probabilité d'interaction neutron-neutron est également très faible [Reuss 2012].

Par nature, un modérateur neutronique est constitué d'éléments légers tels que l'hydrogène, ou dans une moindre mesure le carbone, favorisant une perte d'énergie maximum des neutrons par succession de collisions élastiques, tout en en limitant l'absorption (empoisonnement du réacteur). En France, suite à l'abandon de la filière à eau lourde utilisant le deutérium comme élément modérateur (cf. plus haut), l'option du graphite a été retenue en raison de sa bonne tenue mécanique au flux neutronique et à la température. De plus, bien qu'un traitement épurant ait dû être mis au point afin d'obtenir un graphite de qualité nucléaire (cf. Chap. 2 - section 2.1.2), sa fabrication était bien maîtrisée et peu coûteuse à l'époque du développement de la filière UNGG [8] [Petit 2009].

Comme le montre la Figure 1.3, la section efficace de l'ensemble des réactions neutroniques sur le carbone (en noir) est quasi constante entre 0,1 eV et 0,1 MeV [Kharita *et al.* 2009]. De plus, la contribution de la capture neutronique (en rouge) est tout à fait négligeable sur cette plage d'énergie, ce qui constitue une propriété essentielle du modérateur.

8. Notamment pour les besoins des industries électrochimique et électrométallurgique.

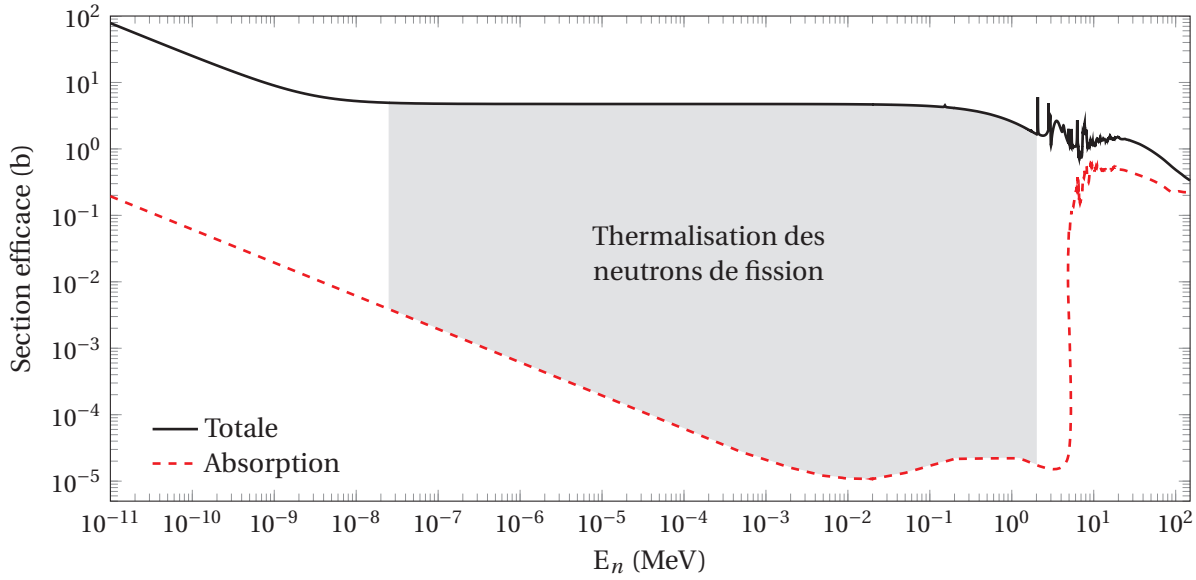


Fig. 1.3 – Evolution des sections efficaces de l'ensemble des réactions neutroniques sur le carbone (en noir) et de l'absorption neutronique (en rouge) en fonction de l'énergie des neutrons [ENDF 2011].

Le modérateur UNGG, décrit en Figure 1.4, est constitué de briques en graphite hexagonales et verticales dont l'empilement forme un cylindre d'une hauteur de 10,2 m, un diamètre de 15,7 m et un poids total d'environ 2440 t (valeurs de SLA2) [9] [Barré et Bonin 2006, Bastien 1993].

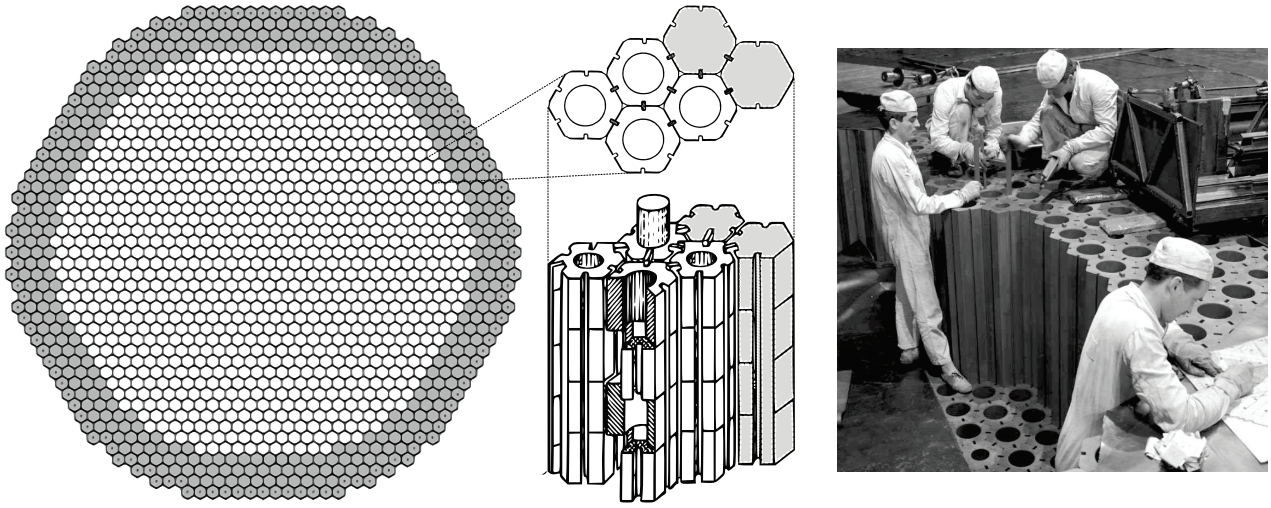


Fig. 1.4 – Schématisation du modérateur de BUA1 et Mise en place de l'empilement de CHA3 - Photothèque EDF [Poncet et Petit 2013, AIEA 2006, Petit 2009].

Les briques creuses de l'empilement forment des canaux cylindriques à l'intérieur desquels sont insérées les cartouches de combustible présentées en section 1.1.2.1. Initialement, les canaux de combustible étaient alignés horizontalement (réacteurs G1, G2 et G3). Le passage à des canaux verticaux à partir de CHA1, afin de faciliter le rechargement du combustible en fonctionnement du réacteur, a par la suite nécessité l'ajout de chemises de graphite autour des cartouches de combustible (CHA2) afin de supporter les contraintes mécaniques de compression liées au poids des barres supérieures (≃ 50 kg par cartouche) [Silbermann 2013]. Par ailleurs, les briques périphériques de

9. L'utilisation d'un combustible non-enrichi nécessite en effet la conception d'un cœur de grande dimension afin d'atteindre une puissance spécifique acceptable.

l'empilement sont pleines de façon à former un réflecteur neutronique en graphite d'environ 1 m d'épaisseur, destiné à contenir les neutrons de fission à l'intérieur du cœur. Des rondins de graphite placés sous l'aire-support de l'empilement assurent également une protection neutronique aux structures internes inférieures des réacteurs à caisson intégré (cf. section 1.1.2.3).

On distinguera ainsi trois types de graphites au sein d'un réacteur UNGG (les graphites d'empilement, de réflecteur et de chemises). Notons enfin que le modérateur UNGG ne pouvait être remplacé en fonctionnement, si bien que sa durée de vie, de l'ordre de 10 à 24 ans dont la moitié sous flux neutronique à puissance maximale, définissait également celle du réacteur.

1.1.2.3 | Le gaz caloporteur et les circuits primaire et secondaire

Le fluide caloporteur (ou de refroidissement) UNGG, dont la composition indicative d'après [Blanchard 1984] est donnée dans le Tableau 1.1, est un gaz majoritairement constitué de CO_2 circulant à une pression de 20 à 45 bars selon les réacteurs dans leur circuit primaire, représenté en jaune sur le schéma de fonctionnement donné en Figure 1.5. Le choix du CO_2 à partir de G2 (G1 étant refroidi à l'air) provient de ses bonnes propriétés thermiques et neutroniques, de son faible coût (dû à sa disponibilité), ainsi que de l'utilisation d'un modérateur en graphite, chimiquement plus adapté à un caloporteur gazeux.

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

a. La teneur en méthane dans le caloporteur des UNGG a été augmentée afin de palier aux problèmes de corrosion radiolytique du graphite (cf. Chap. 2 - section 2.2.3.1), d'où cette concentration relativement élevée.

Tab. 1.1 – Composition indicative du caloporteur UNGG obtenue à partir de rapports d'analyses du gaz réalisées à la centrale EDF de Saint-Laurent-des-Eaux [Blanchard 1984].

Le caloporteur balaye l'empilement graphite entre la gaine et la chemise des cartouches de combustible. La circulation du gaz est assurée par quatre turbosoufflantes à grande vitesse de rotation, dont la mise en mouvement par une partie de la vapeur d'eau du circuit secondaire [10] a des conséquences néfastes sur le rendement du réacteur. L'utilisation d'un fluide gazeux plutôt que liquide nécessite en effet une puissance de pompage élevée, le caloporteur de SLA2 circulant par exemple avec un débit total de 8,6 tonnes s^{-1} à une pression de 29 bars. Au contact des gaines, le gaz absorbe et évacue l'énergie libérée par la fission du combustible vers les quatre échangeurs thermiques situés sous l'empilement, où l'eau alimentaire liquide circulant dans le circuit secondaire est alors vaporisée [11] [Silbermann 2013]. La vapeur sous pression sortant des échangeurs entraîne ainsi les turbines actionnant le turboalternateur, avant d'être recondensée par l'eau de refroidissement du condenseur et redirigée vers les échangeurs.

Dans le cas de SLA2, la température du caloporteur atteint environ 200 °C dans la partie froide du réacteur (située au-dessus du cœur) et environ 400 °C dans sa partie inférieure chaude, *i.e.* après son passage à travers l'empilement graphite [Barré et Bonin 2006]. Ce dernier étant d'une part au contact du caloporteur et d'autre part soumis au flux neutronique issu des barres de combustible [12], voit également sa température varier, de 240 °C à 440 °C environ dans SLA2. En raison de la faible quantité de matière fissile présente dans l'uranium naturel, deux à trois canaux de combustible devaient être renouvelés par jour afin de minimiser les captures neutroniques stériles par

10. Au démarrage, une chaudière assurait le lancement des turbosoufflantes le temps que les premières vapeurs apparaissent dans le circuit secondaire.

11. Avec un débit total de vapeur de 0,6 tonne s^{-1} dans le cas de SLA2 [Silbermann 2013].

12. De l'ordre de 10^{12} n cm^{-2} s^{-1} pour les réacteurs de Chinon, à 10^{13} n cm^{-2} s^{-1} pour BUA1.

les produits de fission réduisant le rendement du réacteur [Barré et Bonin 2006]. Le chargement du combustible neuf et le déchargement du combustible usé étaient réalisés sous pression, c'est-à-dire en fonctionnement normal du réacteur. Un pont roulant mis en place au dessus du cœur à proximité des barres de contrôle, permettait de positionner l'appareil de chargement du combustible (système d'accostage assurant l'étanchéité de la manœuvre *via* un bras de manipulation) à l'aplomb de chaque canal. Bien que l'opération était réalisée sans contrôle visuel direct, un système de positionnement permettait d'en assurer le pilotage.

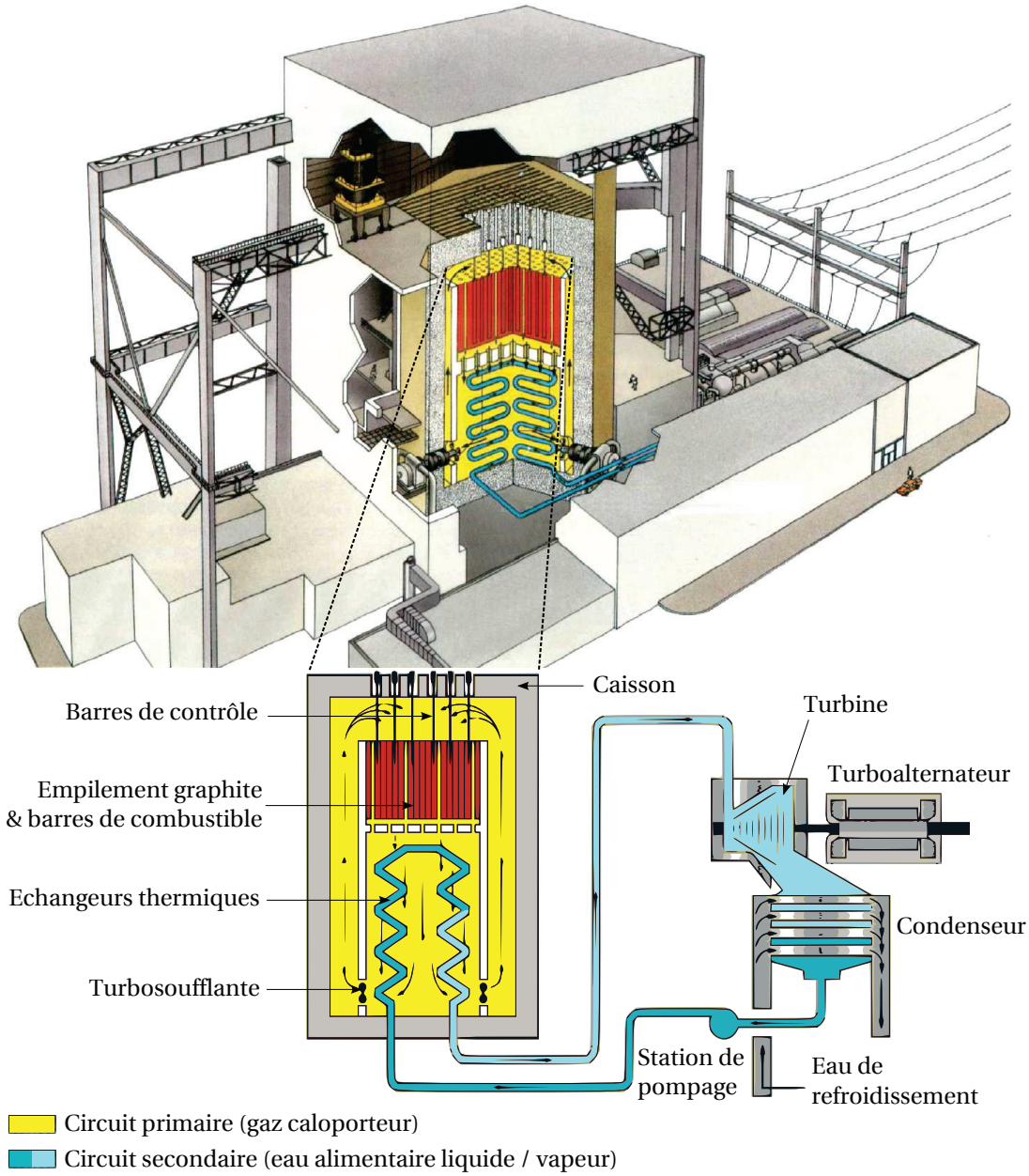


Fig. 1.5 – Schéma de fonctionnement d'un réacteur UNGG de type SLA2 [Petit 2009].

Dans les versions les plus abouties de la technologie UNGG en termes de confinement du circuit primaire (à partir de SLA1), le cœur et les échangeurs thermiques ont été intégrés au sein d'un unique caisson en béton précontraint [13] d'environ 50 m de haut et de 30 m de diamètre, doublé d'une peau d'acier interne épaisse de 25 mm permettant d'assurer l'étanchéité du réacteur et d'évi-

13. Evolution technique du béton armé consistant à tendre (comme des ressorts) les armatures du béton, et donc à comprimer ce dernier lorsqu'il n'est soumis à aucune contrainte, afin de pallier le risque de fissuration sous contrainte en traction.

ter la dissémination des radionucléides dans l'environnement en cas d'accident [14] [Petit 2009].

Finalement, le Tableau 1.2 rassemble les principales caractéristiques du parc UNGG. Il est important de remarquer que l'évolution structurale des caissons a été rendue nécessaire par l'augmentation de leur pression opérationnelle, passant de 15 bars pour G2 à 43 bars pour BUA1.

Exploitant	CEA			EDF			EDF		
Site	Marcoule			Chinon			St-Laurent-des-E.		Bugey
Réacteur	**G1**	**G2**	**G3**	**CHA1** (EDF1)	**CHA2** (EDF2)	**CHA3** (EDF3)	**SLA1** (EDF4)	**SLA2** [a] (EDF5)	**BUA1**
Dates d'exploitation	01/1956 10/1968	07/1958 02/1980	06/1959 06/1984	06/1963 04/1973	02/1965 06/1985	08/1966 06/1990	03/1969 04/1990	08/1971 05/1992	04/1972 05/1994
Puissance (MWe)	2	38	38	70	210	365	480	515	540
Empilement	Horizontal			Vertical			Vertical		
$m_{graphite}$ (t) [b]	1200	1300	1300	1120	1650	2350	2572	2440	2039
$T_{graphite}$ (°C)	30-230	140-400	140-400	150-360	190-390	240-410	230-430	240-440	220-450
Caloporteur	Air	CO_2		CO_2			CO_2		
Pression (bar)	1	15	15	25	26	26	27	29	43
Ecoulement	Longitudinal			Ascendant			Descendant		
Echangeurs	Non-intégrés			Non-intégrés			Intégrés		

a. Une copie de ce réacteur, Vandellòs I, a également été exploitée par la compagnie Hifrensa (*HIspano-FRancesa de Energía Nuclear, SA*) sur la centrale nucléaire de Vandellòs (Catalogne, Espagne) entre mai 1972 et octobre 1989 [Petit 2009].
b. Masse de l'empilement uniquement.

Tab. 1.2 – Principales caractéristiques du parc UNGG [Vendé 2012, AIEA 2006, Bonal *et al.* 2002].

Par ailleurs, les conditions de fonctionnement des réacteurs, approchant les limites techniques des gaines de combustible, ont nécessité l'installation de systèmes de vidange et de filtrage du caloporteur en cas de rupture de l'une d'entre elles [Silbermann 2013]. Un mécanisme de secours permettait également d'assurer le refroidissement du réacteur en cas de bouchage accidentel d'un canal ou de dégonflage du caisson par un puits de chargement du combustible (perte totale du caloporteur) ou suite à la rupture d'une canalisation de gaz. Enfin, toute montée excessive de la température était compensée par une baisse de réactivité du cœur *via* les barres de commande assurant l'auto-contrôle de la réaction en chaîne [Barré et Bonin 2006].

1.2 | Aval du cycle électronucléaire français

Bien qu'ayant initialement opté pour une déconstruction partielle [15] avec un report de 30 à 40 ans du démantèlement complet, EDF a décidé en 2001, suite à une recommandation de l'Autorité

14. Un caisson métallique sphérique constitué de tôles de 11 cm d'épaisseur avait auparavant été testé sur CHA1 mais abandonné en raison de problèmes de soudure. Des configurations dites non-intégrées, excluant les échangeurs du caisson et reposant sur un liner interne enveloppé de béton armé (CHA2) ou de béton précontraint (G2, G3 et CHA3), ont également été mises en place avant l'établissement de la structure finale intégrant les échangeurs, adoptée à partir de SLA1 [Bérenger 2007].

15. Déconstruction des installations conventionnelles dès la mise à l'arrêt du réacteur et maintien des parties nucléaires dans un état de sûreté optimal pendant plusieurs dizaines d'années avant leur démantèlement différé [Silbermann 2013].

de Sûreté Nucléaire (ASN), d'engager la déconstruction totale et immédiate de l'ensemble de ses réacteurs à l'arrêt : les six réacteurs UNGG EDF, le réacteur EL4 de Brennilis arrêté en 1985, le REP Chooz A (Ardennes) arrêté en 1991, et le RNR[16] Superphénix de Creys-Malville (Creys-Mépieu, Isère) arrêté en 1998. L'unité EDF en charge du démantèlement et de l'assainissement de ces 9 réacteurs est le Centre d'Ingénierie de Déconstruction et Environnement (CIDEN, Lyon, Rhône), créé à l'occasion de ce changement de stratégie en 2001.

1.2.1 | Démantèlement des réacteurs

En France, au terme de la période d'exploitation d'une INB[17], les opérations de Mise à l'Arrêt Définitif (MAD) et de démantèlement de celle-ci se scindent en trois étapes distinctes, détaillées dans le Tableau 1.3, conduisant à l'assainissement complet du site sur lequel elle est construite [Averous 1997]. Dans le cas d'un réacteur nucléaire, ces opérations s'étalent sur plusieurs décennies, le chantier de démantèlement étant soumis non seulement à l'avancée des recherches de solutions de gestion des déchets radioactifs qu'il génère, mais également à l'évolution du cadre réglementaire dans lequel il s'inscrit. A l'issue de la dernière phase du démantèlement, le niveau de radioactivité résiduelle sur le site de l'ancien réacteur est négligeable, *i.e.* ne nécessite plus ni confinement ni surveillance. Les locaux subsistants sont alors démolis ou réutilisables sans restriction [Averous 1997].

NIVEAU	DÉSIGNATION	OPÉRATIONS
I	Fermeture sous surveillance	Mise à l'Arrêt Définitif avec déchargement du combustible[a], vidange des circuits et retrait effectif des fluides hautement radioactifs et chimiques du réacteur, et maintien en l'état des différentes barrières d'étanchéité (99,9 % de l'activité du site est alors évacuée)
II	Libération partielle ou conditionnelle	Décontamination des structures et des équipements, puis déconstruction des bâtiments (hors bâtiment réacteur) avec retrait effectif de l'ensemble des matériaux moyennement ou peu radioactifs et réduction du confinement du bâtiment réacteur au minimum
III	Libération totale sans restriction	Démantèlement des échangeurs thermiques et du bloc réacteur, puis déconstruction du bâtiment réacteur et retrait de tous les éléments de structure ou équipements présentant encore un niveau de radioactivité significatif

a. Entreposage en piscine de désactivation du bâtiment réacteur pour une durée de deux à cinq ans.

Tab. 1.3 – Etapes de démantèlement d'un réacteur nucléaire en France [Averous 1997].

A l'heure actuelle, l'ensemble des réacteurs du parc UNGG sont en phase finale de démantèlement de niveau II [Petit 2009]. Le réacteur BUA1 a par ailleurs été choisi comme site pilote, dont le retour d'expérience de la phase de démantèlement de niveau III servira de base à celle des cinq autres tranches UNGG EDF [EDF]. Les principales opérations déjà réalisées au CNPE[18] du Bugey comprennent notamment le retrait du combustible, la vidange des circuits et l'assainissement de la piscine, le démontage de la machine de chargement/déchargement du combustible ainsi que celui des installations non-nucléaires, telles que les turbines, les alternateurs et les équipements de la station de pompage.

La phase finale du démantèlement de BUA1 a été validée par un décret d'autorisation de démantèlement complet obtenu en novembre 2008 après une enquête publique réalisée en 2006. Le scénario de référence retenu pour le démantèlement du caisson de BUA1, ainsi que pour ceux

16. Réacteur à Neutrons Rapides.
17. Installation Nucléaire de Base.
18. Centre Nucléaire de Production d'Electricité.

de SLA1 et SLA2, consiste à démanteler sous eau la partie supérieure du réacteur, constituée du cœur fortement activé, et sous air sa partie inférieure, isolée du cœur et uniquement contaminée [Silbermann 2013]. Notons que la conception des caissons de CHA1 et CHA2 ne permettant pas d'assurer la rétention des eaux de démantèlement en cas de vidange accidentelle de celles-ci, il est envisagé pour ces réacteurs un démantèlement sous air dont les détails ne sont pas connus actuellement. Le cas du réacteur CHA3 n'est quant à lui pas encore définitivement tranché. Les principales difficultés d'un démantèlement sous eau résident dans les dimensions relativement élevées de l'empilement graphite, le manque d'espace à l'intérieur du caisson rendant difficile d'accès les éléments les plus internes, ainsi que l'activation d'une couche de 80 cm de béton à proximité du cœur.

Suite à une période d'aménagement des installations nécessaires au démantèlement du caisson [19], celui-ci sera rempli d'eau, la dalle supérieure ouverte et les blocs de béton superficiels (très faiblement actifs) découpés au câble diamanté selon la méthode utilisée lors du démantèlement de Fort Saint-Vrain (Platteville, Colorado, Etats-Unis) en 1995 [EDF , Tardy *et al.* 2008]. Une plateforme rotative étanche sera ensuite placée dans l'espace ainsi libéré, permettant, après immersion de sa partie inférieure, le retrait du béton faiblement et moyennement actif ainsi que de la peau d'étanchéité du caisson, puis celui des tubes-guides des barres de contrôle et des briques de l'empilement graphite. Le convoyeur équipant la plateforme transfèrera les paniers de déchets *via* un puits blindé jusqu'au niveau du sol, où ils seront caractérisés, puis immobilisés par un coulis de blocage dans des conteneurs étanches. Cette prise en charge des paniers de déchets est néanmoins susceptible d'évoluer selon la stratégie de gestion finale validée par l'Andra [Silbermann 2013].

Après le retrait de l'empilement, l'abaissement progressif du niveau de l'eau et de la plateforme permettra de retirer le béton latéral et la peau d'étanchéité de la paroi du caisson, puis de déconstruire l'aire-support de l'empilement. Enfin, la partie inférieure du réacteur sera démantelée à sec après vidange de l'eau du caisson, assainie et déclassée. La phase finale de réhabilitation du site de BUA1 est ainsi prévue pour s'achever à l'horizon 2035.

1.2.2 | Gestion des déchets radioactifs

La phase de démantèlement de niveau III du parc UNGG génèrera environ 23 000 t de graphites irradiés provenant des empilements, réflecteurs et chemises, ainsi que des bétons activés et les matériaux métalliques des éléments de structure du bloc réacteur, ainsi que les résines échangeuses d'ions [20] utilisées pour la décontamination des eaux de démantèlement.

D'un point de vue règlementaire, les acteurs intervenant à chaque étape du cycle électronucléaire français (EDF, le CEA et AREVA notamment) sont responsables du tri des volumes de déchets qu'ils génèrent ainsi que de leur conditionnement. Celui-ci doit en outre répondre aux spécifications techniques établies par l'Andra, l'objectif étant de disposer de colis directement manipulables par les opérateurs sur les sites de gestion. Certains déchets peuvent ainsi être immobilisés dans une matrice par enrobage ou blocage (ciments), ou encore par incorporation chimique (verres borosilicatés), selon leur nature, ainsi que les types de radionucléides mis en jeu, leur niveau d'activité et leur durée de vie [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) des colis devant répondre aux exigences de manutention, de transport,

19. Telles que le renforcement de son étanchéité (notamment en raison des carottages traversants réalisés afin d'estimer l'activation du béton, ou encore au niveau des traversées eau-vapeur de la dalle inférieure) ainsi que la mise en place d'une Unité de Filtration et de Purification (UFP) des eaux de démantèlement, d'un système de ventilation et d'ateliers de gestion des déchets.

20. REI - Résines synthétiques polymères utilisées pour l'adoucissement, la dénitratation ou la déminéralisation de l'eau. Dans le cas du démantèlement des réacteurs UNGG, ces résines auront pour but d'adsorber certains radioéléments contaminants les eaux de démantèlement (notamment le ^{36}Cl) et de les remplacer par une quantité équivalente d'éléments stables de même polarité.

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).

1.2.2.1 | Classification des déchets

Les lois de décembre 1991 (loi Bataille) et de juin 2006 ont confié à l'Andra la mission d'étudier et de mettre en œuvre des solutions de gestion adaptées à chaque type de déchets, ainsi que d'en garantir la durabilité et la sûreté en fonction des risques spécifiques présentés par chacun d'eux [Andra a]. Ces exigences ont conduit les acteurs de la production électronucléaire française à établir la classification des déchets radioactifs présentée dans le Tableau 1.4. Afin de répondre au mieux, en termes de sûreté nucléaire et de protection des populations et de l'environnement, aux problématiques inhérentes au stockage des déchets radioactifs, ceux-ci sont classés d'une part selon leur niveau d'activité, et d'autre part en fonction de la durée de vie des radionucléides qu'ils contiennent [21] [Andra 2012b, Andra a].

<table>
<tr><th colspan="2">Période radioactive</th><th>Vie Très Courte
T < 100 jours</th><th>Vie Courte
T ≤ 31 ans</th><th>Vie Longue
T > 31 ans</th></tr>
<tr><td rowspan="4">Activité massique</td><td>Très Faible Activité
< 100 Bq g^{-1}</td><td rowspan="2">VTC
Entreposage sur site avec gestion par décroissance radioactive, puis évacuation vers les filières conventionnelles</td><td colspan="2">TFA
Stockage de surface au Cires [a]</td></tr>
<tr><td>Faible Activité
0,1 - 100 kBq g^{-1}</td><td rowspan="2">FMA-VC
Stockage de surface au CSA [b]</td><td>FA-VL - Stockage à faible profondeur (à l'étude [c])</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 [d])</td></tr>
<tr><td>Haute Activité
≥ 100 MBq g^{-1}</td><td></td><td></td></tr>
</table>

a. Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage - Environ 360 000 m^3 équivalent conditionné de déchets TFA fin 2010 (762 000 m^3 prévus en 2020, 1 300 000 m^3 en 2030), dont 175 000 m^3 déjà stockés.

b. Centre de Stockage de l'Aube - Environ 830 000 m^3 de déchets FMA-VC fin 2010 (1 000 000 m^3 en 2020, 1 200 000 m^3 en 2030), dont 771 000 m^3 déjà stockés.

c. Environ 87 000 m^3 de déchets FA-VL fin 2010 (89 000 m^3 en 2020, 133 000 m^3 en 2030).

d. Centre industriel de stockage géologique - Environ 40 000 m^3 de déchets MA-VL fin 2010 (45 000 m^3 en 2020, 49 000 m^3 en 2030), et 2700 m^3 de déchets HA fin 2010 (4000 m^3 en 2020, 5300 m^3 en 2030).

Tab. 1.4 – Classification des déchets radioactifs et filières de gestion associées [Andra 2012b].

— Les déchets à Vie Très Courte (VTC) sont constitués par exemple du matériel hospitalier irradié utilisé pour les diagnostics médicaux ou les applications radiothérapeuthiques. Ils sont gérés par décroissance radioactive sur site avant évacuation vers les filières conventionnelles.

— Les déchets de Très Faible Activité (TFA) sont produits sous forme de boues, eaux polluées, bétons, gravats, plastiques et déchets métalliques lors de l'exploitation des mines d'uranium et dans les usines du cycle du combustible. Ils proviennent également du fonctionnement et du démantèlement des installations nucléaires et de l'assainissement de certains sites industriels exploités notamment par les industries chimiques, métallurgiques ou de production d'énergie utilisant des matériaux naturellement radioactifs. Bien que contribuant à 27 % du

21. Cette classification concerne aussi bien les déchets générés à chaque étape du cycle électronucléaire (extraction et enrichissement de l'uranium, fabrication et retraitement du combustible, démantèlement des réacteurs, etc) que les déchets issus de certains laboratoires de recherche ou provenant du nucléaire diffus (applications médicales, industries non-électronucléaires, etc) ou de la défense nationale [Andra a]. Notons également que leur gestion diffère d'un pays à l'autre. L'Allemagne se base par exemple sur leur caractère exothermique ou non, alors que le Japon les classe selon leur filière de production.

volume total des déchets radioactifs produits en France jusqu'à fin 2010, ils en concentrent moins de 0,01 % de l'activité. Ces déchets sont conditionnés dans des fûts métalliques ou des *big-bags*[22], illustrés en Figure 1.6, et stockés au Cires (cf. section 1.2.2.2).

Fig. 1.6 – Fûts métalliques et *big-bags* de déchets TFA manutentionnés au Cires [Andra b].

— Les déchets de Faible et Moyenne Activité à Vie Courte (FMA-VC) proviennent des équipements de maintenance et de fonctionnement utilisés dans l'industrie nucléaire et dans certains laboratoires de recherche ou hôpitaux, ainsi que lors des opérations d'assainissement et de démantèlement des installations nucléaires. Ils sont constitués de vêtements, gants, filtres et résines contaminés issus du traitement d'effluents liquides ou gazeux. Ces déchets représentent environ 63 % du volume produit fin 2010 mais seulement 0,02 % de l'activité totale. Ils sont conditionnés dans des matrices d'enrobage (mortier principalement et/ou résines représentant plus de 80 % d'un colis FMA-VC), puis placés dans des fûts ou caissons métalliques, ou des conteneurs en béton, illustrés en Figure 1.7, et stockés au CSA (cf. section 1.2.2.2).

Fig. 1.7 – Conteneurs en béton et fûts métalliques de déchets FMA-VC manutentionnés au CSA [Andra b].

— Les déchets de Faible Activité à Vie Longue (FA-VL) sont essentiellement constitués des graphites irradiés provenant du démantèlement du parc UNGG ou de certains réacteurs expérimentaux, et de déchets radifères issus du traitement de minéraux par l'industrie chimique, de la réhabilitation de sites industriels contaminés au radium ou au thorium, ainsi que de la mise au point de méthodes d'extraction de l'uranium par le CEA. Certains déchets bitumés (boues radioactives séchées) ou contenant de l'uranium, du radium ou du thorium (tels que des produits parapharmaceutiques ou radioluminescents et des objets en céramique, faïence, émail, etc), ainsi que des sources scellées usagées (détecteurs d'incendie, paratonnerres, etc), entrent également dans cette catégorie. Les déchets FA-VL contribuent à 7 % du volume produit fin 2010 mais à seulement 0,01 % de l'activité totale. La plupart d'entre eux sont entreposés sur leur site de production en attente de la mise en œuvre d'une solution de stockage à long terme (cf. section 1.2.3.1).

22. Sacs en textile technique résistant munis de sangles de manutention.

— Les déchets de Moyenne Activité à Vie Longue (MA-VL) sont produits lors de l'étape de cisaillage préalable au traitement du combustible usé (procédé PUREX[23]) sous forme d'éléments de structure métalliques des assemblages combustibles cisaillés et compactés (coques et embouts), ainsi qu'au cours de l'exploitation et du démantèlement des installations nucléaires (équipements de maintenance et de traitement des effluents, pompes, outillages, boues bitumées, etc). Les MA-VL représentent 3 % du volume total des déchets produits fin 2010 et 4 % de leur activité. Selon leur nature, ils peuvent être conditionnés par cimentation, bitumage ou vitrification, puis placés dans des fûts métalliques ou des conteneurs en béton, et entreposés sur leur site de production en attente de la mise en œuvre du stockage profond (projet Cigéo, cf. section 1.2.2.3).

— Les déchets de Haute Activité (HA) correspondent aux résidus du procédé chimique de séparation/extraction PUREX, tels que les produits de fission et d'activation (^{60}Co, ^{90}Sr, ^{137}Cs, etc) et les actinides mineurs (^{237}Np, ^{241}Am, ^{244}Cm, etc) contenus à hauteur de 4 % dans le combustible usé. Bien que ne contribuant qu'à 0,2 % du volume total de déchets produits fin 2010, ils en concentrent en revanche près de 96 % de l'activité, ce qui les rend particulièrement exothermiques. Après avoir été calcinés et réduits en poudre, ces déchets sont chimiquement incorporés de façon homogène à une pâte de verre borosilicaté insoluble, hautement confinante et durable, coulée à haute température dans un conteneur en acier inoxydable, lui même placé dans un surconteneur en acier non allié. Comme dans le cas des déchets MA-VL, ils sont ensuite entreposés sur le site de production des colis en attente de la mise en œuvre de Cigéo (cf. section 1.2.2.3).

1.2.2.2 | Les centres de stockage de surface et d'entreposage

La gestion des déchets radioactifs par l'Andra repose sur un concept de stockage dit "multi-barrières" destiné à isoler les radioéléments de l'environnement et des populations durant leur temps de décroissance et dont la sûreté s'appuie sur trois composantes : le colis de déchets, les ouvrages de stockage et la géologie du site sur lequel il repose (barrière naturelle) [Andra a]. Cette dernière doit permettre à elle seule de limiter la migration des radioéléments vers l'environnement (aquifère et surface[24]) afin d'éviter des pics de dose à l'exutoire supérieurs aux limites fixées par la législation.

Les études de conception des colis de conditionnement (conteneurs et matrices d'enrobage), ainsi que des centres de stockage de l'Andra présentés ci-après, sont menées dans l'optique de limiter au maximum l'altération des barrières de confinement ouvragées et la migration des radioéléments hors des sites.

— Le Centre de Stockage de surface de la Manche (CSM), exploité de 1969 à 1994[25] à Digulleville, contient 527 225 m^3 de déchets FMA-VC répartis dans des ouvrages à parois bétonnées équipés de systèmes de séparation et de collecte des eaux d'infiltration [Andra a]. Entre 1991

23. *Plutonium and Uranium Refining by EXtraction* - Raffinage du Plutonium et de l'Uranium par EXtraction. Ce procédé chimique consiste à séparer par extraction liquide-liquide le plutonium et l'uranium des actinides mineurs et des produits de fission contenus dans le combustible irradié. Il permet notamment de réutiliser le plutonium formé en réacteur (1 % du combustible usé), conjointement à de l'uranium appauvri issu du cycle d'enrichissement, afin de former le combustible MOX (*Mixed OXide* - Mélange d'OXydes, 7 % Pu-93 % U). L'uranium (95 % du combustible usé) est quant à lui réutilisé pour la production de combustible neuf ou bien entreposé en attente de valorisation [Andra a].

24. Un aquifère est une formation géologique poreuse et/ou fissurée, perméable à la circulation de l'eau et pouvant contenir temporairement ou non une nappe d'eau souterraine mobilisable. Le terme "surface" se réfère quant à lui aussi bien aux sols qu'aux formations hydrologiques superficielles, ainsi qu'aux activités humaines, à la faune, la flore, etc.

25. Initialement exploité par Infratome sous la responsabilité du CEA, le centre est pris en charge par l'Andra en 1979 lors de sa création au sein du CEA [Andra a].

et 1997, le site a été recouvert d'une membrane polyester bitumineuse enveloppée dans plusieurs couches de sable et de terre afin de le protéger des intrusions animales et végétales, des mouvements de terrain ainsi que des infiltrations d'eau risquant de contaminer les nappes souterraines. La surveillance du site débutée en 2003 devrait durer 300 ans.

— Le Centre de Stockage de surface de l'Aube (CSA), mis en exploitation en 1992 sur les communes de Soulaines-Dhuys, Epothémont et La Ville-aux-Bois, a pris le relai du CSM pour la gestion des déchets FMA-VC. Il est construit sur une couche argileuse homogène d'environ 20 m d'épaisseur, dont l'imperméabilité aux substances radioactives garantit la sûreté du stockage. Avec une capacité de 1 000 000 m^3, dont 267 496 m^3 déjà occupés fin 2012, ce centre sera exploité durant encore 50 ans avant d'être placé en phase de surveillance pour une durée prévisionnelle de 300 ans.

— Le Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage (Cires), implanté depuis 2003 à proximité du CSA sur les communes de Morvilliers et de La Chaise (Aube), a en charge le stockage des déchets TFA provenant principalement de la déconstruction des centrales de St-Laurent-des-Eaux et de Brennilis, ainsi que le regroupement de certains déchets radioactifs non-électronucléaires et l'entreposage de déchets actuellement dépourvus de solution de gestion définitive [Andra a]. Avec une capacité de stockage TFA de 650 000 m^3, dont 227 449 m^3 déjà occupés fin 2012, sa période d'exploitation est estimée à environ 30 ans suivis d'une phase de surveillance de 30 ans supplémentaires.

L'impact environnemental des centres est surveillé d'un point de vue radiologique, physico-chimique et écologique *via* des analyses de l'air, des sédiments et des eaux environnantes, ainsi que par un suivi des habitats aquatiques et de la chaine alimentaire (faune, flore, etc) [Andra a].

1.2.2.3 | Le projet Cigéo

Après avoir conclu en 2005 à la faisabilité d'un centre de stockage profond pour les déchets MA-VL et HA, l'Andra a lancé des études concernant la mise en œuvre d'un tel centre dans le cadre de la loi de juin 2006, complétant celle de décembre 1991, relative notamment à la gestion des déchets radioactifs à vie longue. Des campagnes de reconnaissances géologiques conduites dans le cadre du projet Cigéo (Centre industriel de stockage géologique) ont été menées au laboratoire souterrain de l'Andra implanté au CMHM [26] de Bure (Meuse) [Andra a, Andra c].

Le principal phénomène auquel les barrières de confinement d'un tel stockage sont destinées à faire obstacle est la resaturation en eau du site, entrainant dans un premier temps l'oxydation et la corrosion radiolytique des ouvrages et des colis, puis leur rupture mécanique sous les contraintes de compression du milieu et la dissolution des radionucléides dans les eaux d'infiltration. Techniquement, le projet repose sur un stockage en couche argileuse homogène profonde (argilites du Callovo-Oxfordien à environ 500 m) [Andra a, Andra c]. Une fois les galeries remblayées et les tunnels d'accès scellés, l'argile joue le rôle de barrière naturelle de confinement, dont les caractéristiques limitent très fortement la migration des éléments radioactifs vers l'environnement. Le fait notamment que les milieux argileux soient chargés négativement permet de fixer les cations les plus actifs tels que les actinides mineurs et les produits de fission [27]. La loi de juin 2006 impose par ailleurs la réversibilité du stockage pour une durée d'au moins 100 ans, en prévision d'éventuels

26. Centre de Meuse/Haute-Marne.

27. Notons néanmoins que le chlore 36, qui est un anion, est en revanche très peu retenu par les feuillets d'argile en raison du phénomène d'exclusion anionique, si bien qu'il est essentiel d'y porter une attention particulière lors du dimensionnement d'un centre de stockage en milieu argileux.

changements d'orientation des méthodes de gestion par les générations futures (nécessitant le retrait des colis du stockage).

Le projet Cigéo, dont une illustration est présentée en Figure 1.8, est entré en 2011 dans une phase de conception industrielle consistant à définir l'architecture du centre, les aspects opérationnels de son exploitation, tels que les équipements et l'organisation des installations, les coûts et délais de mise en œuvre, ainsi que les données techniques nécessaires à l'élaboration du dossier de demande de création du stockage.

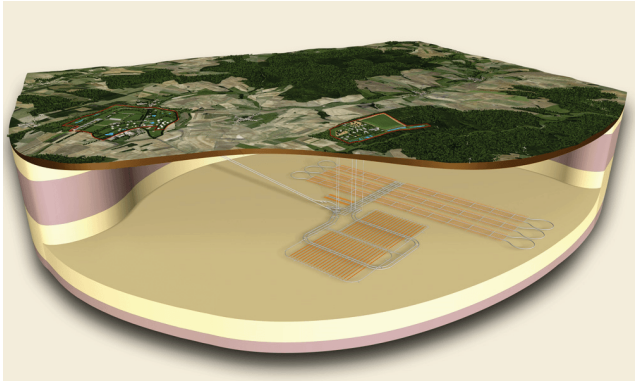


Fig. 1.8 – Illustration des installations du projet Cigéo [Andra c].

Selon les données relatives à la mise à l'arrêt et au démantèlement du parc nucléaire actuel, le volume de déchets que le centre devra accueillir est estimé à environ 70 000 m^3 de colis MA-VL et 10 000 m^3 de colis HA conditionnés par les producteurs, correspondant à des volumes effectifs après conditionnement en conteneurs de stockage de l'ordre de 350 000 m^3 de colis MA-VL et 30 000 m^3 de colis HA [28]. Ces deux types de déchets seront stockés dans deux zones distinctes du centre. D'après le calendrier prévisionnel établi par l'Andra à l'issue du débat public organisé en 2013, l'exploitation de Cigéo devrait débuter à l'horizon 2025 par une phase industrielle pilote, puis durer une centaine d'années.

1.2.3 | La problématique FA-VL

Les déchets FA-VL entrent également dans le cadre règlementaire relatif à la gestion des déchets radioactifs à vie longue, défini par les lois de décembre 1991 et de juin 2006. La quasi totalité de leur production a d'ores et déjà été stoppée ou bien doit l'être à court terme. Selon les hypothèses de conditionnement à l'étude, les volumes de colis s'élèveraient à environ 100 000 m^3 de déchets graphités (environ 23 000 t) et 60 000 m^3 de déchets radifères (environ 50 000 t) [Andra 2012a, Andra a].

Dans le cas des déchets de graphite, la technique de conditionnement actuellement privilégiée repose sur l'utilisation d'un panier métallique placé dans un conteneur en béton, celui-ci étant par la suite rempli de ciment puis scellé par un couvercle également en béton. Les 80 % du tonnage total de ces déchets, constitués des protections biologiques et des empilements UNGG (environ 19 000 t), sont encore maintenus en réacteurs sous air conditionné par chauffage à un taux d'humidité relative (HR) inférieur à 50 %. Ce conditionnement, destiné à limiter la corrosion des structures métalliques internes, dépend en particulier de l'hygrométrie extérieure au caisson. Dans celui de BUA1 par exemple, la température est en permanence régulée au-dessus de 27 °C. Les 20 % de déchets restants (les plus actifs), essentiellement issus de l'exploitation du parc UNGG et des réacteurs expérimentaux du CEA, sont entreposés en silos sur les sites de St-Laurent (chemises de graphite) et de La Hague [29] (déchets issus du traitement des combustibles UNGG), ainsi que dans

28. L'inventaire autorisé du centre sera fixé par le décret validant sa création [Andra c].

29. Usine de retraitement du combustible nucléaire usé, implantée sur les communes de Jobourg, Omonville-la-Petite, Digulleville et Beaumont-Hague (Manche), et exploitée par AREVA NC.

les fosses de certaines installations de Marcoule (chemises de CHA2 et CHA3).

1.2.3.1 | Scénarios de gestion à long terme

Jusqu'à 2012, le scénario de référence pour la gestion à long terme des déchets FA-VL était un Stockage sous Couverture Intacte (SCI) dont une illustration est présentée en Figure 1.9. Un tel projet repose sur l'excavation de tunnels d'accès et de galeries souterraines en subsurface, permettant de stocker les colis FA-VL dans des alvéoles situées en couche argileuse peu profonde, typiquement de l'ordre de 50 à 200 m [Andra 2012a]. La mise en œuvre de ce stockage avait initialement été prévue en 2013 avant que les études de prise en charge des autres déchets FA-VL réalisées en 2008 ne repoussent cette échéance à 2019.

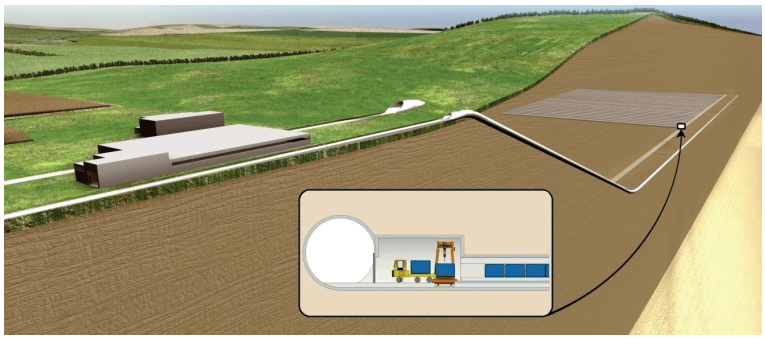


Fig. 1.9 – Illustration du concept de Stockage sous Couverture Intacte [Andra 2012a].

En 2009, le retrait des communes d'Auxon et de Pars-lès-Chavanges (Aube), dont les candidatures pour accueillir le futur centre de stockage FA-VL avaient été retenues la même année par l'Etat, a cependant contraint ce dernier à formuler de nouvelles recommandations fixées en 2010 dans le Plan National de Gestion des Matières et Déchets Radioactifs (PNGMDR). Suite à celles-ci ainsi qu'aux réflexions menées en 2010-2011 par le HCTISN [30], l'Andra a remis en 2012 au Gouvernement un rapport concluant notamment à la priorité du stockage des déchets radifères en raison de la saturation imminente des installations temporaires assurant leur entreposage [Andra 2012a, Andra a]. Des études de caractérisations géologiques ont ainsi été menées dans l'optique d'un éventuel Stockage sous Couverture Remaniée (SCR), illustré en Figure 1.10. Concrètement, le projet consisterait à creuser en surface du site jusqu'à une profondeur d'une quinzaine de mètres, afin d'y placer les colis dans des alvéoles avant de remblayer la zone avec les terres précédemment excavées.

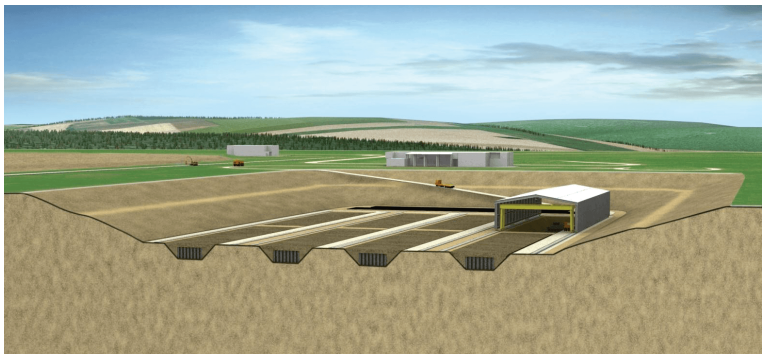


Fig. 1.10 – Illustration du concept de Stockage sous Couverture Remaniée [Andra 2008b].

Concernant les déchets de graphite, outre la poursuite des investigations et des concertations liées à la recherche d'un potentiel site SCI, des options de gestion alternatives, listées ci-après, ont été étudiées conformément aux orientations fixées par le PNGMDR en 2010 [Andra 2012a].

30. Haut Comité pour la Transparence et l'Information sur la Sécurité Nucléaire.

— Un tri consistant à placer au SCR les empilements (≃ 19 000 t), moins actifs, et à Cigéo les autres déchets de graphite (≃ 4000 t), incluant notamment les chemises plus activées.

— La décontamination partielle ou totale par extraction des radionucléides, puis le stockage du graphite décontaminé au SCR, et la prise en charge à Cigéo des résidus concentrés et conditionnés.

Ces perspectives rendent par ailleurs d'autant plus essentielles les campagnes de reconnaissance de site SCR. Bien que 20 % des déchets de graphite soient actuellement entreposés en attente d'une solution de gestion à long terme, le calendrier prévisionnel de démantèlement des caissons UNGG, et notamment la sortie des empilements, impose la mise en œuvre d'une filière de stockage opérationnelle à l'horizon 2022 [Andra 2012a]. Les investigations géologiques en cours ainsi que les études de caractérisation des déchets doivent ainsi permettre de proposer d'ici 2015 un scénario de gestion optimal en termes de faisabilité technique, de coûts et de sûreté du stockage.

1.2.3.2 | Inventaire radiologique des déchets de graphite

Les opérations de démantèlement des réacteurs UNGG et de gestion des déchets de graphite doivent être conçues de manière à anticiper les différents scénarios de contamination des eaux et de l'air de démantèlement, ainsi que de l'environnement des futurs sites d'entreposage et/ou de stockage. De fait, leur mise en œuvre est en grande partie conditionnée par l'inventaire radiologique des graphites irradiés, dont la majeure partie des radionucléides sont des produits d'activation d'impuretés constitutives, soumises au bombardement neutronique en réacteur.

La Figure 1.11 présente l'évolution temporelle de l'activité due aux principaux radionucléides contribuant à cet inventaire, dont les plus contraignants dans le cadre de la gestion des déchets de graphite sont le carbone 14, le chlore 36 et le tritium. Notons que les activités initiales indiquées sur cette figure reposent sur les données d'inventaire de 2008, réactualisées depuis mais non accessibles à l'heure actuelle.

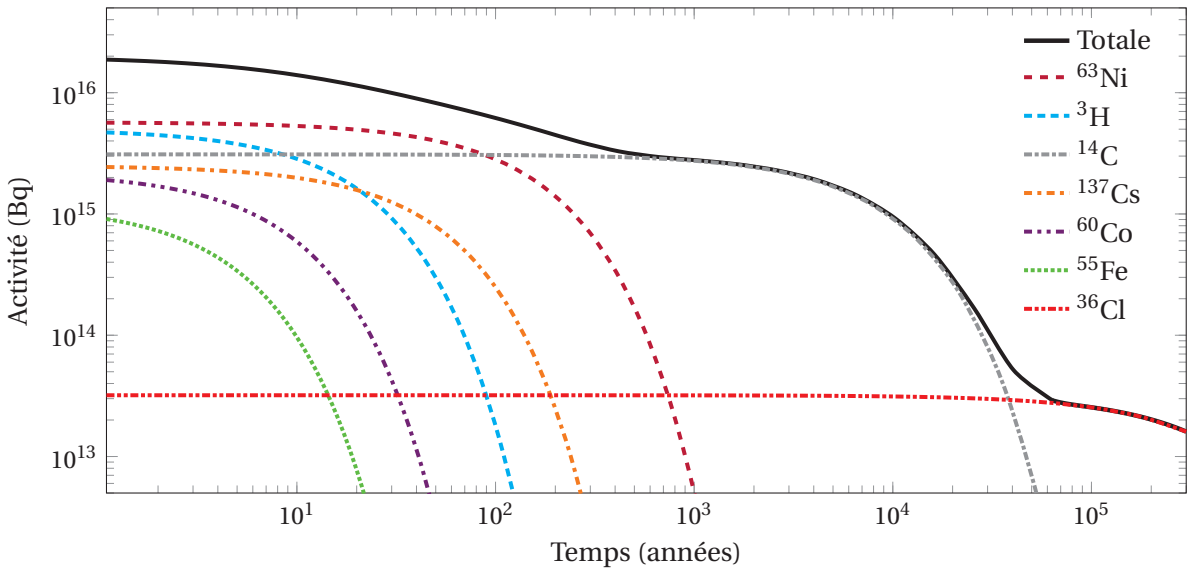


Fig. 1.11 – Décroissance de l'activité des principaux radionucléides contenus dans les déchets de graphite d'après les données initiales de l'inventaire de 2008 [Andra 2008a].

D'un point de vue radiologique, le ^{14}C se présente comme l'un des deux radioéléments à vie longue dimensionnants pour le stockage des déchets, d'une part en raison de sa forte contribution

à leur activité initiale, et d'autre part car sa durée de vie (≃ 5 700 ans) implique une activité à long terme. Il présente en outre de fortes incertitudes sur sa forme chimique (organique ou inorganique) lors de sa lixiviation, *i.e.* après resaturation du site de stockage et infiltration de l'eau au contact du graphite. Le ^{14}C ne présente pas de risque en termes d'exposition externe, mais vis-à-vis de son assimilation par les organismes vivants, si bien qu'il est essentiel d'en comprendre le comportement dans les déchets de graphite en situation de stockage (vitesse de relâchement, spéciation, etc).

Le ^{36}Cl, bien que ne contribuant que faiblement à l'inventaire initial des déchets, est également dimensionnant de par sa forte mobilité dans les milieux argileux envisagés pour accueillir le futur stockage, mais également en raison de sa période de 301 000 ans rendant les déchets actifs à très long terme.

1.3 | Positionnement de la thèse

La problématique associée au tritium diffère de celles posées par le ^{14}C et le ^{36}Cl dans le sens où sa courte durée de vie (12,312 ans) n'en fait pas un élément dimensionnant pour le stockage à long terme des graphites irradiés. En revanche, le tritium contribue avec le ^{63}Ni et le ^{14}C à l'essentiel de leur inventaire radiologique initial. Il est donc susceptible de poser un certain nombre de problèmes à plusieurs niveaux du processus de démantèlement des réacteurs et de gestion des déchets.

1.3.1 | Implications liées à la présence de tritium dans les déchets de graphite

Le tritium présente tout d'abord une double problématique relative aux différents scénarios de gestion des déchets de graphite, décrits en section 1.2.3.1.

— Dans l'hypothèse d'un stockage direct de ces déchets, la problématique repose essentiellement sur le risque de dégazage du tritium en phase opérationnelle d'exploitation du site, mais concerne également, dans le cas d'un stockage en subsurface, le marquage à court terme de l'environnement après la fermeture des ouvrages (contamination au tritium des sols, des formations hydrologiques de surface, de la faune, de la flore, etc).

— Dans l'hypothèse d'un traitement du graphite avant stockage, la mis en œuvre d'un procédé de décontamination doit permettre de réduire l'activité et la durée de vie des déchets afin de les rendre acceptables d'un point de vue radiologique pour un stockage ultérieur en surface ou subsurface. Un tel traitement consisterait notamment à extraire les radionucléides à vie longue tels que le ^{14}C et le ^{36}Cl, mais également le tritium du fait de sa forte contribution à l'inventaire initial des graphites irradiés, ainsi qu'en raison des problèmes qu'il soulève dans le cadre du stockage en phase d'exploitation.

Par ailleurs, le tritium est également susceptible d'impacter la sûreté des opérations de démantèlement des réacteurs UNGG. Dans le cas où le démantèlement est prévu sous eau (SLA1, SLA2 et BUA1), les très faibles taux de lixiviation du tritium dans le graphite en eau de démantèlement ne posent pas de problème majeur. En revanche, dans le cas d'un démantèlement sous air (CHA1 et CHA2), la principale problématique concerne le risque de dégazage du tritium lors de la découpe des empilements, notamment par échauffement local du graphite ou par échange isotopique après la mise en suspension de poussières contaminées au tritium dans l'air de démantèlement.

Enfin, bien que les empilements soient actuellement conditionnés à une hygrométrie très inférieure à 50 % HR, des interrogations subsistent néanmoins quant à un éventuel relâchement de

tritium par échange isotopique avec la vapeur d'eau contenue dans l'air de conditionnement des réacteurs. Afin d'assurer la sûreté des opérations de démantèlement en cours ou à venir, le suivi radiologique des caissons porte une attention particulière à de tels rejets de tritium.

Dans ce contexte, il paraît donc essentiel d'obtenir des éléments de compréhension sur l'inventaire radiologique des déchets de graphite, et notamment sur la localisation, la concentration et la spéciation du tritium après l'arrêt des réacteurs. Ces éléments doivent permettre dans un second temps de caractériser le comportement du tritium lors du maintien des empilements dans les caissons et au cours de leur démantèlement, ainsi qu'en situation de stockage ou de décontamination des déchets de graphite.

1.3.2 | Objectifs de la thèse

D'un point de vue général, une partie du travail réalisé au cours de la thèse a vocation à préciser certains aspects concernant la formation du tritium dans le graphite UNGG, ainsi que les conditions pouvant avoir conduit à son relâchement durant le fonctionnement des réacteurs, notamment sous l'effet de la température et de la radiolyse du caloporteur. Un tel travail doit ainsi permettre d'apporter un éclairage sur l'inventaire et la localisation du tritium après l'arrêt des réacteurs UNGG. Par ailleurs, un second volet vise à contribuer à l'établissement des scénarios d'anticipation des rejets de tritium risquant de se produire par dégazage thermique ou par échange isotopique, d'une part lors du maintien des empilements dans les caissons, ainsi que durant leur démantèlement, et d'autre part au cours du stockage et d'un éventuel traitement de décontamination des déchets de graphite.

Afin de répondre à ces objectifs, notre étude expérimentale repose sur la technique d'implantation ionique en deutérium, destinée à simuler la présence de tritium dans des échantillons de graphite nucléaire vierge (non irradié). Ce choix permet d'une part de s'affranchir des contraintes techniques liées à l'utilisation de matières radioactives, et assure d'autre part le contrôle de la profondeur et de la quantité d'ions implantés *via* leur énergie et leur fluence, autorisant la réalisation d'études paramétriques.

Le travail réalisé s'est attaché en premier lieu à comprendre d'un point de vue fondamental les différents mécanismes mis en jeu lors de la migration thermique du deutérium implanté dans le graphite. Le comportement du deutérium a par la suite été étudié dans des conditions s'approchant de celles présentes en réacteur (essentiellement sous mélange gazeux représentatif du caloporteur UNGG, radiolysé ou non), ainsi que vis-à-vis des problématiques liées non seulement aux phases de maintien en réacteur et de démantèlement des empilements, mais également à une éventuelle décontamination des déchets de graphite (en présence de vapeur d'eau).

La suite de ce manuscrit est divisée en quatre chapitres articulés autour des problématiques venant d'être exposées. Après un travail de recherche bibliographique synthétisé dans le Chapitre 2, portant notamment sur le comportement des isotopes de l'hydrogène dans le graphite nucléaire, le Chapitre 3 présente les étapes de caractérisation initiale et d'implantation ionique en deutérium dans les matériaux de référence. Le Chapitre 4 détaille quant à lui l'étude fondamentale des mécanismes migratoires observés sous atmosphère inerte. Enfin, le Chapitre 5 expose les investigations liées à l'évolution de ces mécanismes en présence d'un gaz représentatif du caloporteur UNGG ou de vapeur d'eau.

CHAPITRE | 2

ETAT DE L'ART SUR LE GRAPHITE NUCLÉAIRE ET LE COMPORTEMENT DES ISOTOPES DE L'HYDROGÈNE DANS LES MATÉRIAUX CARBONÉS

2.1 Rappels bibliographiques sur le graphite nucléaire 23
2.1.1 Structure multi-échelle . . . 24
2.1.2 Synthèse industrielle . . . 25
2.1.3 Principales caractéristiques des graphites UNGG . . . 27
2.2 Altération thermique et radiative du graphite en réacteur 28
2.2.1 Effets de l'oxydation thermique . . . 28
2.2.2 Effets de l'irradiation neutronique . . . 31
2.2.2.1 Effet Wigner . . . 32
2.2.2.2 Evolution des propriétés mécaniques et thermiques du graphite sous irradiation 33
2.2.3 Effets de la corrosion radiolytique . . . 34
2.2.3.1 Radiolyse du caloporteur et corrosion du graphite . . . 34
2.2.3.2 Formation de dépôts . . . 36
2.3 Comportement des isotopes de l'hydrogène dans le graphite et les matériaux carbonés 37
2.3.1 Sources de production de tritium en réacteur . . . 38
2.3.2 Mécanismes de migration de l'hydrogène dans le graphite . . . 40
2.3.2.1 Etudes par exposition à un gaz d'hydrogène . . . 40
2.3.2.2 Etudes par implantation ionique . . . 43
2.3.3 Effets thermiques . . . 44
2.3.3.1 Etudes de thermodésorption . . . 44
2.3.3.2 Etudes profilométriques après recuits . . . 46
2.3.3.3 Spéciation de l'hydrogène et échange isotopique . . . 49
2.3.4 Effets de l'altération du graphite . . . 51
2.3.4.1 Oxydation thermique . . . 51
2.3.4.2 Irradiation neutronique . . . 52
2.4 Synthèse de l'état de l'art et orientations de la thèse 56

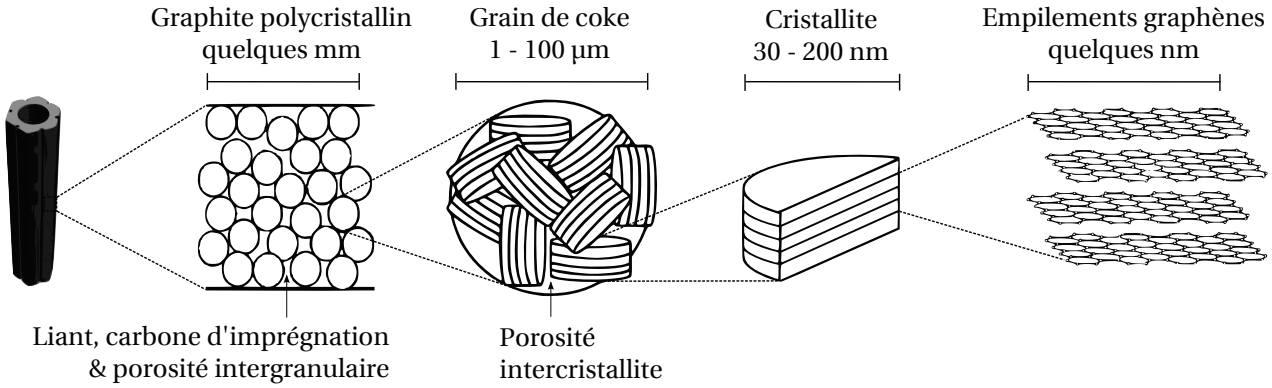
Ce second chapitre présente l'état de l'art constituant la base bibliographique de l'étude. Il traite en premier lieu des propriétés structurales et physico-chimiques du graphite nucléaire ainsi que de leur évolution en réacteur. Une synthèse des connaissances sur le comportement des isotopes de l'hydrogène dans différents types de graphite est exposée dans un second temps.

2.1 | Rappels bibliographiques sur le graphite nucléaire

Le graphite est un minéral thermodynamiquement stable aux conditions normales de température et de pression (CNTP ~ 20 °C, 1 bar), constituant l'une des formes allotropiques naturelles du carbone avec le diamant, la lonsdaléite et la chaoite. Il se forme à l'état naturel au contact des roches carbonatées par cristallisation du carbone organique ou réduction du CO_2, ainsi qu'à partir de sédiments renfermant des résidus de matières organiques carbonées tels que le bitume ou le charbon [Harben et Kužvart 1997].

2.1.1 | Structure multi-échelle

Le graphite nucléaire est un matériau de synthèse polycristallin, constitué de grains de coke mesurant typiquement de 1 à 100 µm, agglomérés *via* un liant (carbone) et graphitisés à haute température (> 2500 °C) [Bonal et Robin 2006]. Comme le montre la Figure 2.1, chacun de ces grains résulte d'un amas de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres et dont la taille varie de 30 à 200 nm environ. Celles-ci sont elles-mêmes issues de l'empilement de fragments de plans graphènes formant des domaines cohérents appelés Unités Structurales de Base (USB). La structure cristallographique de ces dernières repose sur l'empilement de trois plans graphènes décalés entre eux selon un schéma "ABAB". Les plans A et B, espacés de 3,354 Å, 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 leurs atomes de carbone.



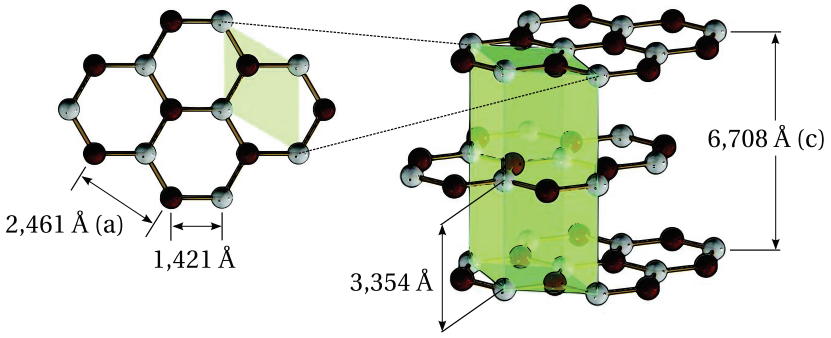


Fig. 2.1 – Représentations de la structure du graphite nucléaire (la maille cristalline est schématisée en vert, et les atomes de carbone colorés alternativement en sombre et clair) d'après [Atsumi 2003] et [Hembacher *et al.* 2003].

Par ailleurs, chaque plan résulte d'un ensemble de motifs hexagonaux (cycles aromatiques) formés par des atomes de carbone hybridés sp^2, distants de 1,421 Å entre plus proches voisins, et liés à des angles de 120° par de fortes liaisons covalentes à l'origine de la bonne conductivité électrique du graphite. Sur la représentation de la structure cristalline de ce dernier en Figure 2.1, les distances *a* et *c* se rapportent respectivement aux directions parallèle et perpendiculaire aux plans graphènes, alors que la zone colorée en vert correspond à la maille élémentaire du réseau cristallin hexagonal.

Cette organisation multi-échelle entraîne la présence de deux principaux types de porosités au sein du graphite nucléaire : les pores intergranulaires et intercristallites, *i.e.* intragranulaires [Brésard et Bonal 2000]. A l'échelle millimétrique, l'aspect polygranulaire du matériau résulte en une porosité totale élevée, de l'ordre de 25 % par exemple pour le graphite de SLA2, dont 4 % de porosité fermée issue de la contraction des plans graphènes selon l'axe *c* lors du procédé de synthèse (cf. section 2.1.2) [Comte 2010]. Notons que certaines imperfections du réseau cristallin peuvent se traduire par la présence de lacunes (atomes de carbone manquants au sein de la maille élémentaire), de défauts d'empilement (non maintien de la structure ABAB des plans), ou encore de défauts d'inclinaison (plans non parfaitement parallèles les uns par rapport aux autres).

2.1.2 | Synthèse industrielle

Le graphite nucléaire UNGG a été synthétisé par Pechiney SA[1] ainsi que par la Compagnie Industrielle Savoie-Acheson[2] *via* un procédé permettant d'obtenir un graphite de qualité supérieure, qualifiée de nucléaire, présentant une concentration relativement faible en impuretés (cf. section 2.1.3) [Bérenger 2007].Le graphite est obtenu industriellement à partir de cokes provenant du craquage[3] des résidus de distillation du pétrole ou du goudron de houille (riches en molécules aromatiques formant la maille élémentaire du réseau graphène), dont les conditions thermodynamiques en déterminent la densité et la microstructure, présentée en Figure 2.2. Le coke est dit anisotrope (ou "à aiguilles") lorsque les cristallites sont orientées parallèlement les unes par rapport aux autres, et isotrope dans le cas de cristallites agencées sous forme concentrique dans une structure dite "en peau d'oignon". Il est généralement calciné à une température supérieure à 1000 °C afin d'en éliminer l'essentiel des composés volatils.

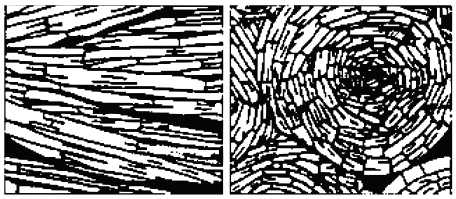


Fig. 2.2 – Visualisations de la microstructure des cokes de pétrole anisotrope dit à aiguilles (à gauche) et isotrope (à droite) [Cornuault 1981].

Différents types de cokes très purs, anisotropes et relativement pauvres en cendres, ont été importés en France depuis les raffineries américaines de Lima (Ohio) et Lockport (Illinois) afin de synthétiser le graphite nucléaire utilisé dans les centrales UNGG. Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2.1.

Coke	Lockport L			Lockport M		Lima		
Réacteur	CHA1	CHA2	CHA3	CHA3 [a]	SLA1	SLA2	BUA1	Vandellòs
Densité	1,696	1,671	1,700	1,669	1,683	1,684	1,685	1,693
Cendres (ppm)	178	106	107	121	80	98	98	106
$\sigma_{capture}$ (mb) [b]	3,86	3,75	3,75	3,74	3,69	3,76	3,74	3,76

a. Fin de campagne.
b. Section efficace de capture neutronique.

Tab. 2.1 – Caractéristiques des cokes utilisés pour la synthèse des graphites nucléaires du parc UNGG français (EDF) et espagnol (Hifrensa) [Bonal *et al.* 2002].

L'autre matière première intervenant dans la synthèse du graphite est le brai de houille ou de pétrole[4], utilisé d'une part comme liant, afin de permettre l'agglomération des particules de coke entre elles, et d'autre part comme produit d'imprégnation. Ce dernier est destiné à combler autant que possible la porosité du matériau afin d'en améliorer les propriétés mécaniques (de 50 à 60 %), neutroniques, chimiques et électriques, ainsi que d'en augmenter la densité apparente (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) [Baker 1971, Gauthron 1986]. Le brai de houille est généralement utilisé comme liant et produit d'imprégnation, alors que le brai de pétrole sert uniquement de brai imprégnant en raison de son rendement moindre en tant que liant.

1. Groupe français cédé en 1993 à l'industriel allemand SGL Carbon GmbH.
2. La CISA a depuis été rachetée par l'UCAR (branche graphite d'Union Carbide Corp.).
3. Technique élaborée aux Etats-Unis dans les années 1930 consistant à "casser" les molécules organiques en éléments plus légers dont la nature est définie par les conditions de température et de pression du procédé.
4. Fractions aromatiques des résidus de distillation et de raffinage permettant en tant que liant 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, Vaudey 2010].

La fabrication industrielle du graphite nucléaire, décrite en Figure 2.3, débute par le broyage et le tamisage du coke calciné. Trois tamis de 1,6, 0,8 et 0,4 mm permettent de trier les fragments selon leur granulométrie, les particules de taille inférieure à 0,4 mm (dont plus de 50 % inférieurs à 74 µm) étant qualifiées de fines [Bérenger 2007, Cornuault 1981]. Notons que le graphite d'empilement des réacteurs UNGG est synthétisé à partir de l'ensemble du broyat, alors que celui de chemise l'est uniquement à partir des grains de 0,4 à 0,8 mm et des particules fines. Les différentes granulométries sélectionnées sont mélangées à 165 °C avec environ 25 % de brai de houille (liant). La pâte ainsi obtenue subit une étape de formage à 110 °C par filage ou par compression (unidirectionnelle ou isostatique) permettant d'orienter les particules de coke parallèlement à l'axe de filage ou perpendiculairement à la direction de compression selon la technique utilisée [Brésard et Bonal 2000, Bonal et Robin 2006, Baker 1971, Gauthron 1986].

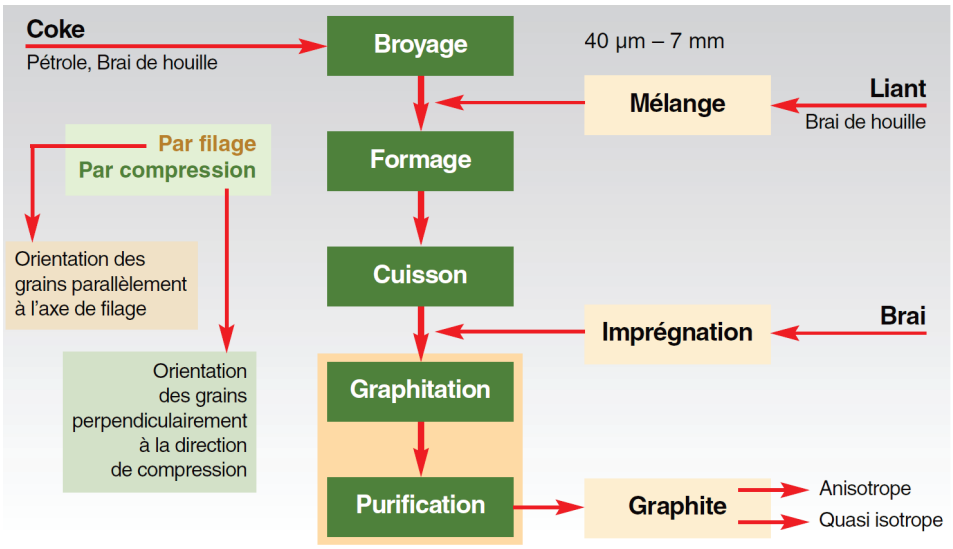


Fig. 2.3 – Etapes de synthèse industrielle du graphite nucléaire [Bonal et Robin 2006].

La cokéfaction du liant est ensuite réalisée progressivement (3 à 5 semaines afin d'éviter une rupture du matériau), sur plusieurs cycles de cuisson jusqu'à une température finale d'environ 800 °C. A l'issue de cette étape, le produit a alors perdu environ 10 % de sa masse et subi une contraction volumique de l'ordre de 3 % [Vaudey 2010]. Des additifs (0,5 à 2 % de minéraux et 1 à 2 % d'huile de filage) ajoutés à la pâte crue durant l'étape de mélange, permettent par ailleurs d'en faciliter l'écoulement au cours du formage et d'éviter le fluage du matériau lors du dégazage des impuretés.

L'important relâchement d'espèces volatiles hydrogénées, lors de la fonte et de la cokéfaction du brai vers 480 °C conduit à la formation de bulles de gaz à l'origine d'une partie des porosités ouvertes et fermées du graphite. De ce fait, le produit cuit est ensuite densifié à chaud par une ou deux étapes d'imprégnation de brai [5] réalisées en autoclave initialement sous vide afin d'évacuer l'air présent à l'intérieur des pores, puis sous une pression moyenne de 10 bars afin de maximiser la pénétration du brai dans la porosité intergranulaire. Le graphite d'empilement des réacteurs UNGG a généralement subi une seule imprégnation (mis à part l'empilement de G1 et les réflecteurs de G2 et G3, non imprégnés) alors que le graphite de chemise en a subies deux. Les chemises étant conçues pour supporter sur leur épaisseur annulaire le poids de l'ensemble des cartouches de combustible empilées au dessus d'elles, la double imprégnation leur a été appliquée afin d'en accroître la résistance aux contraintes de compression.

La graphitisation du produit est finalement réalisée sur une période de 21 à 27 jours, entre

5. L'augmentation de la densité apparente du matériau est d'environ 0,1 après une imprégnation. La seconde étant bien moins efficace, ce traitement ne présente plus aucun intérêt au-delà de deux imprégnations [Cornuault 1981].

2500 °C et 3000 °C dans des fours Acheson[6]. Cette étape s'accompagne d'une perte de masse de 3 à 5 %, ainsi que d'une augmentation d'environ 2 % de la densité apparente du matériau et d'une diminution de 10 à 15 % de sa résistance à la rupture. Un traitement épurant à base d'agents halogénés tels que le MgF_2, le NaF, ou encore le Cl_2, permet en outre d'évacuer les impuretés présentes dans la matrice de carbone (B, H, S, métaux, etc) sous forme de fluorures gazeux [Bonal et Robin 2006, Vaudey 2010]. Le graphite ainsi obtenu présente alors une qualité qualifiée de nucléaire.

D'un point de vue structural, la synthèse du graphite consiste en une évolution nanocristalline du matériau schématisée en Figure 2.4 [Rouzaud et Oberlin 1989, Gauthron 1986, Bérenger 2007]. La cuisson est ainsi destinée à former les empilements de fragments de plans graphènes (USB) orientés aléatoirement. Lors de l'étape de graphitisation, ces USB forment dans un premier temps des empilements de plus en plus importants avant de s'assembler progressivement en couches distordues au fur et à mesure de la montée en température. Ces couches s'aplanissent au delà de 2000 °C de façon à obtenir des monocristaux de graphite.

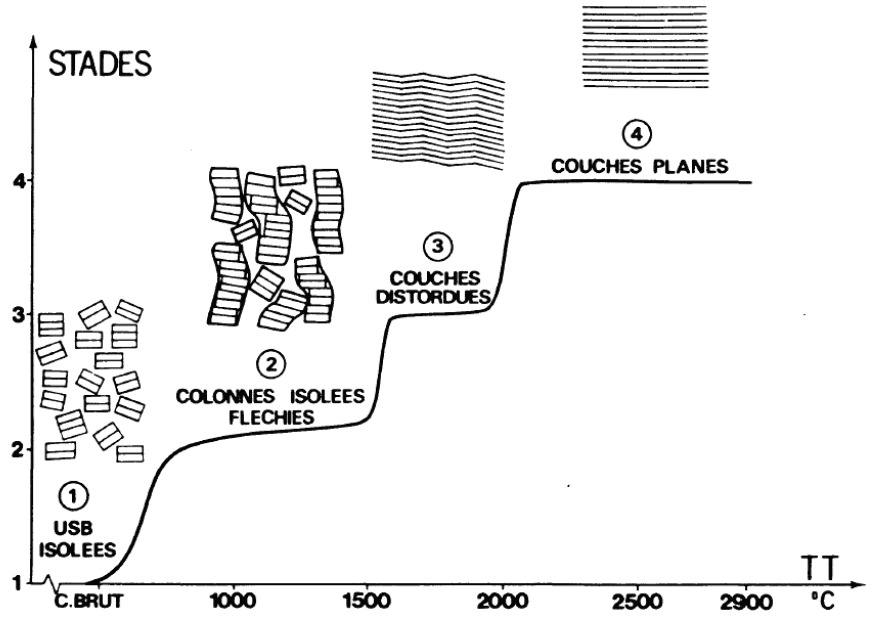


Fig. 2.4 – Evolution structurale du matériau au cours des étapes de synthèse du graphite nucléaire [Rouzaud et Oberlin 1989].

2.1.3 | Principales caractéristiques des graphites UNGG

Le graphite ayant subi une seule imprégnation (empilements et réflecteurs) présente une structure anisotrope et une densité apparente d'environ 1,68 [Cornuault 1981]. Le graphite imprégné à deux reprises, afin d'accroître la tenue mécanique des chemises, se caractérise quant à lui par une densité de l'ordre de 1,79. Par ailleurs, l'âme sellée à l'intérieur des éléments combustibles à partir de SLA2 (cf. Chap. 1 - section 1.1.2.1) est constituée d'un graphite à grains fins plus dense. Bien qu'il soit vulnérable aux efforts de traction, le graphite nucléaire supporte en revanche relativement bien les contraintes compressives [Bonal *et al.* 2002]. La résistance mécanique en compression des graphites UNGG dans le sens du filage varie de 36,5 MPa pour l'empilement de CHA2 à 43,7 MPa pour celui de SLA2. Perpendiculairement à l'axe de filage, cette résistance est de l'ordre de 36 à 38 MPa selon les réacteurs. Enfin, le graphite conserve ses propriétés mécaniques jusqu'à environ 2000 °C en absence d'irradiation.

6. Fours à chauffage résistif constitués d'un cœur en graphite dans lequel passe un courant électrique de l'ordre de 200 A à une tension de 40 000 à 50 000 V (8-10 MW).

La connaissance des teneurs en impuretés dans les graphites vierges UNGG a été rendue nécessaire par les problèmes d'activation de certaines d'entre elles, conduisant d'une part à la production d'absorbants neutroniques (poisons) nuisibles au rendement des centrales, et d'autre part à la formation de radionucléides contribuant à l'inventaire radiologique du graphite après arrêt des réacteurs (cf. Chap. 1 - section 1.2.3.2) [Brésard et Bonal 2000]. Le Tableau 2.2 présente quelques valeurs de concentrations en impuretés mesurées par analyses chimiques dans les graphites vierges d'empilement et de chemise des réacteurs UNGG EDF.

GRAPHITE	EMPILEMENT					CHEMISES			
Réacteur	CHA1	CHA2	CHA3	SLA1	SLA2	BUA1	CHA2	CHA3	SLA1-2 & 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	-

Tab. 2.2 – Teneurs en impuretés dans les graphites vierges UNGG [Brésard et Bonal 2000].

En raison de la variabilité du matériau, ces teneurs sont à considérer en tant qu'ordre de grandeur. On peut remarquer qu'elles varient pour un réacteur donné entre l'empilement et les chemises, mais également entre les différents réacteurs du parc. D'une 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.

2.2 | Altération thermique et radiative du graphite en réacteur

Les conditions de température et d'irradiation jouent un rôle essentiel dans l'évolution des propriétés structurales du graphite en réacteur. En plus d'affecter le rendement et la durée de vie du réacteur, l'altération du graphite ainsi que les facteurs qui l'engendrent, conditionnent en grande partie l'inventaire radiologique du modérateur à l'arrêt de la centrale.

2.2.1 | Effets de l'oxydation thermique

En absence de catalyseur, l'oxydation thermique est décrite de manière générale par les étapes physico-chimiques détaillées ci-après, conduisant à une dégradation des propriétés mécaniques et thermiques du graphite [Blanchard 2000, Baker 1971, Babout 2004, Babout *et al.* 2005].

— La migration et l'adsorption des molécules oxydantes à la surface du graphite par chimi- et physisorption [7] ou sa diffusion à l'intérieur des pores [Gouider 2004].

— La formation de liaisons C-O par chimisorption et la réduction du carbone par liaisons C-H.

— La rupture des liaisons C-C, puis la désorption et la migration des produits d'oxydation tels que CO ou CO_2 vers la surface du graphite.

La gazéification du carbone laisse de nombreuses liaisons très réactives, qui selon les conditions thermodynamiques dans lesquelles le graphite est oxydé, peuvent soit reformer des liaisons C-C, soit participer à la chimisorption de nouvelles molécules oxydantes, ou bien rester libres en attente de réagir (liaisons pendantes) [Silbermann 2013]. Les réactions chimiques les plus efficaces dans les processus d'oxydation thermique du graphite, présentées ci-après, font essentiellement intervenir les molécules oxydantes O_2 (réactions exothermiques 2.1 et 2.2), CO_2 (réaction endothermique 2.3, dite de Boudouard) et H_2O (réaction endothermique 2.4 et suivantes) [Gouider 2004]. L'énergie d'activation associée à ces réactions, bien que dépendant de la molécule oxydante, ne dépend pas de ses variations de concentration [Kim et No 2006].

$$\frac{1}{2}O_2 + C \rightleftharpoons CO \qquad \Delta H = -110,4 \text{ kJ mol}^{-1} \tag{2.1}$$

$$\text{et } O_2 + C \rightleftharpoons CO_2 \qquad \Delta H = -393,2 \text{ kJ mol}^{-1} \tag{2.2}$$

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO \qquad \Delta H = +172,5 \text{ kJ mol}^{-1} \tag{2.3}$$

$$H_2O + C \rightleftharpoons CO + H_2 \qquad \Delta H = +131,3 \text{ kJ mol}^{-1} \tag{2.4}$$

$$\text{et/ou } 2H_2O + C \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2 \tag{2.5}$$

$$\text{puis } 2H_2 + C \rightleftharpoons CH_4 \tag{2.6}$$

$$\text{ou } H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \tag{2.7}$$

Les mécanismes réactionnels gouvernant l'oxydation thermique du graphite sont régis par la nature, la cinétique de migration et la pression partielle de l'oxydant, ainsi que par la surface des pores accessibles au gaz et le taux de désorption des produits d'oxydation. De plus, la réactivité du graphite vis-à-vis de l'oxydant dépend étroitement de ses caractéristiques physico-chimiques et microstructurales (distribution et tailles des pores, degré de graphitisation, etc). En réacteur, les défauts d'irradiation et la présence de dépôts à la surface des pores (cf. section 2.2.2 et 2.2.3.2) influent également sur la cinétique d'oxydation du graphite.

On distingue généralement trois régimes caractérisés par différents taux de réaction, et illustrés en Figure 2.5 par 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 et Robin 2006, Blanchard 2000, Kim et No 2006, Luo *et al.* 2004]. La Figure 2.6 présente quant à elle la cinétique d'oxydation du graphite sous air sec à 500, 700 et 900 °C, températures correspondant approximativement à ces trois régimes.

7. Généralement, les espèces oxygénées forment une couche chimisorbée (liaisons covalentes avec le carbone) constituée de complexes polaires attirant et fixant les molécules d'eau par physisorption (liaisons Van der Waals avec la couche chimisorbée) [Gouider 2004].

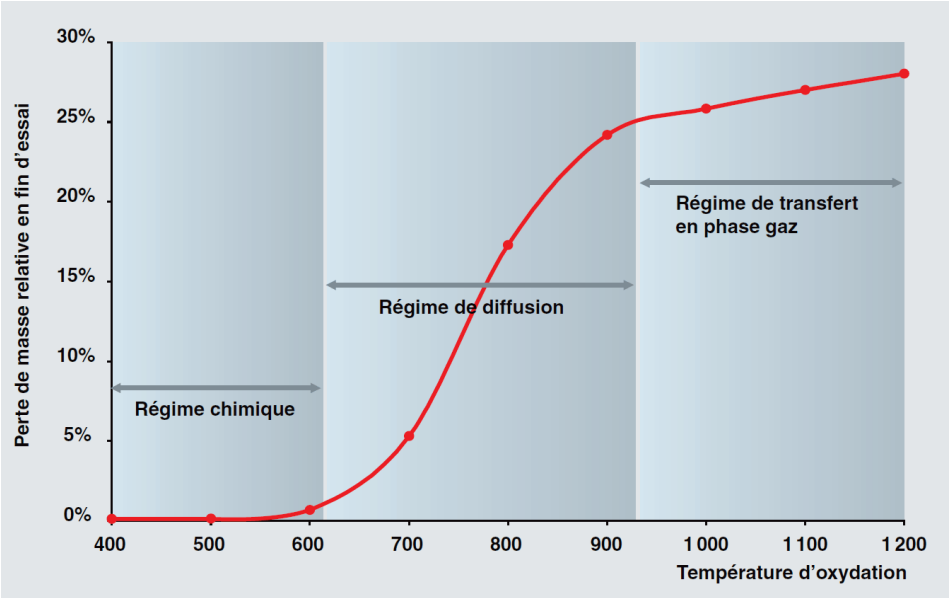


Fig. 2.5 – Evolution de la perte de masse relative du graphite après 4 h d'oxydation sous air sec à différentes températures [Bonal et Robin 2006].

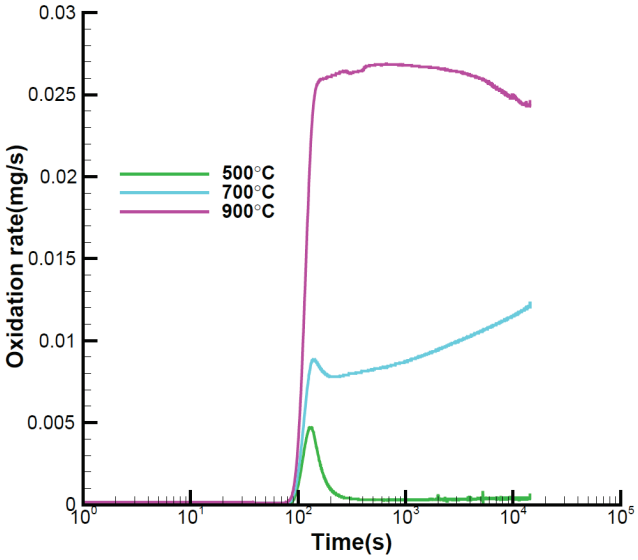


Fig. 2.6 – Evolution temporelle du taux d'oxydation du graphite sous air sec ($[H_2O] < 2$ ppm) à différentes températures [Luo *et al.* 2004].

— En régime chimique (en-dessous de 600 °C), l'oxydation dans les pores étant lente et quasiment homogène sur la profondeur de pénétration du gaz, il n'y a pas d'évolution de la microstructure du graphite, si bien que la surface des pores accessibles et la concentration de l'oxydant restent stables. Le taux de réaction est quant à lui indépendant du temps d'oxydation, et essentiellement régi par les propriétés intrinsèques du matériau, notamment par sa réactivité chimique.

— En régime de diffusion (entre 600 et 900 °C), la microstructure du graphite est modifiée par l'ouverture de certains pores et par la création de méso- et de macroporosités à partir des micropores accessibles à l'oxydant. Il en résulte une oxydation hétérogène, active principalement aux surfaces accessibles et limitée par la diffusion de l'oxydant dans les pores.

— En régime de transfert en phase gaz (au delà de 900 °C), la réactivité chimique du graphite est telle que l'oxydation est essentiellement superficielle. L'apparition d'un gradient de concentration de l'oxydant entre la surface et la profondeur conduit à une diminution du taux de réaction avec le temps d'oxydation.

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 accessibles des pores qui ne l'étaient pas initialement [Gauthron 1986, Babout 2004, Babout *et al.* 2005, Lang *et al.* 1968]. Cependant, l'oxydation du graphite par l'oxygène et l'eau ne devient significative qu'à partir de 600 et 800 °C respectivement [Bonal 2007, Blanchard 2000]. Par ailleurs, le rendement de la réaction de Boudouard (2.3) reste relativement faible dans le domaine de fonctionnement des réacteurs UNGG (< 500 °C). On peut donc penser que l'oxydation thermique du graphite sous caloporteur n'a pas joué un rôle prépondérant dans l'évolution de ses propriétés physico-chimiques en réacteur.

Notons enfin que la quantité et la localisation des impuretés dans le graphite influent 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, diminuant localement l'énergie d'activation en augmentant le taux de réaction [8]. En présence de catalyseurs, on ne peut donc pas considérer que l'oxydation thermique du graphite soit homogène, même en régime chimique [Baker 1971, Luo *et al.* 2004].

2.2.2 | Effets de l'irradiation neutronique

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, schématisée en Figure 2.7, constituée d'une lacune dans le réseau d'un plan graphène et de l'atome de carbone interstitiel éjecté entre ce plan et le plan voisin. Lorsque la distance de déplacement du carbone est supérieure aux distances interatomiques de la maille cristalline, des cascades de collisions secondaires, généralement par grappes de moins de 10 atomes, se produisent et engendrent davantage de lacunes dans le réseau [AIEA 2000]. A titre indicatif, en 11,3 années de fonctionnement à équivalent pleine puissance, une fluence de $3,4 \times 10^{21}$ n cm^{-2} a conduit à une déstructuration moyenne du modérateur de SLA2 de l'ordre de 2,6 déplacements par atome de carbone (dpa) [Vaudey 2010, Bonal et Robin 2006].

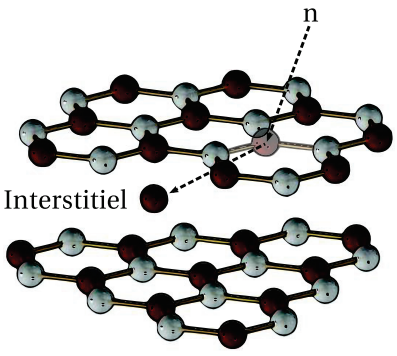


Fig. 2.7 – Illustration de la formation d'une paire de Frenkel dans le graphite sous bombardement neutronique.

Ce modèle présente cependant une vision assez rudimentaire des effets induits par l'irradiation neutronique dans le graphite, l'évolution du réseau cristallin soumis aux cascades de collisions secondaires se révélant 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, engendrent la création de systèmes de défauts pouvant se présenter sous différentes configurations, dont deux exemples sont donnés ci-après [Telling et Heggie 2007, Ewels 2002, Heggie *et al.* 2011, Li *et al.* 2005, Silbermann 2013].

8. D'autres impuretés, telles que le bore en présence de phosphore, ont en revanche un effet inhibiteur.

— 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, celle-ci laissant place à une liaison faible entre les deux atomes l'encadrant. Les liaisons formées entre les plans provoquent notamment une déformation de ceux-ci en direction du carbone interstitiel.

— Le défaut de Stone-Wales, correspondant à une rotation à 90° de deux atomes de carbone du réseau avec conservation de la longueur de leur liaison, résulte quant à lui en une modification structurale de la maille cristalline.

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. Ce phénomène engendre des boucles de dislocations contribuant à un fléchissement des plans et à une dilatation cristalline selon l'axe *c* [Heggie *et al.* 2011, Bonal 2008, Tanabe *et al.* 1995, Wood 1980, Neighbour 2001]. De même, la migration et la coalescence des lacunes résultent en une contraction des plans selon l'axe *a*. Ces variations dimensionnelles, bien que dépendant fortement du type de graphite (degré de graphitisation, isotropie, etc), 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 *et al.* 2005]. A l'échelle macroscopique, ces effets conduisent à une dégradation des caractéristiques thermiques et mécaniques du graphite (cf. section 2.2.2.2). Entre 300 et 700 °C, les lacunes deviennent plus mobiles et commencent à se recombiner avec les amas d'interstitiels interplanaires. On observe alors une contraction cristalline selon les deux axes [Gauthron 1986, Bonal 2008], et à plus grande échelle, une limitation de la dégradation de propriétés telles que la conductivité thermique du graphite.

2.2.2.1 | Effet Wigner

En dessous de 115 °C, les lacunes créées dans le graphite soumis à une fluence supérieure à $1,6 \times 10^{20}$ n cm^{-2} (~ 0,11 dpa) ne se recombinent pas avec les interstitiels du fait de la faible mobilité des défauts isolés (1-4 atomes) [Bonal et Robin 2006]. Il en résulte une augmentation d'énergie interne appelée énergie Wigner issue de l'accumulation des atomes de carbone en position interstitielle hors équilibre. 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/$d\Theta$), présenté en Figure 2.8.

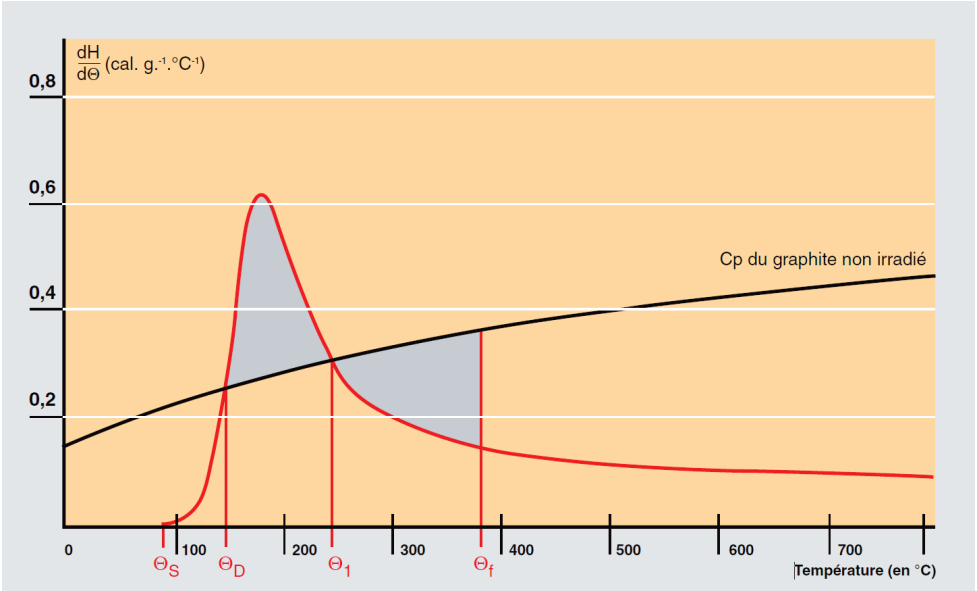


Fig. 2.8 – Spectre d'énergie Wigner d'un graphite irradié à 60 °C et à la fluence de fission équivalente pour le graphite (ϕFG) de $1,74 \times 10^{20}$ n cm^{-2} [Bonal et Robin 2006].

Lorsque ce pic devient supérieur à la chaleur spécifique C_p du matériau [9], il se produit alors un dégagement de chaleur spontané traduisant une montée adiabatique de la température du graphite pouvant atteindre localement 1200 °C. Ce phénomène est à l'origine de l'incendie survenu dans la centrale de Windscale (actuellement Sellafield, Seascale, Royaume-Uni) en 1957 lors d'une opération d'entretien du graphite d'une pile expérimentale refroidie à l'air et fonctionnant à basse température (< 200 °C) [Arnold 2007]. L'effet Wigner disparaît au-dessus d'une température d'irradiation de 300 °C avec la recombinaison des lacunes et des interstitiels au fur et à mesure de leur formation, si bien que les risques dus à ce phénomène restent faibles dans les modérateurs UNGG [Bonal et Robin 2006]. Des recuits réguliers de l'empilement de G1, dont la température pouvait descendre bien en dessous de 150 °C, ont néanmoins été réalisés afin de prévenir les risques liés à cet effet.

2.2.2.2 | Evolution des propriétés mécaniques et thermiques du graphite sous irradiation

La création de défauts interstitiels bloquant les déformations de cisaillement dans le graphite nucléaire conduit à une augmentation de son module d'Young (ou d'élasticité) E_0, grandeur homogène à une pression de l'ordre de quelques GPa. Cet effet est illustré en Figure 2.9, où E_0 est représenté à différentes températures en fonction de la fluence de fission équivalente pour le graphite (ϕFG) [10]. Lorsque la température augmente, la recombinaison des défauts isolés relâche les contraintes sur le cisaillement, limitant l'accroissement de E_0.

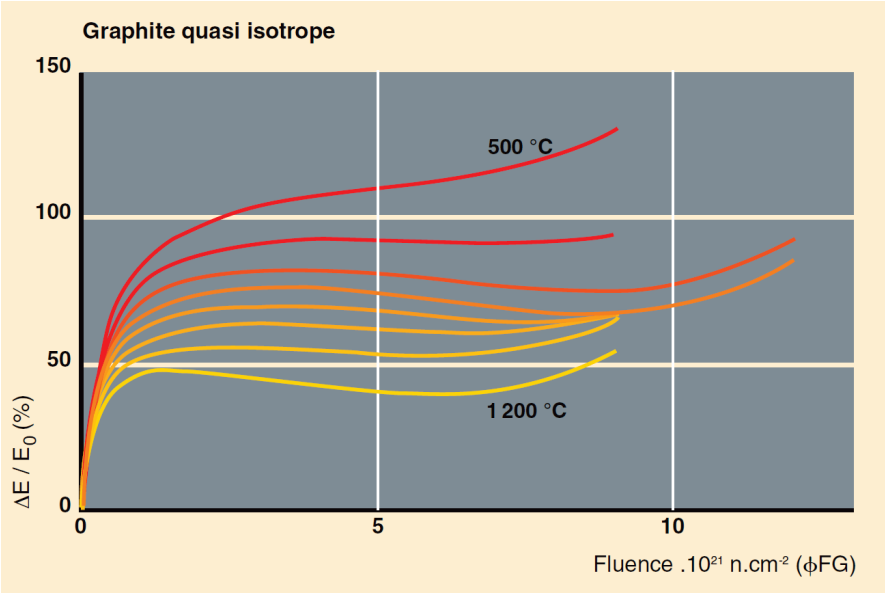


Fig. 2.9 – Variation relative du module d'Young E_0 d'un graphite polycristallin à base de brai de houille en fonction de la fluence d'irradiation neutronique à différentes températures [Bonal et Robin 2006].

Le coefficient de dilatation thermique du graphite entre 25 et 525 °C varie dans le sens du filage de $2{,}5\times10^{-6}$ K^{-1} pour le graphite anisotrope à $5{,}3\times10^{-6}$ K^{-1} pour le graphite isotrope, et de $3{,}5\times10^{-6}$ K^{-1} à $5{,}6\times10^{-6}$ K^{-1} perpendiculairement à l'axe de filage. Il augmente par ailleurs avec la température [Cornuault 1981]. Comme le montre la Figure 2.10, la présence de défauts entraîne également une rapide dégradation de la conductivité thermique K du graphite nucléaire, avec un effet de saturation au delà de 4×10^{21} n cm^{-2} ϕFG. De nouveau, la recombinaison de ces défauts avec l'augmentation de la température d'irradiation en réduit l'effet.

9. Le graphite irradié est énergétiquement stable à une température donnée tant que l'enthalpie différentielle reste inférieure à la chaleur spécifique du graphite non irradié [Bonal et Robin 2006].

10. Une fluence de 10^{21} n cm^{-2} ϕFG correspond à $0{,}96\times10^{21}$ n cm^{-2} avec $E_n > 0{,}1$ MeV [Bonal et Robin 2006].

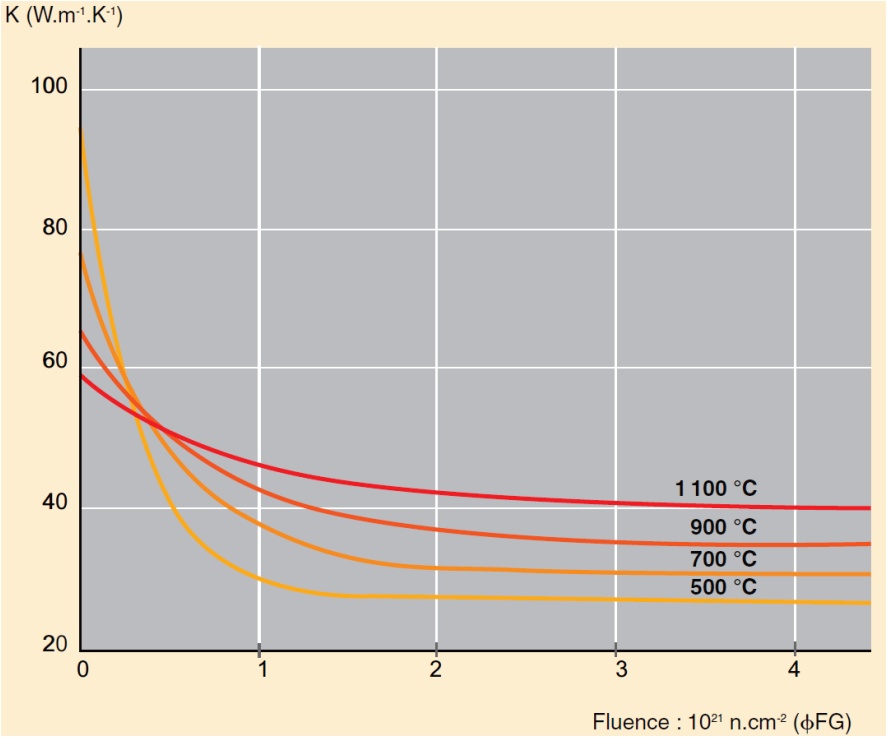


Fig. 2.10 – Variation de la conductivité thermique K d'un graphite polycristallin quasi isotrope à base de brai de houille en fonction de la fluence d'irradiation neutronique à différentes températures [Bonal et Robin 2006].

2.2.3 | Effets de la corrosion radiolytique

En réacteur UNGG, les rayonnements γ se propageant dans le cœur sont à l'origine de la radiolyse du gaz caloporteur en trois étapes successives, détaillées ci-après [Bouniol 2004, Pichon 2006, Ferradini et Jay-Gerin 1999, Neighbour 2001]. Durant un temps de l'ordre de 10^{-18} à 10^{-17} s, appelé étape physique, ces interactions se traduisent soit par l'éjection des électrons liés des atomes du gaz (ionisation), soit par une augmentation de leur niveau énergétique (excitation). L'éjection d'électrons secondaires excitant et ionisant de nouveaux atomes conduit, lors de l'étape physico-chimique entre 10^{-17} et 10^{-15} s, à une cascade électronique portant les molécules du gaz dans un état instable et provoquant leur dissociation. Il y a alors formation de nombreuses espèces radicalaires pouvant se recombiner entre elles pour former de nouvelles molécules stables lors de l'étape chimique entre 10^{-12} et 10^{-5} s, ou bien réagir avec les constituants des matériaux en contact avec le caloporteur, parmi lesquels le modérateur en graphite.

2.2.3.1 | Radiolyse du caloporteur et corrosion du graphite

En assimilant le caloporteur au CO_2 pur, la radiolyse γ du gaz diffusant dans les pores du graphite conduit à une corrosion du modérateur selon la réaction générale 2.10 [Faircloth 1980, Brisbois et Fiche 1967, Blanchard et Campion 1980, Minshall 1995, Bonal 2007].

$$CO_2 \xrightarrow{h\nu} CO + O^{\bullet} \tag{2.8}$$

$$\text{et } O^{\bullet} + C \longrightarrow CO \tag{2.9}$$

$$\text{soit } CO_2 + C \xrightarrow{h\nu} 2CO \tag{2.10}$$

La première réaction (2.8) est favorisée par l'augmentation du flux radiatif γ, traduisant celle du flux neutronique dans le réacteur, et la seconde (2.9) par l'augmentation de la porosité du graphite [Gauthron 1986]. Dans le cas de pores de petite taille, bien qu'étant inférieure à 10^{-7} s, la durée de vie des radicaux leur permet néanmoins de parcourir quelques microns depuis leur point de production, si bien qu'ils atteignent la surface des pores sans avoir le temps de se recombiner. Cet effet

favorise la corrosion du graphite et une augmentation exponentielle du rayon des pores avec le temps [Blanchard 1971, Wood 1980, Standring et Ashton 1965, Faircloth 1980]. Au-delà d'une certaine taille, la plupart des espèces radicalaires formées lors de la radiolyse du caloporteur se recombinent entre elles pour former des molécules stables avant d'atteindre la surface des pores, limitant la corrosion du graphite. D'un point de vue quantitatif, la teneur en CO peut passer de 1 % dans le caloporteur neuf à près de 3 % en fonctionnement du réacteur [EDF 1967, CEA-EDF 1975].

Le mécanisme décrit par ces réactions est en réalité plus complexe, dans le sens où il résulte d'une série d'étapes chimiques mettant en jeu un certain nombre d'espèces corrosives, principalement ioniques [Wickham 1977, Norfolk 1983, Campion 1980, Blanchard 2000]. Le phénomène de corrosion radiolytique du graphite peut finalement être résumé par la réaction générale 2.11.

$$CO_2 + C \xrightarrow{h\nu} CO_2 + CO + \text{produits carboxydés} \tag{2.11}$$

La dépendance thermique de ce phénomène se traduit notamment par une augmentation de 10 % du taux de réaction entre la température ambiante et 375 °C [Wickham 1977]. De plus, à température constante et sans inhibiteur, la corrosion radiolytique dépend également de la pression de caloporteur, si bien qu'elle a surtout été observée dans BUA1 en raison de l'augmentation de la puissance volumique du réacteur, nécessitant celle de la pression de gaz dans le caisson [EDF 1967, Standring et Ashton 1965]. L'effet de la corrosion peut être estimé à une échelle macroscopique par le taux d'usure U du graphite (en %) défini selon la relation 2.12, où d_i est la densité du graphite irradié et d_0 sa densité initiale [Petit *et al.* 1991, Bonal 2007].

$$U = 100 \times \frac{1 - d_i}{d_0} \tag{2.12}$$

Cette usure traduit une perte de masse du graphite (jusqu'à plus de 35 % dans certaines zones du modérateur de BUA1), associée à une augmentation de sa porosité accessible due à l'ouverture de 40 % des pores fermés. La corrosion radiolytique conduit finalement à une dégradation générale de la tenue mécanique de l'empilement, comptant parmi les arguments avancés lors de l'abandon de la filière UNGG (cf. Chap. 1 - section 1.1.1) [Petit *et al.* 1991, Blanchard 1971, Brown *et al.* 1999, Wright 1980]. Afin de pallier ce phénomène, différentes mesures ont néanmoins été prises par EDF, telles que l'injection de grandes quantités de méthane dans le caloporteur de BUA1, ainsi qu'en plus faibles quantités dans les autres réacteurs du parc à partir de 1972. Ces injections ont finalement porté la teneur en méthane dans BUA1 à près de 500 ppmv[11] [Petit *et al.* 1991]. L'inhibition de la corrosion radiolytique par le méthane suit en effet le schéma réactionnel suivant [Gauthron 1986, Dyer et Moorse 1982].

$$3CO_2 + CH_4 \rightarrow 4CO + 2H_2O \tag{2.13}$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2 \tag{2.14}$$

Ces réactions dépendent notamment de la concentration en méthane et en monoxyde de carbone dans le caloporteur, ainsi que de la température de fonctionnement du réacteur. A 41 bars et 400 °C, pour des teneurs en CH_4 inférieures à 200 ppmv, elles sont d'autant plus efficaces que la teneur en CO est faible [Blanchard 2000]. Au delà de 200 ppmv de CH_4, l'évolution du taux de réaction est beaucoup plus lente quelle que soit la concentration en CO. D'une manière générale, à 350 °C et 1 % de CO dans le caloporteur, le rendement radiolytique G(−C) de consommation du carbone diminue considérablement avec l'augmentation de la teneur en méthane jusqu'à 700 ppmv [Blanchard 1971, Dyer et Moorse 1982]. A cette concentration, G(−C) diminue avec la température

11. D'autres mesures palliatives ont également été initiées, telles que l'introduction à partir de 1975 de fausses chemises percées de trous latéraux dans la partie inférieure des canaux centraux de l'empilement, destinées à la mise en place d'un léger flux de CO_2 entre les chemises et les briques [Larderet 1977, Bastien et Brie 1993]. Cette mesure engendrait ainsi une double circulation de caloporteur conduisant à une différence de pression entre les faces internes et externes des chemises.

jusqu'à 450 °C avant de croître de nouveau. Par ailleurs, le CO agit comme inhibiteur de certaines réactions intervenant lors de la radiolyse du CO_2, si bien que G(−C), proche de 2,5 mol eV^{-1} en-dessous de 100 ppm de CO dans le caloporteur, descend à 0,8 mol eV^{-1} lorsque la teneur en CO atteint 1 % [Blanchard 1971, Wickham 1977, Faircloth 1980, Bonal 2007].

2.2.3.2 | Formation de dépôts

L'exploitation des parcs graphite-gaz français (UNGG) et anglais (Magnox) a donné lieu à de nombreuses études sur les dépôts se développant en réacteur sur différentes surfaces (structures métalliques, modérateur, etc). Dans le cas du graphite, on distingue les deux types de dépôts présentés ci-après [Wright 1980, Lejeune 1974, Campion 1980, Baird 1980, Bonal 2007].

— Les dépôts carboxydés, majoritairement observés dans les parties froides de l'empilement, se forment sur le graphite, à la température de fonctionnement du réacteur, par polymérisation du sous-oxyde de carbone C_3O_2 issu de la radiolyse du CO dans le caloporteur [Wood 1980, Yvars 1973, Schmidt 1964, Dyer et Moorse 1982, Campion 1980, Norfolk 1980a, Norfolk 1983, Norfolk 1980b, Blanchard et Campion 1980, Wright 1980, Faircloth 1980].

  Ces dépôts de couleur rouille présentent une structure amorphe et poreuse à grande surface spécifique (100-200 $m^2\ g^{-1}$), une faible conductivité thermique, et se composent notamment de carbone pulvérulent, de cendres (3 %), de nickel (1,4 %), de chlore (71 ppm) et de fer (7 ppm) [12]. Leur teneur en nickel relativement importante, ainsi que leur localisation sur des structures en alliage de nickel, suggèrent que cet élément agit comme catalyseur des réactions entre CO et CO_2. Enfin, il semblerait que ces dépôts puissent retenir le chlore et que leur formation soit inhibée par la présence de H_2 dans le caloporteur [Lejeune 1974].

— Les dépôts carboxyhydrogénés, observés dans les parties chaudes de l'empilement, sont produits par radiolyse du méthane de manière prépondérante vis-à-vis de la formation de dépôts carboxydés par radiolyse du CO [Norfolk 1980b, Norfolk 1980a]. L'excitation d'atomes d'oxygène lors de l'irradiation du caloporteur conduit à l'oxydation du méthane et à la production d'éthane et de propane selon les réactions 2.15 à 2.17. La réoxydation de ces alcanes par l'oxygène activé engendre alors la formation de dépôts carboxyhydrogénés à la surface du graphite en contact avec le caloporteur (moins de 5 % du méthane consommé participent cependant à leur formation) [Brisbois et Fiche 1967, Campion 1980, Faircloth 1980].

$$CO_2 + CH_4 \xrightarrow{h\nu} \ldots \longrightarrow CH_2 \tag{2.15}$$

$$CH_2 + CH_4 \longrightarrow C_2H_6 \tag{2.16}$$

$$C_2H_6 + CH_2 \longrightarrow C_3H_8 \tag{2.17}$$

  Ces dépôts noirs se caractérisent par une structure dite en "nid d'abeille" et une concentration massique en hydrogène de l'ordre de 1 %, augmentant considérablement la section efficace de capture neutronique de l'empilement [Vaudey 2010, Silbermann 2011]. Leur vitesse de production augmente linéairement avec la teneur en méthane dans le caloporteur et croît également avec la température. Elle est généralement proportionnelle à la racine carrée de la puissance rayonnée par le flux γ, et peut en revanche être limitée par la formation de clusters cationiques due à la présence de CO et de H_2O réagissant avec le CO_2 activé du caloporteur [13]

12. Données issues de l'analyse des dépôts produits lors de l'expérience E2, menée par M. YVARS en 1973 sur le réacteur expérimental Osiris (CEA Saclay), au cours de laquelle une chemise de graphite, chauffée à environ 300 °C et placée au contact de CO_2 gazeux à une pression de 40 bars (conditions proches de celles de BUA1), avait subi une irradiation γ à 2-3 W g^{-1} [Yvars 1973].

13. A titre d'exemple, sous un flux γ de 7,5 W g^{-1} à 380 °C et 730 ppmv de méthane dans 52 bars de caloporteur, le taux de formation de dépôts carboxyhydrogénés dans le réacteur belge BR-2 est de 8 à 12 ppm h^{-1} [Blanchard 1969].

[Blanchard 1969, Wood 1980]. Par ailleurs, l'adsorption du H_2 et des radicaux hydrogénés issus de la radiolyse du méthane sur ces dépôts a pour effet de les protéger. Ce phénomène est d'autant plus efficace que la température et la concentration en méthane dans le caloporteur sont élevées, mais est indépendant de l'intensité du flux γ.

D'une manière générale, la formation de dépôts est catalysée par la présence de métaux de transition tels que Fe, Ni et Co, et inhibée par celle de silice et d'acier notamment [Wright 1980, Baird 1980, Faircloth 1980]. Elle témoigne en outre d'une inhibition partielle de la corrosion radiolytique du graphite dans la mesure où elle résulte de la présence de CO et CH_4 dans le caloporteur. L'ajustement de la teneur en méthane dans le réacteur devait ainsi répondre à un compromis entre l'inhibition de la corrosion radiolytique de l'empilement et la limitation de la formation de dépôts à sa surface.

Du fait de leur fixation dans la porosité du graphite ainsi que sur les gaines, ces dépôts entraînent en effet une diminution des échanges thermiques entre le combustible et le caloporteur, nuisible au rendement du réacteur et pouvant de surcroît provoquer un échauffement des gaines et du combustible [Brisbois et Fiche 1967, Yvars 1973, Wood 1980, Bonal 2007, Dyer et Moorse 1982, Blanchard et Campion 1980, Petit *et al.* 1991]. Par ailleurs, ils sont à l'origine d'une augmentation de la capture neutronique par le modérateur, conduisant également à une baisse de rendement de la centrale.

L'oxydation thermique des dépôts carboxydés par le CO_2 et 230 ppmv d'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 si on considère qu'elle suit une loi d'Arrhenius [Yvars 1973]. Elle produit en outre du CO ainsi que des traces de H_2 et CH_4 à partir de 500 °C. Le taux d'oxydation thermique des dépôts carboxyhydrogénés, très différent de celui du graphite, dépend quant à lui de leur surface développée [14]. La corrosion radiolytique de ces dépôts, relativement semblable à celle du graphite, n'est en revanche significative qu'à partir de 600 °C [Blanchard 1969, Blanchard 1971].

2.3 | Comportement des isotopes de l'hydrogène dans le graphite et les matériaux carbonés

Les trois principaux isotopes de l'hydrogène sont le protium ou hydrogène léger (H ou ^{1}H) d'une abondance naturelle de 99,985 %, le deutérium (D ou ^{2}H) à 0,015 % et le tritium (T ou ^{3}H) à l'état de traces. Seuls les deux premiers isotopes sont stables, le tritium étant quant à lui émetteur β^- de faible énergie (18,6 keV au maximum) se désintégrant en hélium 3 (stable) selon la réaction 2.18.

$$^3\mathrm{H} \rightarrow {}^3\mathrm{He} + \mathrm{e}^- + \bar{\nu}_e \tag{2.18}$$

La durée de vie relativement faible du tritium (12,312 ans) en fait un élément rare à l'état naturel avec en moyenne un atome de tritium pour 10^{18} atomes d'hydrogène. Il peut en revanche être produit par l'industrie électronucléaire au cours du fonctionnement des réacteurs et relâché lors du traitement des combustibles usés. L'ASN a publié en 2010, sous le nom de "Livre Blanc du tritium", la synthèse et les recommandations issues des travaux menés entre 2008 et 2010 par deux groupes de réflexion pluralistes constitués d'experts (CEA, CNRS, IRSN [15], GSIEN [16], Universités, experts auprès de la Commission européenne, etc), ainsi que de représentants des exploitants (Andra, AREVA,

14. Des injections ponctuelles d'oxygène dans le caloporteur de CHA2 ont notamment permis de supprimer l'ensemble des dépôts carboxydés et d'oxyder significativement les dépôts carboxyhydrogénés dans ce réacteur [Petit *et al.* 1991, Lejeune 1974, Lejeune 1975].

15. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire.

16. Groupement des Scientifiques pour l'Information sur l'Energie Nucléaire.

CEA, EDF, etc), des Commissions Locales d'Information (CLI), de l'ANCCLI [17] et des autorités de sûreté (ASN, DSND [18]) [ASN 2010]. Cette synthèse aborde en premier lieu les questions relatives à une éventuelle accumulation de tritium dans la biosphère, ainsi qu'à l'évaluation des effets de son rayonnement sur la santé. D'autre part, elle traite de l'impact des nouvelles installations et des moyens de réduction des rejets de tritium à la source, ainsi que des possibilités de détritiation dans le cadre de la gestion des déchets tritiés.

2.3.1 | Sources de production de tritium en réacteur

La formation de tritium au sein des réacteurs UNGG intervient d'une part lors de la fission ternaire [19] de l'uranium 235 et du plutonium 239, et d'autre part lors de l'activation neutronique des impuretés présentes dans le gaz caloporteur, les bétons, les barres de commande et le modérateur [Perrin *et al.* 2010].

Le taux de production de tritium par activation neutronique de la vapeur d'eau présente à hauteur de 5 à 100 ppm dans le caloporteur (cf. Chap. 1 - section 1.1.2.3) est généralement négligeable. Dans les bétons soumis au flux neutronique, le tritium est formé par activation du lithium selon la réaction 2.19, au prorata du nombre de Jours Equivalent Pleine Puissance (JEPP), définissant l'énergie thermique fournie par le réacteur. Il en est de même pour la production de tritium selon les réactions 2.20 et 2.21 à partir du bore jouant le rôle d'absorbeur neutronique dans les barres de commande [20], ainsi que du bore et du lithium présents dans le modérateur en tant qu'impuretés. Par ailleurs, l'activation neutronique de l'hélium 3 issu de la réaction 2.18 génère de nouveau du tritium selon la réaction 2.22.

$$^{6}\mathrm{Li} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{3}\mathrm{H} + {}^{4}\mathrm{He} \quad \text{notée} \quad {}^{6}\mathrm{Li}(\mathrm{n},\alpha)\mathrm{T} \tag{2.19}$$

$$^{10}\mathrm{B} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{3}\mathrm{H} + 2\,{}^{4}\mathrm{He} \quad \text{notée} \quad {}^{10}\mathrm{B}(\mathrm{n},2\alpha)\mathrm{T} \tag{2.20}$$

$$^{11}\mathrm{B} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{3}\mathrm{H} + {}^{9}\mathrm{Be} \quad \text{notée} \quad {}^{11}\mathrm{B}(\mathrm{n},\mathrm{T})^{9}\mathrm{Be} \tag{2.21}$$

$$^{3}\mathrm{He} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{3}\mathrm{H} + {}^{1}\mathrm{H} \quad \text{notée} \quad {}^{3}\mathrm{He}(\mathrm{n},\mathrm{p})\mathrm{T} \tag{2.22}$$

Le Tableau 2.3 et la Figure 2.11 présentent respectivement les teneurs en bore (80,1 % ^{11}B, 19,9 % ^{10}B) et en lithium (92,5 % ^{7}Li, 7,5 % ^{6}Li) dans les graphites d'empilement du parc UNGG, et l'évolution des sections efficaces de capture neutronique du lithium 6, de l'hélium 3 et des isotopes 10 et 11 du bore en fonction de l'énergie des neutrons incidents.

Bien que les concentrations en bore et en lithium dans les graphites UNGG soient relativement similaires (de l'ordre de 0,1 ppm), les sections efficaces d'activation du bore 10 et du bore 11 conduisant à la production de tritium dans le domaine des neutrons thermiques sont quant à elles négligeables devant celle du lithium 6. Pour E_n égale à 0,025 eV, la section efficace de la réaction ^{6}Li(n,α)T (~ 944 b) est en effet 5 ordres de grandeur plus élevée que celle de la réaction ^{10}B(n,2α)T (~ 7 mb) [ENDF 2011]. Par ailleurs, la capture d'un neutron thermique par le bore 10 génère la plupart du temps du lithium 7 selon la réaction ^{10}B(n,α)^{7}Li (~ 3622 b).

17. Association Nationale des Comités et Commissions Locales d'Information.

18. Délégué à la Sûreté Nucléaire et à la radioprotection pour les activités et installations intéressant la Défense.

19. Fission d'un noyau lourd conduisant à la formation de trois produits de fission dont le dernier est généralement un élément léger tel que le tritium.

20. Les barres de commande des réacteurs UNGG EDF se présentent sous la forme d'alliages à base de carbure de bore (B_4C ~ quelques dizaines de %), obtenus par frittage avec des poudres d'aluminium ou avec du cuivre (imprégnation par fusion).

RÉACTEUR	COKE	B (ppm)	Li (ppm)
G1	Lockport L	-	0,30
	Spécial A	-	0,10
G3	Lockport L	-	0,03
	Spécial A	-	0,03
CHA1	Lockport L	0,137	0,15
CHA2		0,118	0,03
CHA3		0,110	-
SLA1	Lockport M	0,103	-
		0,091	0,08
SLA2	Lima	0,110	0,07
BUA1		0,110	0,10
Vandellòs		0,152	0,01

Tab. 2.3 – Teneurs en bore et en lithium dans les graphites d'empilement des réacteurs du parc UNGG [Brésard et Bonal 2000, Bonal *et al.* 2002, Chenion 1973].

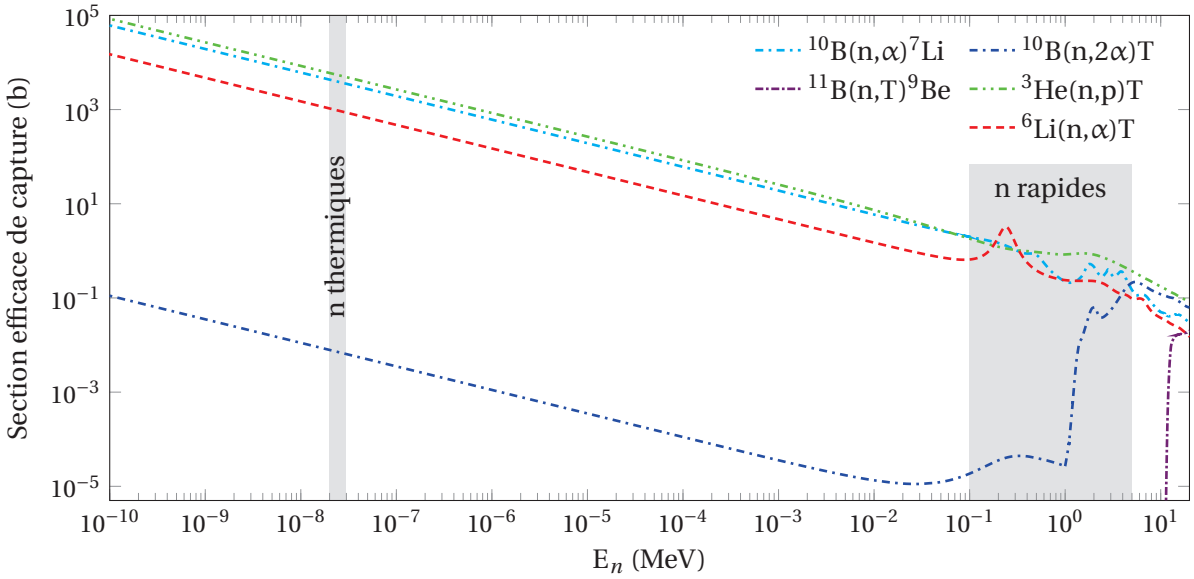


Fig. 2.11 – Evolution des sections efficaces de capture neutronique de ^{6}Li, ^{3}He, ^{10}B et ^{11}B en fonction de l'énergie des neutrons [ENDF 2011].

Dans le domaine des neutrons rapides ($E_n > 0{,}1$ MeV), l'écart entre les sections efficaces se réduit. Néanmoins, l'activation du lithium 6 par les neutrons de fission (~ 228 mb pour $E_n = 2$ MeV) reste toujours plus de 3 fois plus efficace que la réaction ^{10}B(n,2α)T (~ 63 mb), l'activation du bore 10 produisant encore préférentiellement du lithium 7 selon la réaction ^{10}B(n,α)^{7}Li (~ 459 mb). Le modérateur de SLA2, soumis à la fluence de $3{,}4 \times 10^{21}$ n cm^{-2} en 11,3 années de fonctionnement à équivalent pleine puissance, subit des flux maximum thermique et rapide de $6{,}31 \times 10^{14}$ et 1×10^{13} n cm^{-2} s^{-1} respectivement, soit une proportion de neutrons rapides de l'ordre de 1,5 %. Le taux de production de tritium par activation du bore 10 pour l'ensemble du flux neutronique reste donc plus de 10^5 fois inférieur à celui issu de l'activation du lithium 6, cette dernière constituant ainsi la principale source de tritium dans le modérateur UNGG. A titre indicatif, la réaction ^{6}Li(n,α)T a produit une activité en tritium de l'ordre de 10 µCi.g^{-1} dans le graphite Pechiney Q1 irradié à une fluence de $1{,}14 \times 10^{21}$ n cm^{-2} dans le réacteur Tokaï-1 (Japon) [Saeki 1981].

Le tritium issu de la réaction ^{6}Li(n,α)T (Q ≃ 4,78 MeV, $E_\alpha \simeq 2{,}05$ MeV) emporte une énergie de 2,73 MeV, suffisamment élevée pour rompre ses liaisons chimiques et l'éjecter du site structural

originel du lithium 6. De plus, à flux constant, il reste en équilibre avec son produit de désintégration, l'hélium 3 étant lui-même absorbeur neutronique produisant du tritium selon la réaction ^{3}He(n,p)T avec une forte section efficace dans le domaine des neutrons thermiques (~ 5348 b). D'après le rapport établi en 2011 par l'Andra, relatif aux scénarios de gestion des déchets de graphite et basé sur le Modèle d'Inventaire Préliminaire (MIP) 2008, l'activité totale en tritium contenue dans ces déchets a été estimée pour 2013 à environ 4600 TBq [Andra 2011].

2.3.2 | Mécanismes de migration de l'hydrogène dans le graphite

Dans le cadre des études expérimentales relatives aux projets de réacteur à fusion nucléaire, de nombreux travaux ont porté sur le comportement des isotopes de l'hydrogène dans les matériaux carbonés. En particulier, des études ont été réalisées en prévision d'une éventuelle utilisation du graphite au sein des réacteurs expérimentaux de type Tokamak[21], tels que JT-60[22] (Naka, Japon), JET[23] (Abingdon, Royaume-Uni) ou encore ITER[24] (Site de Cadarache, St-Paul-lès-Durance, Bouches-du-Rhône), en tant que composant du mur de diverteur[25] du plasma thermonucléaire. Il est important de remarquer que les graphites utilisés dans les Tokamaks (généralement isotropes) sont relativement différents des graphites UNGG. Cependant, les études entrant dans le cadre de la fusion constituent quasiment l'unique source d'informations relatives au comportement des isotopes de l'hydrogène dans le graphite. D'autre part, la synthèse de ces travaux, notamment concernant les phénomènes migratoires décrits d'un point de vue qualitatif, permettra d'orienter les objectifs de la thèse sans préjuger de la nature du graphite étudié.

2.3.2.1 | Etudes par exposition à un gaz d'hydrogène

Dans plusieurs études de H. ATSUMI, différents types de graphites nucléaires isotropes (Toyo Tanso, Union Carbide Corp., etc), préalablement dégazés entre 1100 et 1600 °C, ont été exposés à un gaz de H_2 dont la chute de pression à volume constant, illustrée en Figure 2.12, permet d'en quantifier et d'en caractériser les mécanismes d'absorption [Atsumi et Tauchi 2003, Atsumi 2000, Atsumi 2002, Atsumi *et al.* 2011, Atsumi *et al.* 2009a]. Ces travaux ont été réalisés à haute température (> 1000 °C) et à des pressions variant de quelques dizaines de Pa à quelques dizaines de kPa, d'une part dans le but de maximiser la perméation du gaz dans le volume du graphite, et d'autre part afin de se placer dans les conditions thermiques aux parois des Tokamaks (> 800 °C).

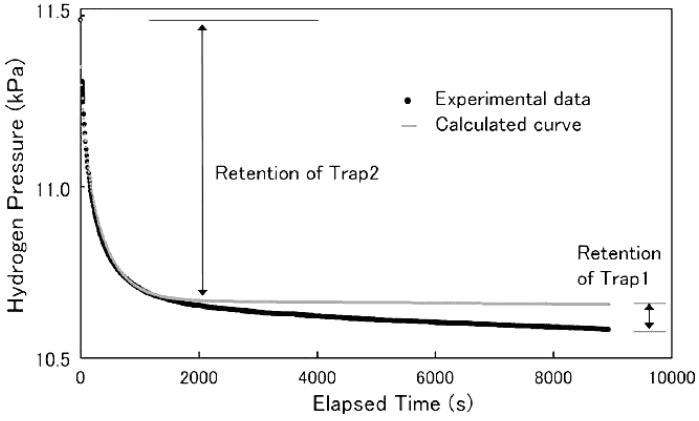


Fig. 2.12 – Chute de pression due à l'absorption de H_2 dans le graphite nucléaire ISO-880U à 1000 °C - La nature des *Trap 1* et *2* (sites de piégeage) est explicitée dans les paragraphes suivants [Atsumi *et al.* 2009a].

La Figure 2.13 présente l'évolution de la rétention et du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans le graphite en fonction de la pression d'exposition. Les premières observations

21. *Toroïdalnaïa kamera s magnitnymi katushkami* - Chambre toroïdale avec bobines magnétiques.
22. *JAERI Tokamak-60.*
23. *Joint European Torus* - Tore Commun Européen.
24. *International Thermonuclear Experimental Reactor* - Réacteur Thermonucléaire Expérimental International.
25. Structure de forme toroïdale destinée à modifier localement les lignes de champ magnétique aux abords du plasma, permettant ainsi d'en extraire les impuretés, dont l'accumulation provoquerait une inhibition des réactions thermonucléaires.

montrent que la rétention de l'hydrogène, essentiellement dans une couche superficielle saturée, est majoritairement contrôlée par un processus de diffusion apparente sur les surfaces internes des porosités. Il ne s'agit en effet pas de diffusion au sens strict, mais d'une migration accompagnée de séquences de dissociations et de recombinaisons moléculaires du dihydrogène lors de son absorption dans le matériau. Ce phénomène variant comme la racine carrée de la pression d'exposition et saturant au delà de 10 kPa, il s'explique relativement bien par un état d'équilibre entre le piégeage (*trapping*) et le dépiégeage (*detrapping*) de l'hydrogène dans le graphite.

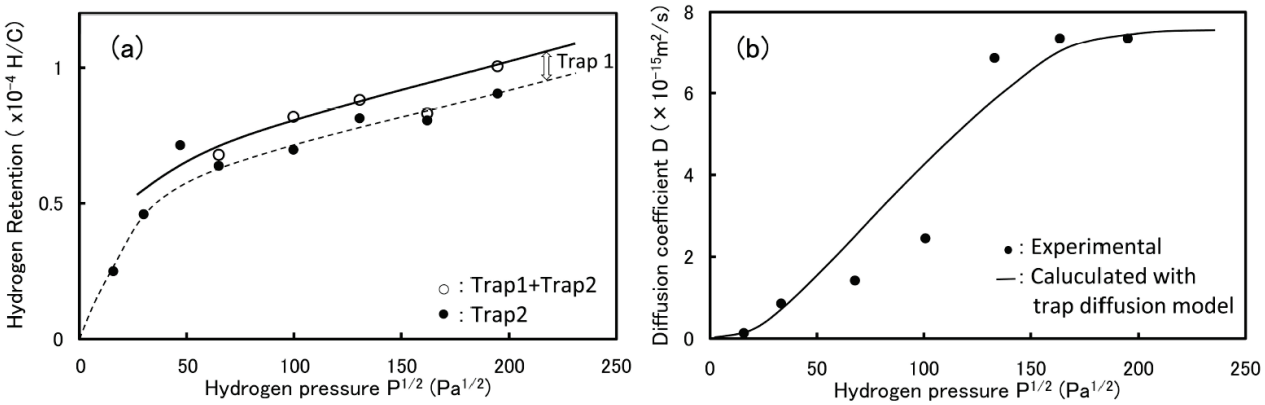


Fig. 2.13 – Rétention volumique (a) et coefficient de diffusion apparent (b) de l'hydrogène dans le graphite IG-110U exposé à un gaz de H_2 à 1000 °C [Atsumi *et al.* 2011].

Selon un modèle initialement proposé par S. KANASHENKO et V. CHERNIKOV, les mécanismes de rétention de l'hydrogène sont gouvernés par la présence de trois chemins de migration au sein de la structure du graphite, et de deux types de sites de piégeage illustrés en Figure 2.14 [Chernikov 1999, Kanashenko 1996, Atsumi *et al.* 2011].

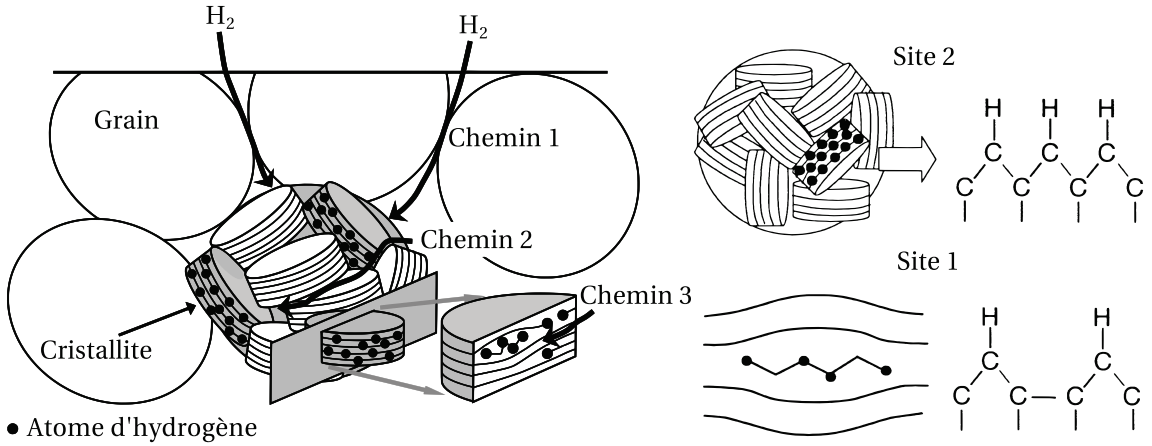


Fig. 2.14 – Illustration des mécanismes de migration et de piégeage de l'hydrogène dans le graphite d'après [Atsumi *et al.* 2011] et [Atsumi et Tauchi 2003].

Les molécules H_2 diffusent initialement dans la porosité ouverte du graphite par des séquences de dissociation-recombinaison (chemin 1), puis pénètrent à l'intérieur des grains et diffusent de la même façon à la surface des cristallites (chemin 2). La migration de l'hydrogène au sein de la structure du graphite est contrôlée par cette diffusion apparente avec une énergie d'activation de l'ordre de 1,3 eV [Atsumi et Tauchi 2003, Atsumi 2002].

Par la suite, la dissociation du H_2 en hydrogène atomique est suivie de séquences de piégeage-dépiégeage par liaisons covalentes C-H (liaisons pendantes) avec les atomes de carbone libres si-

tués à la surface des cristallites. Ces pièges (sites 2) se caractérisent par une enthalpie d'adsorption de 2,6 eV et représentent, d'après les Figures 2.12 et 2.13 (a), environ 90 % des sites de piégeage dans le graphite non irradié, réduisant fortement la mobilité de l'hydrogène aux basses pressions d'exposition [Atsumi et Tauchi 2003, Atsumi *et al.* 2011, Atsumi 2002].

A plus haute pression, la saturation de ces sites engendre une migration de l'hydrogène en excès à l'intérieur des cristallites (chemin 3). Il est alors piégé par liaisons carbone pendantes entre les plans graphènes (sites 1), généralement au niveau de clusters interstitiels présentant une barrière énergétique de 4,4 eV. Ce mécanisme de piégeage interplanaire à haute énergie n'est pas contrôlé par un processus de diffusion apparente, mais par le relâchement thermique des sites 2. Contrairement au piégeage par ces derniers, il n'est donc pas directement dépendant de la pression d'exposition.

D'une manière générale, la migration de l'hydrogène est étroitement liée aux conditions expérimentales (température, pression, etc), ainsi qu'au type de graphite dans lequel elle est mise en évidence [Atsumi 2002, Wilson et Hsu 1987, Ohkubo 1996, Causey 1986, Causey 1989, Kwast 1994, Kanashenko 1996, Atsumi 2000, Stangeby 1984]. Outre l'effet de la température, la diffusion transgranulaire des molécules de H_2 dépend fortement des caractéristiques microstructurales du graphite [26] (taille des grains, porosité, densité apparente, etc).

La rétention de l'hydrogène, dont l'évolution en fonction des paramètres structuraux du graphite est illustrée en Figure 2.15, augmente quasi linéairement avec la taille des cristallites, essentiellement en raison de l'abondance des sites 2, ainsi qu'avec la constante de réseau, correspondant à la distance entre deux plans graphènes non décalés et valant 0.6708 nm pour la maille cristalline du graphite non irradié (cf. section 2.1.1) [Atsumi 1988, Atsumi 1994, Atsumi *et al.* 2011]. Elle diminue par ailleurs avec le degré de graphitisation de la matrice et augmente avec sa teneur en impuretés, celles-ci pouvant agir comme sites de piégeage de l'hydrogène [Saeki 1981, Tanabe 1994]. Enfin, la concentration des sites 1 et 2 est en grande partie définie par l'état d'oxydation et d'irradiation du graphite (cf. section 2.3.4).

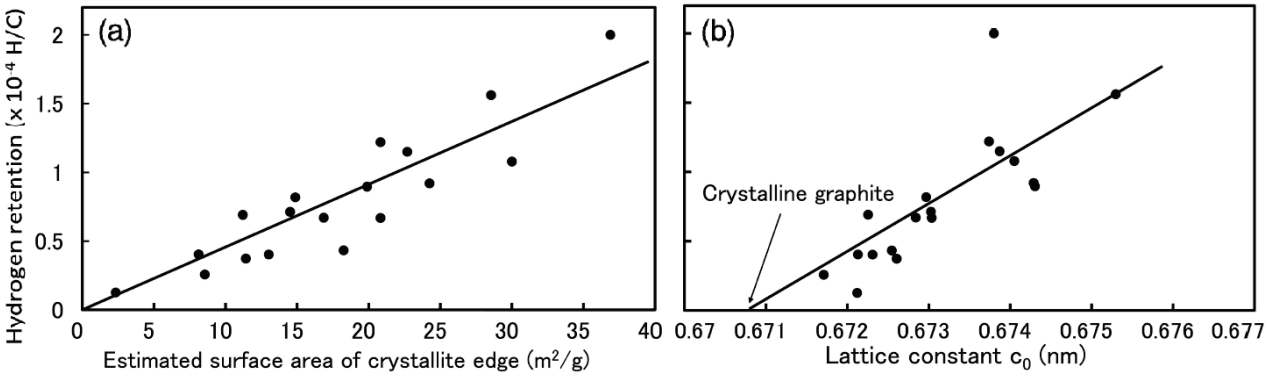


Fig. 2.15 – Rétention volumique H/C de l'hydrogène en fonction de la taille estimée des cristallites (a) et de la constante de réseau (b) de graphites isotropes exposés à un gaz de H_2 à 10 kPa et 1000 °C [Atsumi 1988, Atsumi 1994, Atsumi *et al.* 2011].

La Figure 2.16 illustre la forte variation du taux d'absorption de l'hydrogène dans plusieurs types de graphites isotropes et un CFC [27] (CX-2002U) caractérisés par différentes tailles de grains. Celles-

26. Les propriétés microstructurales du graphite dépendent des conditions de fabrication ainsi que des matières premières utilisées lors de sa synthèse. Dans les études référencées ici, l'utilisation de graphites isotropes à grains fins, de forte densité et présentant de bonnes caractéristiques mécaniques, tient au fait que la rétention de l'hydrogène est maximisée dans ce type de matériaux, ce qui permet d'optimiser les temps d'exposition des échantillons au gaz.

27. *Carbon-Fibre-reinforced Composite* - Composite renforcé de Fibres de Carbone.

ci s'échelonnent de 5 µm pour ISO-880U à 14 µm pour IG-110U, et jusqu'à 40 µm pour ETP-10 d'après les fournisseurs [Atsumi 2000]. L'absorption de l'hydrogène est donc favorisée dans un graphite à grains fins, présentant une surface totale de cristallites plus élevée. Par ailleurs, on observe sur les profils de concentration présentés en Figure 2.17, que la profondeur de pénétration du deutérium est bien plus élevée dans le Papyex® [28] (~ 4 µm) que dans le graphite pyrolytique [29] (< 1 µm) [Stangeby 1984]. En effet, la nature exfoliée du Papyex® conduit à priori à une meilleure accessibilité des sites 1, ce qui suggère que moins d'énergie est nécessaire à la migration de l'hydrogène dans ce graphite.

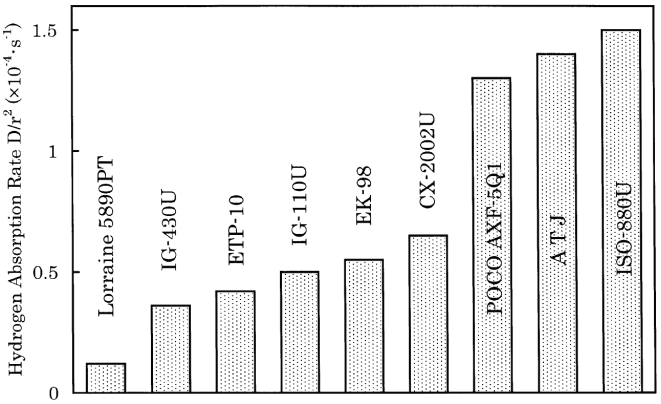


Fig. 2.16 – Taux d'absorption de l'hydrogène dans différents types de graphites et matériaux carbonés exposés à un gaz de H_2 à 10 kPa et 1000 °C [Atsumi 2000].

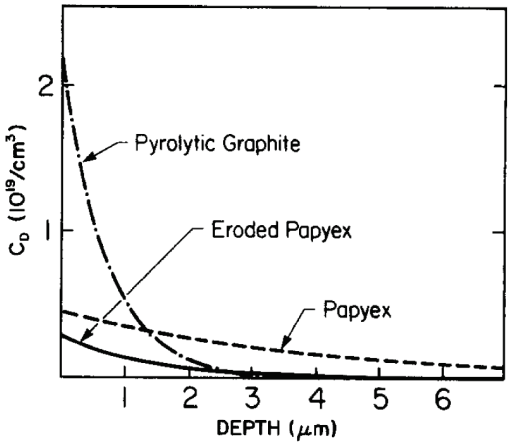


Fig. 2.17 – Profils de concentration en deutérium dans différents types de graphites exposés à un gaz de deutérium sub-eV à environ 350 °C [Stangeby 1984].

2.3.2.2 | Etudes par implantation ionique

Dans la plupart des travaux reposant sur un chargement du graphite en hydrogène par implantation ionique, les énergies utilisées sont relativement faibles, de sorte que les profondeurs de pénétration des espèces implantées excèdent rarement les quelques centaines de nanomètres. La rétention de l'hydrogène augmente avec la fluence d'implantation ionique en raison de la création de nouveaux sites de piégeage dans le matériau par les ions thermalisés. En particulier, la formation de clusters interstitiels (cf. section 2.2.2) favorise le piégeage par les sites 1 dès les basses fluences. L'occupation de ces sites entraîne par la suite la migration de l'hydrogène en excès vers les sites 2, conduisant à un effet de saturation similaire à celui observé en Figure 2.13, à une fluence dépendant du type de graphite, de la température et de l'énergie d'implantation [Suda *et al.* 2007, Braun et Emmoth 1984, Langley *et al.* 1978, Stangeby 1984, Youle 1991, Causey 1986, Philipps 1987, Davis *et al.* 1990, Haasz 1994, Hucks 1980, Doyle 1981, Hansali 1990].

Lors d'une implantation en température, la rétention de l'hydrogène est en partie gouvernée par la recombinaison des défauts dus à l'irradiation ionique, ainsi que par les effets de réémission thermique des espèces implantées [Erents 1976, Franzen 1990, Möller *et al.* 1987, Tsuchiya 1995, Morimoto 2003]. La Figure 2.18 présente les courbes de rétention du deutérium dans du Papyex® en fonction de la fluence d'implantation en ions D^+ dans différentes conditions [30]. On observe que la rétention du deutérium sature à une fluence d'autant plus haute que l'énergie d'implanta-

28. Graphite exfolié, flexible et très pur, ayant de nombreuses applications dans les domaines thermiques et électriques.
29. Graphite pur et dense, extrêmement anisotrope, synthétisé par décomposition d'hydrocarbures à haute température.
30. Au cours de cette étude, le deutérium implanté a été analysé *via* la réaction nucléaire D(^{3}He,p)^{4}He, en utilisant un faisceau millimétrique d'ions $^3He^+$ de 800 keV produit sur un accélérateur Van de Graaff 2 MV avec un courant d'environ 50 nA.

tion est élevée et la température faible, de 10^{17} D^+ cm^{-2} pour [2 keV, RT[31]] et [20 keV, 1000 °C] à 5×10^{18} D^+ cm^{-2} pour [20 keV, RT].

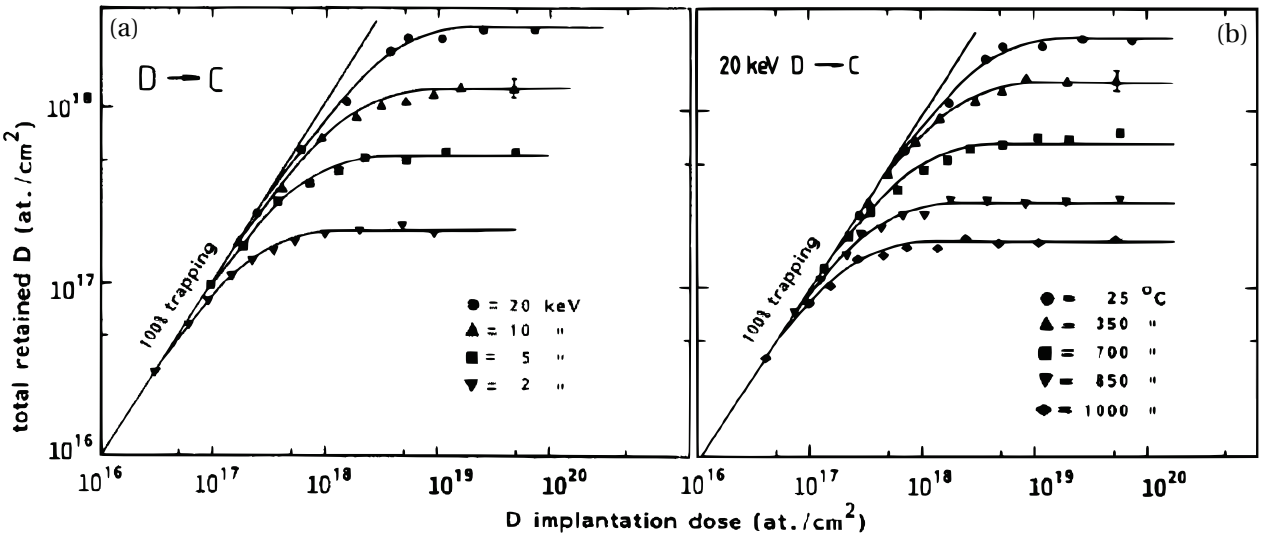


Fig. 2.18 – Rétention du deutérium dans du Papyex® de densité 1,1 en fonction de la fluence d'implantation pour différentes énergies à température ambiante (a) et pour différentes températures à une énergie de 20 keV (b) [Braun et Emmoth 1984].

De fait, à haute énergie (20 keV) et basse température (RT), l'efficacité de rétention du deutérium reste proche de 100 % jusqu'à la fluence de saturation de 5×10^{18} D^+ cm^{-2}, avant de diminuer. A plus basse énergie (2 keV) et/ou haute température (1000 °C), le taux de piégeage s'écarte de la droite des 100 % dès 10^{17} D^+ cm^{-2}. Enfin, le rapport hydrogène/carbone atteint typiquement une valeur de l'ordre de 0,4 dans une couche superficielle saturée. Lorsque ce ratio s'approche de 0,6, il semble que l'hydrogène commence à migrer dans la zone implantée en direction de la surface jusqu'à sa réémission [Langley *et al.* 1978, Hansali 1990, Wilson et Hsu 1987, Morimoto 2003].

2.3.3 | Effets thermiques

La température conditionne la migration de l'hydrogène dans le graphite en apportant l'énergie nécessaire à l'activation des mécanismes décrits précédemment. Deux types d'approches sont généralement mis en œuvre afin d'en caractériser les effets, d'une part *via* des études TDS[32], et d'autre part en se basant sur des recuits thermiques suivis d'analyses profilométriques (IBA[33]).

2.3.3.1 | Etudes de thermodésorption

Une étude de H. ATSUMI, portant sur la désorption thermique du deutérium dans un graphite nucléaire isotrope, met en avant les différences de comportement liées au mode de chargement en hydrogène. Les spectres TDS présentés en Figure 2.19 illustrent ces variations pour le graphite ISO-88 exposé pendant 5 h à un gaz de deutérium à 60 kPa et 700 °C, ou implanté à RT en ions D_2^+ de 20 keV à 5×10^{18} D_2^+ cm^{-2}, ainsi que pour du carbone nanostructuré broyé sous hydrogène.

31. *Room Temperature* - Température Ambiante.
32. *Thermal Desorption Spectroscopy* - Spectroscopie de ThermoDésorption.
33. *Ion Beam Analysis* - Analyse par Faisceau d'Ions.

Sur le spectre du graphite chargé en gaz (a), on observe vers 450 et 950 °C deux pics correspondant à la diffusion apparente de l'hydrogène, contrôlée pour le premier par des séquences de dissociation-recombinaison moléculaires en surface des grains et des cristallites (1,3 eV), et pour le second par des séquences de piégeage-dépiégeage du deutérium atomique au niveau des sites 2 (2,6 eV). Le spectre du graphite implanté en ions D_2^+ (b) présente vers 600 °C un premier pic correspondant à la diffusion apparente par dissociation-recombinaison à 1,3 eV, bien plus intense que celui observé sur le spectre précédent. Cette différence tient au fait que la distance à parcourir par le deutérium lors de sa désorption est plus courte dans le cas de l'implantation ionique, la migration des espèces implantées étant moins sujette aux séquences de piégeage-dépiégeage sur les surfaces internes du graphite que dans le cas de l'exposition volumique à un gaz [Stangeby 1984, Causey 1986]. Ce premier pic est suivi d'une lente diminution du taux de désorption jusqu'à 1100 °C, due à la présence de plusieurs autres pics entre 700 et 1000 °C. Une telle observation traduit d'après les auteurs l'élargissement énergétique de l'enthalpie de désorption à 2,6 eV, causé par l'effet désordonnant de l'implantation ionique sur le réseau et les énergies de relaxation des défauts.

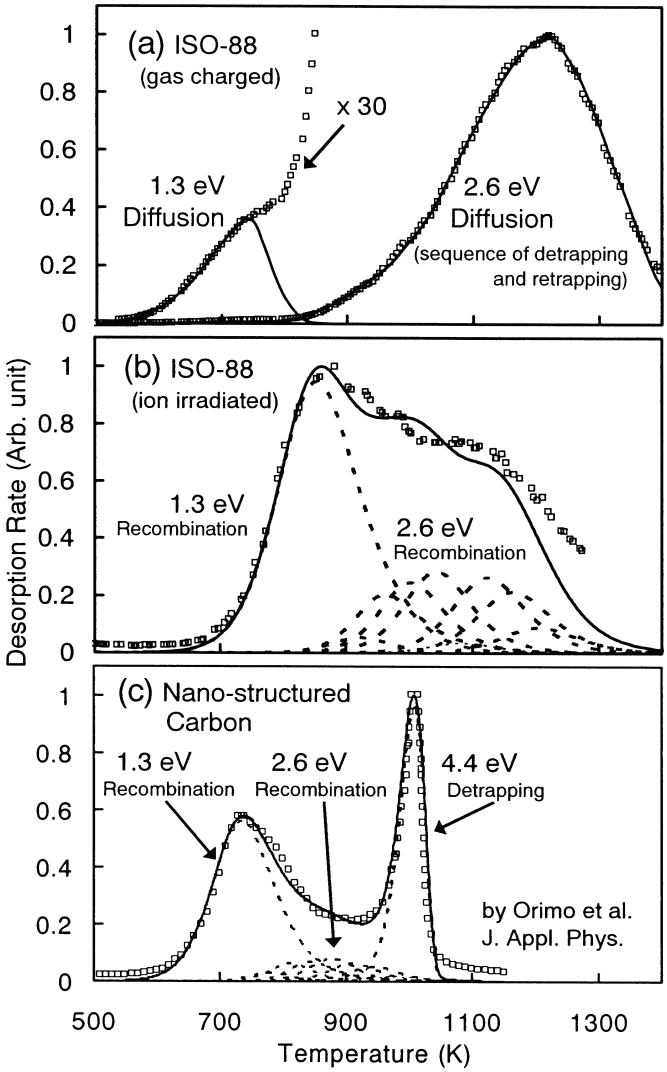


Fig. 2.19 – Spectres TDS à 10 °C min^{-1} du graphite nucléaire ISO-88 exposé pendant 5 h à un gaz de deutérium à 60 kPa et 700 °C (a), et implanté en ions D_2^+ de 20 keV à RT et 5×10^{18} D_2^+ cm^{-2} (b), ainsi que d'un carbone nanostructuré, broyé mécaniquement sous hydrogène (c) [Atsumi et Tauchi 2003, Orimo *et al.* 2001].

L'absence de pic correspondant au dépiégeage des sites 1 semble logique dans le cas du graphite chargé en gaz, n'ayant pas été irradié et ne présentant à priori que peu de clusters interstitiels susceptibles d'accueillir ces sites. Elle est en revanche plus surprenante dans le cas du graphite implanté en deutérium, les auteurs donnant l'hypothèse que ce pic serait "noyé" dans l'élargissement énergétique de l'enthalpie de désorption des sites 2, ou bien existerait à plus haute température. Le spectre du carbone nanostructuré (c) présente quant à lui les trois pics de désorption à 450, 600 et 700 °C, correspondant respectivement à la diffusion apparente par dissociation-recombinaison à la surface des cristallites (1,3 eV), à la diffusion par piégeage-dépiégeage au niveau des sites 2 (2,6 eV), et au dépiégeage des sites 1 (4,4 eV) [Atsumi et Tauchi 2003, Orimo *et al.* 2001]. Le désordre induit par le broyage semble donc favoriser d'une part le piégeage par les sites 1, et d'autre part la désorption du deutérium en réduisant les chemins de migration au sein du matériau.

Bien que les résultats reportés dans de nombreux autres travaux soient généralement en accord avec ces observations, il semble que la forme des spectres TDS dépende fortement des conditions de chargement en hydrogène [Suda *et al.* 2007, Majer *et al.* 2003, Ashida *et al.* 1984, Atsumi 1988, Nakayama 1987, Winter *et al.* 1987, Morimoto 2003, Tazhibaeva 1996].

En particulier, l'effet de la température d'implantation est illustré en Figure 2.20 d'après une étude de T. SUDA, au cours de laquelle des échantillons de HOPG [34] ont été implantés en ions D_2^+ de 1 keV à $6{,}4\times10^{17}$ D_2^+ cm^{-2}, correspondant à la fluence de saturation dans la plage de températures utilisée. Le taux de désorption décroît avec la température d'implantation de 50 à 600 °C, traduisant une diminution de la quantité de deutérium piégée, *i.e.* de la fluence de saturation (cf. section 2.3.2.2). En-dessous de 300 °C, cette décroissance concerne essentiellement le second pic de désorption, alors qu'elle dépend quasi uniquement du premier aux températures supérieures. Les auteurs lient cet effet au rétablissement partiel de la structure cristalline du graphite à haute température[Suda *et al.* 2007, Braun et Emmoth 1984]. Enfin, des phénomènes de réémission thermique de l'hydrogène peuvent également se produire lors de l'implantation [Erents 1976, Möller *et al.* 1987, Morimoto 2003, Franzen 1990, Tsuchiya 1995].

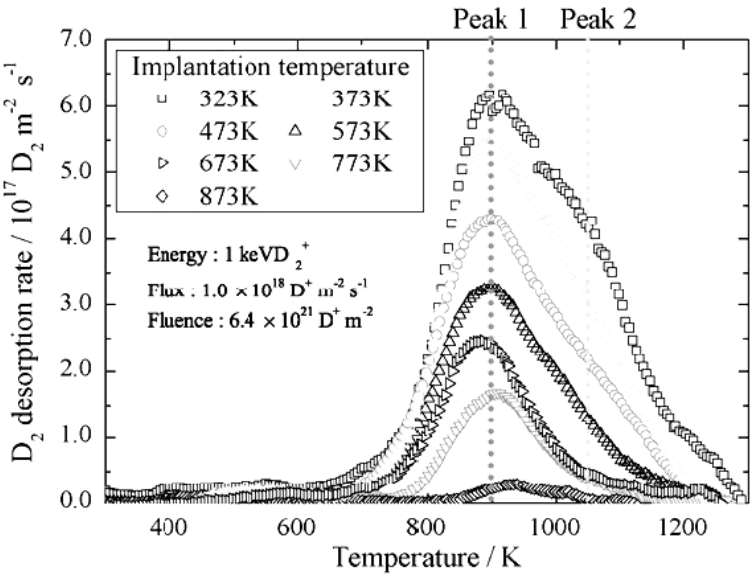


Fig. 2.20 – Spectres TDS à 30 °C min^{-1} d'un HOPG implanté à différentes températures en ions D_2^+ de 1 keV à $6{,}4\times10^{17}$ D_2^+ cm^{-2} (fluence de saturation) [Suda *et al.* 2007].

Des analyses XPS [35] ont finalement montré que le premier pic de désorption correspond à une liaison C-D avec un atome de carbone libre hybridé sp^3, et le second à une hybridation sp^2 du carbone [Suda *et al.* 2007]. D'après une étude de Y. MORIMOTO, l'implantation ionique du graphite contribuerait à la formation des sites de piégeage impliqués dans la désorption correspondant au second pic [Morimoto 2003]. Les auteurs émettent l'hypothèse que l'énergie interne transférée par les ions thermalisés aux atomes de carbone de la matrice modifie par la suite leur état électronique, conduisant au passage d'une hybridation sp^2 à l'hybridation sp^3 correspondant au premier pic.

2.3.3.2 | Etudes profilométriques après recuits

Une étude de J.A. SAWICKI s'est intéressée au comportement du tritium dans un graphite isotrope [36], implanté sous vide (10^{-4} Pa) entre 20 et 50 °C en ions HT^+ de 40 keV à une fluence de 5×10^{15} HT^+ cm^{-2} (~ 0,25 % at. au maximum) [Sawicki 1989]. Après une rampe de montée en température de 30 min, des recuits isochrones de 10 min en-dessous de 600 °C, *in situ* dans la chambre

34. *Highly Ordered Pyrolytic Graphite* (Graphite Pyrolytique Hautement Ordonné) Pechniney SA de densité 2,3, préalablement dégazé 10 min sous ultravide à 1200 °C.
35. *X-ray Photoelectron Spectroscopy* - Spectroscopie de Photoélectrons X.
36. Graphite polycristallin à grains fins Carbone-Lorraine de densité apparente 1,81, utilisé au sein du réacteur JET (2000 kg).

d'analyse, ont précédé la profilométrie du tritium *via* la réaction nucléaire T(D,α)n (10-15 min d'analyse). Par ailleurs, des recuits de 40 min entre 600 et 1500 °C ont été réalisés dans un four extérieur avec une rampe quasi linéaire de 1 h, avant refroidissement à température ambiante et analyse par réaction nucléaire (NRA - *Nuclear Reaction Analysis*).

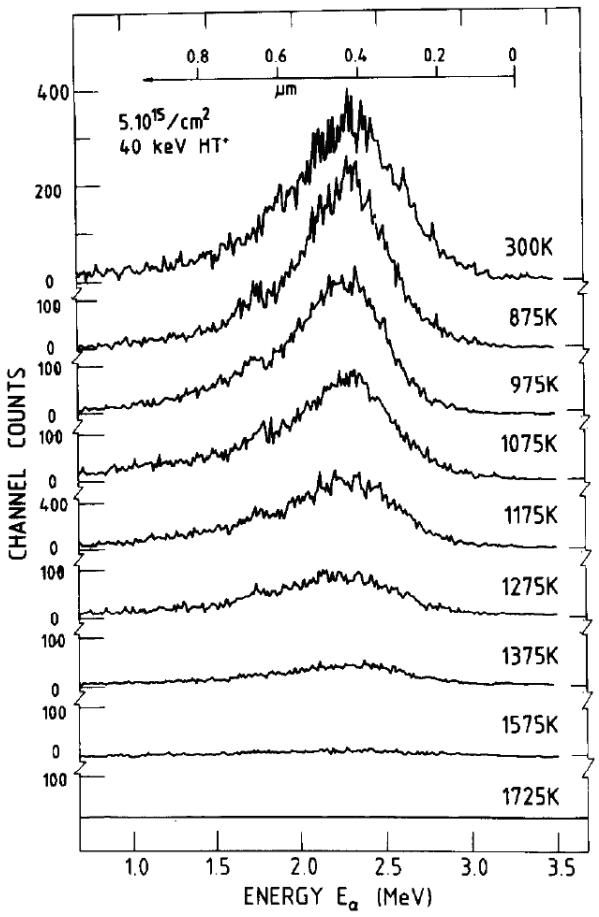


Fig. 2.21 – Spectres énergétiques des particules α obtenus par réaction nucléaire T(D,α)n dans un graphite isotrope polycristallin implanté en ions HT^+ de 40 keV à 5×10^{15} HT^+ cm^{-2}, et recuit entre la température ambiante et 1450 °C [Sawicki 1989].

La Figure 2.21 ci-contre présente les spectres issus de l'analyse des profils d'implantation en tritium à environ 400 nm [a], obtenus après les recuits. La diminution de l'aire de ces spectres suggère que la migration thermique du tritium est gouvernée par le relâchement (cf. Annexe D), celui-ci étant quasi total vers 1300 °C dans les conditions d'implantation et de recuit décrites précédemment. Par ailleurs, la Figure 2.22 montre que la position E_α et la FWHM [b] des profils restent constantes sur la gamme de température de l'étude, traduisant le fait qu'aucun phénomène de transport ou de diffusion n'ait pu être mis en évidence lors des analyses. Le tritium migre presque instantanément vers la surface *via* la porosité ouverte par dissociation-recombinaison (chemin 1 en Figure 2.14 - section 2.3.2.1), sans diffuser dans le volume du graphite. La désorption thermique de l'hydrogène est donc essentiellement gouvernée par la libération des sites de piégeage [Sawicki 1989, Ohkubo 1996, Langley *et al.* 1978].

a. Un faisceau millimétrique d'ions D_2^+ de 500 keV a été produit sur un accélérateur Van de Graaff et dirigé sous vide (10^{-4} Pa) à un angle de 50° par rapport à la normale à l'échantillon, avec un courant de 20 nA. Les α ont été détectés à un angle de 80° par un détecteur à barrière de surface en silicium.

b. Full Width at Half Maximum - Largeur à Mi-Hauteur.

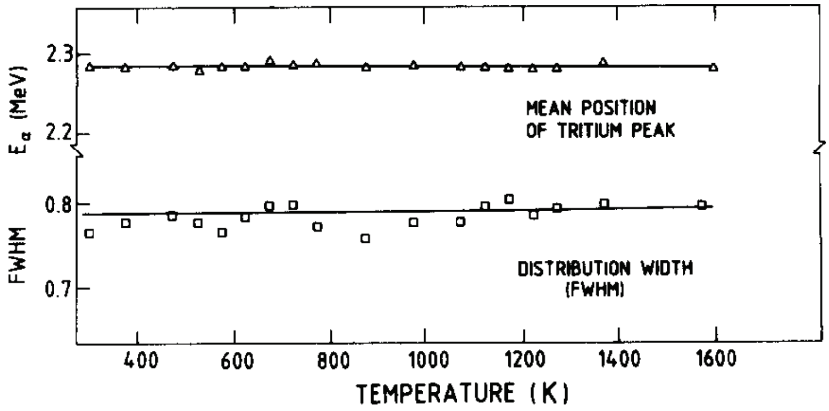


Fig. 2.22 – Position E_α et FWHM des profils d'implantation en ions HT^+ en fonction de la température de recuit entre RT et 1300 °C [Sawicki 1989].

Le pourcentage de tritium retenu dans le graphite en fonction de la température est présenté en Figure 2.23 et comparé aux courbes de rétention du deutérium reportées par d'autres auteurs. Le relâchement du tritium se produit de manière quasi linéaire entre 550 et 1100 °C, température à laquelle il atteint 80 %, avant de ralentir jusqu'à la désorption totale du tritium au delà de 1250 °C. Aux conditions d'implantation et de recuit près, ce comportement semble tout à fait similaire à celui du deutérium, ce qui suggère l'absence d'effets isotopiques sur les mécanismes de migration de l'hydrogène dans le graphite [Sawicki 1989, Doyle 1981, Braun et Emmoth 1984, Youle 1991].

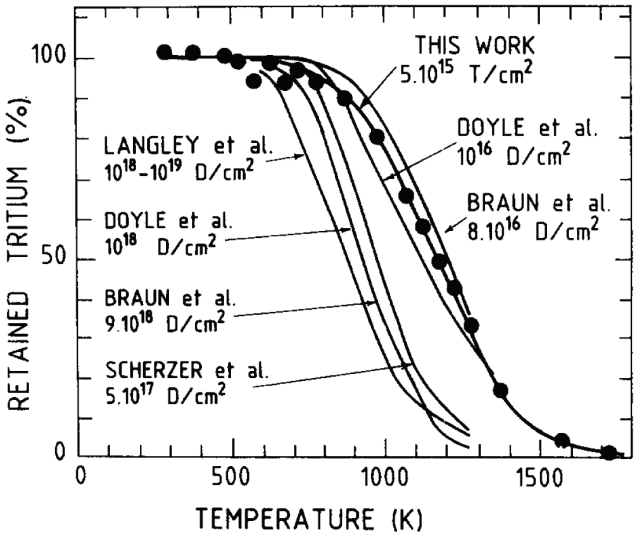


Fig. 2.23 – Rétention du tritium dans un graphite isotrope polycristallin implanté en ions HT^+ de 40 keV à 5×10^{15} HT^+ cm^{-2} (*THIS WORK*, [Sawicki 1989]), comparée aux données sur le deutérium obtenues au cours de divers autres travaux [Langley *et al.* 1978, Doyle 1981, Braun et Emmoth 1984, Scherzer *et al.* 1982].

Les énergies d'implantation étant du même ordre de grandeur (de 8 à 40 keV) dans l'ensemble des travaux référencés en Figure 2.23 [37], seule la fluence semble avoir un effet sur la dépendance thermique de ces mécanismes. Le relâchement du deutérium intervient ainsi à plus haute température lorsqu'il est implanté entre 10^{16} et 10^{17} ions cm^{-2} qu'entre 10^{17} et 10^{19} ions cm^{-2}. Ce phénomène s'explique par le fait qu'à basse fluence, les ions implantés sont principalement piégés au niveau des sites de haute énergie (site 1 à 4,4 eV - cf. section 2.3.2.2), alors qu'aux fluences plus élevées, la saturation de ces sites provoque la migration de l'hydrogène en excès vers des sites de plus basse énergie (sites 2 à 2,6 eV), dont le dépiégeage thermique nécessite une température plus faible. Par ailleurs, le relâchement du tritium implanté à 5×10^{15} ions cm^{-2} est similaire à celui du deutérium implanté à une fluence d'un ordre de grandeur plus élevée, cet effet étant lié à la différence de masse entre les deux isotopes.

D'une manière générale, le relâchement thermique de l'hydrogène débute entre 400 et 600 °C selon le type de graphite et les conditions d'implantation ou d'exposition au gaz, puis évolue quasi linéairement avec la température jusqu'à atteindre 80 à 90 %. Il ralentit ensuite jusqu'au relâchement total de l'hydrogène au delà de 1000 à 1300 °C, le pic de désorption se situant généralement

37.

— [Langley *et al.* 1978] HPG (*Highly Pyrolytic Graphite* - Graphite Hautement Pyrolytique) Union Carbide Corp. poli et implanté sous vide en ions D^+ de 8 keV à 10^{18}-10^{19} D^+ cm^{-2} en-dessous de 100 °C, puis recuit sous vide successivement à 350, 550, 750 et 900 °C par palier de 30 min et analysé par RBS proton (*Rutherford Backscattering Spectroscopy* - Spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford).

— [Doyle 1981] Graphite pyrolytique implanté en ions D^+ de 1,5 keV à 10^{16}-10^{18} D^+ cm^{-2}, puis recuit 5 min *in situ* sous vide entre RT et 1000 °C et analysé par ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis* - Analyse par Détection des Atomes de Recul).

— [Braun et Emmoth 1984] Papyex® de densité 1,1, poli et implanté sous vide à RT en ions D^+ de 20 keV à 8×10^{16} et 9×10^{18} D^+ cm^{-2}, puis recuit 10 min entre RT et 1000 °C et analysé par NRA.

— [Scherzer *et al.* 1982] HPG Union Carbide Corp. poli et implanté à RT en ions D^+ de 9 keV à 5×10^{17} D^+ cm^{-2}, puis recuit *in situ* à 450, 650, 850 et 950 °C pendant 10 min et analysé par ERDA.

entre 700 et 1200 °C, avec une distribution plus ou moins large selon le taux de saturation en hydrogène et la rampe de montée en température [Sawicki 1989, Doyle 1981, Langley *et al.* 1978, Hansali 1990, Braun et Emmoth 1984, Scherzer *et al.* 1982, Philipps 1987, Roth et Bohdansky 1987, Stangeby 1984, Wilson et Hsu 1987, Atsumi 1988, Nakayama 1987, Erents 1976, Winter *et al.* 1987, Causey 1989, Morita 1989, Ohkubo 1996, Zecho *et al.* 2004, Saeki 1981, Morita 1989].

2.3.3.3 | Spéciation de l'hydrogène et échange isotopique

Il est généralement reporté que l'hydrogène atomique libéré des sites 1 et 2 se recombine dans 90 % des cas sous forme de dihydrogène (H_2, D_2, T_2, HD ou HT), et plus rarement sous forme d'eau. En particulier, la production d'eau tritiée HTO ou T_2O serait essentiellement issue de l'oxydation secondaire des molécules HT ou T_2 émises lors du relâchement thermique du tritium [Saeki 1981]. De plus, lorsqu'il est situé près de la surface, le tritium peut rapidement être relâché en phase gazeuse par échange isotopique avec les groupements chimiques hydrogénés tels que -H ou -O-H de certaines molécules de l'atmosphère dans laquelle le graphite est plongé [Hayashi *et al.* 2007, Katayama *et al.* 2002, Katayama et Nishikawa 2002, Wilson et Hsu 1987, Doyle 1981, Tanabe 2002]. Ce phénomène est décrit par les réactions 2.23 à 2.26 se produisant à l'interface entre la surface d'un graphite chargé en tritium et un gaz contenant des espèces hydrogénées [38].

$$(H_2)_{gaz} + (\text{-T})_{surface} \rightleftharpoons (HT)_{gaz} + (\text{-H})_{surface} \quad (2.23)$$

$$(H_2)_{gaz} + (\text{-OT})_{surface} \rightleftharpoons (HT)_{gaz} + (\text{-OH})_{surface} \quad (2.24)$$

$$(H_2O)_{gaz} + (\text{-T})_{surface} \rightleftharpoons (HTO)_{gaz} + (\text{-H})_{surface} \quad (2.25)$$

$$(H_2O)_{gaz} + (\text{-OT})_{surface} \rightleftharpoons (HTO)_{gaz} + (\text{-OH})_{surface} \quad (2.26)$$

Ces réactions ont lieu jusqu'à ce que les rapports H/T dans le gaz et à la surface du graphite soient égaux. La Figure 2.24 illustre la cinétique d'échange isotopique à 600 °C régissant la concentration en tritium à la surface d'un grain de graphite nucléaire isotrope, plongé dans un gaz inerte contenant de l'hydrogène, du deutérium ou de la vapeur d'eau [Katayama *et al.* 2002].

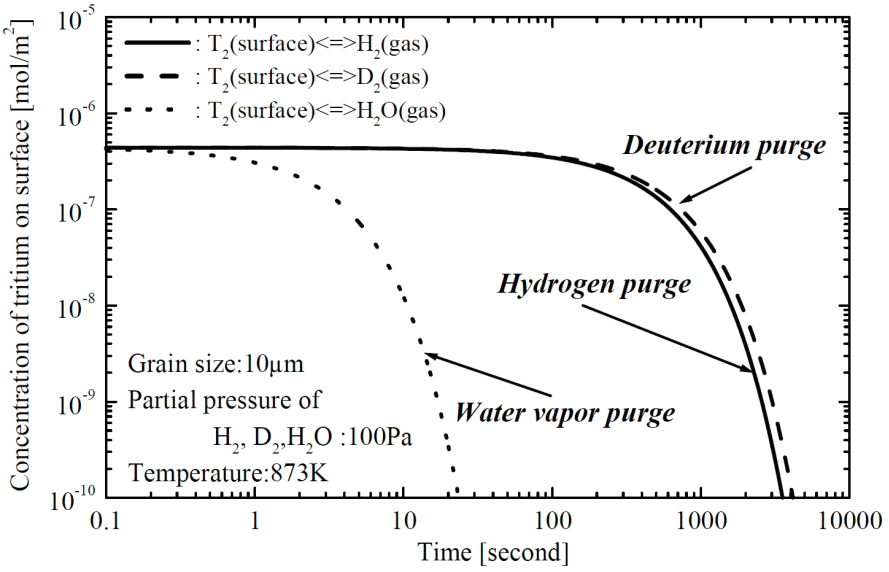


Fig. 2.24 – Evolution de la concentration en tritium à la surface d'un grain de graphite IG-430U de 10 µm sous l'effet du phénomène d'échange isotopique à 600 °C, en présence d'un gaz inerte contenant 100 Pa en pression partielle d'hydrogène, de deutérium ou de vapeur d'eau [Katayama *et al.* 2002].

On observe notamment que les taux quasi similaires d'échange isotopique avec l'hydrogène ou le deutérium conduisent à un relâchement significatif de tritium en quelques minutes. En présence de vapeur d'eau, cet effet est fortement accéléré, entraînant le relâchement du tritium en quelques

38. A titre indicatif, le caloporteur UNGG contient environ 100 ppmv de dihydrogène et de 5 à 100 ppmv de vapeur d'eau, et l'air terrestre en surface environ 0,55 ppmv de dihydrogène et de 1 à 4 % vol. de vapeur d'eau.

secondes, et semble par ailleurs être efficace dès la température ambiante, contrairement au relâchement sous hydrogène [Katayama et Nishikawa 2002]. Enfin, il convient de rappeler que ces observations concernent le tritium piégé en surface du graphite, son relâchement étant à priori beaucoup moins efficace au sein de zones situées plus en profondeur, moins accessibles au gaz.

Dans une gamme de températures généralement comprises entre 400 et 1000 °C (sous vide), l'hydrogène peut être relâché sous forme de méthane (CH_4, CD_4, CT_4, $CH_\alpha D_\beta$, $CH_\alpha T_{\beta\ ,\ \alpha+\beta=4}$) ou d'hydrocarbures de types CH_x, C_2H_x et C_3H_x [Ashida 1982, Langley *et al.* 1978, Morimoto 2003, Atsumi 1988, Franzen 1990, Philipps 1987, Nakayama 1987, Chiu 1994a, Saeki 1981, Causey 1986, Zecho *et al.* 2004, Hoinkis 1991, Oya 2003, Ashida *et al.* 1984, Winter *et al.* 1987, Pan et Yang 1990, Causey 1989]. Une étude TDS de S.K. ERENTS a montré que le pic de désorption du CD_4 dans du pyrocarbone[39] implanté en ions D^+ de 20 keV à 5×10^{18} D^+ cm^{-2}, puis chauffé à 30 °C s^{-1}, est situé vers 750 °C, soit environ 200 °C en-dessous du pic de désorption du D_2 [Erents 1976]. En outre, le taux de production de méthane correspond dans cette étude à environ 30 % du taux maximal de désorption du deutérium sous forme dihydrogène.

Comme on peut le voir en Figure 2.25, présentant les courbes de rétention du H_2 et du CH_4 dans un film de carbone, le relâchement du méthane (entre 400 et 550 °C dans les conditions expérimentales de l'étude référencée sur cette figure) débute à plus haute température mais se produit bien plus rapidement que celui du dihydrogène (entre 300 et 900 °C) [Winter *et al.* 1987, Causey 1989].

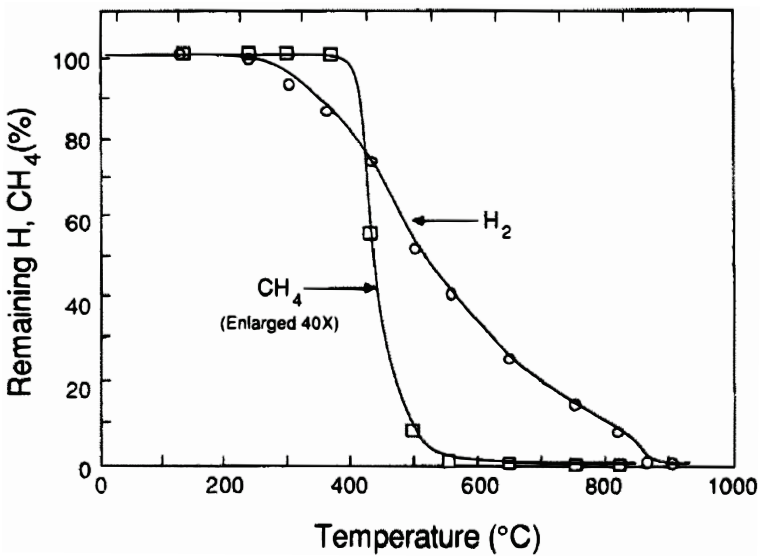


Fig. 2.25 – Courbes de rétention du H_2 et du CH_4 dans un film de carbone de 2000 Å d'épaisseur ayant subi des recuits isochrones de 5 min entre 100 et 900 °C [Winter *et al.* 1987, Causey 1989].

Par ailleurs, la production de méthane dépend de la température d'implantation en hydrogène et augmente avec la fluence ionique. Contrairement au relâchement sous forme H_2, il existe une fluence seuil en dessous de laquelle aucune émission de méthane n'est observée, et qui augmente avec l'énergie d'implantation [Chiu 1994a, Chiu 1994b, Haasz 1994, Philipps 1987]. De même, la production de méthane diminue avec l'énergie d'implantation pour une fluence donnée. Il semble ainsi qu'une concentration minimale d'ions implantés soit nécessaire à la formation de précurseurs de type C-H_x par adsorption de l'hydrogène à la surface des cristallites et des grains, conduisant à la production de méthane et d'autres hydrocarbures lors de la désorption des espèces CH_{x-1}. Enfin, les dommages structuraux causés par l'implantation ionique, tels que la réduction de la taille des cristallites par fragmentation et l'apparition de nouvelles surfaces internes dans la zone implantée, contribuent également à la création des sites de production de méthane dans le graphite.

39. Matériau similaire au graphite, obtenu par décomposition d'hydrocarbures à haute température, et dont les plans graphènes sont liés entre eux de façon covalente en raison d'imperfections dues au procédé de synthèse.

2.3.4 | Effets de l'altération du graphite

Comme il a été vu en section 2.3.2.1, la migration de l'hydrogène dans le graphite est étroitement liée à ses caractéristiques microstructurales, ces dernières étant en grande partie définies par l'état d'oxydation et d'irradiation du matériau.

2.3.4.1 | Oxydation thermique

Les effets de l'oxydation thermique du graphite avant exposition à un gaz de H_2 ont été reportés dans une étude de H. ATSUMI. La Figure 2.26 présente la rétention volumique H/C (a) et le taux d'absorption de l'hydrogène (b) dans un graphite isotrope, préalablement dégazé sous vide entre 1000 et 1500 °C, puis oxydé ou non sous air sec. Les pertes de masse du graphite ont été évaluées à 1,3 et 5,4 % après 2 h d'oxydation respectivement à 700 et 800 °C. Dans ces conditions, l'oxydation thermique tend à sensiblement diminuer la rétention de l'hydrogène mais à fortement en augmenter le taux d'absorption. D'après les auteurs, ces observations traduisent une modification des chemins de diffusion apparente de l'hydrogène dans le graphite, ainsi qu'une réduction des sites originels ou bien l'occupation de ces derniers par l'oxygène atomique plutôt que par l'hydrogène [Atsumi 2000, Atsumi 2002]. Aux températures d'oxydation considérées, les sites accessibles à l'oxygène seraient situés essentiellement à la surface des grains ou des cristallites (sites 2).

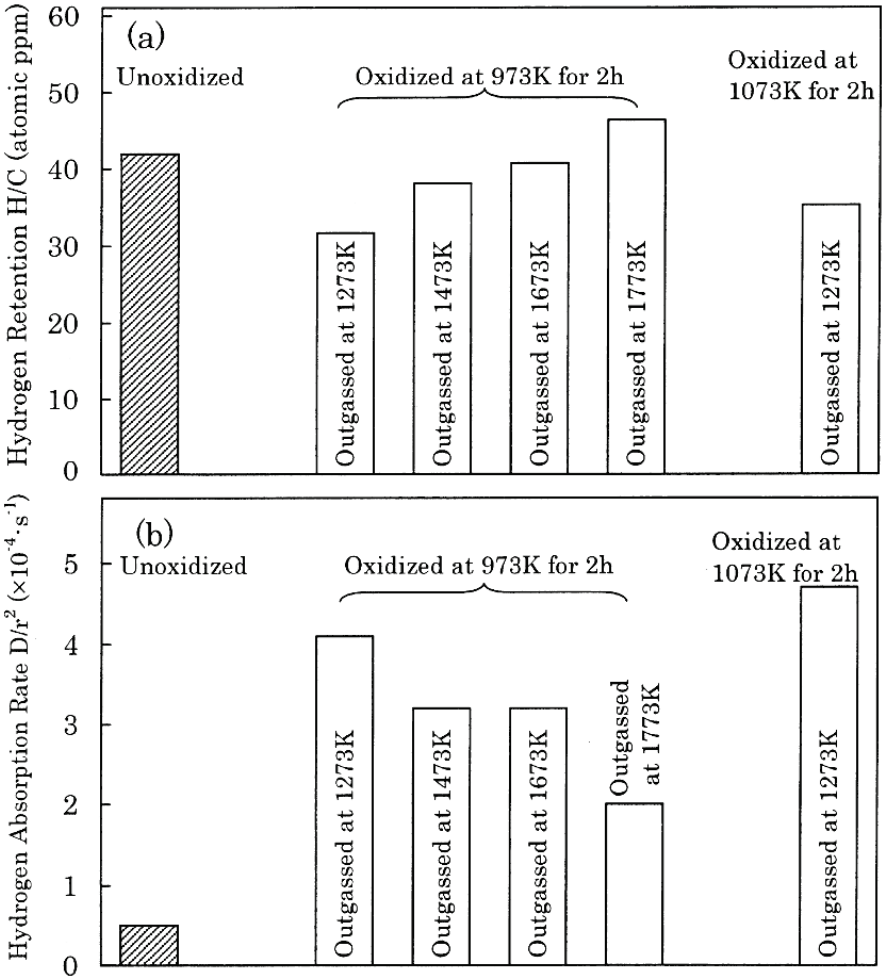


Fig. 2.26 – Rétention volumique (a) et taux d'absorption (b) de l'hydrogène dans le graphite nucléaire IG-110U, dégazé sous vide entre 1000 et 1500 °C, puis oxydé 2 h sous air sec à 700 et 800 °C, et exposé à un gaz de H_2 à 10 kPa et 800 °C [Atsumi 2000].

L'augmentation de la température de dégazage semble par ailleurs modérer les effets de l'oxydation thermique, la rétention de l'hydrogène dans le graphite dégazé à 1500 °C, puis oxydé à 700 °C, étant même plus élevée que dans le graphite non oxydé. L'oxygène présent à l'état d'impureté n'agirait donc pas directement comme piège de l'hydrogène, mais conduirait à la production de nouveaux sites de piégeage en oxydant le graphite à haute température [Atsumi 2000].

2.3.4.2 | Irradiation neutronique

Plusieurs études de H. ATSUMI ont porté sur le comportement de l'hydrogène dans des graphites irradiés en réacteur JMTR [40] (Oarai, Japon) par des neutrons rapides ($E_n > 1$ MeV, T < 200 °C) entre $4{,}7\times10^{18}$ et $5{,}4\times10^{20}$ n cm^{-2}, puis exposés à un gaz de H_2 entre 700 et 1100 °C à des pressions de l'ordre de 10 kPa [Atsumi *et al.* 2009a, Atsumi *et al.* 2009b, Atsumi *et al.* 2011]. La Figure 2.27 présente l'évolution de la rétention volumique et des coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène dans deux types de graphites isotropes en fonction de la fluence d'irradiation neutronique. La rétention de l'hydrogène par les sites 1 et 2 augmente rapidement à basse fluence, avant de saturer vers 1,5-2×10^{20} n cm^{-2} (~ 0,2 dpa) à une valeur environ 140 fois supérieure à celle observée dans le graphite non irradié [41]. De même, les coefficients de diffusion apparents chutent rapidement avant de remonter à partir de 0,2 dpa, valeur à laquelle la rétention de l'hydrogène sature.

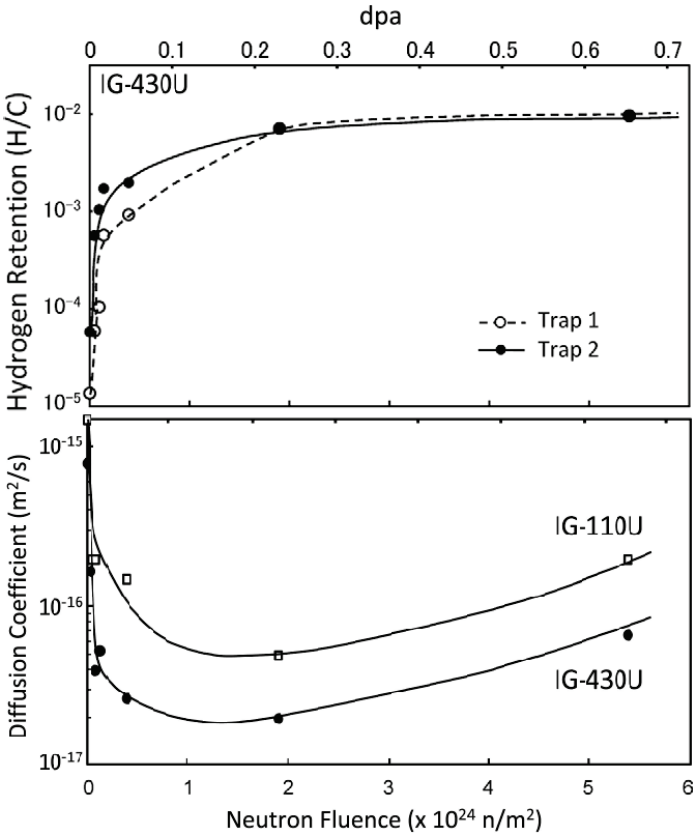


Fig. 2.27 – Rétention volumique H/C et coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène en fonction de la fluence d'irradiation neutronique dans les graphites nucléaires IG-110U et IG-430U exposés à un gaz de H_2 à 10 kPa et 1000 °C [Atsumi *et al.* 2009b, Atsumi *et al.* 2011].

L'augmentation de la rétention de l'hydrogène avec la fluence d'irradiation neutronique a par ailleurs été reportée dans de nombreux autres travaux [Atsumi *et al.* 1992, Saeki 1981, Saeki 1983, Kwast 1994, Wampler *et al.* 1990, Kanashenko 1996]. Comme le montre la Figure 2.28, présentant la contribution des sites 1 et 2 au piégeage volumique total de l'hydrogène dans trois types de graphites nucléaires irradiés à différentes fluences, cette augmentation est essentiellement gouvernée par la multiplication des sites 2 jusqu'à 0,011 dpa, et par celle des sites 1 au delà de 0,017 dpa [Atsumi *et al.* 2009a]. De plus, les proportions d'hydrogène piégé, de l'ordre de 10 % par les sites 1 et 90 % par les sites 2 dans le graphite non irradié, deviennent sensiblement égales dans le graphite irradié à la fluence de saturation de la rétention (à partir de 0,2 dpa dans IG-110U et IG-430U).

40. *Japan Materials Testing Reactor* - Réacteur de Test de Matériaux du Japon.

41. Cet effet de saturation de la rétention peut être confronté à celui observé lors de l'élévation de la fluence d'implantation ionique de l'hydrogène dans le graphite (cf. section 2.3.2.2).

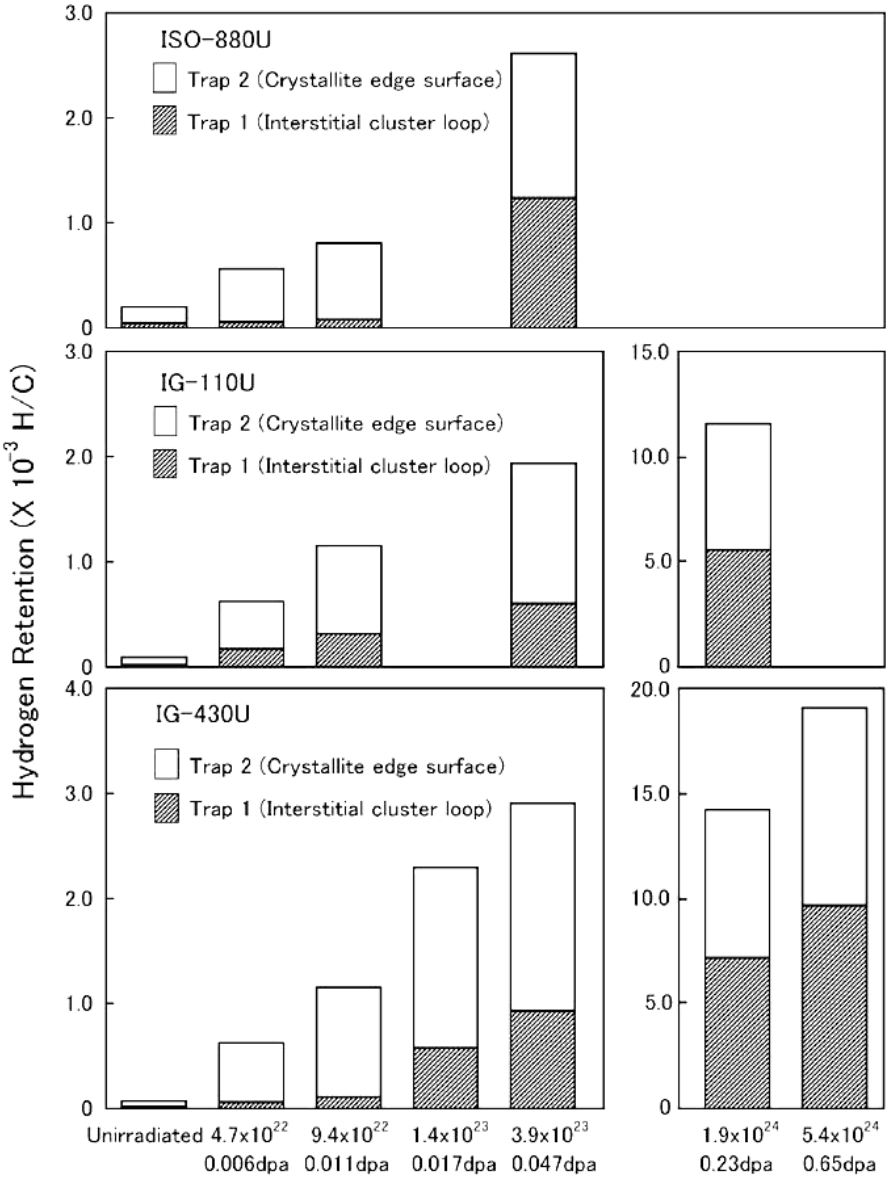


Fig. 2.28 – Rétention volumique H/C de l'hydrogène par les sites 1 et 2 dans les graphites nucléaires ISO-880U, IG-110U et IG-430U irradiés à différentes fluences, puis exposés à un gaz de H_2 à 10 kPa et 1000 °C [Atsumi *et al.* 2009a].

Du point de vue des propriétés structurales illustrées en Figures 2.29 et 2.30, l'évolution de la rétention volumique de l'hydrogène est une conséquence de la réduction de la taille des cristallites, ainsi que de l'augmentation de la constante de réseau du graphite irradié, conduisant à une diminution de son degré de graphitisation [42] [Saeki 1981, Saeki 1983, Tanabe 1994, Atsumi 2003].

Les dommages dus à l'irradiation engendrent dans un premier temps une diminution de la taille des cristallites, résultant en une multiplication des sites 2 à l'origine de l'augmentation de la rétention de l'hydrogène et de la diminution de son coefficient de diffusion apparent. Parallèlement, la formation de clusters interplanaires et de boucles de dislocations, issus de l'accumulation d'interstitiels au sein des domaines cohérents dans les régions superficielles des cristallites, conduit à une augmentation considérable de la rétention par les sites 1, ainsi qu'à une forte limitation de la diffusion interplanaire de l'hydrogène [Atsumi *et al.* 2009a, Atsumi *et al.* 2009b, Atsumi *et al.* 2011, Atsumi *et al.* 1992]. A plus haute fluence, la diminution de la taille des cristallites ralentit, tandis que la saturation des sites de piégeage ainsi que les courts-circuits formés par l'apparition de microcraquelures dans le graphite entraînent la stabilisation de la rétention de l'hydrogène et l'augmentation de son coefficient de diffusion apparent.

42. L'irradiation neutronique du graphite entraîne en effet une contraction des plans graphènes selon l'axe *a*, ainsi qu'une expansion cristalline selon l'axe *c* perpendiculaire à la direction d'empilement des plans (cf. section 2.2.2).

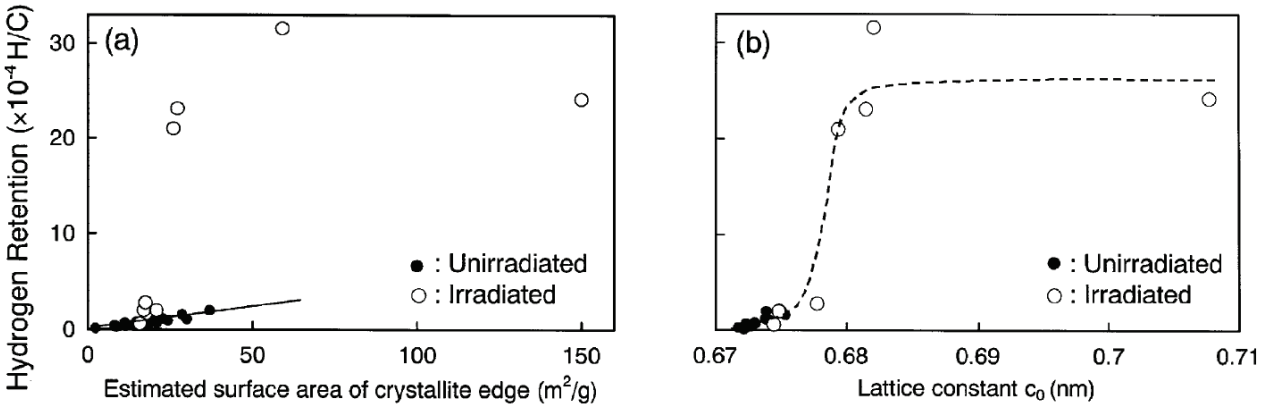


Fig. 2.29 – Rétention volumique H/C de l'hydrogène en fonction de la taille des cristallites (a) et de la constante de réseau (b) de graphites isotropes exposés à un gaz de H_2 à 10 kPa et 1000 °C [Atsumi 2003].

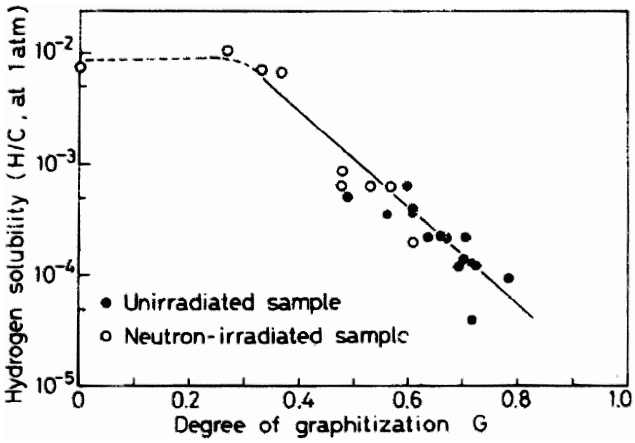


Fig. 2.30 – Rétention volumique H/C de l'hydrogène en fonction du degré de graphitisation de graphites irradiés et non irradiés [Tanabe 1994].

La Figure 2.31 présente la rétention volumique ainsi que les coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène dans différents types de graphites irradiés, précuits 2 h sous vide entre 1000 et 1600 °C, puis exposés à un gaz de H_2 à 10 kPa et 1000 °C [Atsumi *et al.* 2009a, Atsumi *et al.* 2009b]. L'augmentation de la température de précuit entraîne à partir de 1200 °C une chute de la rétention essentiellement liée à une diminution de la contribution des sites 2, et s'accompagnant d'une augmentation linéaire du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène. Les sites 1 semblent en revanche thermiquement stables aux températures considérées, si bien que la rétention volumique reste bien supérieure à celle d'un graphite non irradié (cf. Figure 2.28). De plus, le fait que la contribution des sites 2 ne soit pas totalement supprimée, même à haute température, suggère que le précuit agit essentiellement sur les sites créés par l'irradiation neutronique et non sur ceux initialement présents dans le graphite.

Par ailleurs, d'après une étude de H. KWAST portant sur le piégeage du tritium dans différents types de graphites et CFC irradiés, l'élévation de la température d'irradiation neutronique de 400 à 600 °C conduirait à une augmentation de la rétention fortement dépendante de la dose déposée par l'irradiation, ainsi que des conditions de chargement en tritium (nature du gaz, température, etc) [43] [Kwast 1994].

43. De l'ordre de 20 % par exemple dans le graphite irradié à 0,01 dpa et exposé de 8 à 10 h à un gaz de H_2/T_2 (3000/1) à 10 kPa entre 1300 et 850 °C, mais de près de 600 % dans le graphite irradié à 0,1 dpa et exposé au gaz à la température d'irradiation.

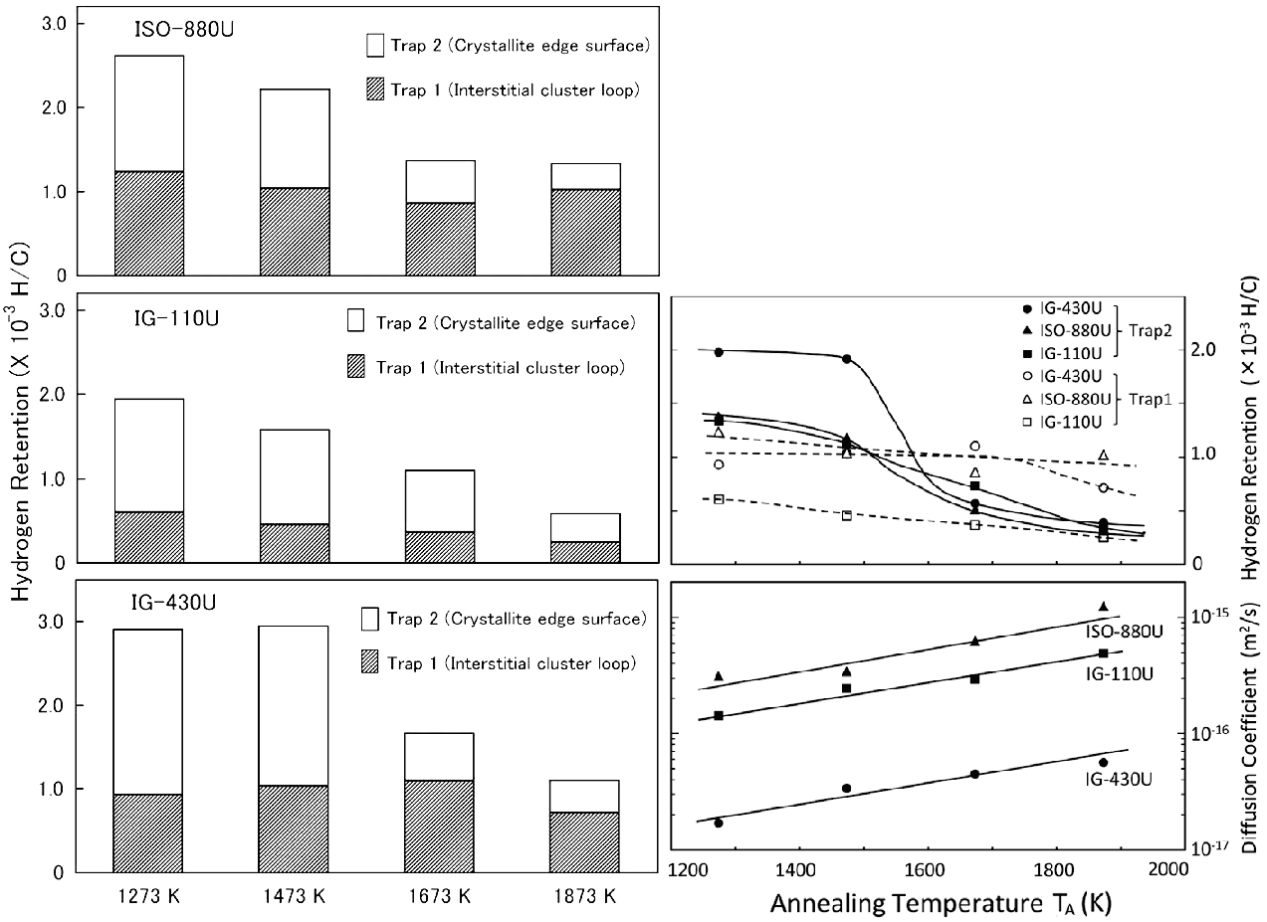


Fig. 2.31 – Rétention volumique H/C par les sites 1 et 2 et coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène dans les graphites nucléaires ISO-880U, IG-110U et IG-430U irradiés à 0,047 dpa, précuits 2 h sous vide à différentes températures, puis exposés à un gaz de H_2 à 10 kPa et 1000 °C [Atsumi *et al.* 2009a, Atsumi *et al.* 2009b].

Il semblerait donc exister deux effets thermiques antagonistes dans le graphite irradié, le premier étant lié à une réduction de la quantité d'hydrogène piégée par recuit partiel des défauts d'irradiation, et le second à une augmentation de la rétention résultant de celle de la température d'irradiation [Kwast 1994, Atsumi *et al.* 2009a, Atsumi *et al.* 2009b]. Ce dernier effet semble lui-même en contradiction avec la diminution de la quantité d'hydrogène retenue lors de l'élévation de la température d'implantation ionique à une fluence donnée (cf. section 2.3.2.2). En tout état de cause, ces différentes observations suggèrent que la capacité de piégeage de l'hydrogène par le graphite irradié présente un maximum à une certaine température d'irradiation, dépendant de la fluence, du type de graphite ainsi que des conditions expérimentales.

Finalement, le relâchement thermique de l'hydrogène est d'autant plus décalé vers les hautes températures que la fluence d'irradiation est élevée, de sorte qu'il intervient également à plus haute température dans le graphite irradié que dans le graphite vierge. Dans ce dernier, l'énergie d'activation associée aux processus de dépiégeage doit être proche de 2,6 eV en raison de la prédominance des sites 2, mais serait de l'ordre de 3,3 à 4,3 eV dans le graphite irradié, du fait de l'augmentation de la contribution des sites 1 à la rétention totale [Atsumi 2003, Saeki 1981, Rusinov *et al.* 2011].

2.4 | Synthèse de l'état de l'art et orientations de la thèse

Ce chapitre a permis d'établir la base bibliographique de l'étude, celle-ci reposant, rappelons le, sur l'utilisation de l'implantation ionique en deutérium, destinée à simuler la présence de tritium dans le graphite nucléaire vierge. Il a été vu en tout premier lieu que la production de tritium dans le modérateur UNGG serait essentiellement issue de l'activation neutronique du lithium 6, présent à l'état d'impureté dans le graphite nucléaire à hauteur d'environ 0,01 ppm.

Au cours de la thèse, l'étude de la distribution du lithium constitutif dans le graphite vierge doit ainsi permettre de préciser davantage la teneur et la répartition du tritium formé en réacteur UNGG.

Après avoir été éjecté du site structural originel du lithium 6, le tritium subit ensuite les effets conjoints de la température, de l'oxydation thermique et de l'irradiation du graphite. L'influence de ces paramètres a été étudiée dans le cadre de nombreux travaux portant sur le comportement de l'hydrogène dans le graphite et les matériaux carbonés, notamment en vue de leur éventuelle utilisation dans les réacteurs expérimentaux à fusion, en tant que composants du mur de diverteur du plasma thermonucléaire. Les différents isotopes de l'hydrogène semblent en effet se comporter dans le graphite de façon similaire. *Ce point sera néanmoins vérifié durant notre étude.*

La migration de l'hydrogène dans le graphite nucléaire a initialement été modélisée par S. KANASHENKO et V. CHERNIKOV, puis par H. ATSUMI, en considérant une diffusion apparente par séquences de dissociation-recombinaison moléculaire le long des grains et à la surface des cristallites, avec une énergie d'activation de l'ordre de 1,3 eV. Ce modèle suppose en outre l'existence de deux types de sites de piégeage de l'hydrogène atomique, par liaisons covalentes C-H pendantes avec les atomes de carbone libres situés à la surface des cristallites (sites 2 à 2,6 eV), et au niveau de clusters interstitiels (sites 1 à 4,4 eV). La migration de l'hydrogène au sein de la structure du graphite dépend donc en premier lieu des abondances respectives de ces sites de piégeage. Par ailleurs, la comparaison des différents travaux référencés dans ce chapitre a mis en évidence le fait que l'évolution des phénomènes migratoires mis en jeu vis-à-vis de paramètres tels que la température et l'irradiation, ainsi que leurs énergies d'activation et la spéciation des espèces hydrogénées, dépendent fortement du type de graphite (microstructure, porosité, densité, etc), et des conditions expérimentales (mode de chargement en hydrogène, rampes de montée en température, techniques d'analyse, etc) propres à chaque étude. Il convient donc de rester prudent dans l'interprétation des données quantitatives reportées dans certaines d'entre elles. En particulier, les graphites étudiés lors de ces travaux sont généralement de nature isotrope, ce qui n'est pas le cas du graphite UNGG.

De ce fait, il est important dans le cadre de la thèse de caractériser le comportement du deutérium non seulement dans le graphite nucléaire, mais également dans un graphite de référence HOPG, présentant une structure bien moins hétérogène. D'autre part, des analyses à l'échelle micrométrique doivent conduire à une meilleure compréhension du comportement thermique du deutérium au sein de la microstructure du graphite nucléaire.

D'une manière générale, la migration thermique des isotopes de l'hydrogène dans le graphite semble être gouvernée par un relâchement débutant entre 400 et 600 °C, puis évoluant de façon quasi linéaire avec la température jusqu'à la désorption totale de l'hydrogène entre 1000 et 1300 °C. Le taux de relâchement présente un maximum généralement situé entre 700 et 1200 °C, avec une distribution en température plus ou moins large selon la rampe de montée. Rappelons à titre indicatif que dans le domaine de fonctionnement des réacteurs UNGG, la température du graphite reste globalement comprise entre 150 et 450 °C. Par ailleurs, la désorption de l'hydrogène semble se produire essentiellement sous forme H_2, et plus rarement sous forme de vapeur d'eau (par oxy-

dation secondaire du dihydrogène), de méthane ou d'hydrocarbures de type CH_x, C_2H_x et C_3H_x. De plus, des phénomènes d'échange isotopique avec les molécules hydrogénées de l'atmosphère dans laquelle le graphite est chauffé (notamment la vapeur d'eau) sont susceptibles de fortement accélérer le relâchement de l'hydrogène superficiel dès la température ambiante.

La variation de paramètres tels que la température et le taux d'humidité relative doit ainsi permettre au cours de la thèse d'évaluer les conséquences d'un tel effet sur le conditionnement des empilements UNGG, ainsi que sur leur démantèlement. Par ailleurs, l'extraction de l'hydrogène situé en profondeur semblant quant à elle plus difficile, l'implantation du deutérium à différentes énergies est nécessaire afin de préciser davantage l'influence de la surface sur son comportement ultérieur. L'effet du temps n'ayant en revanche que très peu été abordé au cours des travaux référencés dans ce chapitre, notre étude se propose en outre de suivre l'évolution temporelle de la migration thermique du deutérium, notamment dans l'optique d'accéder aux énergies d'activation caractérisant les différents mécanismes mis en jeu.

L'oxydation thermique du graphite sous air sec tend par ailleurs à en diminuer la rétention et en favoriser la diffusion apparente. Cet effet suggère une modification des chemins de migration de l'hydrogène au sein de la microstructure du graphite, ainsi qu'une réduction des sites de piégeage et/ou l'occupation des sites accessibles à l'oxygène atomique.

Dans le cadre de notre étude, les effets de l'oxydation thermique sont essentiellement liés à la vapeur d'eau, notamment vis-à-vis des problématiques relatives à la décontamination du graphite, et dans une moindre mesure à la présence d'oxygène au sein du mélange gazeux représentatif du caloporteur, utilisé dans les conditions thermiques s'approchant de celles des réacteurs UNGG.

Enfin, il a été reporté une augmentation de la rétention de l'hydrogène dans le graphite irradié par des neutrons rapides, due à l'accumulation de dommages structuraux (réduction de la taille des cristallites, apparition de clusters interstitiels, etc) conduisant à une multiplication des sites de piégeage. L'augmentation de la contribution des sites 1 entraîne notamment celle de l'énergie d'activation associée aux processus de dépiégeage de l'hydrogène, ces derniers intervenant ainsi à une température plus élevée que dans le graphite non irradié. Deux phénomènes antagonistes ont par ailleurs été mis en évidence, le premier étant lié à une réduction de la quantité d'hydrogène piégé dans le graphite ayant subi des précuits post-irradiation, et le second à l'augmentation de la rétention avec la température d'irradiation. Ces observations suggèrent que la capacité de piégeage du graphite présente un maximum dépendant des conditions de température, d'irradiation et de chargement en hydrogène.

Bien que n'ayant pas réalisé d'irradiations neutroniques au cours de la thèse, nous pouvons cependant appréhender certains effets radiatifs du point de vue des dommages balistiques liés à l'implantation ionique en deutérium.

CHAPITRE 3

CARACTÉRISATION INITIALE DES MATÉRIAUX D'ÉTUDE

3.1 Préparation des échantillons de référence 59
3.1.1 Graphite nucléaire de St-Laurent A2 . . . 59
3.1.2 *Highly Ordered Pyrolytic Graphite* (HOPG) . . . 61
3.1.3 Contrôle des états de surface par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) . . . 61
3.2 Etude de la distribution du lithium dans le graphite vierge 62
3.2.1 Analyse isotopique du lithium par microsonde ionique (SIMS) . . . 62
3.2.1.1 Implantation ionique en lithium 7 . . . 63
3.2.1.2 Calibration et imagerie ionique du lithium implanté . . . 64
3.2.1.3 Imagerie quantitative du lithium constitutif dans le graphite vierge . . . 65
3.2.2 Conséquences sur la production de tritium en réacteur . . . 66
3.3 Simulation de la présence de tritium par implantation ionique en deutérium 69
3.3.1 Détermination des conditions d'implantation . . . 69
3.3.2 Profilométrie du deutérium par réaction nucléaire (NRA) . . . 71
3.3.2.1 Mise en œuvre de l'analyse en macrofaisceau . . . 73
3.3.2.2 Angle de détection . . . 75
3.3.2.3 Etalonnage en énergie . . . 76
3.3.2.4 Ajustement des spectres sous SIMNRA . . . 77
3.3.2.5 Estimation des profils d'implantation en deutérium . . . 79
3.3.2.6 Répétabilité de l'analyse . . . 80
3.3.3 Imagerie du deutérium par microsonde nucléaire (μNRA) . . . 80
3.3.4 Caractérisations micro- et nanostructurales des matériaux implantés . . . 83
3.3.4.1 Comparaison des états de surface par MEB . . . 83
3.3.4.2 Analyses structurales par microspectroscopie Raman . . . 84
3.3.4.3 Etude nanostructurale par Microscopie Electronique en Transmission (MET) . . . 88
3.4 Synthèse de l'état initial des échantillons de référence 93

Ce chapitre s'articule autour de la caractérisation de l'état initial des échantillons de référence sur lesquels repose ce travail de thèse. Après la préparation des matériaux, suivie de l'étude préliminaire de la distribution du lithium dans le graphite nucléaire vierge, l'étape d'implantation en ions deutérium, destinée à simuler la présence de tritium dans les échantillons, ainsi que les analyses profilométriques et structurales lui succédant, y sont notamment détaillées.

3.1 | Préparation des échantillons de référence

La majeure partie des résultats présentés dans ce manuscrit porte sur le comportement du deutérium dans un graphite nucléaire vierge, *i.e.* non irradié, issu du réacteur UNGG St-Laurent A2. Néanmoins, en raison de la forte dépendance de ce comportement au type de matériau étudié (cf. Chap. 2 - section 2.3), il a été décidé d'élargir ce travail au HOPG (graphite hautement ordonné, quasi parfait), dans le but d'obtenir des données expérimentales de référence au sein d'un matériau modèle.

3.1.1 | Graphite nucléaire de St-Laurent A2

Le graphite nucléaire vierge étudié au cours de la thèse nous a été fourni par EDF sous la forme de rondins de dégavage provenant des briques de modérateur du réacteur St-Laurent A2 [1]. Ce gra-

1. Le diamètre de ces rondins, correspondant à celui des canaux de combustible de SLA2, est d'environ 136 mm.

phite, dont une photographie est donnée en Figure 3.1, présente donc à priori les mêmes caractéristiques que le graphite d'empilement de SLA2, rassemblées dans le Tableau 3.1.

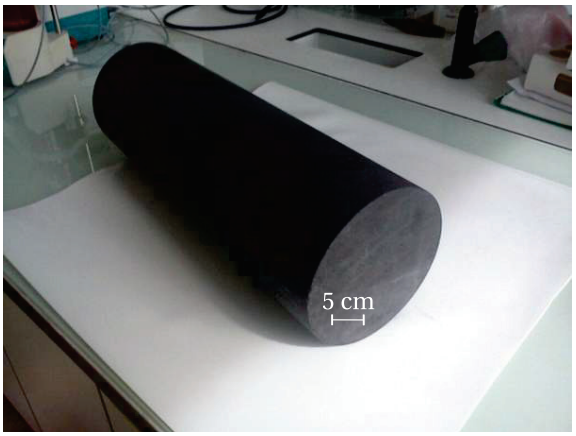


Fig. 3.1 – Rondin de graphite nucléaire EDF provenant du dégavage des briques d'empilement de SLA2.

Coke	Lima
Densité apparente	1,684
Taille des grains	0,8-1,6 mm
$\sigma_{capture}$	3,76 mb
Agent épurant	MgF_2 gazeux
Cendres	98 ppm
Principales impuretés (cf. Chap. 2 - section 2.1.3)	20 ppm H 0,07 ppm Li 0,11 ppm B 0,05 ppm Co

Tab. 3.1 – Propriétés du graphite d'empilement de SLA2 [Brésard et Bonal 2000, Pichon 2008, Bonal *et al.* 2002].

Les échantillons ont été découpés [2] au sein d'un rondin en pavés d'environ 9×5×3 mm^3 à l'aide d'une scie diamantée refroidie à l'éthanol ultrapur. Afin de disposer de surfaces d'étude les plus planes possible, l'une des faces (9×5 mm^2) de chaque échantillon a par la suite été polie au micromètre, également sous éthanol. Dans la mesure où un polissage mécanique aurait engendré une déstructuration trop importante des couches superficielles du graphite, celui-ci a été poli manuellement d'après le protocole détaillé ci-après, établi lors de la thèse de C.-E. VAUDEY [Vaudey 2010].

— Fixation des échantillons sur des supports de polissage à l'aide de colle Crystalbond™ 509 pénétrant peu dans les pores du graphite.
— Polissage grossier sur disque abrasif Presi P1200 (~ 2 min) conduisant à une réduction de l'épaisseur des échantillons à environ 2,5 mm.
— Polissage sur tapis Buehler Ultrapad avec pâte diamantée 15 µm (~ 5 min) et 9 µm (~ 7 min).
— Polissage sur tapis Presi RAM II avec pâte diamantée 9 µm (~ 1 min) et 6 µm (~ 2 min).
— Polissage sur tapis Presi RAM avec pâte diamantée 3 µm (~ 3 min) et 1 µm (~ 2 min).

Avant chaque changement de tapis ou de pâte diamantée, les échantillons ont été nettoyés à l'éthanol absolu dans un bain à ultrasons (~ 1-2 min), le dernier nettoyage ayant été effectué à l'acétone afin de décoller le graphite des supports de polissage.

Afin de désorber l'essentiel des impuretés présentes en surface et à l'intérieur des pores (oxygène, humidité, résidus d'éthanol et d'acétone, etc), les échantillons ont par la suite été précuits 8 h à 1000 °C sous vide secondaire (~ 10^{-7} mbar) avec une rampe de montée en température de 1 °C min^{-1}, dans un four tubulaire à résistance Pekly ETF 30-50/15-S (cf. Annexe C - section C.1). Ce précuit de dégazage a également pour effet de guérir partiellement les dommages structuraux causés par la découpe et le polissage manuel des échantillons. L'ensemble des échantillons a ensuite été conservé en dessicateur sous vide primaire déshydraté *via* un gel de silice $Si(OH)_4$.

2. Une partie des découpes a été réalisée par G. VICTOR et G. BUSATO, stagiaires en Master 1 de Physique (UCBL) dans le groupe ACE de l'IPNL.

Par ailleurs, des analyses préliminaires de porosimétrie mercure ont été réalisées avec l'aide de L. GREMILLARD au laboratoire MATEIS [3] de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, sur un porosimètre Micromeritics AutoPore III WIN9400. En raison du procédé de fabrication des graphites UNGG, le brai d'imprégnation pourrait en effet ne pas avoir totalement atteint les régions les plus internes du matériau, conduisant alors à un gradient de porosité entre le bord et le centre des blocs de graphite utilisés lors de la synthèse des briques de l'empilement. Les données qualitatives de porosimétrie Hg obtenues sur 6 échantillons provenant de différentes zones réparties entre le bord et le centre d'un rondin de dégavage n'ont cependant fourni aucune indication quant à un tel gradient de porosité, et donc de densité du graphite, sur la profondeur du rondin.

3.1.2 | *Highly Ordered Pyrolytic Graphite* (HOPG)

Le HOPG est un graphite de synthèse obtenu par pyrolyse sous pression d'un pyrocarbone, destinée à réduire les angles entre les domaines cohérents superposés à une fraction de degré. Ces domaines présentent ainsi une orientation quasi parallèle de leur axe *c*, associée à une étendue spatiale relativement élevée (jusqu'à environ 1 µm). Il sont en revanche orientés aléatoirement dans le plan de leur axe *a*, de telle sorte que d'un point de vue cristallographique, le HOPG n'est pas à proprement parler un monocristal. Ce graphite étant néanmoins hautement cristallin (quasi parfait), et surtout non poreux, sa densité est théoriquement très proche de 2,2.

Des échantillons de HOPG *Grade* SPI-1 ont été obtenus chez SPI [4] Supplies *via* Neyco SA sous la forme de plaquettes de $10\times10\times1$ mm^3 recouvertes d'un film de protection. En raison de la fragilité du HOPG, il n'a pas été possible d'utiliser le protocole établi pour la découpe du graphite nucléaire à l'IPNL. Les échantillons ont donc été placés entre deux plaques de verre, et découpés avec précaution par J.-N. ROUZAUD (Ecole Normale Supérieure de Paris) en pavés d'environ $10\times5\times1$ mm^3, à l'aide d'une scie diamantée disponible au Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris, puis rincés sous éthanol ultrapur. Après retrait de leur film de protection, ils ont ensuite été dégazés 8 h à 1200 °C dans un four tubulaire Nabertherm RHTH 120-150/18 (IPNL, cf. Annexe C - section C.2) sous un flux continu d'argon 5.0 [5] de l'ordre de 400 mL min^{-1} et avec une rampe de montée en température de 5 °C min^{-1}.

3.1.3 | Contrôle des états de surface par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'état de surface des échantillons a été contrôlé après leur préparation avec l'aide de A. PERRAT-MABILON (IPNL) au Centre Technologique des Microstructures (CTµ) de l'UCBL, sur un MEB FEI [6] Quanta 250 FEG opérant à une tension de 10 kV. La Figure 3.2, présentant les images MEB du graphite nucléaire de SLA2 (a) et du HOPG (b), illustre les propriétés structurales intrinsèques de ces deux matériaux, et notamment la forte porosité du graphite nucléaire.

Il a été mis en évidence une légère pollution se manifestant par la présence de particules de tailles micrométriques déposées à la surface du graphite et apparaissant en blanc sur les images MEB. Les fortes teneurs en oxygène et en silicium observées par microanalyse EDX [7] suggèrent qu'il s'agit de particules de silice (SiO_2). Concernant le graphite nucléaire, celles-ci résultent probablement d'un début de dévitrification du tube en quartz dans lequel les échantillons ont été précuits, alors que dans le cas du HOPG, précuit dans un tube en alumine, elles proviennent plus vraisemblablement d'une sciure de verre projetée sur les échantillons lors de leur découpe (cf. plus haut). Cette pollution n'étant que déposée sporadiquement à l'extrême surface du graphite, elle n'est à priori pas gênante pour la suite de l'étude.

3. MATEriaux : Ingénierie et Science.
4. *Structure Probe, Inc.*
5. Pureté minimale garantie par le fournisseur (Linde Gas) à 99,999 %.
6. *Field Emission, Inc.*
7. *Energy Dispersive X-ray spectrometry* - Analyse Dispersive en Energie.

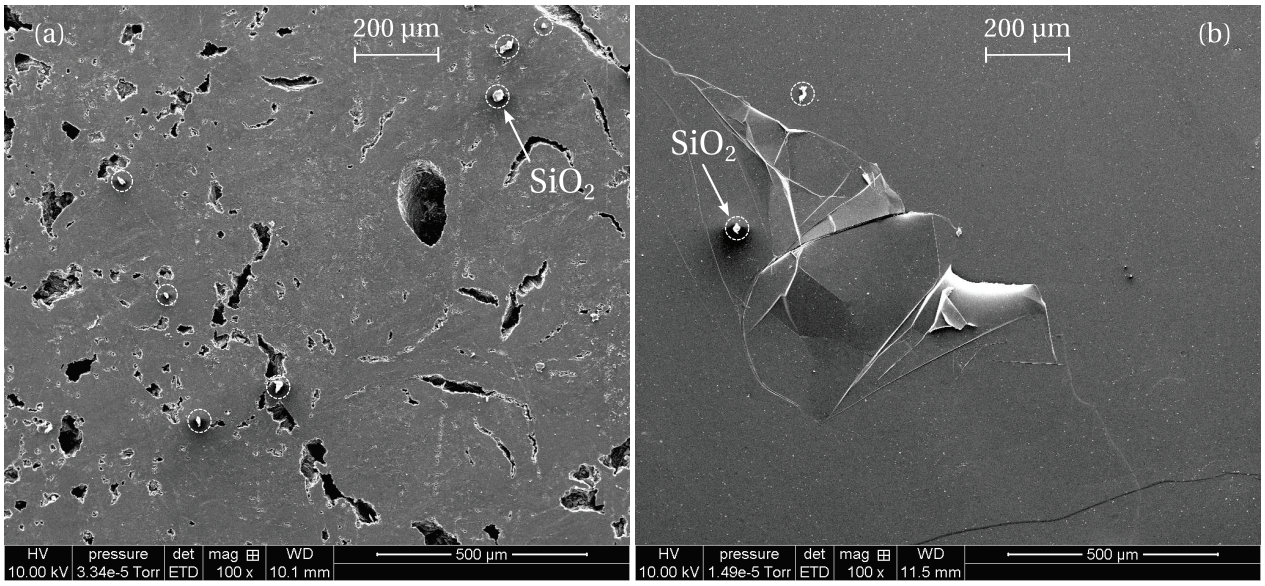


Fig. 3.2 – Images MEB de la surface des échantillons de graphite nucléaire de SLA2 (a) et du HOPG *Grade* SPI-1 (b) suite aux étapes de découpe, de polissage et de dégazage.

Par ailleurs, bien que le HOPG soit utilisé en tant que graphite modèle de par sa forte cristallinité, on observe néanmoins quelques fissures au niveau des domaines cohérents de surface, probablement formées lors de la synthèse, du conditionnement ou du transport des échantillons.

3.2 | Etude de la distribution du lithium dans le graphite vierge

Comme il a été vu dans le Chapitre 2 (section 2.3.1), la production de tritium dans le modérateur UNGG serait essentiellement issue de l'activation neutronique du lithium 6, présent en tant qu'impureté dans le graphite nucléaire à hauteur de 1 à 20 ppb selon les réacteurs. Dans le cadre de notre étude, l'objectif est de réaliser des cartographies quantitatives du lithium constitutif dans le graphite de SLA2, en utilisant l'analyse par microsonde ionique (SIMS [8]). Cette technique est en effet bien adaptée à la détection et à l'imagerie de très faibles quantités d'éléments (typiquement de l'ordre du ppm). L'exploitation des données concernant la distribution initiale du lithium dans le graphite vierge doit permettre dans un second temps d'obtenir des informations sur la teneur et la localisation du tritium formé dans le modérateur UNGG, notamment afin d'apporter des précisions sur son inventaire.

3.2.1 | Analyse isotopique du lithium par microsonde ionique (SIMS)

La spectrométrie SIMS, dont une illustration du principe est donnée en Figure 3.3, est une méthode d'analyse de surface consistant à abraser les couches superficielles d'un matériau sur une profondeur de quelques nm à quelques dizaines de µm avec un faisceau d'ions primaires. Une partie de la matière pulvérisée sous l'impact du faisceau est ionisée et accélérée vers un spectromètre de masse permettant d'en mesurer la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire. Dans le cadre de notre étude, les analyses SIMS ont été réalisées par L. RAIMBAULT au Centre de Géosciences de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (Fontainebleau, Seine-et-Marne) à l'aide d'un spectromètre CAMECA [9] IMS 6f équipé d'une source duoplasmatron permettant la production d'ions primaires O_2^+ et O^-, ainsi que d'une source microfaisceau délivrant des ions Cs^+.

8. *Secondary Ion Mass Spectrometry* - Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire.
9. Compagnie des Applications Mécaniques et Electroniques au Cinéma et à l'Atomistique.

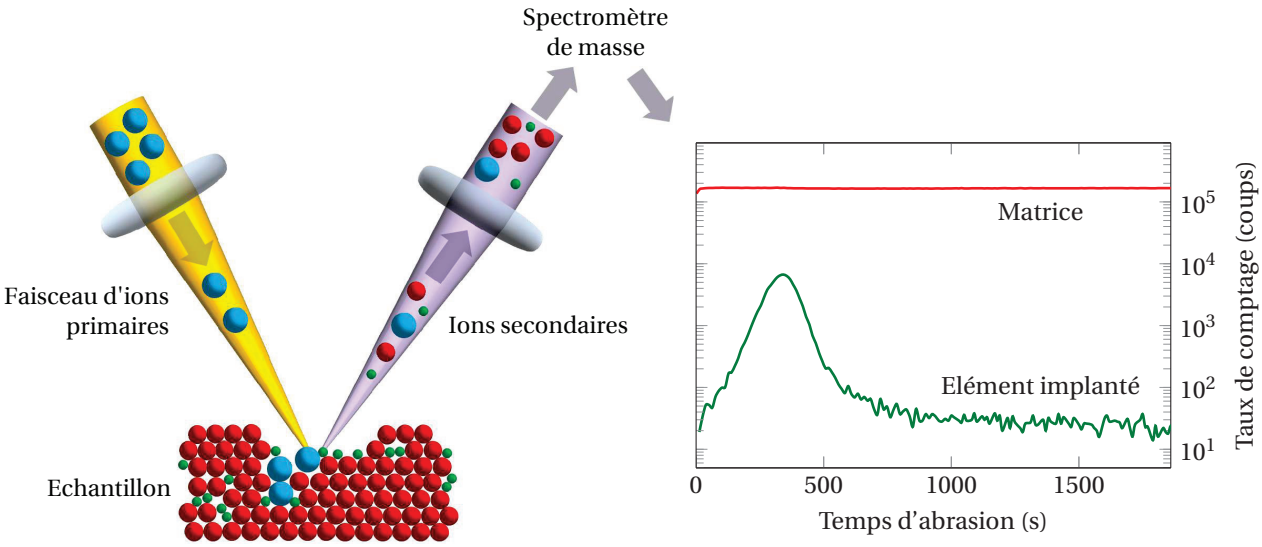


Fig. 3.3 – Schématisation de l'analyse SIMS [Thompson et Fearn 2014, Raimbault *et al.* 2012].

Le choix des conditions analytiques repose sur la nature du matériau ainsi que des éléments que l'on souhaite doser, l'idée étant d'obtenir une densité de courant primaire permettant d'abraser la matrice, tout en limitant la taille de la sonde. En l'occurrence, la conductivité électrique du graphite permet d'utiliser un faisceau d'ions primaires positifs O_2^+ accélérés à 15 kV, avec une intensité de 8 à 35 nA selon les analyses, et une taille de sonde évaluée entre 4 et 6 µm de côté (densité de courant ~ 1 mA mm^{-2}). Une discrimination en masse conduit finalement à l'obtention d'un chronogramme présentant l'évolution temporelle du taux de comptage des ions secondaires admis dans le spectromètre. Le signal invariant de la matrice abrasée, correspondant aux ions $^{12}C^+$ dans le cas du graphite, est généralement acquis de façon à normaliser celui des autres ions collectés.

3.2.1.1 | Implantation ionique en lithium 7

Afin de calibrer la mesure quantitative du lithium, des échantillons de graphite de SLA2 ont été implantés en ions $^7Li^+$ de façon à disposer d'un étalon interne en lithium de concentration connue. Dans la mesure où l'abondance naturelle du lithium dans le graphite UNGG est relativement faible, l'isotope utilisé pour la calibration importe peu, tant que la concentration implantée reste supérieure à la teneur originelle en lithium dans le matériau. Le choix ayant été porté sur l'isotope le plus abondant afin d'en faciliter l'implantation, les analyses SIMS ont donc été réalisées sur le lithium 7 (92,5 %), nécessitant par la suite une correction isotopique afin d'obtenir les données relatives au lithium 6 (7,5 %). Par ailleurs, le parcours moyen projeté (*Projected range* R_p) du lithium 7 doit être compatible avec les profondeurs généralement sondées par SIMS. Les paramètres d'implantation (énergie et fluence ionique) répondant à ces spécifications ont été déterminés à l'aide de simulations *Monte-Carlo* sur le logiciel SRIM [10] 2011 (cf. Annexe A) [Ziegler *et al.* 2008].

Deux échantillons étalons ont été implantés en lithium 7 à une énergie de 70 keV et une fluence de 10^{13} $^7Li^+$ cm^{-2}, la simulation *Monte-Carlo* correspondant à ces conditions expérimentales étant présentée en Figure 3.4. Ces implantations ont été réalisées sous vide secondaire par A. Perrat-Mabilon sur l'implanteur ionique 400 kV IMIO400 de l'IPNL (cf. Annexe B - section B.1), avec un courant surfacique de 1,7 µA cm^{-2} et en refroidissant le porte-échantillons à environ 15 °C. Notons que les calculs SRIM présentés ici utilisent la densité cristalline de la matrice de carbone (2,2) et non la densité apparente du graphite polycristallin (~ 1,68 dans le cas de SLA2), étant supposé que les ions interagissent avec le carbone des cristallites sans tenir compte du vide présent dans les porosités. Ce choix reste cependant discutable, comme nous le verrons en sections 3.3.2.4 et 3.3.4.3.

10. *Stopping and Range of Ions in Matter* - Arrêt et Parcours des Ions dans la Matière.

Dans ces conditions, le profil de lithium 7, considéré comme quasi gaussien, présente au R_p (vers 350 nm) un maximum de concentration théorique de l'ordre de 7,5 ppm bien supérieur à l'abondance naturelle du lithium dans le graphite nucléaire de SLA2 (< 0,1 ppm).

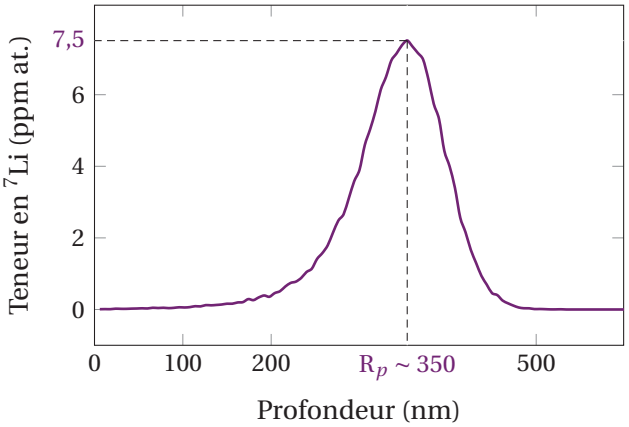


Fig. 3.4 – Simulation SRIM du profil d'implantation en lithium 7 dans le graphite à une énergie de 70 keV et une fluence de 10^{13} $^7Li^+$ cm^{-2}.

3.2.1.2 | Calibration et imagerie ionique du lithium implanté

Tout d'abord, le lithium étant plus léger que l'ensemble des éléments présents dans le graphite (mis à part l'hydrogène, mais un ion H_7^+ est hautement improbable), seuls les ions à charge multiple tels que $^{14}N^{2+}$, $^{12}CH_2^{2+}$ ou $^6LiH^+$ sont susceptibles de causer des interférences à la masse 7 dans le spectromètre. Une étude préliminaire de faisabilité à haute résolution en masse, réalisée à proximité du R_p du lithium 7 dans les échantillons étalons, a montré qu'aucune de ces interférences ne peut fournir une contribution significative vis-à-vis du signal de $^7Li^+$ [Raimbault *et al.* 2012]. Compte tenu des taux de comptage acquis lors de cette étude préliminaire, la limite de détection (LD) du lithium dans les conditions analytiques retenues a été évaluée à moins de 1 ppb.

La calibration du Facteur de Sensibilité Relatif[11] RSF $_{^7Li^+/^{12}C^+}$ a été réalisée en abrasant un cratère de 50×50 μm^2 jusqu'à environ 1,5 µm, au niveau d'une zone de grain préalablement repérée par microscopie optique sur un échantillon étalon. La vitesse d'abrasion est définie comme le rapport entre le R_p du ^{7}Li simulé par SRIM et le temps d'abrasion correspondant au pic de $^7Li^+$ sur les chronogrammes, dépendant notamment du courant primaire. Cette approximation, guidée par l'impossibilité de mesurer précisément la profondeur des cratères au moment de l'étude, implique que l'estimation de la profondeur sondée est sujette aux incertitudes conditionnant les simulations SRIM (calculs à 0 K, aucune organisation cristalline de la matrice). Par ailleurs, l'utilisation d'un diaphragme permet de restreindre l'acquisition aux seuls ions secondaires provenant d'une zone de 33 µm de diamètre située au centre de la région d'analyse, afin de s'affranchir d'éventuels effets de bord de cratère dus à une abrasion hétérogène. Finalement, une concentration totale en lithium (tenant compte des proportions isotopiques) de l'ordre de 1 ppb a été estimée en fin de profil, et donc considérée comme approximant la teneur originelle en lithium dans le graphite.

L'analyse d'un second cratère à ensuite été étendue à l'ensemble de la zone balayée par le faisceau primaire (50×50 μm^2), afin d'observer la répartition spatiale du lithium implanté, dont l'image ionique est illustrée en Figure 3.5. Cette cartographie correspond à l'intégrale du signal de $^7Li^+$ sur une profondeur d'environ 100 nm à partir du R_p du ^{7}Li. Notons que la présence d'une couronne plus intense autour de l'image traduit un effet de bord, dû à l'admission dans le spectromètre de certains ions secondaires provenant de la pente du cratère[12].

11. *Relative Sensitivity Factor*. Le RSF $_{^7Li^+/^{12}C^+}$ du lithium par rapport au carbone est déduit de l'intégrale des signaux de $^7Li^+$ et de $^{12}C^+$ corrigé de la proportion isotopique [Laufer *et al.* 2011].

12. La dimension non nulle du faisceau primaire implique en effet que la taille réelle du cratère est supérieure à la zone nominale de 50×50 μm^2, avec des bords progressifs selon la forme de la densité de courant du faisceau primaire.

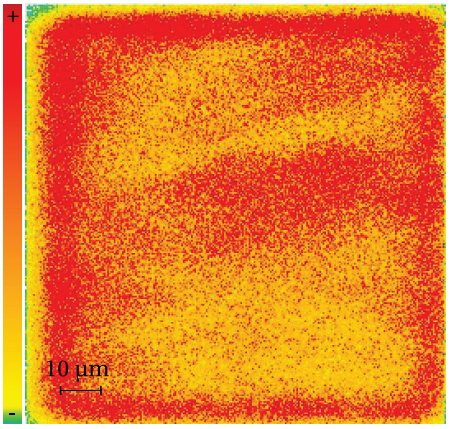


Fig. 3.5 – Image ionique 50×50 µm^2 du lithium 7 implanté dans le graphite nucléaire, correspondant à l'intégrale du signal de $^7Li^+$ sur une profondeur évaluée entre 358 et 460 nm [Raimbault 2014].

Bien que la distribution du lithium implanté semble localement homogène, on observe néanmoins des variations de couleurs traduisant des fluctuations de signal de l'ordre de 30 % entre les zones jaunes et rouges, respectivement de faible et de forte intensités. Compte tenu de leur étendue spatiale, ces variations peuvent être attribuées aux différentes zones interceptées par le faisceau primaire, telles que des grains orientés aléatoirement ainsi que du liant, dont les propriétés (densité, orientation cristalline, etc) pourraient conduire à des fluctuations de la vitesse d'abrasion.

3.2.1.3 | Imagerie quantitative du lithium constitutif dans le graphite vierge

Des images ioniques d'un échantillon de graphite nucléaire vierge (non implanté en lithium 7), illustrées en Figure 3.6, ont été obtenues après abrasion partielle de deux cratères de 100×100 µm^2 avec différents temps de creusement et intensités de faisceau primaire, permettant de sonder plusieurs profondeurs jusqu'à environ 240 nm.

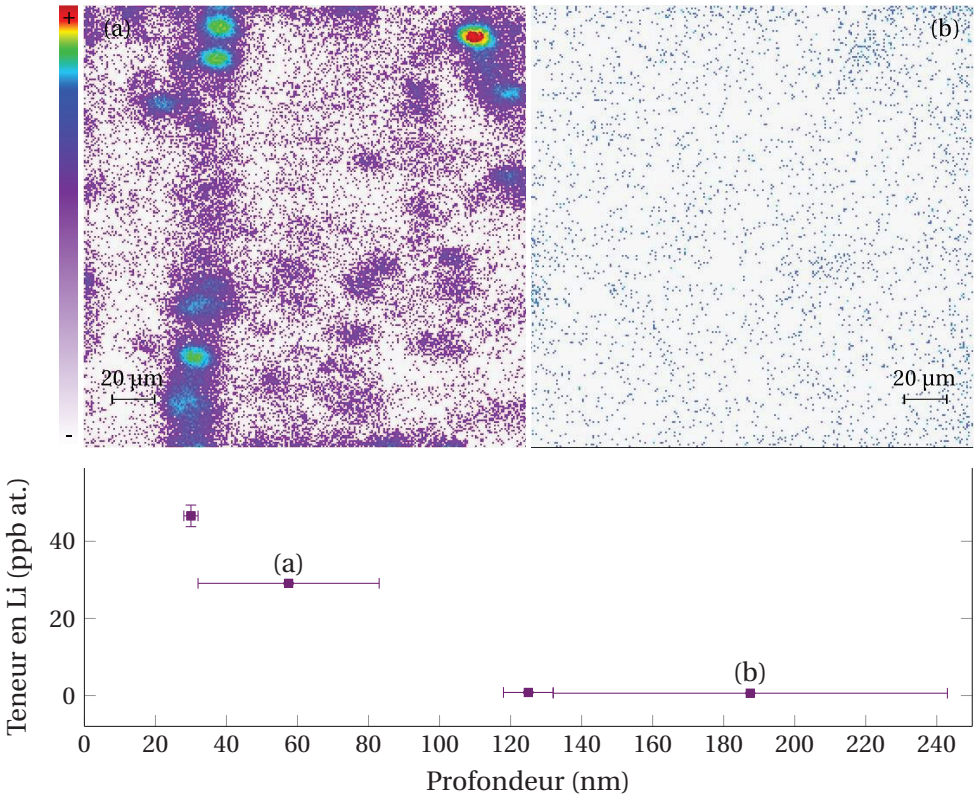


Fig. 3.6 – Teneurs et images ioniques 100×100 µm^2 du Li dans le graphite nucléaire vierge, correspondant aux intégrales des signaux de $^7Li^+$ acquis de 32 à 83 nm (a) et de 132 à 243 nm (b) [Raimbault 2014].

Les teneurs totales en lithium (corrigées des proportions isotopiques), présentées en Figure 3.6, ont été déduites du RSF $_{^7Li^+/^{12}C^+}$ à partir des profils de $^7Li^+$ obtenus d'une part en fin d'abrasion partielle des cratères, *i.e.* juste avant l'imagerie ionique, et d'autre part lors de cette dernière [13]. La cartographie réalisée à faible profondeur (a, 32-83 nm) présente des "points chauds" à fort taux de comptage plus ou moins répartis en alignements et superposés à un fond continu de faible intensité (les pixels blancs correspondent à une valeur nulle du signal de $^7Li^+$). La forme de ces points étant convoluée par celle du faisceau primaire, leur taille approximative est en réalité inférieure au µm. Sur l'image obtenue plus en profondeur (b, 132-243 nm), il ne subsiste que le fond continu de faible intensité, celui-ci étant donc considéré comme représentatif de la teneur résiduelle en lithium dans le graphite.

La décroissance de la concentration en lithium avec la profondeur d'abrasion entre 30 et 100 nm environ est attribuée à la disparition progressive des points enrichis, dont les plus importants ne mesureraient que quelques dizaines de nm. En modélisant ces derniers par des grains cubiques de 50 nm de côté, et en considérant que leur petite taille permet d'assimiler la zone d'émission des ions secondaires au graphite environnant [14], il a été possible d'évaluer de fortes teneurs en lithium dans ces grains, de l'ordre de 1 à 2 % atomiques. De telles valeurs indiquent que le lithium n'est pas simplement adsorbé sur les grains enrichis, mais doit en être un constituant majeur. Les données quantitatives associées à l'image (a) ne peuvent donc pas être considérées comme des concentrations au sens strict dans la mesure où elles résultent d'une moyenne entre le fond continu de faible intensité et les grains enrichis majorant la teneur totale en lithium. L'absence de ces grains au delà de 100 nm, ainsi que leur répartition, suggèrent à première vue qu'ils proviennent d'une pollution de surface dont l'origine reste à l'heure actuelle inconnue.

On retiendra finalement qu'au delà des 100 premiers nm, fortement perturbés par une pollution de surface, la répartition du lithium constitutif dans le graphite vierge de SLA2 semble homogène à l'échelle des images ioniques. D'après la Figure 3.6, la teneur résiduelle en lithium est estimée à environ 0,7 ppb at., dont 0,05 ppb de ^{6}Li (7,5 %), soit une valeur 100 fois plus faible que celle habituellement reportée pour le graphite de SLA2 (0,07 ppm dont 5 ppb de ^{6}Li) [Bonal *et al.* 2002].

3.2.2 | Conséquences sur la production de tritium en réacteur

A partir des résultats venant d'être discutés, il est possible d'estimer une quantité de tritium susceptible d'avoir été produite dans le graphite en réacteur UNGG, par activation neutronique du lithium 6. Pour cela, nous avons utilisé la section efficace microscopique σ de la réaction ^{6}Li(n,α)T, égale à 944 b pour des neutrons de 0,025 eV, et correspondant schématiquement à la surface d'interaction présentée par un atome de ^{6}Li au flux de neutrons thermiques (1 b = 10^{-24} cm^2).

En admettant que la fluence totale Φ reçue par le modérateur de SLA2 en 11,3 années de fonctionnement à équivalent pleine puissance ($3,4 \times 10^{21}$ n cm^{-2}, cf. Chap. 2 - section 2.2.2), est essentiellement due aux neutrons thermiques [15], le nombre moyen de neutrons susceptibles d'avoir interagi avec chaque atome de ^{6}Li durant la période de fonctionnement du réacteur peut être estimé à environ 3,2 (σΦ). Cette valeur étant largement supérieure à 1, on peut donc considérer qu'à l'arrêt du réacteur, l'ensemble du lithium 6 présent dans le graphite de SLA2 a été activé. Par ailleurs, bien

13. Les ordres de grandeur des teneurs mesurées en fin d'abrasion partielle et durant l'imagerie sont équivalents, ce qui valide la méthode d'imagerie quantitative. Cependant, les temps de comptage des signaux de $^7Li^+$ intégrés sur les images ioniques étant supérieurs d'un facteur 100 à ceux des profils obtenus en fin d'abrasion partielle, les incertitudes associées aux valeurs de concentration en lithium sont donc inférieures d'un ordre de grandeur pour l'imagerie.

14. Cette hypothèse permet notamment d'utiliser le RSF $_{^7Li^+/^{12}C^+}$ en calculant l'intensité du signal de $^{12}C^+$ au prorata du volume estimé des grains enrichis en lithium.

15. Cette hypothèse est majorante dans la mesure où la section efficace de capture neutronique du ^{6}Li décroît avec l'énergie, de 944 b à 228 mb respectivement pour des neutrons de 0,025 eV et de 2 MeV, de sorte que l'activation du ^{6}Li est bien moins efficace dans le domaine des neutrons rapides (1,5 % du flux neutronique total dans le cas de SLA2, cf. Chap. 2 - section 2.3.1).

que le tritium présente une période relativement courte (~ 12 ans), il reste en équilibre sous flux neutronique avec son produit de désintégration, l'hélium 3, dont l'activation reproduit du tritium avec une forte section efficace (5348 b) dans le domaine des neutrons thermiques (cf. Chap. 2 - section 2.3.1). De fait, il est possible de s'affranchir de l'effet de décroissance radioactive durant le fonctionnement du réacteur, et donc de considérer que la quantité de tritium produite correspond à priori à la teneur initiale en lithium 6 dans le modérateur, soit environ 0,05 ppb at. pour SLA2.

On définit alors la concentration massique C_m de tritium en ppbm par la relation 3.1, où M_T et $M_{graphite}$ correspondent respectivement aux masses atomiques du tritium (3,02 uma [16]) et de la matrice de graphite (12,01 uma, en la considérant essentiellement constituée de ^{12}C), et C_a à la concentration atomique estimée en tritium (~ 0,05 ppb at.).

$$C_m = \frac{M_T C_a}{M_{graphite}} \simeq 1,26 \times 10^{-2} \text{ ppbm} \tag{3.1}$$

On en déduit finalement l'activité massique A_m du tritium dans le graphite à l'arrêt du réacteur *via* la relation 3.2, A_s étant l'activité spécifique émise par 1 g de tritium (357 TBq).

$$A_m = A_s C_m \times 10^{-9} \simeq 4,48 \times 10^3 \text{ Bq g}^{-1} \text{ de graphite} \tag{3.2}$$

Compte tenu des hypothèses majorantes utilisées dans ce calcul [17], cette valeur correspondrait à une limite supérieure de A_m pour la teneur en ^6Li de 0,05 ppb at. mesurée par SIMS lors de notre étude. Cependant, on peut voir dans le Tableau 3.2 qu'elle reste relativement éloignée des données d'activité en tritium reportées pour le réacteur SLA2 par le CIDEN (EDF), ainsi que pour l'ensemble du parc UNGG par les producteurs de déchets (EDF, CEA).

	Notre étude	CIDEN	Producteurs
A_m (Bq g^{-1})	$4,48\times10^3$	$8,89\times10^4$	10^4-10^5
C_a (ppb at.) [a]	0,7	13,9	1,6-15,6

a. Estimations calculées en supposant l"activation totale du lithium 6, ainsi que la valeur de fluence équivalente subie par le modérateur de SLA2 ($3,4 \times 10^{21}$ n cm^{-2}).

Tab. 3.2 – Comparaison de la concentration atomique totale en lithium (C_a) mesurée lors de notre étude à celles déduites des données d'activité massique en tritium (A_m) reportées pour SLA2 (CIDEN) et pour l'ensemble du parc UNGG (producteurs).

D'après la méthode de calculs d'activation développée par le CIDEN, consistant en un ajustement des mesures d'activité au sein des modérateurs UNGG, et destinée à en reconstituer l'inventaire radiologique [18], l'activité totale en tritium à la date de référence du 01/01/2017 serait de 217 TBq dans les 2440 t de l'empilement de SLA2, soit une activité massique de l'ordre de $8,89\times10^4$ Bq g^{-1} [Poncet et Petit 2013]. Cette valeur est néanmoins majorée dans le but de garantir une marge supérieure correspondant à un certain risque de sous-évaluation. D'après les données des producteurs, l'activité en tritium pour l'ensemble des déchets de graphite du parc UNGG s'échelonnerait de 10^4 à 10^5 Bq g^{-1} selon les réacteurs, et jusqu'à 2×10^5 Bq g^{-1} pour certaines chemises.

Lors de notre étude, la teneur de 0,05 ppb at. de ^6Li ayant été évaluée avec une précision relative de l'ordre de 2 %, les incertitudes expérimentales ne permettent pas d'expliquer un écart d'un ordre de grandeur environ, entre l'activité en tritium déduite de cette teneur et les données reportées par le CIDEN et les producteurs de déchets. Cependant, en conservant l'hypothèse d'activation totale du lithium 6, ainsi que la valeur de fluence équivalente subie par le modérateur de

16. Unité de masse atomique unifiée.

17. 100 % d'activation du lithium 6, sans prise en compte de la forme du flux neutronique, ni de la décroissance du tritium ou de son éventuel relâchement durant le fonctionnement du réacteur.

18. Cette méthode intègre notamment les caractéristiques du flux neutronique, définies par l'historique des réacteurs, ainsi que les phénomènes de relâchement des radionucléides dans les conditions thermiques et radiatives associées à cet historique.

SLA2 ($3,4 \times 10^{21}$ n cm^{-2}), les teneurs en ^{6}Li conduisant aux activités en tritium reportées par les producteurs restent plus de cinq fois plus faibles que les données de la littérature relatives au graphite de SLA2 (0,07 ppm) [Bonal *et al.* 2002, Chenion 1973].

Une éventuelle contribution significative de l'activation neutronique du bore à la production de tritium est fortement improbable en raison de sa section efficace (cf. Chap. 2 - section 2.3.1). De fait, la seule hypothèse permettant de justifier la dispersion des données reportées dans le Tableau 3.2 serait l'hétérogénéité de la répartition spatiale du lithium à une échelle supérieure à celle des images ioniques obtenues par SIMS lors de notre étude. Une telle hypothèse repose en partie sur les cartographies présentées en Figure 3.7 [Comte *et al.* 2012].

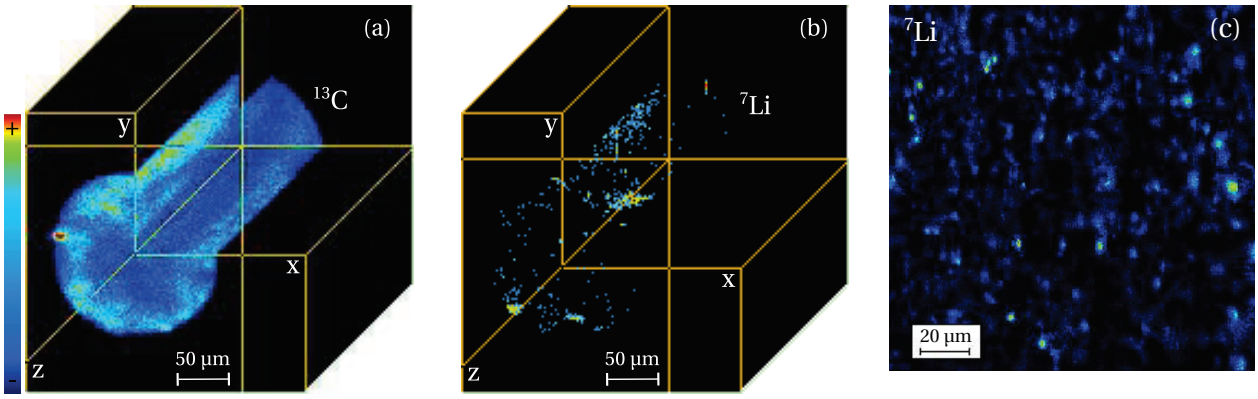


Fig. 3.7 – Cartographies 3D du ^{13}C (a) et du ^{7}Li (b) sur une profondeur estimée à 15 µm (échelle z dilatée) dans une zone de 150 µm de diamètre (xy), et image ionique 150×150 µm^2 du ^{7}Li (c) à la surface d'un échantillon de graphite irradié provenant du réacteur SLA2 [Comte *et al.* 2012].

Ces images sont issues d'analyses SIMS réalisées dans le cadre du projet européen Carbowaste (FP7 Euratom) sur un graphite irradié provenant du réacteur SLA2, à l'aide d'un spectromètre CAMECA IMS 6f installé en cellule blindée au LECA-STAR [19] (site CEA de Cadarache). Les deux cartographies 3D (a) et (b), présentant respectivement les répartitions spatiales du ^{13}C (donnée ici en tant que référence caractéristique de la matrice de graphite) et du ^{7}Li, ont été obtenues lors de l'analyse d'une zone de 150 µm de diamètre (plan xy), abrasée à l'aide d'un faisceau d'ions primaires Cs^+ accélérés à 10 kV avec un courant de 35 nA. Compte tenu de cette intensité et du temps d'abrasion (~ 6 h), la profondeur sondée a été estimée à environ 15 µm (échelle z dilatée). L'image ionique du ^{7}Li (c) est quant à elle issue de l'analyse d'une zone de 150×150 µm^2, abrasée à l'aide d'un faisceau d'ions primaires O_2^+ accélérés à 15 kV.

Logiquement, la répartition du ^{13}C (a) semble plutôt homogène malgré des artefacts de bords de cratère (cf. section 3.2.1.2). La distribution du ^{7}Li en (b) et (c) présente en revanche plusieurs zones enrichies, assimilables à des clusters de lithium, dont la répartition suggère qu'elles ne correspondent pas à la pollution mise en évidence lors de nos analyses (cf. section 3.2.1.3). Les teneurs en lithium au sein des cartographies présentées en Figure 3.7 n'ayant pu être évaluées [20], il semble difficile de quantifier les variations d'intensité au sein de ces images. Néanmoins, les zones enrichies étant relativement isolées et la teneur en lithium dans le graphite environnant étant à priori très faible, il est possible que les analyses réalisées au cours de notre étude n'aient pas sondé une profondeur ni une surface suffisamment élevées pour intercepter de telles zones.

Afin d'obtenir une estimation de la teneur globale en lithium plus représentative du graphite étudié, intégrant notamment d'éventuels clusters, il serait nécessaire de réaliser un grand nombre

19. Laboratoire d'Examens des Combustibles Actifs - Station de Traitement, d'Assainissement et de Reconditionnement.
20. En raison d'interférences dues à la recombinaison des atomes de carbone avec de l'hydrogène ou de l'oxygène atomiques.

d'analyses, sur une surface plus étendue et à des profondeurs plus élevées dans différents échantillons de ce graphite, ce qui n'a pas été techniquement envisageable au cours de notre étude. Notons cependant que les cartographies présentées en Figure 3.7 ont été obtenues sur un graphite irradié, dont la structure fortement désordonnée n'est plus similaire à celle du graphite nucléaire vierge sur lequel repose notre étude. La comparaison de la distribution du lithium au sein de ces deux graphites reste donc discutable.

On retiendra finalement que nos analyses SIMS ont mis en évidence une teneur totale en lithium relativement faible (~ 0,7 ppb at.), localement homogène, mais ne permettant pas d'expliquer les valeurs d'activité en tritium reportées par le CIDEN et les producteurs de déchets (EDF, CEA). Il conviendra donc de rester prudent dans l'interprétation de nos résultats, notamment vis-à-vis d'une éventuelle hétérogénéité de la distribution en lithium dans le graphite nucléaire vierge.

3.3 | Simulation de la présence de tritium par implantation ionique en deutérium

Dans le cadre de notre étude, la simulation du tritium éjecté du site structural du ^{6}Li lors de l'irradiation neutronique du modérateur repose sur l'implantation d'ions deutérium dans les échantillons de graphite. Le choix de cet isotope stable de l'hydrogène, dont l'abondance naturelle s'élève à environ 0,015 %, permet de s'affranchir des contraintes expérimentales liées à l'utilisation de matières radioactives. Par ailleurs, la technique d'implantation ionique nous assure le contrôle de la profondeur et de la quantité de deutérium implanté, permettant d'en analyser le comportement de façon paramétrique *via* les méthodes spectroscopiques à notre disposition (IBA).

3.3.1 | Détermination des conditions d'implantation

Comme il a été vu en section 3.2.1.1, les paramètres d'implantation d'une espèce doivent répondre aux spécifications analytiques (profondeur, limites de détection/quantification, etc) des méthodes spectroscopiques mises en œuvre ultérieurement. En l'occurrence, la spectroscopie par réaction nucléaire (NRA, cf. section 3.3.2), sur laquelle repose l'ensemble des analyses profilométriques réalisées au cours de la thèse, permet de doser le deutérium jusqu'à une profondeur de quelques µm avec une limite de quantification (LQ) de l'ordre de 0,1 % atomique.

L'énergie et la fluence d'implantation du deutérium ont ainsi été définies à partir des simulations SRIM présentées en Figure 3.8. Le choix d'une fluence élevée (5×10^{16} D^{+} cm^{-2}) résulte d'un compromis entre l'introduction d'une quantité suffisante de deutérium dans le graphite, *i.e.* supérieure à la LQ de la NRA, et la nécessité de limiter l'endommagement dû à l'implantation. Etant comparable à celles reportées dans de nombreux travaux (cf. Chap. 2 - section 2.3), cette fluence permettra en outre de confronter nos données expérimentales à celles de la littérature. A 5×10^{16} D^{+} cm^{-2}, les quantités théoriques de défauts engendrés dans la matrice de graphite ne dépassent pas 0,3 dpa au R_d [21] d'après SRIM. Cette valeur étant inférieure d'un ordre de grandeur aux 2,6 dpa induits par irradiation neutronique dans le modérateur de SLA2 (cf. Chap. 2 - section 2.2.2), elle permet donc à priori de disposer de matériaux faiblement endommagés par rapport au graphite irradié en réacteur. Les simulations SRIM reposent cependant sur de fortes approximations (température de 0 K sans tenir compte de la recombinaison des défauts, ni de l'organisation cristalline du matériau), si bien que l'endommagement du graphite à cette fluence n'est pas aussi faible qu'en théorie, comme nous le verrons en section 3.3.4.

21. Profondeur correspondant au maximum du profil de défauts, située 20 à 40 nm avant le R_p.

Par ailleurs, trois énergies d'implantation (70, 200 et 390 keV[22]), compatibles avec la gamme de profondeurs accessible à la profilométrie par NRA, ont été sélectionnées dans l'optique d'étudier par la suite le comportement du deutérium vis-à-vis de la proximité de la surface, ainsi que d'être en mesure de s'affranchir de son effet. L'énergie minimale de 70 keV, imposée par les spécificités techniques liées à l'implantation, étant supérieure à celles reportées dans la littérature (généralement de l'ordre de quelques keV, cf. Chap. 2 - section 2.3), les profondeurs d'implantation sont donc également plus élevées dans le cadre de notre étude.

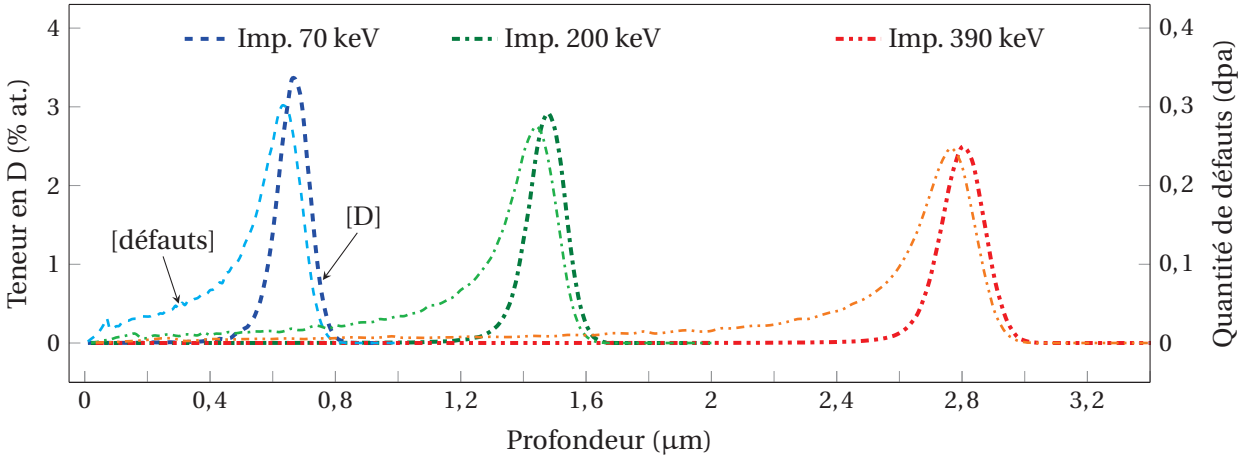


Fig. 3.8 – Simulations SRIM des profils de deutérium et de défauts dans le graphite implanté à différentes énergies, et à une fluence de 5×10^{16} D^+ cm^{-2}.

Les données théoriques correspondant aux profils d'implantation en deutérium obtenus dans ces conditions sont rassemblées dans le Tableau 3.3. Outre l'augmentation de la profondeur d'implantation (R_p) des ions D^+ avec leur énergie, on observe un élargissement des profils (FWHM), traduisant la dispersion statistique de la perte d'énergie des ions (*straggling*) au cours de leur propagation dans le graphite, et résultant en une diminution de la concentration maximale en deutérium au R_p. Celle-ci étant fixée à quelques % at. par la LQ de la NRA, nous nous plaçons donc bien au-dessus de l'ordre de grandeur des quantités de tritium ayant été produites en réacteur UNGG, plutôt de l'ordre du dixième de ppm, voire du ppb.

Tab. 3.3 – Données théoriques d'implantation en deutérium à 5×10^{16} D^+ cm^{-2} associées aux simulations SRIM présentées en Figure 3.8.

ENERGIE D^+	70 keV	200 keV	390 keV
Profondeur R_p	650 nm	1,45 µm	2,8 µm
$FWHM_{profil}$	110 nm	140 nm	200 nm
[D] au R_p	3,4 % at.	2,9 % at.	2,5 % at.
[défauts] au R_d	0,30 dpa	0,28 dpa	0,25 dpa

Certains échantillons ont été implantés à plus basse fluence afin de réaliser des tests de profilométrie par SIMS, dont la LQ permet à priori l'analyse de plus faibles concentrations de deutérium, de l'ordre de 7 ppm au R_p d'après les simulations SRIM à 70 keV et 10^{13} D^+ cm^{-2} [23]. En pratique cependant, il n'a pas été possible de réaliser la profilométrie du deutérium implanté à cette fluence

22. Le choix de ces énergies tient initialement aux caractéristiques de l'implanteur ionique 400 kV IMIO400 de l'IPNL, dont les limites inférieure et supérieure sont en pratique de l'ordre de 70 et 390 kV respectivement (cf. Annexe B - section B.1).

23. A cette fluence, les R_p, R_d et FWHM du profil de deutérium sont identiques à ceux simulés pour l'implantation à 70 keV et 5×10^{16} D^+ cm^{-2}. Outre l'objectif de se rapprocher des quantités de tritium produites en réacteur UNGG, ainsi que d'étudier l'effet de la fluence d'implantation sur le comportement ultérieur du deutérium, ces tests SIMS ont également été menés dans l'optique d'obtenir des informations sur la répartition spatiale du deutérium à l'échelle micrométrique, ce qui a finalement été réalisé par microsonde nucléaire (cf section 3.3.3).

(à priori trop faible), de sorte qu'il n'a pas été jugé utile de poursuivre les tests, ces analyses perdant de leur intérêt à plus haute fluence [Raimbault *et al.* 2012, Raimbault 2013].

Différentes séries d'échantillons de graphite nucléaire et de HOPG ont été implantées en deutérium, sous vide et à RT, par A. PERRAT-MABILON et A. DURANTI sur l'implanteur 400 kV IMIO400 de l'IPNL, ainsi que par Y. LE GALL sur l'implanteur 200 kV moyen courant EATON 200 MC du laboratoire ICube (UMR CNRS-Université de Strasbourg, Illkirch, Bas-Rhin), et par R. INGREN sur l'implanteur 500 kV KIIA du Département de Physique de l'Université d'Helsinki (UoH, Finlande). Notons que chaque échantillon a été implanté à une énergie donnée et une fluence de 5×10^{16} D^+ cm^{-2}. Le choix des différents implanteurs a tenu à leurs gammes d'énergies respectives, ainsi qu'à leurs disponibilités. La reproductibilité des implantations réalisées sur chacun d'entre eux, dans les conditions résumées dans le Tableau 3.4, a été validée par plusieurs séries de tests.

ECHANTILLONS	GRAPHITE NUCLÉAIRE (SLA2)				HOPG			
Implanteur	IPNL		ICube	UoH		IPNL	ICube	UoH
Energie D^+ (keV)	70	390	70	200	390	70	70	390
Densité de courant ($\mu A\ cm^{-2}$)	1,0-1,2	2,7	0,2-1,5	0,8	0,8	1,0	1,5	0,8

Tab. 3.4 – Conditions d'implantation en deutérium des échantillons de graphite nucléaire et de HOPG.

3.3.2 | Profilométrie du deutérium par réaction nucléaire (NRA)

La NRA est une technique d'Analyse par Faisceau d'Ions (IBA) utilisée pour l'identification et le dosage de noyaux légers dans des matrices solides constituées d'éléments plus lourds. Des ions sont accélérés à une énergie de l'ordre de quelques centaines de keV à quelques MeV[24] vers les noyaux atomiques situés non loin de la surface du matériau, produisant par réaction nucléaire des particules secondaires ou des rayonnements dont les énergies sont caractéristiques de la nature des ions incidents et des éléments ciblés, ainsi que de leur profondeur d'interaction. Dans le cadre de notre étude, la profilométrie du deutérium a été réalisée *via* la réaction nucléaire 3.3, dont la fonction d'excitation à un angle de 135°, donnée en Figure 3.9, présente un maximum de 60 mb sr^{-1} pour des ions $^3He^+$ de 620 keV, et une FWHM de l'ordre de 740 keV (zone bleue pâle).

$$^2H + {}^3He \rightarrow {}^1H + {}^4He \quad \text{notée} \quad D(^3He,p)^4He \tag{3.3}$$

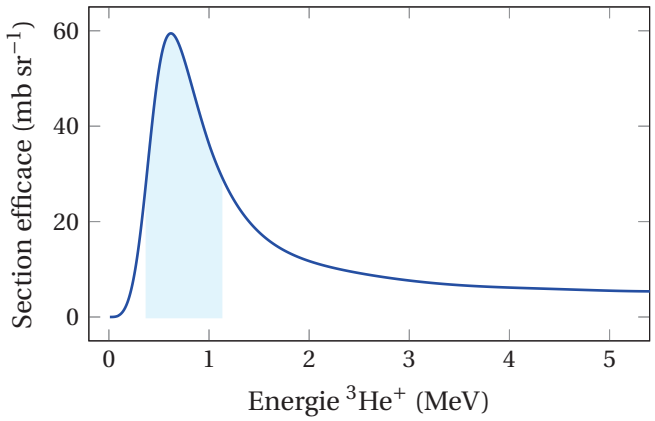


Fig. 3.9 – Evolution de la section efficace différentielle de réaction nucléaire $D(^3He,p)^4He$ en fonction de l'énergie des ions $^3He^+$ (fonction d'excitation) à un angle de détection de 135°, avec une erreur estimée à ± 3,5 % [Alimov *et al.* 2005].

24. Les énergies incidentes sont généralement peu élevées pour ce type d'analyses en raison de la faible barrière coulombienne présentée par les éléments ciblés, ainsi que de leur importante section efficace de réaction nucléaire aux basses énergies.

En admettant que le pouvoir d'arrêt du graphite sur les ions $^3He^+$ reste constant de la surface jusqu'au R_p du deutérium [25], il est possible d'évaluer à l'aide de calculs SRIM l'énergie initiale permettant au faisceau d'atteindre le R_p théorique au maximum de la section efficace, *i.e.* avec une énergie d'environ 620 keV. L'énergie initiale des ions $^3He^+$ a ainsi été fixée à 900 keV, 1,15 et 1,6 MeV respectivement pour l'analyse des profils d'implantation à 70 keV ($R_p \sim 650$ nm), 200 keV ($R_p \sim 1{,}45$ µm) et 390 keV ($R_p \sim 2{,}8$ µm). Le choix de ces énergies est illustré en Figure 3.10, sur laquelle ont été superposés les profils théoriques d'implantation simulés par SRIM (cf. Figure 3.8 - section 3.3.1) et l'évolution de la section efficace σ_{NRA} de réaction nucléaire $D(^3He,p)^4He$ aux trois énergies de faisceau sélectionnées (cf. Figure 3.9).

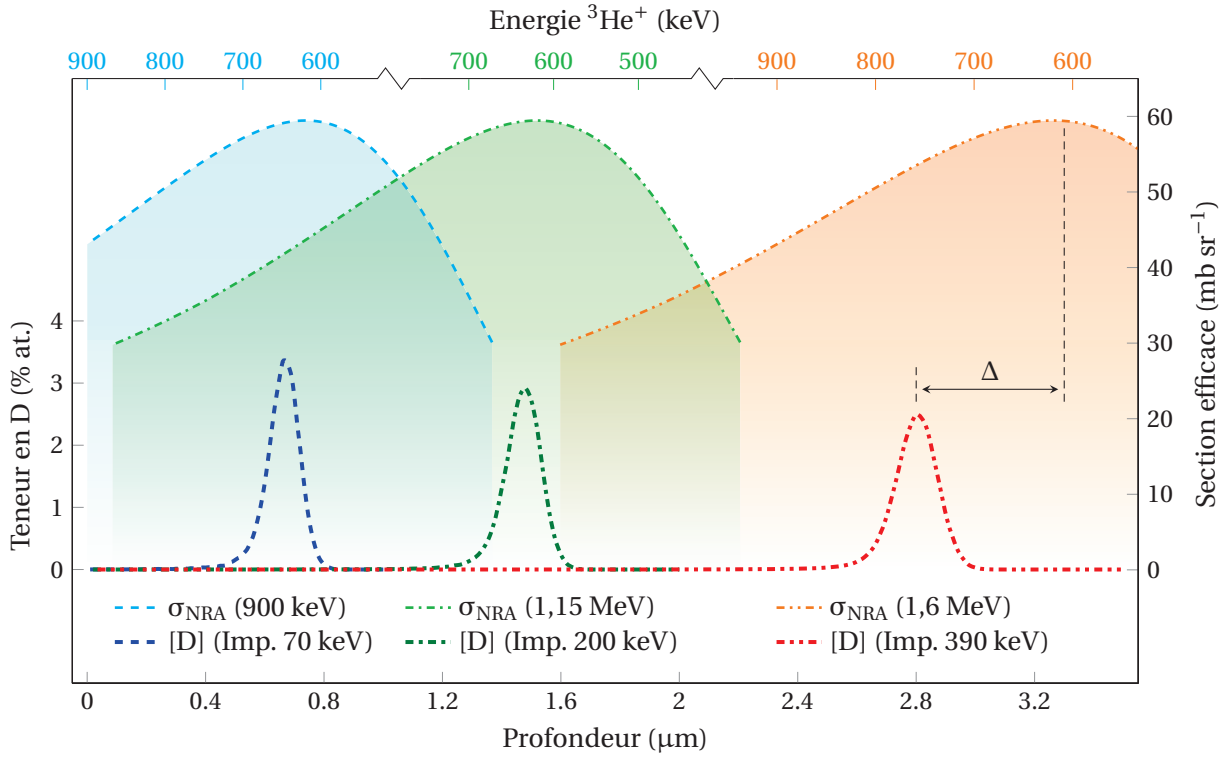


Fig. 3.10 – Profils d'implantation en deutérium simulés par SRIM et fonction d'excitation de la réaction nucléaire $D(^3He,p)^4He$ pour des énergies de faisceau de 900 keV, 1,15 et 1,6 MeV (cf. Figures 3.8 et 3.9).

Les zones colorées en bleu, vert et rouge pâles, correspondant aux domaines énergétiques couverts par la FWHM de la fonction d'excitation, définissent des intervalles de profondeur de 1,5 à 2,5 µm, sondés avec une bonne sensibilité et centrés plus ou moins profondément dans le graphite selon l'énergie de faisceau. Les profils d'implantation, dont la FWHM n'excède pas les 200 nm, sont donc largement inclus dans ces intervalles, de sorte qu'une unique énergie initiale, ajustant le maximum de la section efficace sur le R_p du deutérium, donne accès au profil complet [26].

Les énergies de faisceau de 900 keV et 1,15 MeV permettent en effet de centrer assez précisément la fonction d'excitation sur les profils théoriques situés respectivement à 650 nm et 1,45 µm ($\sigma_{NRA} \sim 59$ mb sr^{-1} aux R_p). En revanche, un faisceau de 1,6 MeV centre le maximum de la section efficace près de 500 nm (Δ) au delà du profil théorique situé à 2,8 µm. Néanmoins, ce profil étant largement couvert par la FWHM de la fonction d'excitation à 1,6 MeV ($\sigma_{NRA} \sim 53$ mb sr^{-1} au R_p), il

25. Cette hypothèse n'est pas rigoureusement exacte étant donné que l'évolution du pouvoir d'arrêt dépend de l'énergie des ions incidents, et que celle-ci diminue à mesure que le faisceau pénètre dans le graphite. Cependant, une telle approximation ne pose pas vraiment de problème ici en raison de la FWHM relativement élevée de la fonction d'excitation de réaction nucléaire.

26. Par opposition aux réactions résonnantes, dont l'étroite fonction d'excitation nécessite de faire varier l'énergie de faisceau afin de sonder progressivement la profondeur d'intérêt.

a été décidé de conserver cette énergie, à partir de laquelle les réactions nucléaires $^{12}C(^3He,p)^{14}N$ et $^{13}C(^3He,p)^{15}N$ sur le carbone constitutif du graphite permettent d'étalonner l'analyse en énergie (cf. section 3.3.2.3). Finalement, les données théoriques (SRIM) associées à ces conditions analytiques sont rassemblées dans le Tableau 3.5.

ENERGIE $^3He^+$	900 keV	1,15 MeV	1,6 MeV
Profondeur sondée	0-1,4 µm	0,1-2,2 µm	1,6-4,1 µm
R_p théorique	650 nm	1,45 µm	2,8 µm
Energie $^3He^+$ au R_p	645 keV	635 keV	760 keV
σ_{NRA} au R_p	59 mb sr^{-1}	59 mb sr^{-1}	53 mb sr^{-1}

Tab. 3.5 – Données théoriques simulées par SRIM, correspondant aux trois énergies d'analyse des profils d'implantation en deutérium (cf. Figure 3.10).

3.3.2.1 | Mise en œuvre de l'analyse en macrofaisceau

La profilométrie du deutérium en macrofaisceau (~ 1 mm de diamètre) a été mise en œuvre dans la chambre multi-analyse schématisée en Figure 3.11, conçue en collaboration avec les Services Mécanique, Faisceaux d'Ions (R. RAPEGNO) et Electronique (R. DELLA NEGRA) de l'IPNL, et installée sur l'une des lignes de l'accélérateur électrostatique Van de Graaff 4 MV du laboratoire (cf. Annexe B - section B.2). La production des faisceaux a quant à elle été assurée par l'équipe de pilotage de l'accélérateur (C. BERNARD, R. FILLOL, Y. CHAMPELOVIER et J.-M. SOLBES).

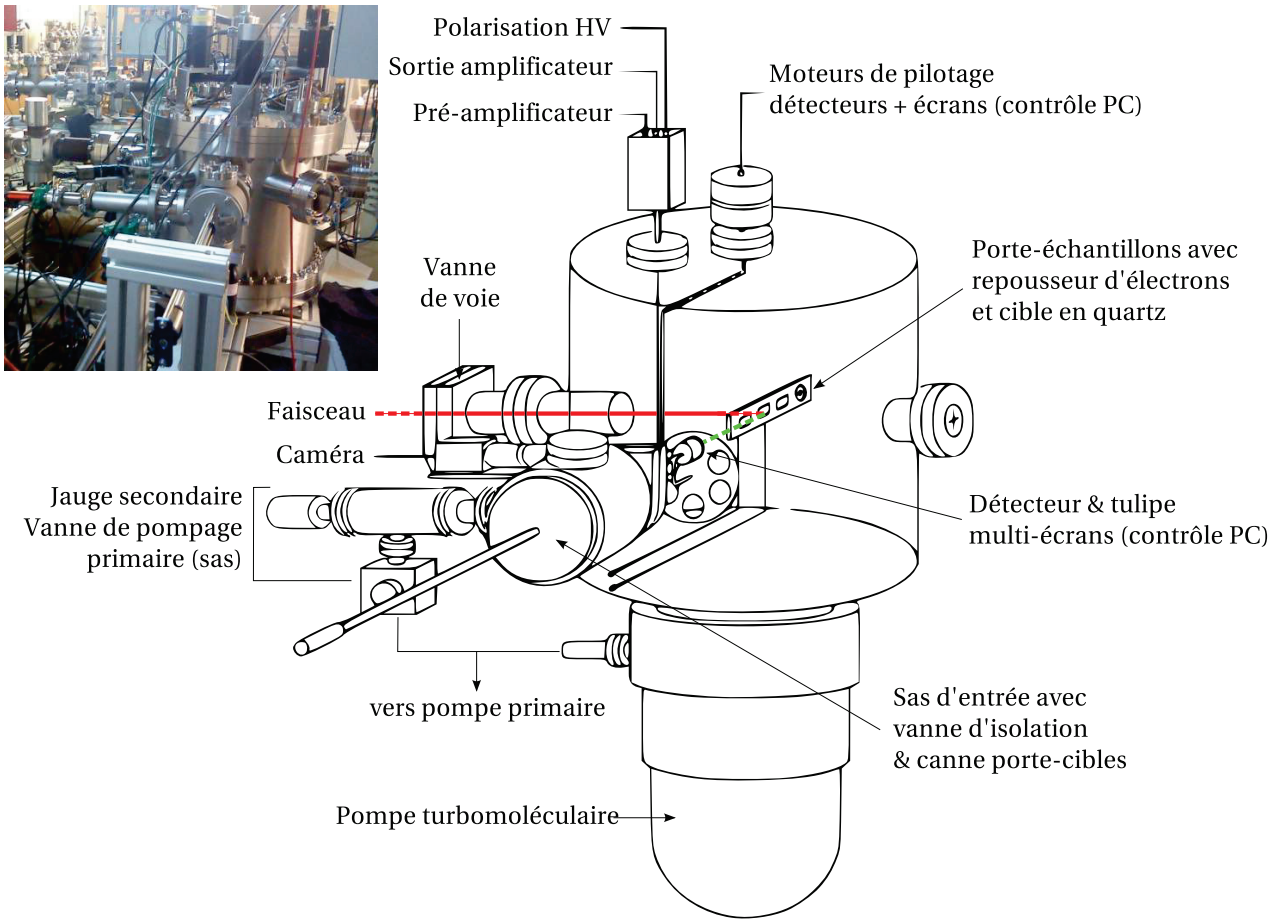


Fig. 3.11 – Présentation de la chambre multi-analyse installée sur le Van de Graaff de l'IPNL.

Techniquement, la chambre est équipée d'un système de déplacement du porte-échantillons, de deux détecteurs et cinq écrans motorisés, permettant la mise en œuvre d'analyses de types RBS,

NRA et ERDA. Lors des expériences, une caméra externe reliée au PC de contrôle permet de focaliser le faisceau sur la cible en quartz de la chambre, puis de le centrer sur la surface des échantillons. Dans notre cas, notons que l'analyse du graphite nucléaire *via* un faisceau de taille millimétrique intègre un certain nombre de grains, de joints de grain, ainsi que du liant et des porosités. Les mouvements des moteurs définissant la position du porte-échantillons, des détecteurs et des écrans sont pilotés depuis le PC *via* une interface LabVIEW, contrôlant également la pression dans le dispositif par un ensemble de vannes d'étanchéité pneumatiques. Un système de couplage entre une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire permet généralement d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar dans la chambre.

Dans le cadre de notre étude, le principe de l'analyse, illustré en Figure 3.12, repose sur la détection des protons émis par la réaction nucléaire D(^{3}He,p)^{4}He à une énergie de l'ordre de 13 MeV dans les conditions analytiques sélectionnées. Cette énergie relativement élevée nécessite l'utilisation d'une diode à barrière de surface en silicium pourvue d'une épaisse zone déplétée [27] (2000 µm) portée au potentiel de 300 V. Une grille polarisée à −300 V permet de s'affranchir des électrons secondaires risquant de perturber le signal reçu au détecteur. Par ailleurs, un écran de Mylar® [28] de 23 µm d'épaisseur placé devant la diode permet de filtrer les $^4He^+$ émis par la réaction nucléaire à une énergie d'environ 2 MeV, ainsi que les $^3He^+$ rétrodiffusés sur le graphite (signal RBS) risquant de fortement accroître le temps mort de l'analyse, voire d'endommager le détecteur.

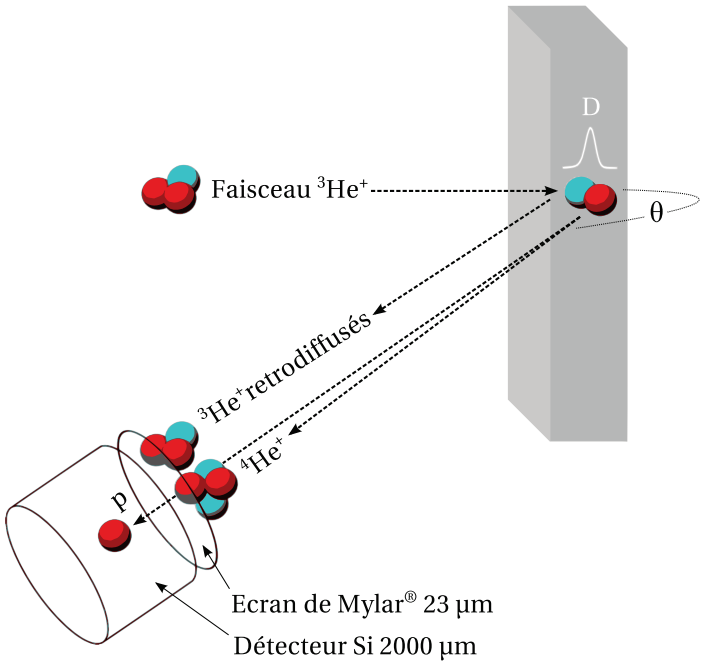


Fig. 3.12 – Schéma de principe de l'analyse par réaction nucléaire D(^{3}He,p)^{4}He mise en œuvre au sein de la chambre multi-analyse présentée en Figure 3.11.

Le graphite étant conducteur, le courant est directement mesuré *via* une cage de Faraday sur le porte-échantillons, l'essentiel des acquisitions ayant été réalisé en collectant une charge de 30 µC, calculée pour un angle solide de détection de 12 msr. Les densités de courant utilisées sont généralement inférieures à 100 nA mm^{-2}, résultant de la nécessité d'éviter un endommagement du graphite dû à une densité de courant trop élevée, ainsi que des échauffements locaux susceptibles de conduire au relâchement du deutérium sous faisceau, tout en conservant un temps d'acquisition acceptable. Le signal pré-amplifié est transféré du détecteur vers l'amplificateur, puis vers le module ADC [29] et le PC de contrôle. On obtient alors en sortie de chaine d'acquisition un spectre

27. La zone de déplétion ou Zone de Charge d'Espace (ZCE) est la région située entre la zone dopée N et celle dopée P de la jonction P-N constituant la diode, dans laquelle il n'y a pas de porteurs libres , *i.e.* d'électrons dans la zone dopée N ou de trous dans la zone dopée P. Contrairement au reste de la jonction, la ZCE est chargée électriquement.
28. Film polymère $C_{10}H_8O_4$ de densité 1,397, très solide en tension, stable et isolant.
29. *Analog-to-Digital Converter* - Convertisseur Analogique-Numérique.

tel que celui présenté en Figure 3.13, correspondant au nombre de protons comptés à chaque canal de la plage d'acquisition de l'ADC (généralement fixée à 2048 canaux).

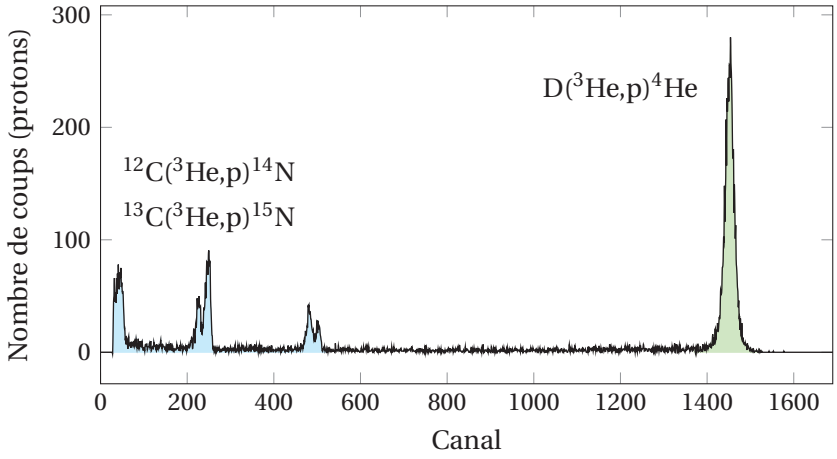


Fig. 3.13 – Spectre NRA issu de l'analyse à 1,6 MeV d'un échantillon de graphite nucléaire implanté en deutérium à 390 keV.

L'abscisse du spectre étant liée à l'énergie des protons comptés par le détecteur, la position des différents pics permet donc d'en définir l'origine. En l'occurrence, les pics situés à basse énergie (canaux < 600) et celui situé à haute énergie (canal ~ 1450) correspondent respectivement aux protons issus des réactions nucléaires sur le carbone et le deutérium. L'intensité des pics traduit quant à elle l'abondance de ces éléments dans l'échantillon convoluée par leur section efficace de réaction nucléaire avec l'hélium 3. Comme il a été évoqué plus haut, les réactions nucléaires sur le carbone ne deviennent significatives qu'à partir de 1,6 MeV, si bien qu'aux énergies de faisceau de 900 keV et 1,15 MeV, les pics de carbone sont noyés dans le bruit de fond des analyses.

3.3.2.2 | Angle de détection

Les toutes premières analyses NRA réalisées dans le cadre de cette étude ont été mises en œuvre sur un dispositif expérimental différent de celui présenté en section 3.3.2.1, dont la configuration du repousseur d'électrons ne permettait pas d'atteindre un angle de détection (θ) inférieur à 155° sans dégradation du signal par la grille. La seule fonction d'excitation de réaction nucléaire D(^{3}He,p)^{4}He dont nous disposons (Figure 3.9) étant tabulée à un angle de 135°, une série de tests a été réalisée afin d'évaluer l'influence de l'angle de détection des protons sur la forme des spectres NRA. La Figure 3.14 présente les pics de deutérium obtenus à différents angles lors des analyses à 900 keV d'échantillons de graphite nucléaire implantés en deutérium à 70 keV.

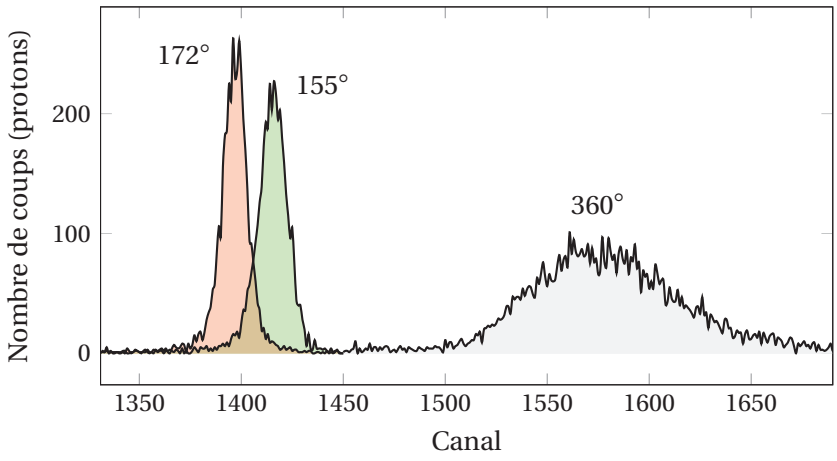


Fig. 3.14 – Pics de deutérium obtenus à différents angles de détection lors des analyses NRA à 900 keV d'échantillons de graphite nucléaire implantés en deutérium à 70 keV.

Notons que la détection à 172°, généralement mise en œuvre lors des analyses RBS, présente un écart angulaire avec 155° comparable à celui initialement imposé par le dispositif expérimental

entre 155 et 135°. L'angle de 360° permet quant à lui de tester une toute autre configuration, nécessitant une réduction de l'épaisseur de graphite à environ 520 μm, par polissage manuel de la face non implantée, afin de permettre aux protons d'atteindre le détecteur placé derrière l'échantillon.

On observe tout d'abord un décalage d'une vingtaine de canaux entre les pics obtenus à 155 et 172°. Cet écart s'explique par le fait que les protons issus de la réaction nucléaire ne sont pas strictement émis à la même énergie selon l'angle (en théorie 12,97 et 12,81 MeV respectivement à 155 et 172° dans nos conditions expérimentales [30]), de sorte qu'ils atteignent le détecteur, après avoir traversé environ 650 nm de graphite [31] et 23 μm de Mylar®, avec des énergies respectives de 12,85 et 12,69 MeV. En admettant que l'étalonnage en énergie présenté en section 3.3.2.3 dans le cas des analyses à 1,6 MeV fournit une estimation exploitable ici (analyses à 900 keV), il est possible d'évaluer l'écart énergétique traduit par un décalage de 20 canaux à environ 170 keV, ce qui semble cohérent avec les énergies théoriques des protons détectés à 155 et 172°.

Sur le spectre acquis à 360°, on observe d'une part un décalage de 145 et 165 canaux par rapport aux pics obtenus respectivement à 155 et 172°, et d'autre part un fort élargissement du pic de deutérium. A un angle de 360°, les protons sont cette fois émis avec une énergie de 17,1 MeV, mais doivent en revanche traverser quasiment 520 μm de graphite avant d'atteindre le détecteur. Ils subissent alors un fort effet de dispersion énergétique dans le graphite (*straggling*) à l'origine de l'élargissement du pic. De plus, ils perdent davantage d'énergie qu'aux angles précédents, pour lesquels l'épaisseur de graphite traversée était de l'ordre du micron. Les protons émis à 360° atteignent finalement le détecteur avec une énergie proche de 14 MeV, cohérente avec les décalages de 145 et 165 canaux, traduisant des écarts énergétiques de l'ordre de 1,2 et 1,4 MeV avec les pics obtenus respectivement à 155° (12,85 MeV) et 172° (12,69 MeV).

Enfin, il est important de remarquer que l'intégrale brute et la FWHM des pics de deutérium varient respectivement de 1 et 15 % entre les spectres acquis à 155 et 172°. Au voisinage du maximum de la fonction d'excitation de réaction nucléaire D(^{3}He,p)^{4}He, il semble donc possible de considérer que la section efficace est quasiment isotrope pour de faibles variations angulaires (~ 20°) [Khodja *et al.* 2008]. Ainsi, l'ensemble des spectres NRA obtenus ultérieurement a été acquis à un angle de 155°, en gardant à l'esprit que la fonction d'excitation tabulée à 135° pourrait surestimer de 15 à 20 % la section efficace de réaction nucléaire D(^{3}He,p)^{4}He à cet angle de détection.

3.3.2.3 | Etalonnage en énergie

Afin d'obtenir un profil de deutérium en fonction de la profondeur dans le graphite, il est dans un premier temps nécessaire d'étalonner les spectres NRA de manière à établir la relation entre les canaux de l'ADC et l'énergie E_p des protons détectés par la diode. Dans le cas des spectres acquis à 1,6 MeV (échantillons implantés en deutérium à 390 keV), les pics correspondant aux protons issus des réactions nucléaires sur le carbone, dont les énergies sont connues et tabulées avec précision, fournissent un étalonnage jusqu'à environ 5 MeV. Le pic de deutérium étant quant à lui émis aux alentours de 13 MeV, il a été nécessaire de réaliser un étalonnage à plus haute énergie sur un échantillon de nitrure de titane (TiN). Le spectre NRA acquis sur ce dernier, donné en Figure 3.15, présente en effet 6 pics correspondant aux réactions nucléaires ^{14}N(^{3}He,p)^{16}O jusqu'à une énergie proche de 15 MeV. En raison de la faible section efficace des réactions nucléaires sur l'azote à 1,6 MeV, il est nécessaire d'accumuler une charge très élevée sur le TiN (100 μC au minimum) de

30. En considérant que l'hélium 3 initialement à 900 keV atteint le R_p théorique du deutérium (650 nm) avec une énergie de 645 keV (au voisinage du maximum de la section efficace, cf. Tableau 3.5).

31. En toute rigueur, les protons n'étant pas détectés à un angle de 180° (techniquement impossible), leur parcours depuis le R_p du deutérium n'est pas normal à la surface de l'échantillon et donc supérieur à 650 nm. Il en résulte une distance parcourue par les protons détectés à 155° sensiblement supérieure à celle des protons détectés à 172°. Cet effet est cependant négligeable étant donnée la très faible perte d'énergie des protons de 13 MeV dans une épaisseur de graphite de l'ordre du μm.

façon à obtenir une statistique acceptable.

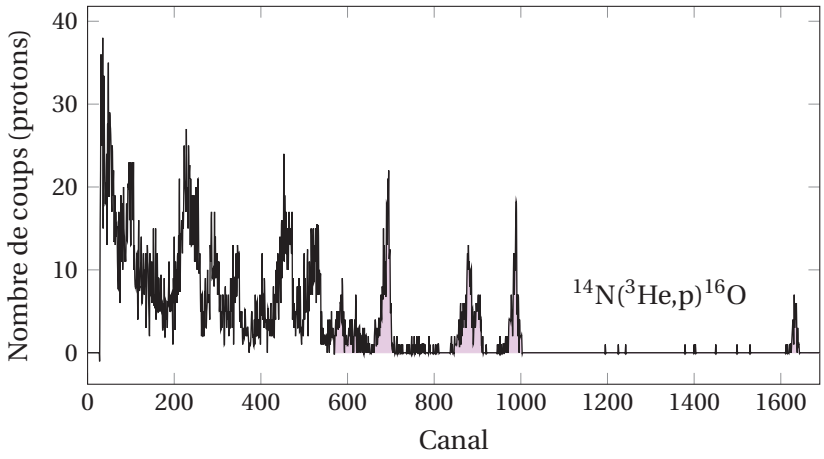


Fig. 3.15 – Spectre NRA d'un étalon de TiN acquis à 1,6 MeV en collectant une charge de 100 µC (les pics colorés correspondent aux réactions nucléaires sur l'azote).

On peut alors tracer la droite d'étalonnage présentée en Figure 3.16, à partir des réactions nucléaires sur le carbone (graphite) et l'azote (TiN), et après correction énergétique tenant compte du parcours des protons dans l'échantillon et l'écran de Mylar®. Ici, la conversion numérique du signal s'accompagne d'un échantillonnage de 8,6 keV canal^{-1} avec un *offset* de l'ordre de 500 keV.

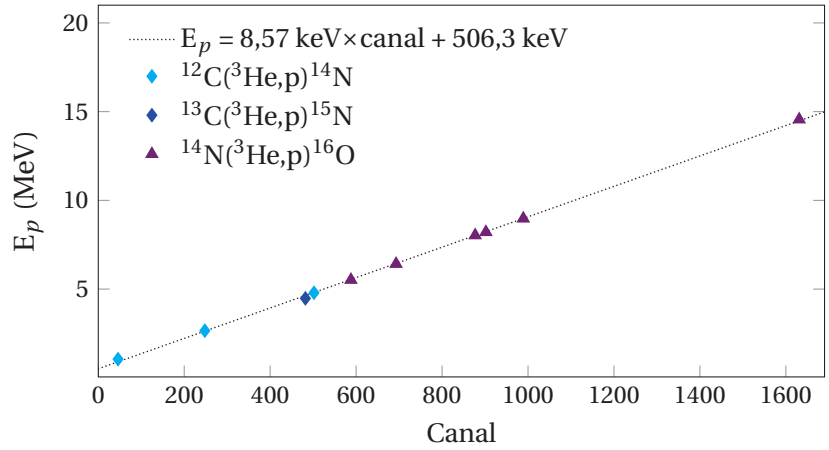


Fig. 3.16 – Droite d'étalonnage de l'analyse NRA à 1,6 MeV, tracée à partir des réactions nucléaires sur le carbone (graphite, cf. Figure 3.13) et l'azote (TiN, cf. Figure 3.15).

La principale difficulté rencontrée lors de notre étude concerne l'impossibilité d'étalonner en énergie les spectres acquis à 900 keV et 1,15 MeV (échantillons implantés respectivement à 70 et 200 keV), les réactions nucléaires sur le carbone et l'azote étant quasi inexistantes à ces énergies.

3.3.2.4 | Ajustement des spectres sous SIMNRA

A partir de l'étalonnage réalisé à 1,6 MeV, il est possible d'ajuster les spectres acquis à cette énergie à l'aide du logiciel de traitement SIMNRA, de façon à obtenir un profil de concentration du deutérium implanté à 390 keV [Mayer 2009]. Le principe de cet ajustement repose sur la création d'une cible virtuelle constituée de couches de carbone, dont l'épaisseur est fixée en fonction de la résolution spatiale de l'analyse, en l'occurrence de 100 à 120 nm d'après le programme de simulation RESOLNRA [Mayer 2008]. La teneur en deutérium dans chaque couche, initialisée aux données SRIM, est ensuite ajustée manuellement afin de contraindre le spectre théorique, calculé à partir des caractéristiques de la cible et des paramètres d'acquisition [32], au spectre expérimental. La Figure 3.17 présente en noir les points correspondant au profil de deutérium ajusté sous SIMNRA à partir de 6 spectres issus des analyses à 1,6 MeV. Ces données expérimentales sont comparées aux simulations SRIM correspondant à l'implantation à 390 keV.

32. Energie de faisceau, section efficace, étalonnage, détecteur, écran, etc.

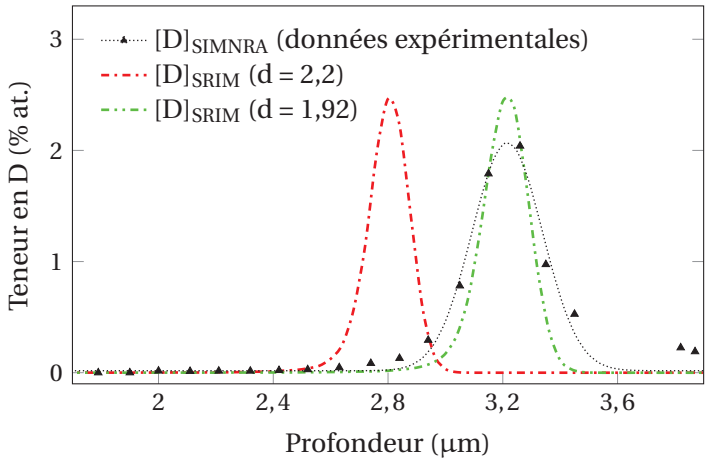


Fig. 3.17 – Ajustement sous SIMNRA et simulations SRIM du profil d'implantation en deutérium dans le graphite nucléaire à 390 keV.

On observe premièrement un décalage du R_p de l'ordre de 400 nm entre les données expérimentales ajustées sous SIMNRA (~ 3,2 µm) et le profil théorique initialement simulé par SRIM pour une densité de 2,2 (2,8 µm). Les incertitudes liées à la résolution en énergie de l'accélérateur (quelques keV) et de la chaîne d'acquisition (15-20 keV) ne pouvant expliquer un tel écart, il est plus probable que celui-ci provienne des imprécisions associées aux simulations SRIM, et notamment d'une surestimation de la densité du graphite, en partie due à l'absence d'organisation cristalline de la matrice théorique. En effet, la présence de liant, moins dense et graphitisé que le grain de coke, ainsi que le désordre induit par l'implantation ionique (cf. section 3.3.4), conduisent à une densité microscopique moyenne probablement inférieure à 2,2. En abaissant cette densité à 1,92, on peut voir que le profil SRIM semble plus cohérent avec les données expérimentales. La teneur maximale en deutérium au R_p, ajustée sous SIMNRA (~ 2,1 % at.), reste cependant inférieure à la valeur théorique simulée par SRIM (2,5 % at.), alors que la FWHM du profil expérimental (~ 290 nm) est supérieure à sa valeur théorique (200 nm) [Sauvage *et al.* 2004].

Ces observations peuvent en partie être expliquées par les hypothèses de calcul sur lesquelles reposent les simulations SRIM (implantation à 0 K, aucune organisation cristalline de la matrice), conditionnant notamment la dispersion énergétique des ions implantés dans le matériau. On peut néanmoins estimer la fluence correspondant au profil expérimental présenté en Figure 3.17 à partir de la relation 3.4.

$$\Phi_{\text{exp}} = \frac{X\rho N_a}{M} \times \frac{A}{10^6} \tag{3.4}$$

où X est la fraction atomique en % décimal de la matrice de graphite (considérée comme étant constituée à 100 % de carbone), ρ sa masse volumique en g cm^{-3}, M sa masse molaire (12,01 g mol^{-1}), N_a le nombre d'Avogadro (6,022×10^{23} mol^{-1}), et A l'intégrale de l'ajustement SIMNRA sans tenir compte des points situés en fin de profil [33].

On obtient finalement des valeurs de Φ_{exp} proches de 7,0×10^{16} et 6,1×10^{16} at. cm^{-2} respectivement pour des densités de 2,2 et 1,92, cette dernière étant donc plus cohérente avec la fluence d'implantation théorique de 5×10^{16} D$^+$ cm^{-2}. Une surestimation de la fluence de l'ordre de 20 % lors de l'implantation étant possible mais assez peu probable, l'écart observé suggère plutôt que la section efficace de réaction nucléaire D(^{3}He,p)^{4}He à 135° n'est pas rigoureusement adaptée à l'ajustement des données expérimentales obtenues à 155°. Cette interprétation apporte par ailleurs des précisions sur l'influence de l'angle de détection, discutée en section 3.3.2.2.

33. Ces points sont probablement surestimés en raison du fait que la fonction d'excitation de réaction nucléaire à 1,6 MeV soit centrée au delà du profil d'implantation (cf. Figure 3.10).

3.3.2.5 | Estimation des profils d'implantation en deutérium

En absence d'étalonnage à 900 keV et 1,15 MeV, un ajustement tel que celui présenté en section 3.3.2.4 n'est pas envisageable dans le cas des spectres acquis à ces énergies (échantillons implantés respectivement à 70 et 200 keV). De plus, la résolution de l'analyse implique que l'ajustement SIMNRA est défini par pas de 100 nm environ, de sorte qu'il serait de toute façon très difficile de reconstruire correctement les profils d'implantation à 70 et 200 keV. Il a donc été nécessaire de rechercher un compromis permettant de traiter l'ensemble des spectres NRA de façon homogène, quelle que soit l'énergie de faisceau et sans recourir à un étalonnage classique.

Tout d'abord, afin d'estimer la profondeur représentée par un canal au voisinage du profil de deutérium, nous avons utilisé les pics NRA acquis à 1,6 MeV. Avec une FWHM évaluée à 23 canaux, correspondant à une largeur spatiale de 290 nm d'après l'ajustement SIMNRA présenté en Figure 3.17, il a été possible d'obtenir une estimation valant localement 13 nm canal^{-1}. Celle-ci étant relative et valide uniquement au voisinage du pic de deutérium, elle ne permet pas d'accéder à la profondeur des profils (R_p), mais peut en revanche fournir une approximation de leur largeur. De plus, en faisant l'hypothèse que pour des réglages identiques de la chaîne d'acquisition [34], la valeur de 13 nm canal^{-1} est localement indépendante des conditions analytiques, et notamment de l'énergie de faisceau, on peut admettre qu'elle fournit un pseudo-étalonnage permettant d'évaluer la largeur des pics de deutérium obtenus lors de l'ensemble des analyses NRA.

Par ailleurs, le seul moyen de fixer la position des profils est de considérer que les simulations SRIM en donnent une estimation acceptable. Il semble néanmoins judicieux d'après ce qui a été vu en section 3.3.2.4 de réévaluer les R_p de 650 nm, 1,45 et 2,8 µm, initialement simulés pour une densité de 2,2, en abaissant cette dernière à 1,92. On obtient alors des R_p de 750 nm, 1,7 et 3,2 µm respectivement aux énergies d'implantation de 70, 200 et 390 keV, à priori plus cohérents avec les données expérimentales [35]. Par la suite, les simulations SRIM supposeront donc une matrice de densité théorique 1,92, celle-ci étant corroborée par les observations microscopiques du HOPG implanté en deutérium à 70 keV (cf. section 3.3.4.3).

Enfin, la quantification des teneurs en deutérium est plus délicate en raison de la dispersion statistique des intégrales brutes et des hauteurs de pics, en particulier entre les différents jours d'analyse. De plus, les teneurs ajustées sous SIMNRA étant obtenues à partir d'une section efficace ne correspondant pas à notre angle de détection, il semble difficile de les quantifier précisément. D'après les observations décrites en section 3.3.2.4, on peut tout au plus estimer que la concentration maximale en deutérium au R_p dans les échantillons de graphite de SLA2 implantés à 390 keV doit être de l'ordre de 2 % atomiques. A partir de cette valeur, nous avons estimé les profils expérimentaux présentés en Figure 3.18, moyennés sur plusieurs spectres NRA et comparés aux simulations SRIM correspondantes.

La position des profils a été fixée d'après le R_p simulé par SRIM pour une densité de 1,92 (750 nm), et leur largeur à partir de la relation établie précédemment (13 nm canal^{-1}). Il est important de remarquer que cette figure est donnée à titre purement illustratif, les profondeurs et teneurs en deutérium reposant sur de fortes hypothèses et approximations. On observe par ailleurs que les profils expérimentaux semblent considérablement plus larges dans le graphite nucléaire de SLA2 que dans le HOPG. Cet effet traduit la dispersion énergétique (*straggling*) accompagnant la propagation des ions, plus limitée dans un matériau hautement cristallin tel que le HOPG, que dans la structure fortement hétérogène du graphite nucléaire.

34. Gains d'amplification, constante de temps, ADC, etc.

35. Notons que les calculs réalisés jusqu'ici (détermination des conditions d'implantation et des énergies de faisceau, dépendance angulaire, étalonnage, etc) restent globalement valides dans la mesure où ils reposent sur un ensemble de simulations SRIM réalisées pour une même densité (2,2), bien que celle-ci soit probablement surestimée.

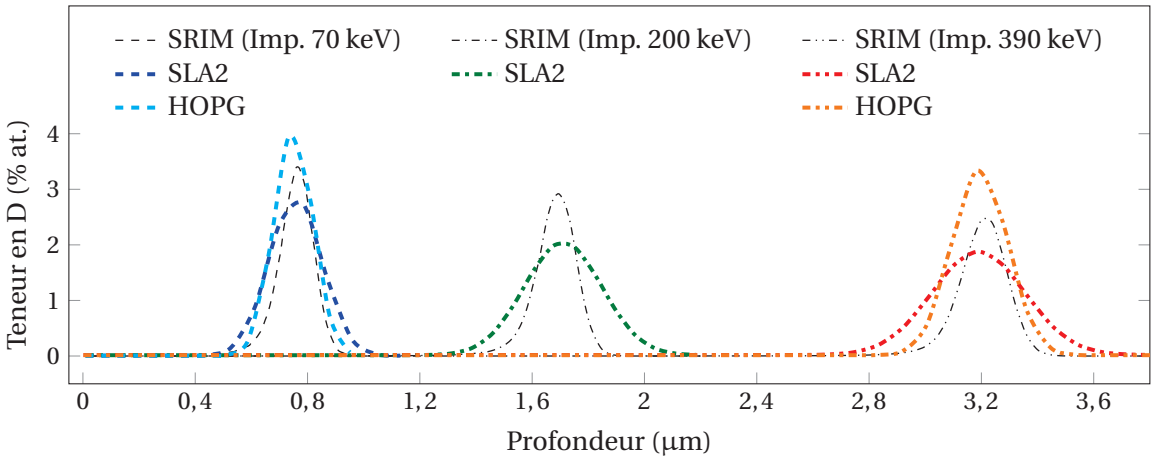


Fig. 3.18 – Estimation des profils expérimentaux (en couleurs) et simulations SRIM (en noir) correspondant aux implantations en deutérium à 70, 200 et 390 keV.

3.3.2.6 | Répétabilité de l'analyse

En raison des contraintes liées à l'étalonnage en énergie et à l'ajustement des spectres NRA (cf. sections 3.3.2.3 à 3.3.2.4), il a finalement été décidé de normaliser l'intensité des pics de deutérium par rapport aux spectres acquis systématiquement, *i.e.* chaque jour d'analyse, sur des échantillons de référence appartenant à chaque série d'implantations. Comme on peut le voir en Figure 3.19, la répétabilité de l'analyse sur un même échantillon de référence semble tout à fait satisfaisante.

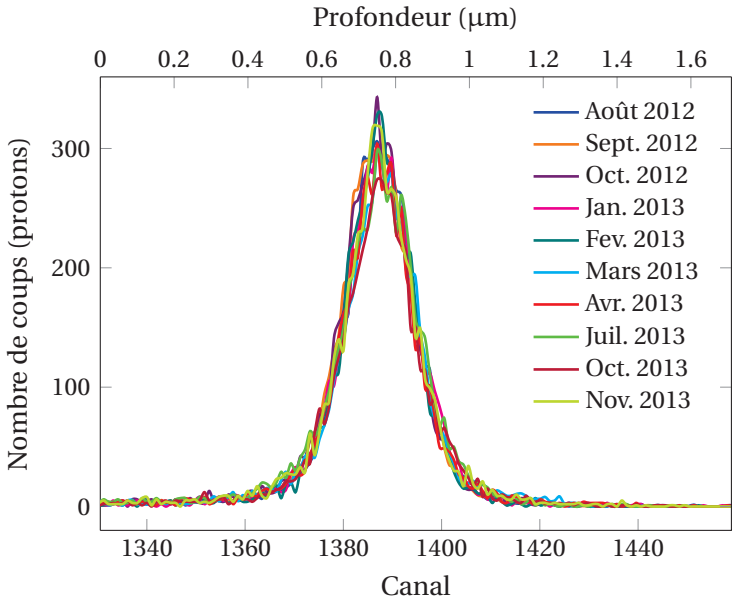


Fig. 3.19 – Profils de deutérium obtenus en 2012 et 2013 sur un même échantillon de graphite nucléaire de SLA2 implanté à 70 keV.

Par ailleurs, la similitude des profils obtenus dans les mêmes conditions à plus d'un an d'intervalle suggère que le deutérium situé à une profondeur supérieure à 700 nm est relativement stable, *i.e.* ne migre pas, sous air aux conditions normales de température et de pression (CNTP).

3.3.3 | Imagerie du deutérium par microsonde nucléaire (µNRA)

La répartition spatiale du deutérium a été analysée à l'échelle micrométrique par réaction nucléaire D(^{3}He,p)^{4}He, en collaboration avec H. KHODJA sur la microsonde nucléaire du Laboratoire d'Etude des Eléments Légers (LEEL, CEA Saclay). La spécificité de la µNRA réside dans la taille micrométrique du faisceau de $^3He^+$, permettant de balayer des zones de quelques µm à quelques

dizaines de µm afin d'en réaliser la cartographie élémentaire [Khodja *et al.* 2008].

La plupart des conditions analytiques sont similaires à celles utilisées en macrofaisceau (énergies, détection des protons, écran, etc), à l'exception de l'angle de détection, fixé à 170° par le détecteur annulaire équipant la voie d'analyse de la microsonde. Cette configuration entraîne, d'après ce qui a été vu en section 3.3.2.2, un décalage du pic de deutérium de quelques canaux par rapport aux analyses à 155°, à priori sans en modifier significativement l'intégrale (pour une même charge collectée). En tout état de cause, un tel décalage ne pose pas vraiment de problème dans la mesure où l'objectif ici n'est pas réellement de quantifier les teneurs en deutérium, mais d'en analyser la distribution spatiale de manière semi-quantitative. Par ailleurs, l'angle solide de détection des protons a été estimé à environ 100 msr [36].

Notons que ces analyses ont été réalisées sur les échantillons de graphite nucléaire de SLA2, dont la structure très hétérogène est la plus susceptible d'entraîner des différences de répartition du deutérium à l'échelle micrométrique. Les zones d'intérêt ont été définies préalablement à l'acquisition des spectres µNRA à l'aide de la caméra équipant le dispositif expérimental, de manière à ce que les cartographies interceptent plusieurs régions de natures différentes (pores, grains, liant, etc). Par ailleurs, l'imagerie a été restreinte à des zones de 250×50 µm^2, balayées par un faisceau carré de 5 à 10 µm de côté avec une densité de courant comprise entre 10 et 40 µA mm^{-2}, soit 100 à 1000 fois plus élevée qu'en macrofaisceau. L'utilisation d'une telle densité de courant, nécessaire à l'obtention d'une statistique acceptable, entraine une légère abrasion superficielle du graphite, sans toutefois conduire au relâchement du deutérium sous le faisceau, dans la mesure où celui-ci balaye la zone d'analyse. Enfin, la charge accumulée varie de 5 à 50 µC selon la statistique obtenue sur chaque échantillon.

La Figure 3.20 présente les cartographies du deutérium implanté dans le graphite nucléaire de SLA2 à 70 keV (a) et 390 keV (b), superposées aux images optiques des zones analysées. Ces cartographies ont été générées à partir de l'intensité des pics NRA normalisée par rapport à la charge accumulée dans chaque zone, et traité à l'aide du logiciel RISMIN [37] 4.1 par lissage des pixels, extraction des spectres correspondant aux pixels d'intérêt, etc. L'échelle colorimétrique donne à titre indicatif les variations d'intensité du pic de deutérium par rapport à sa moyenne sur chaque cartographie.

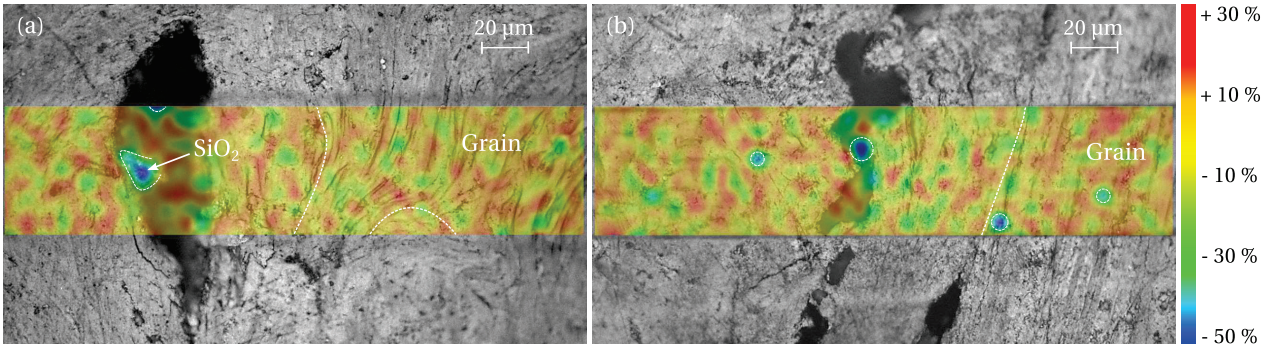


Fig. 3.20 – Cartographies 250×50 µm^2 du deutérium implanté dans des échantillons de graphite nucléaire de SLA2 à 70 keV (a) et 390 keV (b).

On observe tout d'abord quelques zones très appauvries (entourées en blanc) traduisant la présence d'impuretés à la surface et dans les pores du graphite. Leur teneur non nulle en deutérium

36. Chaque acquisition est donc quasiment 10 fois plus efficace sur la microsonde nucléaire que sur le dispositif expérimental d'analyse en macrofaisceau (NRA, IPNL), pour lequel l'angle solide de détection est de l'ordre de 12 msr (cf. section 3.3.2.1).

37. Reconstitution d'Images et de Spectres de MIcrosonde Nucléaire.

provient du fait que ces impuretés correspondent pour la plupart aux particules de silice observées par MEB à la surface des échantillons polis et dégazés (cf. Figure 3.2 - section 3.1.3), et qui de fait, ont également été implantées en deutérium par la suite. Néanmoins, la densité théorique du quartz[38] (2,65), ainsi que sa structure cristalline différente de celle du graphite, impliquent d'une part une modification du R_p et de la teneur maximale en deutérium dans ces impuretés, et d'autre part un décalage de la section efficace de réaction nucléaire avec l'hélium 3 par rapport à celle calculée dans graphite. Les énergies de faisceau étant fixées à partir des simulations SRIM dans une matrice de carbone, elles ne permettent pas de sonder efficacement le deutérium implanté dans la silice. Les teneurs en deutérium apparaissent donc bien plus faibles dans les impuretés que dans le graphite environnant.

Outre la présence de ces impuretés, la distribution du deutérium présente globalement des fluctuations de ± 20 % sur des distances de l'ordre de la dizaine de µm. Dans le cas des spectres acquis à 1,6 MeV, la présence des pics correspondant aux réactions nucléaires $^{12}C(^3He,p)^{14}N$ et $^{13}C(^3He,p)^{15}N$ a permis de réaliser l'imagerie du carbone parallèlement à celle du deutérium, de façon à obtenir des cartographies de référence caractéristiques des zones analysées. Comme le montre la Figure 3.21, le même type de fluctuations a été observé sur la cartographie du carbone. L'étendue spatiale de ces variations étant de surcroît comparable à la taille du faisceau d'analyse, il semble donc que cet effet traduise les fluctuations statistiques de l'intensité des pics correspondant aux différents pixels des cartographies, plutôt qu'une réelle inhomogénéité de répartition du deutérium, et à fortiori du carbone. L'erreur statistique associée au comptage sur chaque pixel étant en effet de l'ordre de ±15 à 20 %, on admettra donc que ces variations définissent la résolution de l'analyse en termes de sensibilité liée à l'intensité des pics NRA.

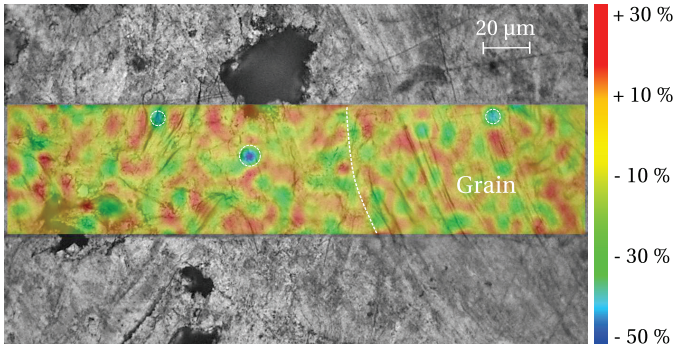


Fig. 3.21 – Cartographie 250×50 µm² du carbone sur un échantillon de graphite nucléaire de SLA2.

La distribution du deutérium, visualisée en Figure 3.20, semble en revanche homogène à une échelle supérieure à quelques dizaines de µm. En particulier, aucun contraste de répartition ne peut être mis en évidence entre les différentes structures interceptées par les cartographies (grains, pores, etc). Au niveau des zones poreuses, on considère intuitivement que le deutérium est implanté dans les surfaces internes situées au fond des pores. De même, le faisceau d'hélium 3 atteint ces zones, puis réagit avec le deutérium, produisant des protons d'environ 13 MeV, ces derniers n'étant quasiment pas ralentis en s'échappant des pores avant de joindre le détecteur à 170°.

Par ailleurs, des cartographies supplémentaires réalisées dans différentes zones, ainsi que sur d'autres échantillons implantés dans les mêmes conditions, sont tout à fait similaires à celles présentées ici. On peut donc admettre que le deutérium est implanté de façon homogène, d'une part sur l'ensemble des échantillons, et d'autre part au sein d'un même échantillon à une échelle supérieure à quelques dizaines de µm. Enfin, bien que les analyses µNRA aient uniquement été réalisées sur le graphite de SLA2, ces considérations sont à priori transposables au HOPG.

38. Forme minérale de la silice.

3.3.4 | Caractérisations micro- et nanostructurales des matériaux implantés

Avant d'étudier de façon paramétrique le comportement du deutérium implanté, notamment sous l'effet de la température, la dernière étape de caractérisation des échantillons de référence consiste à en contrôler l'état de surface et de structure post-implantation. Les analyses structurales présentées ci-après ont ainsi été réalisées dans l'optique d'évaluer autant que possible l'endommagement causé dans la matrice de graphite par l'implantation ionique.

3.3.4.1 | Comparaison des états de surface par MEB

La surface des échantillons implantés à 70 keV a été observée avec l'aide de A. PERRAT-MABILON sur le MEB FEI Quanta 250 FEG du CTμ, à une tension de 10 kV. D'après la Figure 3.8 présentée en section 3.3.1, ces échantillons sont à priori ceux ayant subi le plus fort endommagement superficiel dû à l'implantation. La Figure 3.22 présente les images MEB à différents grossissements obtenues sur le graphite nucléaire de SLA2, au niveau d'un grain à l'interface entre une zone implantée en deutérium (claire) et une zone non implantée (sombre). Cette dernière correspond à un étroit segment circulaire en bord d'échantillon, vierge car couvert durant l'implantation par la tête de l'une des vis de soutien fixées au porte-échantillons de l'implanteur de l'IPNL.

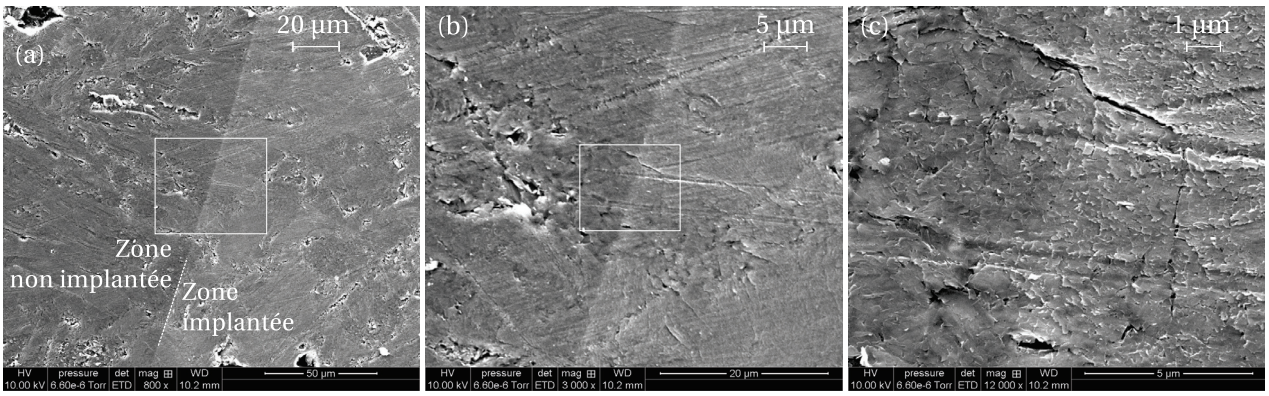


Fig. 3.22 – Images MEB d'un échantillon de graphite nucléaire de SLA2 à l'interface entre la vis de soutien et la zone implantée en deutérium à 70 keV.

Au plus fort grossissement (c), on observe de nombreux bords de cristallites émergeant à la surface de la zone implantée (à droite), lui donnant un aspect rugueux pouvant être qualifié de plus "écaillé" qu'au niveau de la zone non implantée. Bien que l'aspect relativement lisse de cette dernière puisse être lié à la présence de la vis de soutien, il semblerait néanmoins que l'implantation ionique ait sensiblement érodé les structures superficielles du graphite[39]. L'augmentation de la rugosité conduit à un éclaircissement global de la zone implantée, particulièrement marqué aux faibles grossissements (a,b), et même visible à l'œil nu sur certains échantillons. La surface des échantillons de graphite nucléaire étant très hétérogène et relativement chaotique malgré l'étape de polissage, aucun autre effet de l'implantation n'a pu être mis en évidence par MEB sur le graphite de SLA2.

En revanche, comme le montre la Figure 3.23, l'implantation à 70 keV a entraîné une dégradation considérable de la surface du HOPG, malgré une densité de courant relativement faible (~ 1 μA cm^{-2}). On observe en effet un morcellement général des domaines cohérents superficiels, se traduisant par la rupture et l'arrachement de certains fragments de plans en extrême surface (a, flèche blanche), ainsi que par l'apparition de larges fractures isotropes d'étendue millimétrique, délimitant des zones fissurées jusqu'à l'échelle micrométrique, voire submicrométrique.

39. D'après SRIM, la pulvérisation (*sputtering*) induite à la surface du graphite par l'implantation ionique de deutérium à 70 keV et 5×10^{16} D$^+$ cm^{-2} serait très faible, de l'ordre de 0,01 Å.

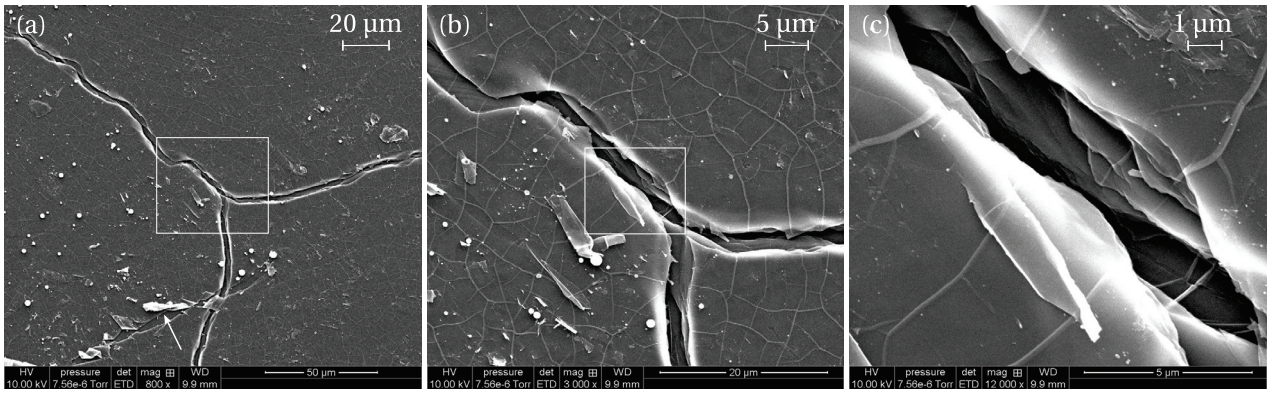


Fig. 3.23 – Images MEB d'un échantillon de HOPG implanté en deutérium à 70 keV.

En (c), on observe que cette fragmentation semble s'être propagée en profondeur dans le matériau. Un tel phénomène pourrait résulter de la relaxation des contraintes induites au sein des domaines cohérents lors de la synthèse du HOPG (pyrolyse sous pression). Bien que celui-ci soit initialement considéré comme graphite modèle (hautement ordonné et non poreux), l'implantation ionique a donc considérablement dégradé ses propriétés cristallines. Il conviendra donc d'interpréter le comportement ultérieur du deutérium dans ce matériau avec la plus grande prudence, notamment vis-à-vis des courts-circuits de migration vers la surface que peuvent former les fractures induites par l'implantation. Néanmoins, on peut supposer que les effets observés sur le HOPG sont dans une certaine mesure transposables aux domaines cohérents constitutifs du graphite nucléaire, avec une étendue spatiale non accessible en MEB (< 100 nm).

3.3.4.2 | Analyses structurales par microspectroscopie Raman

Afin d'obtenir une description microscopique de l'endommagement subi par le graphite lors du polissage et de l'implantation, des analyses structurales ont été réalisées à l'aide de microspectromètres Raman Renishaw inVia, en collaboration avec J.-N. ROUZAUD et D. DELDICQUE au Département de Géosciences de l'Ecole Normale Supérieure de Paris (ENS), et M.-R. AMMAR au CEMHTI [40] (UPR CNRS, Orléans, Loiret). La méthode d'analyse Raman repose sur l'interaction d'un faisceau de lumière monochromatique (laser) avec la matière, dont les modes de vibration permettent d'évaluer de manière qualitative et non destructive les changements structuraux induits par la présence de défauts en proche surface d'un matériau. Bien que les photons émis par la source laser soient essentiellement transmis, réfléchis ou bien absorbés, une faible fraction de la lumière incidente est diffusée de manière isotrope par les atomes constitutifs du matériau.

Cette diffusion est généralement élastique, c'est-à-dire sans modification de la fréquence laser ν_0 (diffusion Rayleigh, $1/10^4$ photons incidents), et plus rarement inélastique (diffusion Raman, $1/10^8$ photons incidents). La diffusion Raman résulte d'un changement de polarisabilité [41] d'un atome sous l'effet du champ électrique émis par la lumière incidente, entrainant une transition électronique vers un état virtuel et l'apparition d'un moment dipolaire induit. Cette transition s'accompagne de l'émission d'un photon dont la fréquence $\nu_0 \pm \nu$ traduit la perte ($\nu_0 - \nu$, diffusion Stokes) ou le gain ($\nu_0 + \nu$, diffusion anti-Stokes) d'énergie par le rayonnement diffusé, correspondant respectivement à un gain ou une perte d'énergie vibrationnelle par l'atome. Les modes vibrationnels de haute énergie étant moins peuplés, l'intensité de la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque ν augmente, de sorte que seule la diffusion Stokes, plus intense, est généralement prise en compte lors des analyses Raman.

40. Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation.

41. Effet de la déformation du cortège électronique d'un atome soumis à un champ électrique extérieur, correspondant à l'aptitude d'un élément apolaire à se polariser en présence de ce champ.

En pratique, la structure du graphite est analysée *via* une source laser argon produisant un faisceau continu à une longueur d'onde λ_0 (c/ν_0, c étant la vitesse de propagation du laser) de 514,5 nm, focalisé sur une zone de 1 μm^2. Une caméra CCD [42] collecte le signal diffusé permettant l'obtention d'un spectre représentant son intensité en fonction du déplacement Raman (ν), généralement exprimé sous la forme du nombre d'onde $\bar{\nu}$ (ν/c) défini en cm^{-1}. Ce déplacement étant lié à l'énergie vibrationnelle de l'atome à l'origine de la diffusion Raman, il est donc caractéristique de la structure cristalline sondée par le faisceau laser. La Figure 3.24 présente les spectres acquis sur le graphite nucléaire de SLA2 (a) et sur le HOPG (b) à différentes étapes du processus de préparation des échantillons. Ces spectres ont été obtenus au sein de zones relativement claires [43], préalablement repérées à l'aide du microscope optique équipant le spectromètre Raman.

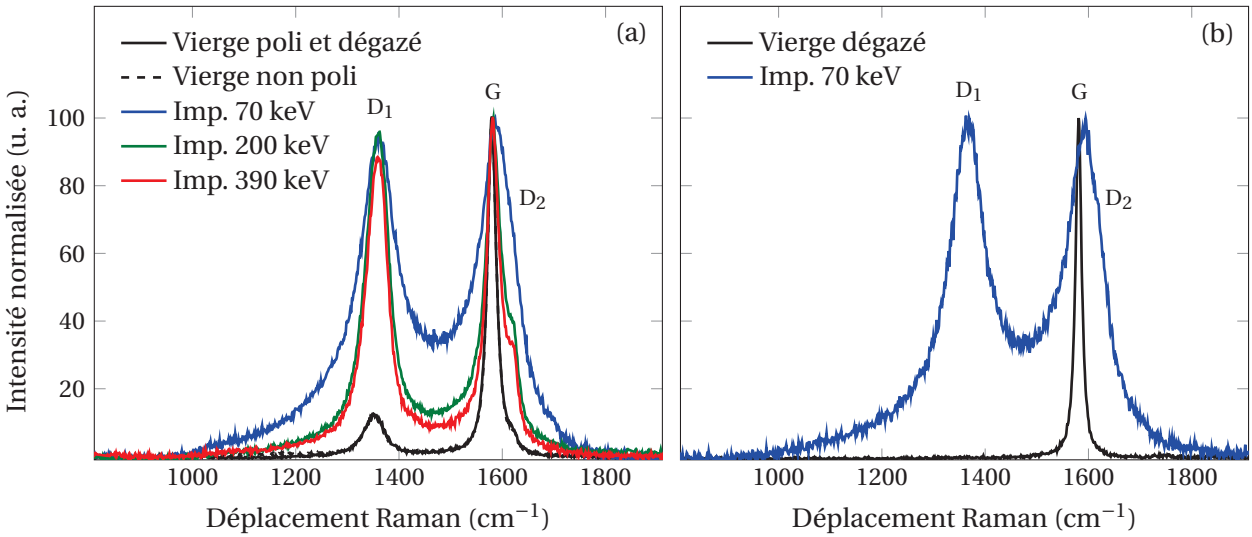


Fig. 3.24 – Spectres Raman obtenus sur le graphite nucléaire de SLA2 (a) et le HOPG (b) avant et après implantation ionique en deutérium à 70, 200 et 390 keV.

Chacune des bandes observées sur ces spectres traduit une organisation structurale particulière [Tuinstra et Koenig 1970, Ammar et Rouzaud 2010]. La bande de graphitisation (G ~ 1580 cm^{-1}), dont la hauteur est généralement utilisée comme référence de normalisation, est d'autant plus fine que le matériau est graphitisé [Maslova *et al.* 2012]. En particulier, la bande G du graphite nucléaire de SLA2 vierge (a) est sensiblement plus large que celle du HOPG vierge (b), par définition très graphitisé. Les bandes de défauts (D_1 ~ 1350 cm^{-1} et D_2 ~ 1650 cm^{-1}) sont quant à elles attribuées respectivement à la diminution de la taille des domaines cohérents et à l'augmentation de la dispersion des distances interplanaires au sein du matériau. Aucune bande de défauts n'est visible sur le spectre du HOPG vierge dans la mesure où sa forte cristallinité résulte de domaines cohérents aussi étendus que la sonde Raman (~ 1 μm), associés à des distances interplanaires proches de celle d'un monocristal parfait (3,354 Å). Le graphite nucléaire présente en revanche une bande D_1 du fait de son organisation hétérogène, impliquant des domaines cohérents de taille finie, ainsi qu'une faible bande D_2 (léger élargissement à la base de la bande G) traduisant une certaine dispersion des distances interplanaires.

En Figure 3.24 (a), le spectre correspondant au graphite nucléaire poli et dégazé se superpose parfaitement à celui du graphite non poli. Suite à l'étape de préparation des échantillons (polissage et dégazage, cf. section 3.1.1), la structure superficielle du graphite nucléaire doit donc être relati-

42. *Charge-Coupled Device* - Dispositif à Transfert de Charge.

43. Zones de pouvoir réflecteur maximum et isotrope, caractérisées par une orientation des plans graphènes parallèle à la surface de l'échantillon.

vement proche de son état initial (rondin). En revanche, l'implantation en deutérium à 70 keV a entraîné d'une part l'apparition des bandes de défauts dans le HOPG (b), et d'autre part un élargissement global des bandes G, D_1 et D_2 dans les deux matériaux, accompagné d'une forte augmentation de l'intensité des bandes de défauts.

Ces observations traduisent ainsi une diminution du degré de graphitisation des matériaux et de la taille de leurs domaines cohérents, ainsi qu'une augmentation de la dispersion des distances interplanaires dans les échantillons implantés. Contrairement aux observations MEB décrites en section 3.3.4.1, faisant état d'un endommagement dû à l'implantation à 70 keV bien plus visible dans le HOPG que dans le graphite nucléaire, les spectres Raman montrent quant à eux un endommagement quasi similaire dans les deux matériaux. L'augmentation d'intensité de la bande D_1 semble toutefois plus marquée dans le HOPG, traduisant ainsi le fort morcellement des domaines cohérents, et donc la réduction de leur taille, observés précédemment par MEB (cf. Figure 3.23). L'endommagement induit par l'implantation reste donc probablement plus élevé dans le HOPG.

On remarque également en Figure 3.24 (a) que l'élargissement des bandes, et dans une moindre mesure leur intensité, diminuent avec l'énergie d'implantation. Cependant, il est généralement admis que la profondeur analysée par le faisceau laser, bien que dépendant de sa longueur d'onde, est de l'ordre d'une centaine de nm dans le graphite [Lespade *et al.* 1984]. A cette profondeur, la structure des échantillons est donc à priori bien plus endommagée dans le cas de l'implantation à 70 keV (R_d ~ 725 nm d'après SRIM) qu'à 200 keV (R_d ~ 1,65 µm) et 390 keV (R_d ~ 3,15 µm). A titre indicatif, les simulations SRIM donnent des quantités théoriques de défauts à 100 nm de $1{,}5\times10^{-2}$, $0{,}5\times10^{-2}$ et $0{,}1\times10^{-2}$ dpa respectivement aux énergies de 70, 200 et 390 keV. Dans ces conditions, il semble donc normal d'observer une diminution de l'endommagement du graphite avec l'énergie d'implantation. On considèrera finalement que les analyses Raman fournissent une estimation acceptable de l'endommagement superficiel subi par le graphite uniquement dans le cas de l'implantation à 70 keV, les profondeurs sondées (< 100 nm) étant bien trop faibles pour estimer de manière satisfaisante l'endommagement induit par l'implantation aux énergies plus élevées.

Dans le cas du graphite nucléaire, la forte sensibilité de la diffusion Raman à l'état de structure très hétérogène du matériau implique une dispersion non négligeable des hauteurs et largeurs de bandes selon la zone interceptée par le laser. Comme le montre la Figure 3.25, cet effet est particulièrement visible dans le graphite nucléaire vierge, dont les bandes de défauts sont environ trois fois plus intenses au niveau d'une zone optiquement sombre que dans une zone d'aspect plus clair.

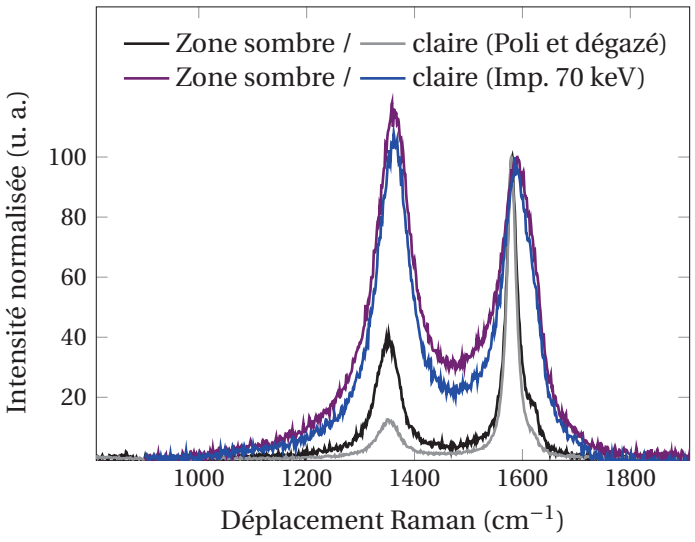


Fig. 3.25 – Spectres Raman obtenus au sein de différentes zones du graphite nucléaire de SLA2 vierge et implanté en deutérium à 70 keV.

Au sein d'un même échantillon, les zones sombres, témoignant d'une orientation plutôt aléa-

toire des domaines cohérents, présentent une structure globalement plus désordonnée qu'au niveau des zones claires, dans lesquelles les plans graphènes sont orientés de façon préférentielle parallèlement à la surface de l'échantillon. Ces domaines paraissent donc plus étendus, si bien que la bande D_1 est généralement plus faible dans les zones claires. La comparaison de l'état de structure des différents échantillons doit donc systématiquement être réalisée à partir des spectres obtenus dans des zones de nature similaire, d'aspect plutôt clair dans la mesure du possible.

Après implantation ionique à 70 keV, le fort endommagement général du graphite tend à masquer les différences structurales initiales. La bande D_1 reste cependant inférieure d'environ 10 % dans les zones claires par rapport aux zones sombres, les domaines cohérents dont les plans sont orientés perpendiculairement à la surface du graphite ayant été davantage endommagés lors de l'implantation que ceux présentant une orientation cristalline parallèle à la surface. L'endommagement du graphite peut être estimée à partir des rapports d'intensités des bandes D_1 et G, rassemblés dans le Tableau 3.6 en tenant compte de la dispersion des hauteurs de bandes.

ECHANT.	GRAPHITE NUCLÉAIRE (SLA2)					HOPG	
Etat	Vierge		Imp. 70 keV	Imp. 200 keV	Imp. 390 keV	Vierge dégazé	Imp. 70 keV
	Non poli	Poli et dég.					
I_{D_1}/I_G	0,06-0,12	0,13-0,42	0,86-1,21	0,96	0,88	< 0,01	0,87-1,05

Tab. 3.6 – Rapports d'intensités des bandes D_1 et G dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 et de HOPG vierges et implantés en deutérium à 5×10^{16} D^+ cm^{-2}.

Ainsi, le rapport I_{D_1}/I_G est quasi nul dans le HOPG vierge du fait de l'absence de bande de défauts, par opposition au graphite nucléaire vierge, dans lequel il s'élève typiquement à 0,1. Par ailleurs, ce rapport peut atteindre 0,4 dans certaines zones (sombres) du graphite nucléaire poli et dégazé, celui-ci restant donc globalement plus déstructuré que le graphite non poli malgré le précuit de dégazage [Maslova *et al.* 2012]. L'implantation conduit à une forte augmentation de I_{D_1}/I_G dans les deux matériaux et aux trois énergies, jusqu'à une valeur de l'ordre de 0,9 à 1, voire même 1,2 dans certaines zones du graphite nucléaire implanté à 70 keV. D'après la relation 3.5 proposée par F. TUINSTRA et J.L. KOENIG, il est possible d'estimer une taille de domaines cohérents à l'aide de la constante $C(\lambda_0)$ dépendant de la longueur d'onde λ_0 émise par le laser et valant 44 Å à 514,5 nm [Matthews *et al.* 1999, Tuinstra et Koenig 1970, Ferrari et Robertson 2000].

$$\frac{I_{D_1}}{I_G} = \frac{C(\lambda_0)}{L_a} \tag{3.5}$$

Néanmoins, cette relation étant valide pour des matériaux carbonés peu endommagés, elle a uniquement été appliquée aux échantillons vierges et non polis [Ferrari et Robertson 2000]. En utilisant les rapports de bandes donnés dans le Tableau 3.6, on estime que la taille des domaines cohérents dans le graphite nucléaire vierge de SLA2 varie de 30 à 80 nm selon les zones d'analyse, témoignant de la forte hétérogénéité du matériau. Dans le cas du HOPG vierge, pour lequel L_a devrait tendre vers l'infini du fait de domaines cohérents aussi étendus que la sonde Raman, l'application de la relation 3.5 permet d'en donner une limite inférieure de 440 nm. Finalement, bien que l'endommagement superficiel subi par les échantillons polis et/ou implantés en deutérium n'autorise pas l'utilisation de cette relation, l'augmentation des rapports de bandes laisse supposer que l'implantation ionique, et dans une moindre mesure le polissage, ont induit dans le graphite une forte diminution de la taille des domaines cohérents. Les valeurs de I_{D_1}/I_G correspondant aux échantillons implantés (0,9-1,2) étant largement supérieures à celles du graphite nucléaire vierge (~ 0,1), on peut admettre qu'après implantation, la taille des domaines cohérents se situe en-dessous d'une trentaine de nm.

3.3.4.3 | Etude nanostructurale par Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Afin de quantifier encore plus finement le désordre induit par l'implantation ionique au sein de la structure cristalline des domaines cohérents, il a paru intéressant d'en caractériser l'endommagement à l'échelle nanométrique par MET. L'hétérogénéité structurale du graphite nucléaire risquant cependant de compliquer les observations MET, il a été décidé de réaliser ces dernières uniquement sur un échantillon de HOPG implanté en deutérium à 70 keV. On supposera alors que l'endommagement subi par le HOPG lors de l'implantation est représentatif, du moins localement, de celui induit au sein des domaines cohérents dans le graphite nucléaire.

Tout d'abord, la transmission du faisceau d'électrons à travers l'échantillon nécessite de réduire son épaisseur préalablement aux observations MET. Des lames minces de 100 nm d'épaisseur ont ainsi été préparées par D. TROADEC à l'IEMN [44] (UMR CNRS-Université Lille 1, Villeneuve-d'Ascq, Nord) à l'aide d'une Sonde Ionique Focalisée (FIB [45]) FEI Strata DB 235, équipée d'une source ionique gallium (LMIS [46]). Dans ce dispositif, 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 réduction de la taille de la sonde à environ 7 nm entraîne alors une forte augmentation de la densité de courant permettant de pulvériser les atomes superficiels de l'échantillon. Dans notre cas, les lames ont été découpées perpendiculairement à la surface du HOPG sur une longueur d'une dizaine de µm et jusqu'à une profondeur de l'ordre de 3 µm, interceptant largement le profil d'implantation à 70 keV ($R_p \sim 750$ nm). Afin d'éviter une amorphisation due à l'implantation des ions gallium dans les 20 à 30 premiers nm de l'échantillon, un dépôt métallique de platine assisté par faisceau d'électrons a été réalisé préalablement à la découpe des lames. Celles-ci ont finalement été transférées sur des grilles de microscopie à l'aide d'un micromanipulateur externe.

Les observations MET ont été réalisées avec l'aide de J.-N. ROUZAUD et D. DELDICQUE (ENS Paris) au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris 6), sur un MET JEOL JEM 2011 opérant à une tension de 200 kV. La Figure 3.26 présente les images MET de la lame mince issue d'un échantillon de HOPG implanté en deutérium à 70 keV.

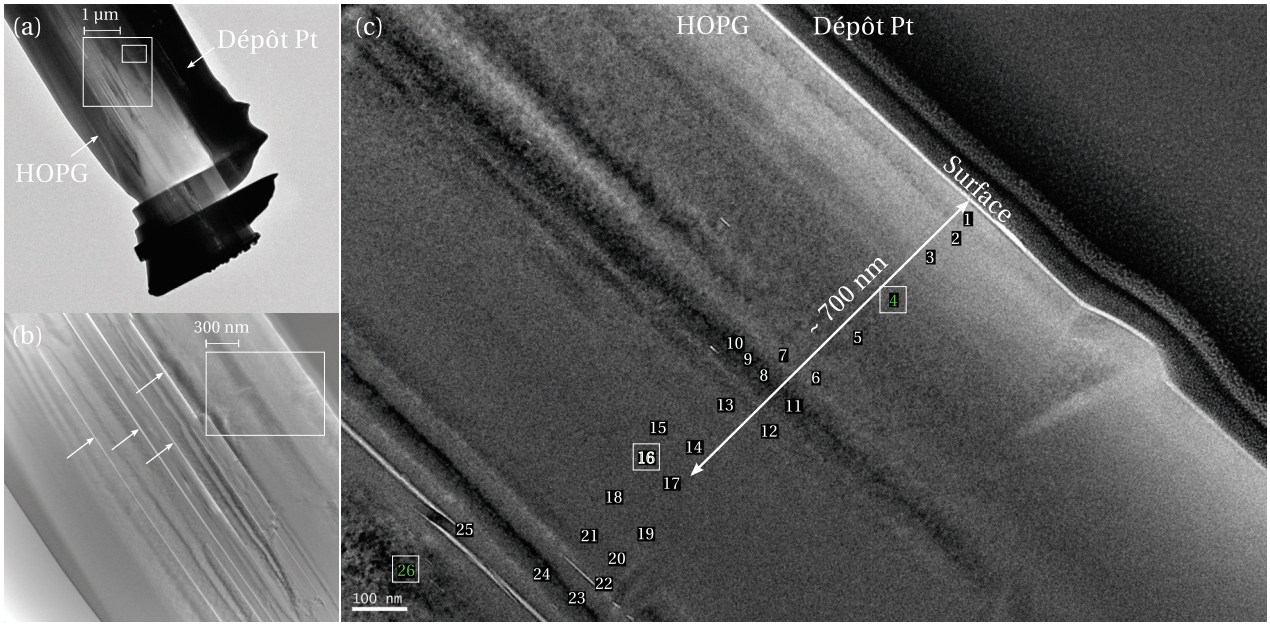


Fig. 3.26 – Images MET de la lame mince issue d'un échantillon de HOPG implanté à 70 keV.

44. Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie.
45. *Focused Ion Beam.*
46. *Liquid Metal Ion Source* - Source Ionique à Métal Liquide.

La partie supérieure de la lame (coin supérieur droit des images) correspond au dépôt de platine, plus dense et donc apparaissant plus sombre que le HOPG situé en dessous. Par ailleurs, outre les fluctuations longitudinales plus ou moins sombres traduisant les variations d'épaisseur de la lame inhérentes à la découpe par FIB, on observe de longues et étroites franges blanches orientées parallèlement à la surface du HOPG (b, flèches). Des clichés à plus fort grossissement ont montré que ces franges présentent une structure très désordonnée contrastant avec celle des zones environnantes. De plus, leur présence sur toute la profondeur de la lame suggère qu'elles correspondent à des joints de domaines cohérents formés lors de la synthèse du HOPG (pyrolyse sous pression), introduisant ainsi une certaine hétérogénéité structurale au sein du matériau.

Les nombres indiqués en (c) correspondent aux observations réalisées ensuite à plus fort grossissement (×400 000), et dont la procédure de traitement est illustrée plus bas (Figure 3.29) à partir des clichés encadrés (4, 16 et 26). Les 26 images ont été obtenues au sein de zones réparties de façon relativement homogène entre la surface du HOPG et une profondeur de l'ordre de 1,2 µm, permettant à priori de couvrir largement la région implantée (fin du profil de deutérium à environ 950 nm). Le traitement quantitatif de ces clichés a par la suite été réalisé en deux phases au Département de Géosciences de l'ENS Paris, selon une méthode d'analyse d'images proposée par C. CLINARD et J.-N. ROUZAUD. Dans en premier temps, des zones de 1024×1024 ou 2048×2048 pixels ont été découpées au sein de chaque cliché, puis squelettisées à l'aide du logiciel Visilog 5.1. Un tel traitement repose sur l'utilisation de la transformée de Fourier (TF) des images selon le schéma présenté en Figure 3.27.

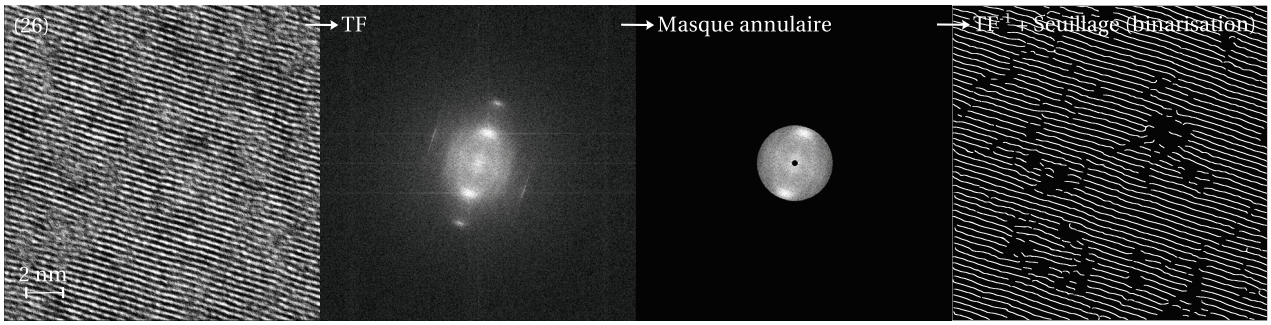


Fig. 3.27 – Squelettisation d'une zone de 1024×1024 pixels issue de l'image 26 repérée en Figure 3.26.

L'application d'un masque annulaire (filtre passe-bande) dans l'espace de Fourier permet de filtrer les basses fréquences correspondant aux zones quasi uniformes de l'image initiale, caractérisées par de faibles variations de contraste, ainsi que les hautes fréquences associées au bruit de fond. L'image obtenue par transformée de Fourier inverse (TF^{-1}) conserve ainsi uniquement les zones fortement contrastées liées à la présence de plans graphènes. L'introduction d'un seuil de contraste permet finalement de réduire l'épaisseur des plans à un seul pixel de façon à obtenir une image binaire correspondant au squelette de la zone analysée.

Dans un second temps, les images squelettisées ont été traitées à l'aide du programme Analyse-Plan, selon le principe illustré en Figure 3.28. La détection des différents segments correspondant aux plans graphènes au sein d'un squelette permet notamment de définir des domaines cohérents (rectangles verts), caractérisés par un empilement homogène, les conditions d'appartenance d'un plan à un domaine étant fixées par des contraintes sur sa longueur et son écart angulaire avec les plans voisins. L'analyse statistique de l'ensemble des segments du squelette permet d'accéder aux grandeurs caractéristiques de la nanostructure du graphite dans la zone sélectionnée au sein de l'image initiale, telles que la proportion s_{isol} de segments isolés (plans n'appartenant à aucun domaine), la longueur moyenne des segments l_{moy}, la dispersion angulaire $FWHM_{\alpha}$ des segments autour d'une valeur α_{moy}, ou encore la distance interplanaire moyenne d_{moy} au sein des domaines.

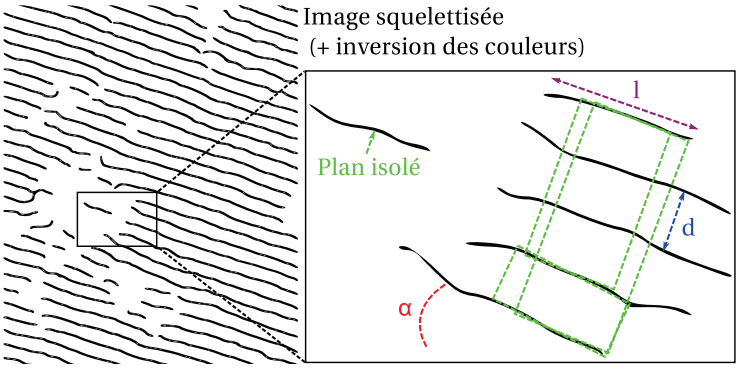


Fig. 3.28 – Schéma de principe du traitement quantitatif des squelettes sous AnalysePlan.

La Figure 3.29 schématise la procédure générale d'analyse des images MET, appliquée au traitement des clichés 4, 16 et 26 issus des régions de la lame mince situées respectivement en proche surface du HOPG (~ 220 nm, cf. Figure 3.26), aux alentours du R_d théorique (~ 725 nm), et bien au delà de la zone implantée (~ 1,2 µm).

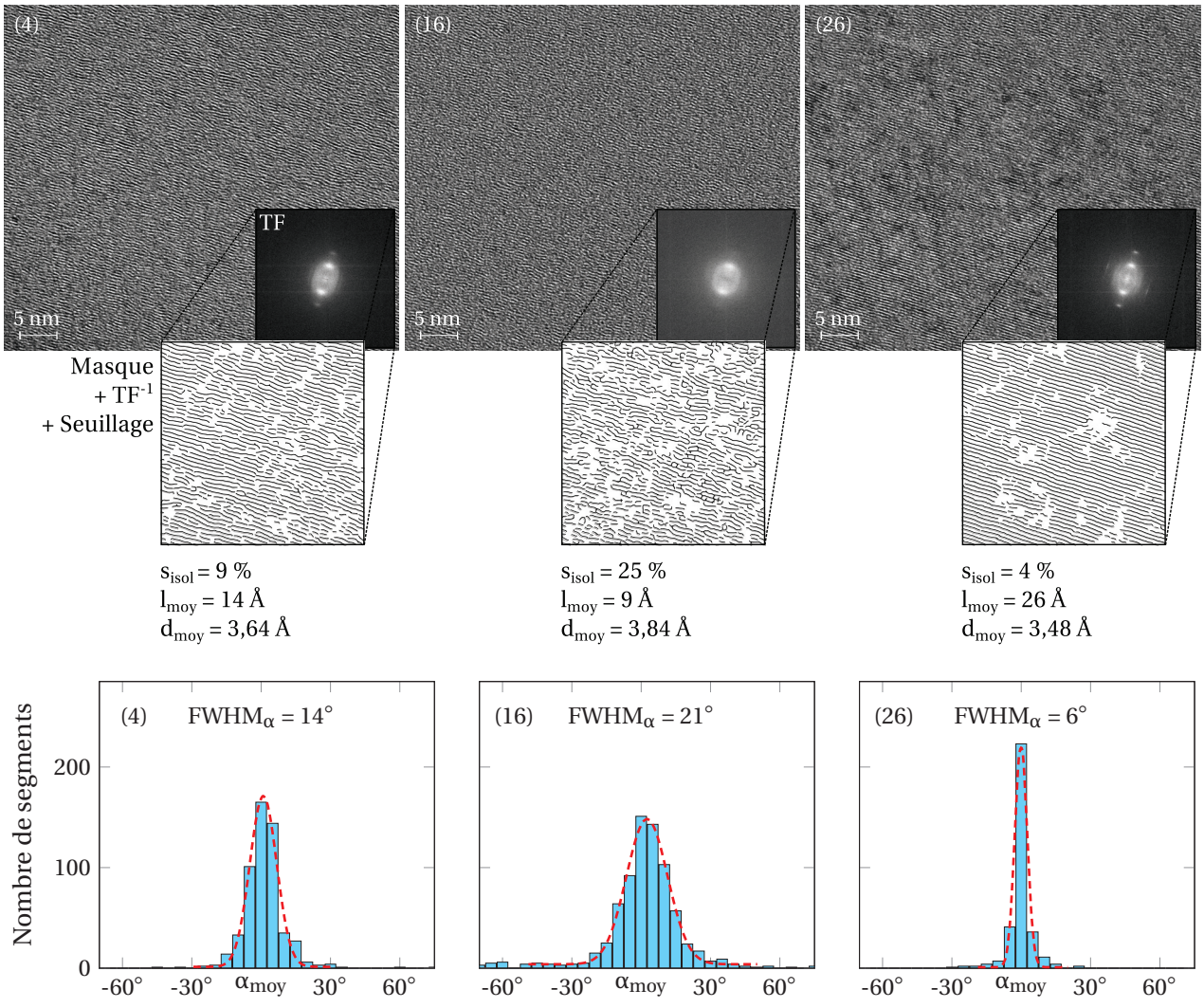


Fig. 3.29 – Traitement quantitatif des clichés 4, 16 et 26 repérés en Figure 3.26.

On observe sur l'image 16 un fort endommagement dû à l'implantation, se traduisant par la présence de nombreux plans isolés (~ 25 %), de courts segments (< 10 Åen moyenne) orientés de manière relativement aléatoire (dispersion angulaire > 20°), ainsi que par une distance interplanaire moyenne très élevée (> 3,8 Å). Notons que ces données ne fournissent qu'une estimation moyenne de l'état de structure du HOPG dans la zone squelettisée, et non les valeurs absolues des grandeurs analysées. Le squelette du cliché 26, obtenu dans une région non implantée, présente une structure plutôt ordonnée, caractérisée par une faible proportion de plans isolés (4 %), ainsi que par des segments relativement longs (> 20 Åen moyenne) et parallèles (dispersion angulaire < 10°), associés à une distance interplanaire moyenne de 3,48 Å. La structure observée sur le cliché 4 présente quant à elle un état intermédiaire représentatif d'une zone légèrement endommagée, proche de la surface et assez éloignée du profil d'implantation, mais ayant néanmoins subi le passage des ions deutérium.

Ces différences structurales sont également visibles au niveau de la TF des images, les motifs observés dans l'espace de Fourier étant bien plus nets lorsque le cliché initial présente une structure ordonnée (26). Enfin, il convient de noter que la longueur moyenne des segments, et dans une moindre mesure la proportion de plans isolés, dépendent de la taille des zones squelettisées, en particulier lorsque celles-ci sont relativement bien structurées, si bien que les valeurs de l_{moy} et s_{isol} sont données à titre purement comparatif.

D'une manière générale, le paramètre le plus pertinent vis-à-vis de l'évolution de l'état de structure du graphite semble être la distribution angulaire des plans, dont la largeur ($FWHM_\alpha$) augmente fortement dans les zones les plus désordonnées (16). La Figure 3.30 présente ainsi l'évolution spatiale de $FWHM_\alpha$, tirée du traitement quantitatif des clichés repérés en Figure 3.26. Dans le cas des images présentant un endommagement hétérogène, différentes zones ont été squelettisées puis analysées, ce qui explique la présence de plusieurs points à certaines profondeurs.

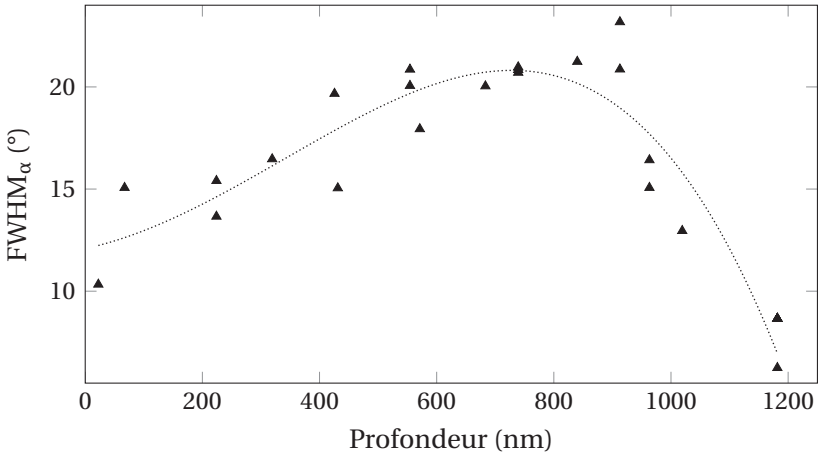


Fig. 3.30 – Evolution spatiale de la largeur des distributions angulaires des plans ($FWHM_\alpha$) au sein de la lame mince présentée en Figure 3.26.

Malgré la dispersion des valeurs, il est possible d'observer une tendance (ligne tiretée issue d'un ajustement polynomial d'ordre 4), traduisant une lente augmentation de $FWHM_\alpha$ due à celle de l'endommagement entre la surface du HOPG et une profondeur d'environ 725 nm, suivie d'une chute quasi linéaire jusqu'à 1,2 µm. A cette profondeur, la dispersion angulaire des plans est même inférieure à celle mesurée en surface, témoignant d'une structure très ordonnée dans la zone non implantée.

La Figure 3.31 présente une synthèse des courbes d'ajustement caractérisant l'évolution spatiale de $FWHM_\alpha$, de la proportion de plans isolés (s_{isol}), de la longueur moyenne des plans (l_{moy}) et de la distance interplanaire moyenne (d_{moy}).

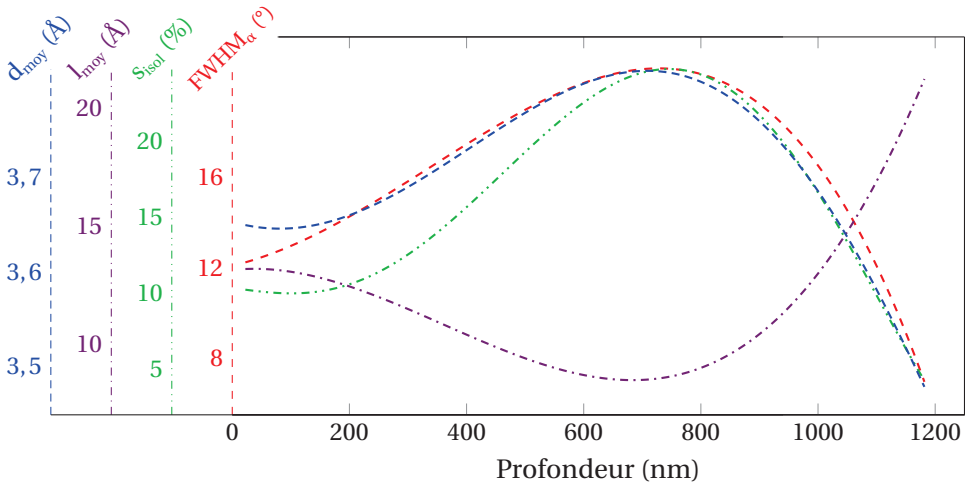


Fig. 3.31 – Evolutions spatiales de la largeur des distributions angulaires, de la proportion de plans isolés (s_{isol}), de la longueur moyenne des plans (l_{moy}) et de la distance interplanaire moyenne (d_{moy}) au sein de la lame mince présentée en Figure 3.26.

On remarque que la proportion de plans isolés et la distance interplanaire moyenne présentent un comportement similaire à celui observé en Figure 3.30, la croissance initiale de s_{isol} étant néanmoins plus marquée que celle de FWHM$_\alpha$ et d_{moy}. La longueur moyenne des plans (l_{moy}) se caractérise quant à elle par une évolution logiquement opposée à celle des trois autres paramètres, diminuant lentement entre la surface du HOPG et la région la plus fortement endommagée, avant de croître de nouveau dans la zone non implantée jusqu'à une valeur supérieure à celle mesurée en surface. Notons que les courbes reportées sur cette figure correspondent aux ajustements des valeurs obtenues sous AnalysePlan pour chaque image squelettisée, dont la dispersion, similaire à celle des points présentés en Figure 3.30, est relativement élevée.

La Figure 3.32 présente quant à elle l'évolution spatiale de FWHM$_\alpha$ comparée à la simulation SRIM du profil de défauts d'implantation (en dpa), et à l'estimation du profil de concentration en deutérium dans le HOPG (NRA, cf. Figure 3.18 - section 3.3.2.5).

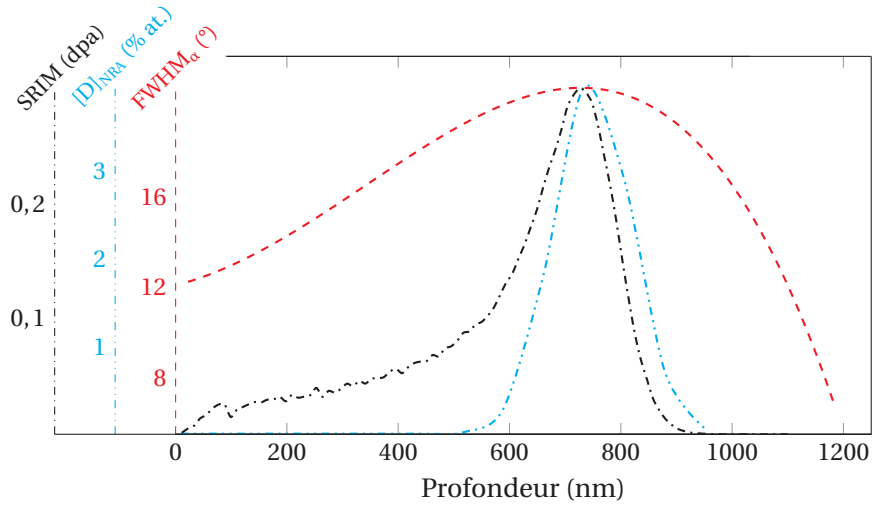


Fig. 3.32 – Evolution spatiale de la largeur des distributions angulaires des plans (FWHM$_\alpha$) au sein de la lame mince présentée en Figure 3.26, comparée au profil théorique de défauts (SRIM) et à l'estimation du profil de concentration en deutérium dans le HOPG ($[D]_{NRA}$).

La comparaison de ces données met en évidence le fort étalement du profil d'endommagement déduit des observations MET. A l'instar de ce qui a été vu en section 3.3.2.4, l'écart avec la simulation SRIM pourrait en partie être expliqué par les hypothèses de calcul (implantation à 0 K, aucune organisation cristalline du matériau) conditionnant l'étalement statistique de la perte d'énergie des ions dans le graphite (*straggling*), et conduisant notamment à une dispersion théorique des défauts bien plus faible qu'en réalité.

Bien que les données issues des observations MET ne fournissent qu'une tendance générale, l'écart avec l'estimation du profil d'implantation en deutérium ($[D]_{NRA}$) est plus difficile à interpréter, notamment en raison du fait que la structure du graphite semble rester relativement endommagée plus de 100 nm après la fin de ce profil. Par ailleurs, la zone située entre la surface et le maximum d'endommagement du HOPG paraît particulièrement désordonnée, d'une part au regard de ce que suggère la forme des profils SRIM et $[D]_{NRA}$, et d'autre part vis-à-vis de la valeur de $FWHM_\alpha$ mesurée en fin de profil. L'élargissement de ce dernier pourrait finalement être attribué à un endommagement général causé par la découpe de la lame mince par FIB, ou encore à une dégradation de la structure du HOPG sous le faisceau d'électrons du microscope, et ce malgré la rapidité avec laquelle ont été pris les clichés dans chacune des zones observées.

Les profondeurs correspondant aux maxima des courbes présentées en Figure 3.31 (680 nm pour l_{moy}, 715 nm pour d_{moy}, 725 nm pour $FWHM_\alpha$ et 750 nm pour s_{isol}) sont en revanche tout à fait cohérentes avec le R_d théorique simulé par SRIM (725 nm), validant ainsi l'utilisation d'une densité de 1,92 dans le cas du HOPG implanté en deutérium (cf. section 3.3.2.5). A l'échelle nanométrique, l'implantation ionique résulte donc en une dégradation globale de la structure cristalline du HOPG, se traduisant par une réduction de la longueur des plans, associée à une augmentation de leur dispersion angulaire et des distances interplanaires. A plus grande échelle, ces phénomènes conduisent aux effets observés précédemment par microspectroscopie Raman et par MEB (réduction de la taille des domaines cohérents, morcellement général de la surface, etc), entraînant une diminution de la densité du HOPG.

3.4 | Synthèse de l'état initial des échantillons de référence

Les étapes de préparation et de caractérisations élémentaires et structurales des échantillons de référence (graphite nucléaire de SLA2 et HOPG) ont permis d'obtenir des éléments de compréhension essentiels à l'interprétation des études réalisées ultérieurement (cf. Chap. 4 et 5).

Distribution du lithium

Des analyses préliminaires par microsonde ionique (SIMS) ont mis en évidence une répartition spatiale du lithium dans le graphite nucléaire vierge localement homogène à une profondeur de l'ordre de 200 nm, mais dont les teneurs relativement faibles (~ 0,05 ppb at. de lithium 6) ne permettent pas d'expliquer quantitativement les valeurs d'activité en tritium reportées par le CIDEN et les producteurs de déchets (EDF, CEA). Afin d'obtenir une estimation plus représentative de la teneur initiale en lithium dans le graphite de SLA2, notamment vis-à-vis de la présence d'éventuels clusters isolés, il serait ainsi nécessaire de réaliser des analyses complémentaires au sein de zones plus étendues et sur plusieurs échantillons.

Implantation ionique et profilométrie du deutérium

Afin de simuler la présence de tritium au sein des matériaux, plusieurs séries d'échantillons ont été implantées en deutérium à une fluence de 5×10^{16} D^+ cm^{-2}, comparable à celles généralement reportées dans la littérature, et permettant l'analyse du deutérium par réaction nucléaire (NRA).

De plus, les ions D^+ ont été implantés dans chaque échantillon à l'une des trois énergies (70, 200 et 390 keV) préalablement sélectionnées dans l'optique d'étudier l'effet de la proximité de la surface sur le comportement ultérieur du deutérium. Dans ces conditions, et malgré les contraintes liées à l'étalonnage des analyses NRA, il est possible d'assimiler les pics de concentration en deutérium à des profils quasi gaussiens, centrés d'après SRIM aux alentours de 750 nm, 1,7 et 3,2 μm respectivement aux énergies d'implantation de 70, 200 et 390 keV.

Cependant, il convient de rappeler que les hypothèses de calcul SRIM considèrent une température d'implantation de 0 K sans tenir compte de l'organisation cristalline de la matrice. Ces approximations conduisent à une sous-estimation de la dispersion énergétique des ions (*straggling*), se traduisant par des profils élémentaires théoriques moins étalés qu'en réalité. De même, l'hétérogénéité structurale du graphite nucléaire favorise cette dispersion, de telle sorte que les profils expérimentaux sont plus larges dans le graphite de SLA2 que dans le HOPG. Les teneurs maximales en deutérium s'échelonnent ainsi de 2 à 4 % at. environ selon l'énergie d'implantation et le type de graphite, ces valeurs étant compatibles avec la profilométrie par NRA, mais relativement éloignées des quantités de tritium formées dans le graphite en réacteur (< 1 ppm). Enfin, des analyses par microsonde nucléaire (μNRA) on montré que le deutérium est implanté de façon homogène à l'échelle de quelques dizaines de μm au sein des différentes zones caractérisant la microstructure du graphite nucléaire (grains, liant, porosités, etc).

Caractérisations structurales du graphite implanté en deutérium

A l'échelle micrométrique, les observations MEB réalisées sur le graphite de SLA2 implanté à 70 keV n'ont pu mettre en évidence qu'une augmentation générale de sa rugosité de surface, traduisant une érosion des domaines cohérents superficiels. Dans le cas du HOPG, ces observations ont montré un morcellement considérable de la surface, résultant d'une fissuration, voire d'une fragmentation du matériau jusqu'à l'échelle submicrométrique, et semblant se propager en profondeur. Ce phénomène pourrait traduire la relaxation de contraintes induites au sein du HOPG lors de sa synthèse (pyrolyse sous pression).

Des analyses structurales par microspectroscopie Raman ont quant à elles fait état d'un fort endommagement superficiel, logiquement plus élevé dans le cas de l'implantation à 70 keV qu'à 200 et 390 keV, et paraissant similaire dans les deux matériaux étudiés. Il semble donc possible de considérer que l'endommagement subi par le HOPG lors de l'implantation est similaire à celui induit au sein des domaines cohérents dans le graphite de SLA2. Par ailleurs, la croissance des bandes de défauts observées sur les spectres Raman suggère d'une part une forte diminution de la taille de ces domaines, et d'autre part une augmentation de la dispersion des distances interplanaires.

A l'échelle nanométrique, le traitement quantitatif des images MET obtenues sur la lame mince d'un échantillon de HOPG implanté à 70 keV a mis en évidence une augmentation des distances interplanaires, associée à une réduction de la longueur des plans, ainsi qu'à un fort élargissement de leur dispersion angulaire. Les tendances caractérisant l'évolution spatiale de ces paramètres présentent des maxima à des profondeurs de l'ordre de 700 à 750 nm, tout à fait cohérentes avec celles du profil d'implantation en deutérium et du profil de défauts théorique. Bien que ce dernier présente un maximum de l'ordre de 0,3 dpa au R_d, l'ensemble des analyses structurales présentées dans ce chapitre témoigne d'un fort endommagement dû à l'implantation ionique, et dont les effets observés à l'échelle nanométrique (MET) conduisent à une réduction des domaines cohérents visible à l'échelle micrométrique (MEB, Raman).

Principales implications pour la suite de l'étude

L'une des conséquences d'un tel endommagement est la forte dégradation de la nature hautement cristalline du HOPG. L'interprétation du comportement ultérieur du deutérium dans ce matériau devra donc tenir compte de ces observations, notamment vis-à-vis des courts-circuits de migration vers la surface induits par la fragmentation des domaines cohérents. De plus, il semblerait que l'utilisation d'une densité de 1,92 soit nécessaire à l'ajustement des simulations SRIM aux données expérimentales, issues non seulement des observations MET (HOPG), mais également des analyses NRA (graphite de SLA2). Au regard des fortes approximations sur lesquelles reposent ces simulations (implantation à 0 K, aucune organisation cristalline de la matrice), il convient néanmoins de rester prudent vis-à-vis de cette valeur.

Finalement, d'après ce qui a été vu dans le Chapitre 2 (section 2.3.2), on peut admettre qu'à l'issue de l'implantation, le deutérium est essentiellement piégé sous forme atomique par liaisons carbone pendantes, d'une part en bord des domaines cohérents (sites 2), et d'autre part au niveau de sites interstitiels de plus haute énergie (site 1), susceptibles d'avoir été formés au sein de ces domaines par l'implantation ionique. Malgré la dégradation structurale mise en évidence dans le HOPG, la forte cristallinité de ce dernier implique que la majeure partie du deutérium y soit probablement piégée par les sites 1, les sites 2 étant essentiellement localisés au niveau des fractures induites par l'implantation. La proportion de sites 2 est à priori plus élevée dans le graphite nucléaire en raison de sa structure polycristalline, de sorte que le deutérium y serait piégé à plus faible énergie.

CHAPITRE | 4

ETUDE DE LA MIGRATION THERMIQUE DU DEUTÉRIUM SOUS ATMOSPHÈRE INERTE

4.1 Comportement migratoire du deutérium dans le graphite nucléaire de SLA2 97
4.1.1 Traitements thermiques sous atmosphère inerte . . . 97
4.1.2 Mise en évidence des phénomènes de migration thermique du deutérium . . . 99
4.1.3 Caractérisation du phénomène de relâchement thermique du deutérium . . . 99
4.1.3.1 Cinétiques de relâchement . . . 100
4.1.3.2 Identification des mécanismes mis en jeu . . . 103
4.1.3.3 Effet de la proximité de la surface . . . 106
4.1.3.4 Rôle de la structure du graphite nucléaire . . . 108
4.1.4 Description qualitative du phénomène de diffusion vers la surface . . . 112
4.1.5 Evolution structurale du graphite nucléaire lors des recuits . . . 115
4.2 Phénomènes migratoires et structuraux au sein du HOPG 117
4.2.1 Comportement thermique du deutérium . . . 117
4.2.2 Evolution structurale du HOPG lors des recuits . . . 119
4.2.2.1 Observations de surface par microscopie optique . . . 119
4.2.2.2 Analyses structurales par microspectroscopie Raman . . . 122
4.2.2.3 Etude nanostructurale par MET . . . 123
4.3 Synthèse des effets thermiques observés sous atmosphère inerte 126
4.3.1 Effets structuraux . . . 126
4.3.2 Phénomènes migratoires . . . 126
4.3.3 Confrontation avec les données de la littérature . . . 127
4.3.4 Extrapolation au comportement du tritium . . . 129

Ce chapitre détaille les investigations menées dans l'optique d'identifier les mécanismes régissant le comportement du deutérium dans le graphite de SLA2 et le HOPG, au cours de traitements thermiques sous atmosphère inerte. L'étude des phénomènes migratoires sous l'effet de la température est présentée aux échelles macro- et microscopiques, notamment au regard de la proximité de la surface du graphite ainsi que de sa structure.

4.1 | Comportement migratoire du deutérium dans le graphite nucléaire de SLA2

Le comportement du deutérium dans les matériaux d'étude sous l'effet de la température a été mis en évidence à l'aide de traitements thermiques sous atmosphère inerte, suivis d'analyses profilométriques par réaction nucléaire D(^{3}He,p)^{4}He (NRA, cf. Chap. 3 - section 3.3.2). En outre, la migration thermique du deutérium implanté dans le graphite de SLA2 a été étudiée aux échelles macro- et microscopique afin d'évaluer le rôle de la structure très hétérogène du graphite nucléaire.

4.1.1 | Traitements thermiques sous atmosphère inerte

Dans le cadre de notre étude, il conviendra de distinguer les recuits sous flux continu d'un gaz inerte (essentiellement argon ou hélium) de ceux réalisés sous vide secondaire ($\sim 10^{-7}$ mbar). Les traitements thermiques sous gaz inerte ont été réalisés sur des fours tubulaires Thermolyne Furnace 21100 et Nabertherm RHTH 120-150/18, ainsi que sur une thermobalance Netzsch STA 449 F3 Jupiter, équipée d'un four tungstène haute température, et permettant par ailleurs un suivi en

ligne des variations de masse du graphite (ATG [1]). Les recuits sous vide secondaire ont quant à eux été réalisés à l'aide d'un four tubulaire à résistances Pekly ETF 30-50/15-S. L'ensemble de ces dispositifs est rassemblé au sein de la plateforme de fours de l'IPNL, l'utilisation de chacun d'entre eux ayant été guidée (selon la température et la durée du recuit envisagé) par leurs spécifications techniques respectives, dont les principales sont détaillées en Annexe C.

Bien qu'en toute rigueur, le vide ne soit pas à proprement parler une atmosphère, nous assimilerons néanmoins ces deux types de recuits (flux gazeux inerte / vide secondaire) à des traitements thermiques sous atmosphère inerte. Des tests préliminaires ont en effet montré que le comportement thermique du deutérium à une température donnée et durant un temps déterminé est exactement identique sous flux continu de gaz inerte et sous vide secondaire. Par ailleurs, ces tests ont également montré que le comportement du deutérium sur un palier de température durant une durée déterminée semble être indépendant du nombre de recuits réalisés pour atteindre cette durée. A titre d'exemple, les résultats obtenus après un palier de 4 h sont identiques à ceux obtenus après quatre paliers (30 min + 30 min + 1 h + 2 h) réalisés à plusieurs semaines d'intervalle.

Chaque échantillon n'étant recuit qu'à une seule température, il a été possible d'accumuler sur chacun d'entre eux un grand nombre de traitements thermiques, de façon à atteindre des durées totales relativement élevées (> 300 h). Néanmoins, la précision sur la durée totale durant laquelle les échantillons ont été maintenus à une température donnée décroît avec le nombre de recuits réalisés, ainsi qu'avec leurs temps de chauffage et de refroidissement. Par souci de représentativité d'un recuit vis-à-vis de sa rampe de montée en température, la durée minimale du palier a été fixée à une valeur systématiquement supérieure au temps de chauffage. De fait, les rampes maximales imposées par les dispositifs de la plateforme de fours de l'IPNL ne permettent pas d'envisager des durées de recuit inférieures à 30 min. Afin d'accéder à des temps bien plus courts, des recuits flash (~ 2 min) sous argon ont été réalisés avec l'aide de F. LAARIEDH au laboratoire Ampère de l'INSA de Lyon, sur un four à lampes RTA [2] Jipelec JetFirst.

Le Tableau 4.1 rassemble les conditions dans lesquelles ont été réalisés les recuits sous atmosphère inerte, établies de manière à couvrir une large gamme de températures et de durées, en tenant compte des limitations inhérentes aux dispositifs utilisés (rampes maximales de montée, températures de fusion des tubes de recuit, quantités de gaz disponibles, etc). Notons qu'aucune perte de masse des échantillons n'a été mesurée lors des recuits à 1200 et 1300 °C, compte tenu de la résolution de la thermobalance Netzsch (~ 1 µg).

ATMOSPHÈRE	GAZ INERTE				VIDE SECONDAIRE
	Ar 5.0 [a]	Ar 5.0	Ar 5.0	He 6.0	
Four	Jipelec	Thermolyne	Nabertherm	Netzsch	Pekly
Débit / Pression	2 L min^{-1}	> 1 L min^{-1}	0,4 L min^{-1}	0,2 L min^{-1}	10^{-7} mbar
Températures	400-900 °C [b]	200-1000 °C	900-1200 °C	1200-1300 °C	500-1100 °C
Rampe	10-30 °C s^{-1}	> 50 °C min^{-1}	5 °C min^{-1}	30 °C min^{-1}	5 °C min^{-1}
Paliers	2 min	30 min-24 h	≥ 4 h	1 h	≥ 4 h

a. Pureté minimale garantie par le fournisseur (Linde Gas) à 99,999 % (99,9999 % pour les gaz de qualité 6.0).
b. Afin de ménager les lampes de chauffage, les températures de recuit supérieures à 400 °C ont été atteintes en deux temps (montée à 400 °C en 30 s, suivie d'un palier de 30 s, puis montée à la température finale en 15 s).

Tab. 4.1 – Conditions expérimentales associées aux recuits sous gaz inerte et sous vide secondaire.

1. Analyse ThermoGravimétrique.
2. *Rapid Thermal Annealing* - Recuit Thermique Rapide.

4.1.2 | Mise en évidence des phénomènes de migration thermique du deutérium

Les profils de deutérium dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 ont été analysés par NRA, suite aux traitements thermiques sous atmosphère inerte. Notons d'après ce qui a été vu dans le Chapitre 3 (section 3.3.2.6) qu'à chaque échantillon recuit correspond un échantillon de référence non recuit, appelé tel qu'implanté (TQI) par la suite, issu de la même série d'implantations, et systématiquement analysé avec les autres échantillons de cette série. En d'autres termes, l'ensemble des profils de deutérium dans les échantillons recuits a été normalisé à la hauteur des profils (100 %) obtenus au préalable sur les échantillons TQI de référence.

L'effet de la température sur le comportement migratoire du deutérium est illustré en Figure 4.1, présentant les profils normalisés issus de l'analyse NRA des échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 70 keV ($R_p \sim 750$ nm), puis recuits 4 h sous flux continu d'argon à différentes températures entre 200 et 1200 °C. L'abscisse supérieure correspond à une estimation de la profondeur, obtenue d'après les tests NRA détaillés dans le Chapitre 3 (section 3.3.2.5).

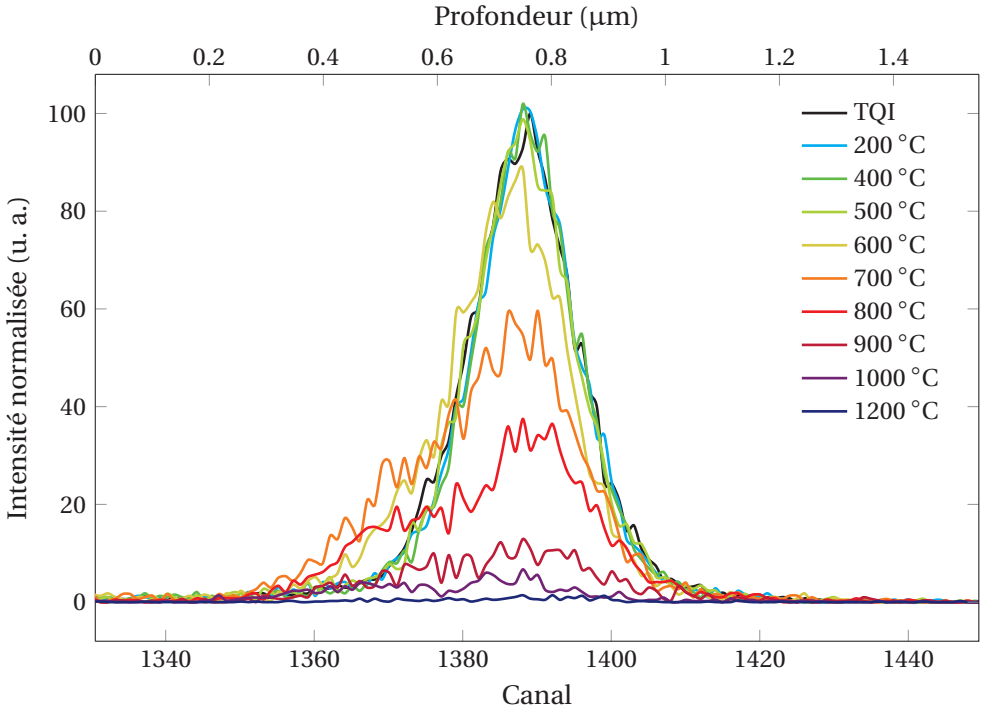


Fig. 4.1 – Profils de deutérium obtenus sur des échantillons de graphite de SLA2 implantés à environ 750 nm (70 keV), puis recuits 4 h sous flux continu d'argon à différentes températures.

L'observation de ces profils met en évidence deux évolutions majeures caractérisant la migration thermique du deutérium implanté. La première correspond à une diminution de l'aire des profils sous l'effet de la température, traduisant un relâchement du deutérium (cf. Annexe D). La seconde se manifeste par un élargissement unidirectionnel à gauche des profils, témoignant d'une diffusion du deutérium en direction de la surface du graphite. Notons que ces deux phénomènes se produisent à partir d'environ 600 °C, ce qui suggère que le deutérium implanté à environ 750 nm commence à migrer aux alentours de cette température après 4 h de recuit. Nous décrirons et analyserons successivement ces deux phénomènes.

4.1.3 | Caractérisation du phénomène de relâchement thermique du deutérium

D'après la Figure 4.1, le relâchement apparait comme le principal phénomène associé à la migration thermique du deutérium. La Figure 4.2 présente les taux de relâchement (en %) obtenus à

chaque température *via* la relation 4.1, où A et A_{TQI} correspondent respectivement aux aires brutes (en nombre de coups) des profils recuits et TQI illustrés en Figure 4.1 (section 4.1.2). Pour des recuits de 4 h sous atmosphère inerte, le relâchement du deutérium implanté à environ 750 nm semble donc débuter entre 500 et 600 °C, puis suivre une tendance quasi linéaire jusqu'à environ 900 °C, avant de ralentir jusqu'au relâchement total vers 1200 °C.

$$R = \frac{A}{A_{TQI}} \times 100 \tag{4.1}$$

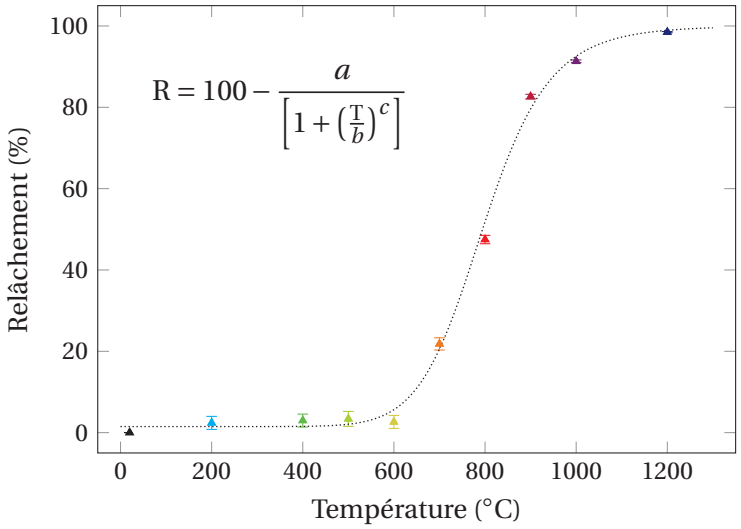


Fig. 4.2 – Taux de relâchement du deutérium en fonction de la température, obtenus à partir de l'aire des profils présentés en Figure 4.1 (section 4.1.2), et ajustés (ligne pointillée) à l'aide de la fonction sigmoïde indiquée sur le graphe, T étant la température, et *a*, *b* et *c* les paramètres d'ajustement pour des recuits de 4 h.

4.1.3.1 | Cinétiques de relâchement

Dans le but d'évaluer l'effet du temps de recuit sur le phénomène de relâchement thermique du deutérium, les profils issus de l'analyse par NRA des échantillons recuits sur des durées totales comprises entre 2 min et 336 h ont été traités de manière à obtenir le même type d'ajustements que celui illustré en Figure 4.2. La Figure 4.3 présente ainsi les courbes issues de l'ajustement des taux de relâchement en fonction de la température, obtenues selon cette méthode pour différents temps de recuit. L'ajustement correspondant aux paliers de 2 min est limité à 900 °C du fait de l'impossibilité de réaliser des recuits flash au-dessus de cette température.

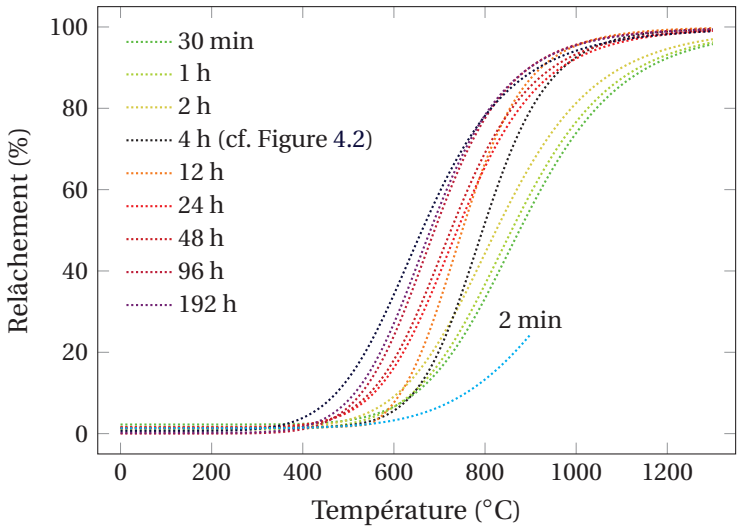


Fig. 4.3 – Ajustements des taux de relâchement du deutérium en fonction de la température dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 750 nm, puis recuits pendant différentes durées.

On observe que l'augmentation du temps de recuit entraîne un décalage des courbes de relâchement vers les basses températures. On peut ainsi considérer que le relâchement du deutérium

implanté à environ 750 nm débute entre 400 et 600 °C selon le temps de recuit, puis évolue de manière quasi linéaire jusqu'à atteindre un taux de 80 % entre 800 et 1000 °C, avant de ralentir jusqu'au relâchement total entre 1000 et 1200 °C.

Afin de caractériser de manière plus précise la cinétique de relâchement thermique du deutérium à une température donnée, il est nécessaire de représenter les taux de relâchement en fonction de la durée totale de recuit. La Figure 4.4 présente l'évolution temporelle des taux de relâchement du deutérium à différentes températures entre 500 et 1200 °C dans le graphite de SLA2 implanté à 750 nm.

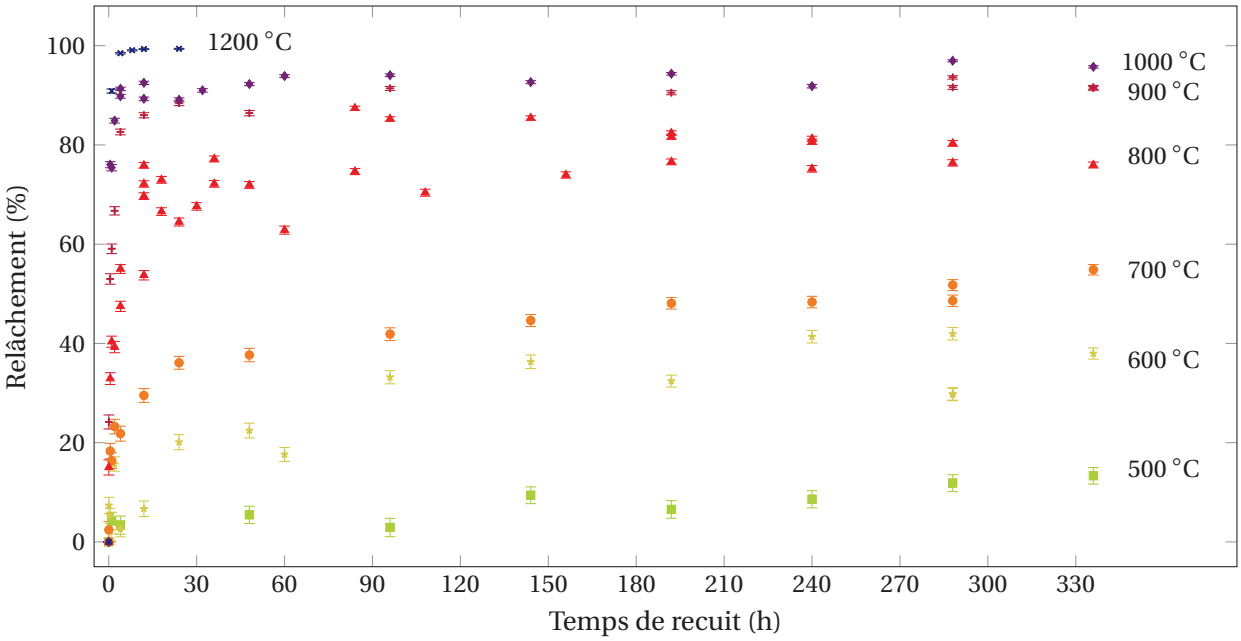


Fig. 4.4 – Evolution temporelle des taux de relâchement du deutérium dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 750 nm, puis recuits à différentes températures sur des durées totales comprises entre 2 min et 336 h.

D'une manière générale, il semble que la cinétique de relâchement à une température donnée puisse être schématisée par la succession des trois régimes présentés ci-après, suggérant l'existence de plusieurs mécanismes associés à la migration thermique du deutérium dans le graphite.

— Un régime initial (I) caractérisé par un relâchement relativement rapide se produisant dans les toutes premières minutes des recuits à haute température (900-1200 °C) et dans les premières heures des recuits à plus basse température (500-800 °C).

— Un régime transitoire (II) durant lequel le relâchement ralentit sur des durées de quelques heures à haute température (> 900 °C) et de quelques dizaines d'heures à basse température (< 800 °C).

— Un régime de saturation (III) se traduisant par une très faible évolution des taux relâchement après plusieurs dizaines d'heures à haute température (> 900 °C), voire quelques centaines d'heures à basse température (< 800 °C) [3].

3. Ce régime n'est en effet pas encore atteint après plus de 300 h de recuit entre 500 et 700 °C.

La mise en évidence d'un tel effet de saturation implique qu'à une température donnée, une certaine proportion du deutérium implanté reste très peu, voire non mobilisable. Néanmoins, il existe parallèlement des conditions de températures et de temps pour lesquelles l'ensemble du deutérium piégé à une certaine profondeur peut être relâché. En l'occurrence, d'après la Figure 4.4, la quasi totalité du deutérium implanté à environ 750 nm est relâché après 4 h de recuit à 1200 °C, ou après environ 300 h à 1000 °C. En revanche, même pour des temps de recuit très longs (> 300 h), les températures inférieures à 900 °C semblent à priori insuffisantes pour relâcher totalement sous atmosphère inerte le deutérium implanté à cette profondeur.

D'après la théorie de la diffusion, dont les principes fondamentaux sont décrits en Annexe D, la concentration $C(t)$ du deutérium implanté à une certaine profondeur peut être exprimée, au temps de recuit t et à une température donnée, *via* la relation 4.2 dans le cas où le relâchement est le seul phénomène migratoire observé sous l'effet de la température (ce qui n'est pas rigoureusement exact dans le cas de notre étude, cf. section 4.1.2).

$$C(t) = C_0 \times \exp(-kt) \tag{4.2}$$

où C_0 est la concentration du deutérium au temps t égal à 0, *i.e.* dans un échantillon TQI, et k sa constante cinétique de relâchement, en h^{-1} si le temps de recuit est exprimé en h. Le relâchement $R(t)$ du deutérium est alors obtenu en % décimal à l'aide de la relation 4.3.

$$R(t) = 1 - \frac{C(t)}{C_0} = 1 - \exp(-kt) \tag{4.3}$$

Cette relation implique cependant un relâchement total pour des temps de recuit suffisamment longs ($\lim R(t) = 1$ quand $t \to \infty$), contrairement à ce qui a été observé lors de notre étude. Afin de tenir compte de l'effet de saturation des cinétiques de relâchement décrites en Figure 4.4, il est nécessaire d'introduire la valeur limite R_∞ vers laquelle tend le relâchement pour un temps infini à une température donnée. La relation 4.3 peut alors être adaptée de la façon suivante.

$$R(t) = R_\infty \left[1 - \exp(-kt)\right] \tag{4.4}$$

Par ailleurs, les trois régimes mis en évidence en Figure 4.4 suggèrent que la cinétique de relâchement résulte de la somme de n contributions régies par des mécanismes migratoires différents. L'expression 4.4 peut alors être développée selon la relation 4.5, le facteur $1/n$ permettant de conserver la condition de saturation à l'infini.

$$R(t) = \frac{R_\infty}{n}\left[1 - \sum_{i=1}^{n} \exp(-k_i t)\right] \tag{4.5}$$

La Figure 4.5 illustre les ajustements de la cinétique de relâchement à 700 °C présentée en Figure 4.4, pour $n = 1$, 2 et 3. On observe que la courbe obtenue avec $n = 1$ ne permet absolument pas d'ajuster la cinétique de relâchement de manière acceptable. Les deux autres ajustements ($n = 2$ et $n = 3$) sont en revanche tout à fait satisfaisants. La courbe obtenue avec $n = 3$ ajustant le régime transitoire (II) de façon plus précise que celle obtenue avec $n = 2$, nous avons finalement fait l'hypothèse que la cinétique de relâchement du deutérium à une température donnée est régie par la somme de trois contributions.

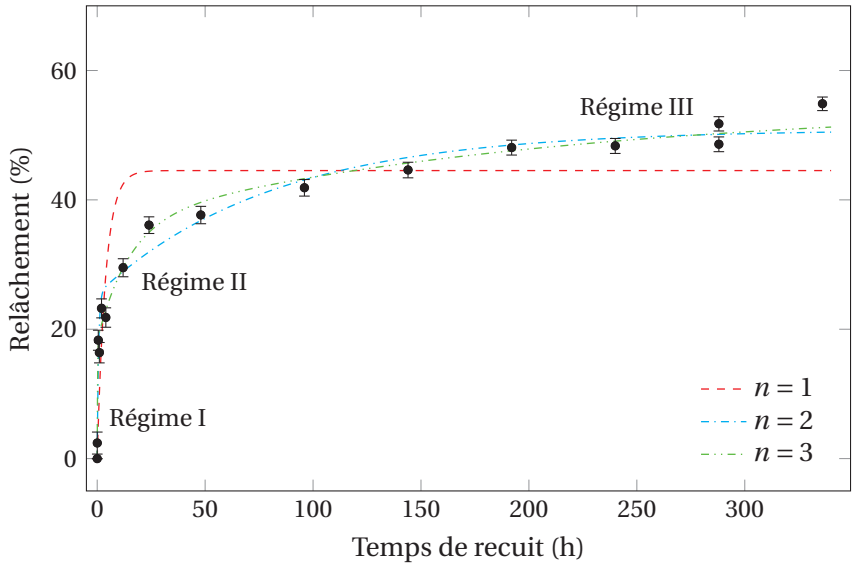


Fig. 4.5 – Ajustements de la cinétique de relâchement du deutérium à 700 °C (cf. Figure 4.4) à l'aide de la relation 4.5 pour $n = 1, 2$ et 3.

Il est important de remarquer que le premier terme exponentiel de la fonction d'ajustement 4.5 ($i = 1$) contrôle essentiellement le régime initial de la cinétique (I), le second terme ($i = 2$) agissant sur le régime transitoire (II), et le dernier ($i = 3$) sur le régime de saturation (III). La Figure 4.6 présente les ajustements avec $n = 3$ de l'ensemble des cinétiques de relâchement illustrées en Figure 4.4. Ainsi, en dépit d'une relative dispersion des données expérimentales, l'accord entre ces dernières et les courbes d'ajustement paraît tout à fait satisfaisant.

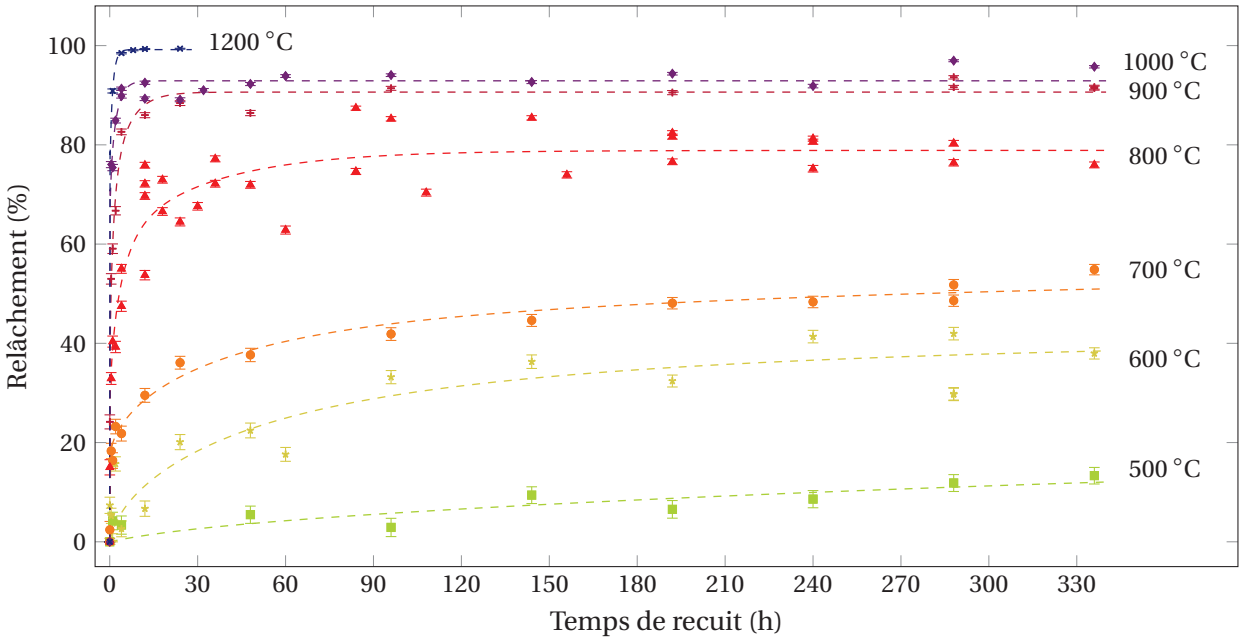


Fig. 4.6 – Ajustements des cinétiques de relâchement du deutérium entre 500 et 1200 °C à l'aide de la relation 4.5 pour $n = 3$.

4.1.3.2 | Identification des mécanismes mis en jeu

Afin d'identifier les mécanismes régissant les trois régimes décrits en section 4.1.3.1, nous en avons évalué les énergies d'activation E_a (en eV) à partir de la loi d'Arrhenius 4.6.

$$k_i = k_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \tag{4.6}$$

où k_i (en h^{-1}) est la constante cinétique de relâchement à la température T (en K) correspondant au régime contrôlé par le i-ième terme de la relation 4.5, k_0 est le facteur pré-exponentiel associé à ce régime, et k_B la constante de Boltzmann ($\simeq 8.62\times10^{-5}$ eV K^{-1}). Cette loi peut être linéarisée selon le développement 4.7 afin d'obtenir par régression logarithmique les droites d'Arrhenius illustrées en Figure 4.7, correspondant aux trois régimes (I, II et III) respectivement contrôlés par les trois termes exponentiels de la relation d'ajustement 4.5 ($i = 1, 2$ et 3).

$$\ln k_i = -\frac{E_a}{k_B \times 10^4} \times \frac{10^4}{T} + \ln k_0 \tag{4.7}$$

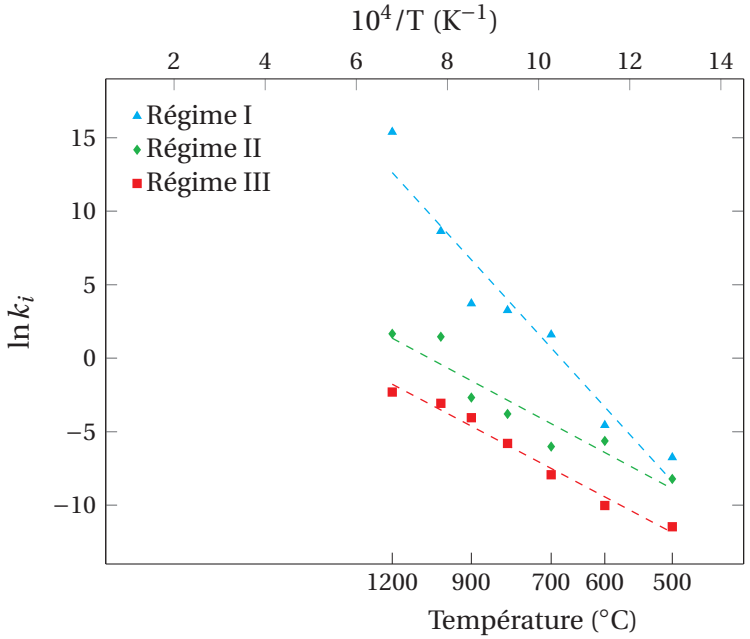


Fig. 4.7 – Droites d'Arrhenius associées aux trois régimes caractérisant les cinétiques de relâchement thermique du deutérium présentées en Figure 4.4.

Les énergies d'activation associées aux mécanismes migratoires régissant les cinétiques de relâchement ont été déduites de la pente p des droites d'Arrhenius selon la relation 4.8, et reportées dans le Tableau 4.2.

$$E_a = p k_B \times 10^4 \tag{4.8}$$

Tab. 4.2 – Energies d'activation déduites de la pente des droites d'Arrhenius présentées en Figure 4.7.

Régime	I	II	III
E_a	3,0 eV	1,4 eV	1,4 eV

Il a été vu dans le Chapitre 2 (section 2.3.2) que la migration des isotopes de l'hydrogène dans le graphite repose sur l'existence de deux types de sites de piégeage localisés à la surface des cristallites (sites 2) et en position interstitielle à l'intérieur de ces dernières (sites 1), et caractérisés par des barrières énergétiques respectives de l'ordre de 2,6 et 4,4 eV [Atsumi *et al.* 2011, Kanashenko 1996, Chernikov 1999]. Il a également été vu que les énergies d'activation associées aux processus de dépiégeage de ces sites résulte de leurs abondances respectives au sein du graphite, et donc de la nature et de l'état d'endommagement de ce dernier (cf. Chap. 2 - section 2.3.4.2) [Atsumi 2003, Saeki 1981, Rusinov *et al.* 2011]. Ainsi, les données reportées dans la littérature s'échelonnent généralement de 2,3 à 4,6 eV [Hansali 1990, Doyle 1981, Tsuchiya 1995, Hoinkis 1991, Causey 1989, Tazhibaeva 1996, Atsumi *et al.* 2009a, Atsumi 2002].

A partir de ces données, il est possible d'émettre les hypothèses suivantes quant à la signification physique des énergies d'activation reportées dans le Tableau 4.2.

— L'énergie d'activation de 3 eV associée au régime I (initial) de la cinétique de relâchement indique que ce dernier est contrôlé par le dépiégeage thermique du deutérium majoritairement retenu par les sites 2, mais également par une certaine proportion de sites 1, induits au sein des domaines cohérents par l'implantation ionique. De plus, ce deutérium est très rapidement relâché par perméation dans la porosité ouverte, ce qui suggère qu'il provient de zones localisées à proximité des surfaces libres du graphite.

— L'énergie d'activation de 1,4 eV associée aux régimes II (transitoire) et III (saturation) est en bon accord avec celle de 1,3 eV, également reportée dans la littérature, et correspondant à la diffusion apparente du deutérium par séquences de dissociation-recombinaison moléculaire le long des grains et à la surface des cristallites [Atsumi *et al.* 2011, Atsumi 2002, Atsumi et Tauchi 2003]. Les régimes II et III sont donc probablement contrôlés par la diffusion apparente du deutérium à la surface des domaines cohérents, suite à son dépiégeage des sites 1 et 2 localisés à l'intérieur des grains, ce qui explique le ralentissement de la cinétique de relâchement au cours de ces régimes.

Plus particulièrement, on peut considérer que l'ensemble des sites 2 a été libéré à l'issue du régime transitoire (II), de sorte qu'en régime de saturation (III), la cinétique de relâchement est quasi exclusivement contrôlée par la diffusion apparente du deutérium initialement piégé par les sites 1. En effet, lors du régime de saturation, le relâchement du deutérium ne cesse pas, mais évolue de façon très lente sous la forme d'une traîne résiduelle. Par analogie avec une étude de H. ATSUMI, présentée dans le Chapitre 2 (section 2.3.2.1), nous avons attribué cette traîne au relâchement du deutérium libéré des sites 1, puis diffusant par dissociation-recombinaison à la surface des domaines cohérents [Atsumi *et al.* 2009a].

Finalement, les différents mécanismes régissant le relâchement du deutérium sont schématisés en Figure 4.8 et résumés ci-après.

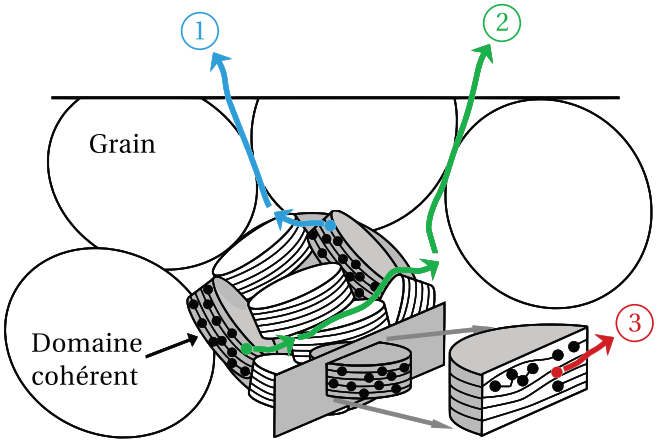


Fig. 4.8 – Représentation schématique des processus de relâchement thermique du deutérium d'après [Atsumi *et al.* 2011] et [Atsumi et Tauchi 2003].

— Le mécanisme ① correspond au dépiégeage thermique du deutérium retenu au niveau des sites 1 et 2 localisés à proximité des surfaces libres, avec relâchement quasi instantané par perméation dans la porosité ouverte du graphite. Ce mécanisme contrôle le régime initial (I) de la cinétique de relâchement du deutérium avec une énergie d'activation de 3 eV.

— Le mécanisme ② correspond à la diffusion du deutérium par des séquences de dissociation-recombinaison moléculaire à la surface des domaines cohérents, faisant suite au dépiégeage thermique des sites 2 localisés à l'intérieur des grains, et précédant son relâchement et sa

perméation dans la porosité ouverte. Ce mécanisme contrôle le régime transitoire (II) de la cinétique de relâchement avec une énergie d'activation de 1,4 eV.

— Le mécanisme ③ correspond à la diffusion interstitielle du deutérium au sein des domaines cohérents, faisant suite au dépiégeage thermique des sites 1, et précédant sa migration intragranulaire selon le mécanisme ②. Ce dernier contrôle donc également le régime de saturation du relâchement (III) avec une énergie d'activation de 1,4 eV.

Finalement, le taux de relâchement du deutérium à saturation (III) dépend fortement de celui atteint durant le régime initial (I) contrôlé par le dépiégeage thermique des sites localisés à proximité des surfaces libres du graphite. Du fait de l'énergie d'activation relativement élevée (3 eV) associée à ce mécanisme, le relâchement à saturation est donc étroitement lié à la température. De plus, la quantité de deutérium piégé à proximité des surfaces libres, et donc le taux de relâchement durant le régime initial, sont à priori d'autant plus élevés que le graphite est poreux.

4.1.3.3 | Effet de la proximité de la surface

Dans le but d'évaluer l'influence de la proximité de la surface sur le relâchement du deutérium, on admettra que les profondeurs R_p définies par les énergies d'implantation de 70, 200 et 390 keV sont respectivement égales à 750 nm, 1,7 et 3,2 µm (SRIM). D'après ce qui a été vu dans le Chapitre 3 (section 3.3.2.5), ces valeurs doivent néanmoins être considérées comme ordres de grandeur.

La Figure 4.9 présente les courbes d'ajustement des taux de relâchement du deutérium en fonction de la température dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à ces trois profondeurs, puis recuits pendant différentes durées. A une profondeur donnée, le domaine de températures couvert par les courbes de relâchement sur des durées comprises entre 2 min et 336 h étant relativement large (~ 200-250 °C d'après la Figure 4.3 - section 4.1.3.1), seules les données correspondant aux temps de recuit de 24, 48 et 96 h ont été reportées en Figure 4.9, afin d'en faciliter la lecture. On notera que l'évolution de ces courbes d'une profondeur d'implantation à une autre reste identique quel que soit le temps de recuit entre 2 min et environ 300 h.

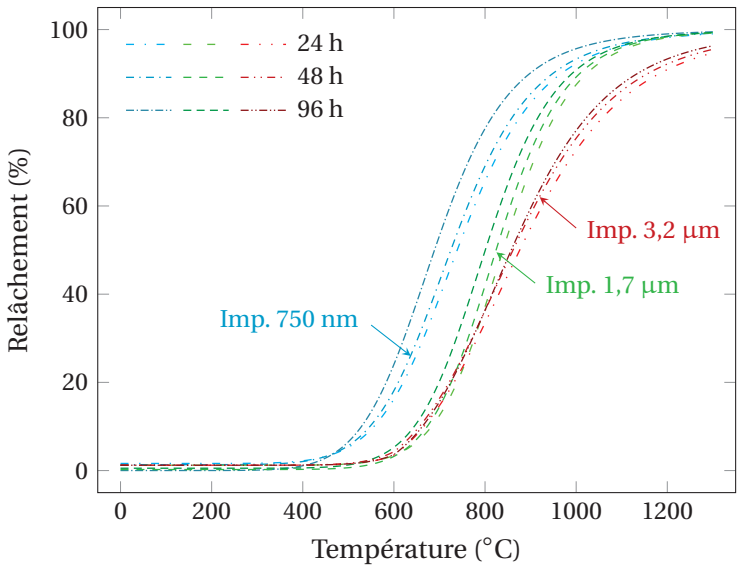


Fig. 4.9 – Ajustements des taux de relâchement du deutérium en fonction de la température dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 750 nm (70 keV), 1,7 µm (200 keV) et 3,2 µm (390 keV), puis recuits pendant différentes durées.

On observe qu'une implantation plus profonde décale le relâchement en direction des hautes températures. En d'autres termes, à une température donnée, le relâchement décroît avec la profondeur. Sur la base des mécanismes décrits en section 4.1.3.2, on peut faire l'hypothèse que le deutérium relâché dans la porosité ouverte, notamment durant le régime initial (I) de la cinétique

de relâchement, puisse être piégé de nouveau en surface des pores au cours de sa perméation dans le graphite. Cet effet pourrait alors fortement ralentir la migration du deutérium, notamment en profondeur, mais serait en revanche limité par la proximité de la surface, favorisant ainsi le relâchement aux R_p moins élevés.

Par ailleurs, l'évolution du décalage observé en Figure 4.9 avec la température ne semble pas linéaire. En dessous de 700 °C, le relâchement du deutérium implanté à 1,7 µm est en effet quasi similaire à celui du deutérium implanté à 3,2 µm, alors qu'il s'en écarte à plus haute température, se rapprochant à partir de 900 °C des courbes de relâchement du deutérium implanté à 750 nm. Ce phénomène est mis en évidence en Figure 4.10 (a), présentant les taux de relâchement en fonction de la profondeur d'implantation après 96 h de recuit à différentes températures.

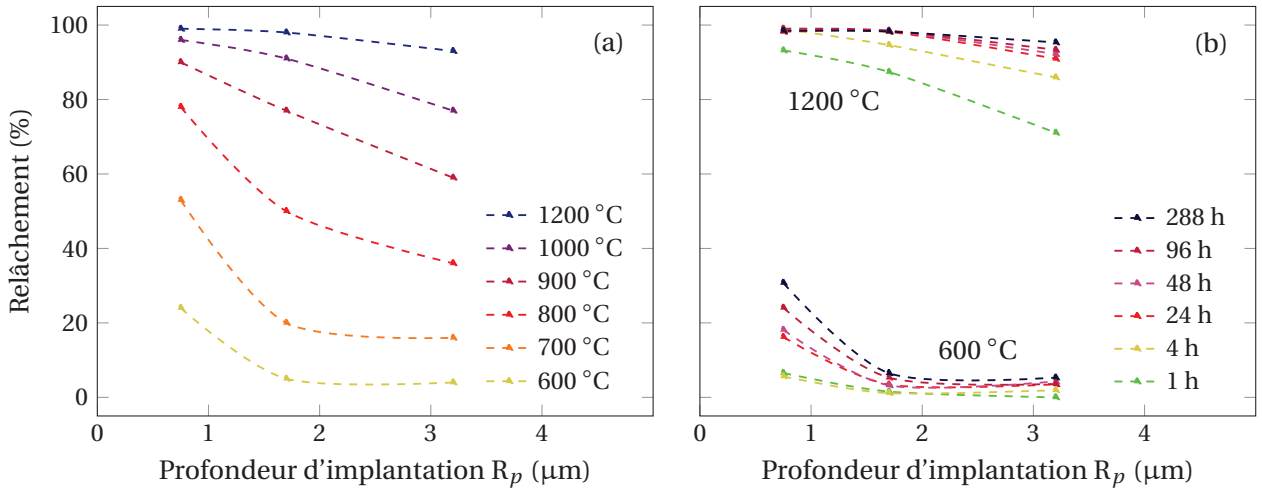


Fig. 4.10 – Taux de relâchement du deutérium en fonction de la profondeur d'implantation (les lignes tiretées sont tracées afin de guider l'œil), correspondant aux recuits de 96 h entre 600 et 1200 °C (a), et aux recuits de 1 à 288 h, à 600 et 1200 °C (b).

L'influence de la proximité de la surface sur le relâchement du deutérium implanté à 750 nm est ainsi nettement plus visible entre 600 et 800 °C qu'à partir de 900 °C. A cette température, l'évolution du taux de relâchement en fonction de la profondeur devient linéaire, avant de tendre vers une constante à plus haute température, traduisant un relâchement très élevé quelle que soit la profondeur d'implantation.

La Figure 4.10 (b) présente quant à elle les taux de relâchement en fonction de la profondeur, correspondant aux recuits réalisés sur différentes durées à 600 et 1200 °C. Il est intéressant de remarquer que l'augmentation du temps de recuit à 600 °C favorise le relâchement exclusivement à proximité de la surface (750 nm). A 1200 °C en revanche, elle agit essentiellement en profondeur, le deutérium superficiel ayant quasi totalement été relâché dès les temps courts à cette température. D'après les courbes observées en (a), on peut raisonnablement supposer que la température à laquelle la tendance s'inverse se situe aux alentours de 900 °C. Cette observation confirme par ailleurs les conclusions exposées précédemment, faisant état d'un comportement du deutérium vis-à-vis de la surface fortement dépendant de la température.

On retiendra finalement que l'influence de la proximité de la surface est d'autant plus prononcée que la température est faible, sous réserve que celle-ci soit néanmoins suffisamment élevée pour permettre le relâchement du deutérium aux profondeurs considérées. D'autre part, en dessous de 900 °C, l'effet de la proximité de la surface est d'autant plus marqué que le temps de recuit est élevé, cette tendance s'inversant à plus haute température.

L'ensemble de ces observations implique qu'une température de 1200 °C soit suffisante sur des temps de recuit supérieurs à quelques dizaines d'heures pour relâcher totalement le deutérium implanté jusqu'à 1,7 µm. En revanche, le relâchement total du deutérium implanté au delà de 3 µm nécessite à priori une température supérieure à 1300 °C. Enfin, l'extrapolation des tendances présentées en Figure 4.10 (a) suggère que des températures inférieures à 600 °C pourraient conduire à un relâchement significatif du deutérium en surface du graphite, tandis qu'une température de 800 °C pourrait suffire à en relâcher la totalité.

4.1.3.4 | Rôle de la structure du graphite nucléaire

La répartition du deutérium retenu dans la structure graphite nucléaire de SLA2 a été cartographiée par microsonde nucléaire (µNRA), après traitements thermiques entre 600 et 1200 °C. Afin de maximiser les éventuelles variations de rétention entre les différentes zones d'intérêt (grains, liant, pores), ces analyses ont été réalisées au sein d'échantillons recuits sur des durées totales de l'ordre de 300 h, durant lesquelles le relâchement a atteint ou quasiment atteint son régime de saturation (cf. section 4.1.3.1).

Les Figures 4.11 à 4.15 présentent les cartographies 250×50 µm^2 du deutérium retenu dans les échantillons de graphite de SLA2 implantés à 750 nm (70 keV) et 3,2 µm (390 keV), puis recuits dans les conditions venant d'être présentées. Les échelles colorimétriques correspondent aux taux de rétention (100 %− taux de relâchement) du deutérium, calculés par rapport à l'intensité moyenne des cartographies obtenues sur les échantillons TQI de référence. Elles sont normalisées aux rétentions maximales et minimales de chaque image, afin d'optimiser les contrastes traduisant les éventuelles différences de répartition du deutérium au sein des zones analysées. Rappelons enfin que les variations de couleur visibles à l'échelle de la dizaine de µm, également observées sur les cartographies du carbone (cf. Chap. 3 - section 3.3.3), proviennent des fluctuations statistiques de l'intensité des pics correspondant aux différents pixels des images, et non de réelles inhomogénéités de répartition du deutérium.

Après recuit à 600 °C, la rétention du deutérium, illustrée en Figure 4.11, paraît globalement homogène et logiquement plus faible à 750 nm (a) qu'à 3,2 µm (b), en bon accord avec les résultats présentés en section 4.1.3.3.

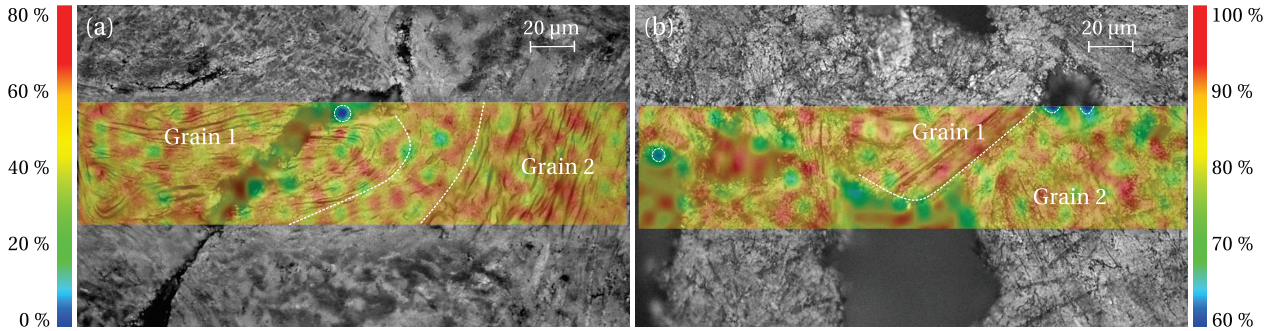


Fig. 4.11 – Cartographies 250×50 µm^2 du deutérium dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 750 nm (a) et 3,2 µm (b), puis recuits pendant environ 300 h à 600 °C.

Il semble possible de discerner en (a) un léger appauvrissement (~ 50 % de rétention) le long de la porosité traversant le grain 1, contrastant avec la rétention homogène et relativement élevée (~ 70 %) dans le grain 2. Un effet similaire est visible en (b) à la bordure des pores présents à droite et sous le grain 1, ainsi qu'au niveau de ceux situés en bas à gauche et en haut à droite de l'image. Ces observations suggèrent donc un début de relâchement préférentiel à proximité des pores.

Un tel phénomène peut être expliqué par la présence de nombreuses surfaces libres au sein des zones poreuses, y favorisant le relâchement du deutérium dès 600 °C. De plus, la majeure partie du deutérium implanté en bordure des pores est probablement piégée à la surface des domaines cohérents situés en bord de grain (sites 2, cf. Chap. 2 - section 2.3.2). La barrière énergétique de ce piégeage est donc inférieure à celle retenant le deutérium à l'intérieur des domaines cohérents, au niveau de sites interstitiels de plus haute énergie (sites 1). Le deutérium est donc à priori plus facilement mobilisable au bord des porosités qu'à l'intérieur des grains.

Un comportement similaire est illustrée en Figure 4.12, présentant la répartition du deutérium au niveau de l'interface entre une zone de grain (à gauche) et une zone de liant (à droite), dans un échantillon implanté à 3,2 µm, puis recuit à 600 °C. Le liant est facilement identifiable à sa structure poreuse, traduisant l'important dégazage d'espèces volatiles accompagnant sa cokéfaction lors de la synthèse du graphite (cf. Chap. 2 - section 2.1.2).

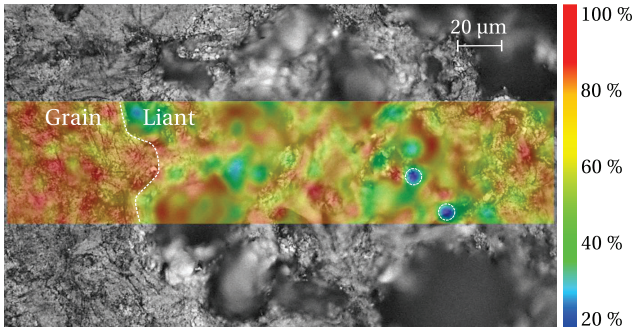


Fig. 4.12 – Cartographie 250×50 µm^2 du deutérium dans un échantillon de graphite nucléaire de SLA2 implanté à 3,2 µm, puis recuit pendant environ 300 h à 600 °C.

Du fait de sa forte porosité, la répartition du deutérium au sein du liant se caractérise par une rétention hétérogène (40-100 %), en moyenne bien inférieure à celle observée dans le grain (~ 90 %). Le liant étant nettement moins graphitisé que ce dernier, il ne présente à priori que très peu de sites 1, de sorte que le relâchement du deutérium y est favorisé dès 600 °C, contrairement aux zones de grain se caractérisant par un relâchement plutôt faible à cette température.

En Figure 4.13, on observe que la répartition du deutérium devient globalement plus hétérogène à 800 °C, en particulier dans le cas de l'implantation à 750 nm (a), pour lequel la rétention est également moins élevée qu'à 3,2 µm (b).

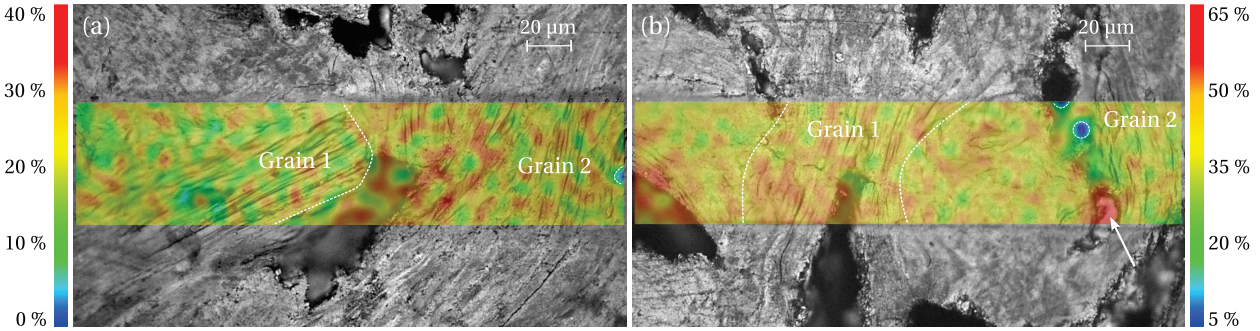


Fig. 4.13 – Cartographies 250×50 µm^2 du deutérium dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 750 nm (a) et 3,2 µm (b), puis recuits pendant environ 300 h à 800 °C.

En (a), le grain 1 semble en effet bien plus appauvri (~ 15 % de rétention) que le grain 2, notamment au regard de la zone située le long de la porosité centrale (~ 35 %). En (b), la rétention au niveau du pore inférieur gauche (~ 60 %) est sensiblement plus élevée que celle observée dans le grain 1 (~ 50 %), lui même plus enrichi que le grain 2 (~ 35 %). La migration du deutérium à 800 °C

semble donc dominée par un relâchement préférentiel au niveau de certains grains, à une échelle de quelques dizaines de µm, masquant les effets observés en bordure des pores à 600 °C. On remarque néanmoins en (b) un appauvrissement le long de la porosité de droite (~ 25 %), contrastant avec la forte rétention observée juste en-dessous (~ 65 %) dans une zone de l'ordre de 10×10 µm^2 (flèche blanche).

Les hétérogénéités intergranulaires s'expliquent relativement bien par des variations de l'orientation cristalline des domaines cohérents au sein des différents grains interceptés par les cartographies (cf. Chap. 3 - section 3.3.4.2). L'endommagement structural, et donc la quantité de sites interstitiels de piégeage à haute énergie (sites 1) induits par l'implantation, ainsi que le relâchement thermique ultérieur du deutérium, pourraient en effet varier selon l'orientation préférentielle des plans graphènes au sein de ces domaines. Bien que les images visualisées ici ne permettent pas d'évaluer précisément l'état de surface du graphite, des variations de mise au point du microscope ont néanmoins montré que les zones les plus enrichies en deutérium semblent optiquement plus endommagées que les zones appauvries.

Après recuit à 1000 °C, on observe en Figure 4.14 une augmentation des hétérogénéités venant d'être discutées, de manière nettement plus prononcée dans le cas de l'implantation à 750 nm (a), pour lequel la rétention devient inférieure à quelques %.

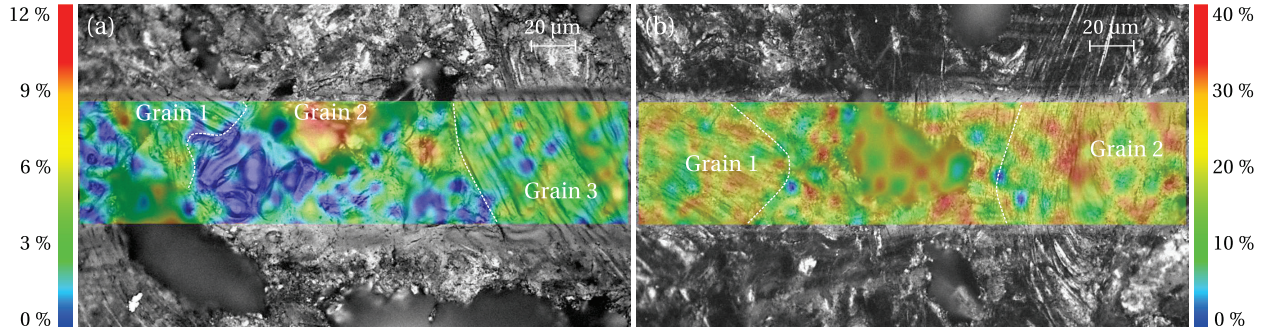


Fig. 4.14 – Cartographies 250×50 µm^2 du deutérium dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 750 nm (a) et 3,2 µm (b), puis recuits pendant environ 300 h à 1000 °C.

En (a), la rétention du deutérium présente en effet de fortes variations, notamment entre le grain 2 (~ 12 %) et la région située à sa gauche, quasi totalement dépourvue de deutérium. Les grains 1 et 3, ainsi que la porosité située à gauche de l'image, présentent quant à eux une rétention intermédiaire (3-5 %). Ces hétérogénéités sont moins visibles sur la cartographie du deutérium implanté à 3,2 µm (b), présentant une rétention globale plus élevée, et une répartition proche de celle observée à 800 °C et 750 nm (cf. Figure 4.13, a).

De façon analogue, après recuit à 1200 °C, la répartition du deutérium implanté à 3,2 µm [4], présentée en Figure 4.15, est comparable à celle observée à 1000 °C sur la cartographie du deutérium implanté à 750 nm (Figure 4.14, a). En particulier, la rétention est nettement supérieure au niveau de la porosité de droite (~ 20 %) que sur l'ensemble de la cartographie (0-6 %), ce qui suggère la présence d'un grain au fond de cette porosité.

4. A cette température, aucune cartographie n'a été réalisée à 750 nm, le relâchement quasi total du deutérium ne permettant pas d'obtenir une statistique acceptable.

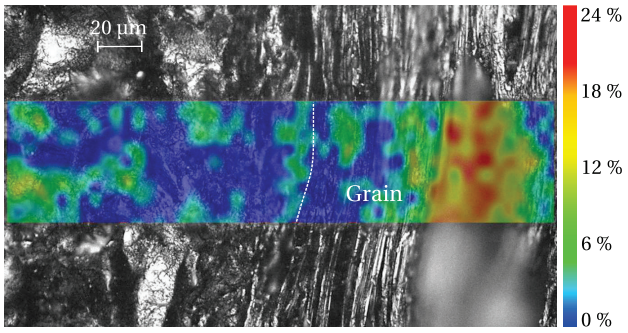


Fig. 4.15 – Cartographie 250×50 µm^2 du deutérium dans un échantillon de graphite nucléaire de SLA2 implanté à 3,2 µm, puis recuit pendant environ 300 h à 1200 °C.

Finalement, la migration thermique du deutérium au sein de la structure du graphite nucléaire est contrôlée par un relâchement préférentiel, initialement faible à 600 °C et localisé au bord des porosités et dans le liant. Ce relâchement devient plus intense à partir de 800 °C, s'étendant à l'ensemble du liant et de certains grains. Au-dessus de 1000 °C, le fort taux de relâchement conduit à une répartition du deutérium très hétérogène, quasi totalement nulle dans certaines régions (notamment dans le liant), et présentant par ailleurs des "points chauds" au sein de quelques grains encore relativement concentrés en deutérium. A haute température (1000-1200 °C), l'appauvrissement préférentiel au niveau des porosités est en outre largement éclipsé par le très fort taux de relâchement global du deutérium.

Sur la base des mécanismes identifiés en section 4.1.3.2 et sachant que les cartographies décrites précédemment ont été obtenues après environ 300 h de recuit, on peut considérer que l'appauvrissement en bordure de pore mis en évidence à 600 °C est en bon accord avec la description du relâchement à l'issue du régime initial (I), *i.e.* en régime transitoire (II). Le régime de saturation (III) n'est en effet toujours pas atteint après 300 h de recuit à 600 °C (cf. Figure 4.4 - section 4.1.3.1). A 800 et 1000 °C, la rétention préférentielle du deutérium au niveau de certains grains traduit quant à elle un comportement en régime de saturation, essentiellement lié à la présence des sites 1. La quantité de deutérium non mobilisable à une température donnée serait donc essentiellement retenue au sein de ces grains.

Notons qu'à 800 et 1000 °C, les cartographies du deutérium implanté à 750 nm sont tout à fait comparables à celles observées respectivement à 1000 et 1200 °C dans le cas de l'implantation à 3,2 µm. A cette profondeur, le relâchement est donc décalé d'environ 200 °C vers les hautes températures par rapport à celui du deutérium implanté à 750 nm, l'évolution de ces relâchements restant néanmoins identique sur leurs gammes de températures respectives. Cette observation est tout à fait cohérente avec le décalage de l'ordre de 200 °C observé en Figure 4.9 (section 4.1.3.3) entre les courbes de relâchement du deutérium implanté à 750 nm et 3,2 µm.

D'une manière générale, les cartographies supplémentaires réalisées dans différentes zones, ainsi que sur d'autres échantillons recuits dans les mêmes conditions, sont reproductibles quelle que soit la profondeur d'implantation. Le Tableau 4.3 présente les taux de rétention moyens mesurés sur chacune de ces cartographies (µNRA), comparés aux valeurs obtenues sur les mêmes échantillons à l'échelle millimétrique (NRA).

	Imp. 750 nm		Imp. 3,2 µm	
ANALYSES	µNRA	NRA	µNRA	NRA
600 °C	59-62±1 %	62±2 %	88±1 %	90-97±2 %
800 °C	21-23±1 %	24±1 %	37-43±1 %	47±2 %
1000 °C	3±1 %	4±1 %	24±1 %	19±1 %
1200 °C	-	-	4±1 %	2±1 %

Tab. 4.3 – Taux de rétention du deutérium mesurés par microsonde nucléaire (µNRA) et macrofaisceau (NRA) dans le graphite nucléaire de SLA2 implanté à 70 et 390 keV, puis recuit pendant environ 300 h à différentes températures.

On peut voir que l'écart entre les données issues des analyses en micro- et macrofaisceau est généralement très faible, ce qui souligne une certaine homogénéité de comportement du deutérium à une échelle supérieure à quelques centaines de µm.

4.1.4 | Description qualitative du phénomène de diffusion vers la surface

Il a été vu en Figure 4.1 (section 4.1.2) que la migration du deutérium sous l'effet de la température se manifeste non seulement par son relâchement (diminution de l'aire du profil d'implantation), mais également sous la forme d'une diffusion en direction de la surface (élargissement unidirectionnel). Plus précisément, ce phénomène semble caractérisé par l'apparition et l'élargissement d'un second profil gaussien entre la surface et le profil d'implantation initial. La Figure 4.16 illustre cette observation en présentant l'ajustement des profils de deutérium obtenus après 4 h de recuit à 700 et 800 °C, par un modèle reposant sur la somme de deux gaussiennes.

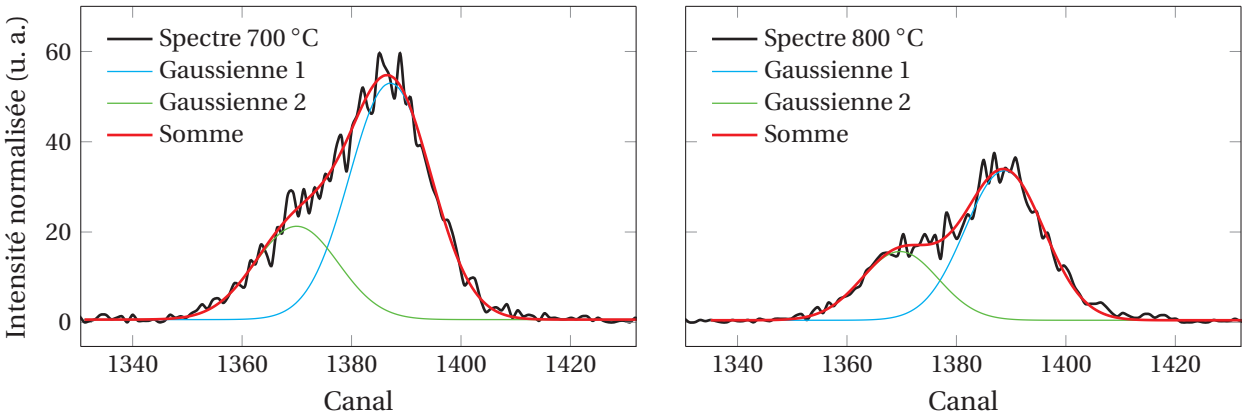


Fig. 4.16 – Double ajustement gaussien des profils obtenus sur les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 750 nm, puis recuits 4 h à 700 et 800 °C (cf. Figure 4.1 - section 4.1.2).

L'évolution des FWHM déduites d'un tel ajustement est présentée en fonction de la température en Figure 4.17. Les points situés en dessous de 600 °C correspondent aux FWHM des spectres non élargis (TQI-500 °C), assimilés à une seule gaussienne. L'ajustement de ces points par une droite quasi constante confirme en premier lieu l'absence de diffusion du deutérium jusqu'à 500 °C.

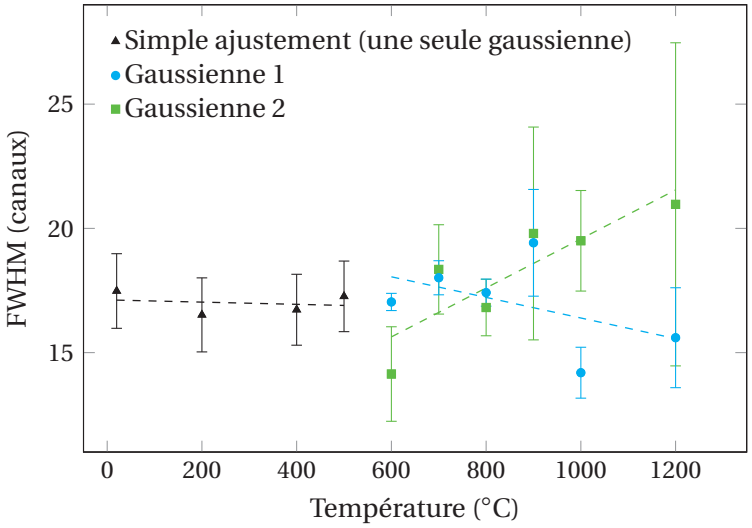


Fig. 4.17 – FWHM déduites de l'ajustement gaussien des profils présentés en Figure 4.1 (section 4.1.2).

De plus, bien que l'ensemble des profils reste sondé par la FWHM de la fonction d'excitation de la réaction D(^{3}He,p)^{4}He (0-1,4 µm avec un faisceau de 900 keV, cf. Chap. 3 - section 3.3.2), le fort

élargissement global observé à partir de 600 °C ne permet plus de considérer que la section efficace de réaction nucléaire reste quasi constante sur toute la largeur des pics de deutérium. D'après la Figure 4.1, le début des profils les plus élargis se situerait à une profondeur d'environ 300 nm, à laquelle la section efficace est près de 20 % plus faible qu'au R_p. La forme de ces profils est donc convoluée par l'évolution de la section efficace de réaction nucléaire dans la zone implantée, de sorte qu'il convient de rester prudent vis-à-vis des valeurs de FWHM reportées en Figure 4.17.

A partir de 600 °C, malgré la dispersion des points, ainsi que leurs barres d'erreur relativement élevées, il est possible d'observer des tendances d'évolution des profils. En particulier, on remarque que l'apparition d'un second profil (gaussienne 2), ainsi que son élargissement linéaire jusqu'à 1200 °C, température à laquelle la quasi totalité du deutérium a été relâchée, s'accompagnent d'une diminution de 10 % de la largeur du profil initial (gaussienne 1). Cet effet suggère d'une part l'existence de deux populations de deutérium, dont les mécanismes de piégeage et de migration thermique diffèrent, et d'autre part une corrélation entre les mécanismes migratoires régissant la croissance de la seconde population (gaussienne 2) au détriment de la première (gaussienne 1).

Notons que les difficultés liées à l'étalonnage en énergie des spectres NRA (cf. Chap. 3 - section 3.3.2.3) ne permettent pas de représenter la largeur des profils en nm plutôt qu'en canaux. Les valeurs de FWHM reportées en Figure 4.17 sont donc données à des fins uniquement qualitatives. Par ailleurs, la diminution de la quantité de deutérium retenue parallèlement à l'élargissement des profils complique leur ajustement en raison d'une statistique devenant très faible (voire quasi nulle à 1200 °C), ce qui explique les fortes incertitudes associées aux valeurs de FWHM comparativement à celles obtenues pour le relâchement (cf. Figure 4.2 - section 4.1.3). Ainsi, malgré un important travail d'optimisation de l'algorithme d'ajustement à deux gaussiennes réalisé avec l'aide de P.-A. PANTEL, doctorant au sein du groupe Théorie de l'IPNL, il n'a pas été possible de traiter l'ensemble des profils *via* ce type d'ajustement, et donc de caractériser de manière satisfaisante les cinétiques de diffusion du deutérium.

Il semble que la diffusion du deutérium et l'apparition d'un second profil dans la zone implantée soient étroitement liées au relâchement, dont les principaux mécanismes sont décrits en section 4.1.3.2. Il a donc été nécessaire d'élaborer un modèle permettant de coupler ces deux phénomènes migratoires (diffusion et relâchement) avec l'aide de P. SAINSOT (LaMCoS [5], INSA de Lyon). D'après les principes fondamentaux de la théorie de la diffusion décrits en Annexe D, la migration du deutérium dans le graphite peut en effet être formalisée dans le cas unidirectionnel selon Ox (axe normal à la surface de l'échantillon) par l'équation générale de transport 4.9.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}\right] + v_x\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} - kC(x,t) \tag{4.9}$$

où $C(x,t)$ est la concentration en deutérium à la profondeur x et au temps t, D son coefficient de diffusion apparente en $cm^2\ s^{-1}$, v_x sa vitesse de transport en $cm\ s^{-1}$ sous l'effet d'éventuelles forces d'entrainement dans la direction Ox, et k sa constante cinétique de relâchement en s^{-1}. Dans notre cas, la distribution initiale du deutérium, assimilée à un profil gaussien centré au R_p, est défini par la relation 4.10.

$$C(x, t=0) = C_0 \times \exp\left[-\frac{(x-R_p)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{4.10}$$

où C_0 est la concentration maximale en deutérium à la profondeur R_p, et σ l'écart-type de la distribution gaussienne.

5. Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures.

— Dans un premier temps, en assimilant le coefficient D à une constante, la solution de l'équation 4.9 dans un domaine infini peut être formalisée de la manière suivante.

$$C(x,t) = C_0 \times \exp(-kt) f(x,t) \tag{4.11}$$

En injectant cette solution dans l'équation 4.9, on obtient alors la relation 4.12.

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f(x,t)}{\partial x^2} + v_x \frac{\partial f(x,t)}{\partial x} \quad \text{avec} \quad f(x,t=0) = \exp\left[-\frac{(x-R_p)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{4.12}$$

La solution d'une telle équation dans le domaine $x \in]-\infty,+\infty[$ est obtenue à partir de la fonction de Green 4.13.

$$f(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{(x'-R_p)^2}{2\sigma^2}}}{2\sqrt{\pi D t}} \times e^{-\left(\frac{x-v_x t-x'}{2\sqrt{Dt}}\right)^2} dx' \tag{4.13}$$

Après intégration de cette fonction, on obtient finalement la concentration en deutérium à la profondeur x et au temps t, définie par les relations 4.14 et 4.15 (sous forme adimensionnée).

$$C(x,t) = \frac{C_0\sigma \times e^{-kt}}{\sqrt{\sigma^2+2Dt}} \times \exp\left[-\frac{(x-R_p+v_x t)^2}{2(\sigma^2+2Dt)}\right] \tag{4.14}$$

$$\overline{C}(x,t) = \frac{e^{-\bar{k}\bar{t}}}{\sqrt{1+2\bar{t}}} \times \exp\left[-\frac{(X-\overline{R}+\bar{v}\bar{t})^2}{2(1+2\bar{t})}\right] \tag{4.15}$$

$$\text{avec} \quad \overline{C} = \frac{C}{C_0} \quad \bar{k} = \frac{k\sigma^2}{D} \quad \overline{D} = 1 \quad \bar{t} = \frac{Dt}{\sigma^2} \quad X = \frac{x}{\sigma} \quad \overline{R} = \frac{R_p}{\sigma} \quad \text{et} \quad \bar{v} = \frac{v_x\sigma}{D}$$

— Nous avons ensuite considéré le cas d'un coefficient D variable. En se basant sur les mécanismes décrits en section 4.1.3.2, il est en effet probable que le coefficient de diffusion interstitielle du deutérium (libéré des sites 1) soit différent de celui associé à sa diffusion apparente à la surface des domaines cohérents. De plus, l'implantation ionique introduit dans le graphite un profil d'endommagement centré au niveau du R_d, quelques dizaines de nm avant le R_p du deutérium (cf. Chap. 3 - section 3.3.1). Le phénomène de diffusion décrit précédemment n'ayant pas été observé en direction de la zone non implantée, il pourrait ainsi être attribué à la présence de défauts dans la zone implantée entre la surface et le R_p. La distribution de ces défauts étant quasi gaussienne, nous avons fait l'hypothèse que l'évolution de D selon Ox présente un profil gaussien centré à proximité du R_d. Il convient de noter que cette hypothèse est purement qualitative dans la mesure où nous ne pouvons pas admettre avec certitude que l'évolution de D est directement proportionnelle à la quantité de défauts dans la zone implantée.

La Figure 4.18 illustre les calculs réalisés sous MATLAB[6] à partir de cette hypothèse, afin de modéliser l'évolution des profils d'implantation en deutérium dans les échantillons de graphite de SLA2 implantés à 750 nm, puis recuits 4 h à 700 et 800 °C (cf. Figure 4.16). Concrètement, les données expérimentales correspondant aux profils TQI (cercles bleus) sont adimensionnées, puis ajustées *via* une fonction gaussienne (ligne continue rouge). L'évolution de la concentration en deutérium est ensuite traitée numériquement à l'aide de la forme adimensionnée 4.16 de l'équation générale de transport, les paramètres caractérisant la forme gaussienne de D (position, amplitude et FWHM), ainsi que les coefficients adimensionnés de l'équation 4.16 ($\overline{D}$, $\bar{v}$ et $\bar{k}$) étant

6. *MATrix LABoratory.*

initialisés de façon à ajuster le calcul du profil théorique (ligne continue bleue) aux données expérimentales obtenues après recuit (cercles verts). On remarque en Figure 4.18 que cet ajustement nécessite l'utilisation d'un profil caractérisant l'évolution de D plus élargi à 800 °C qu'à 700 °C.

$$\frac{\partial \overline{C}(X,\bar{t})}{\partial \bar{t}} = \frac{\partial}{\partial X}\left[\overline{D}\frac{\partial \overline{C}(X,\bar{t})}{\partial X}\right] + \bar{v}\frac{\partial \overline{C}(X,\bar{t})}{\partial X} - \bar{k}\overline{C}(X,\bar{t}) \tag{4.16}$$

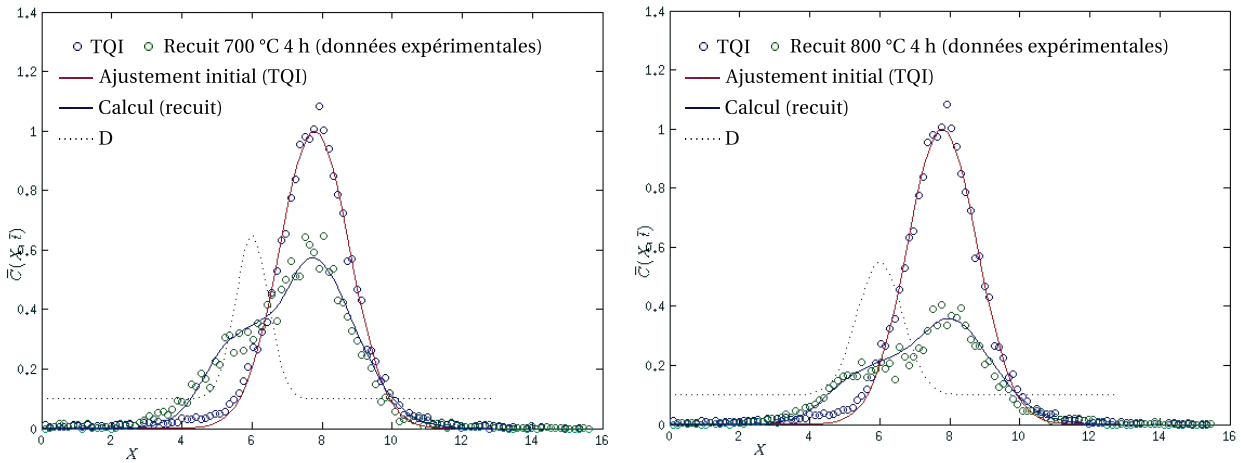


Fig. 4.18 – Modélisation de l'évolution des profils d'implantation dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés en deutérium à 750 nm, puis recuits 4 h à 700 et 800 °C (cf. Figure 4.16).

L'introduction d'un coefficient de diffusion D, caractérisé par une évolution gaussienne centrée aux alentours du R_d, permet ainsi de modéliser de manière très satisfaisante l'apparition et l'élargissement d'un second profil en direction de la surface, ce qui suggère que ce phénomène est effectivement lié à la présence de défauts dans la zone implantée. Lors des recuits, une partie du deutérium mis en mouvement sous l'effet de la température pourrait migrer à proximité du R_d, au sein d'une zone dans laquelle les chemins de migration, et donc le coefficient de diffusion du deutérium, sont susceptibles d'être modifiés par la présence de défauts, conduisant à l'apparition d'un second profil en direction de la surface. L'augmentation de la mobilité des lacunes avec la température entraînerait ensuite l'élargissement de la distribution des défauts, se traduisant par celui du profil caractérisant l'évolution de D, ainsi que du second profil de deutérium. Parallèlement, la migration thermique du deutérium continuerait d'alimenter ce second profil, contribuant également à son élargissement, au détriment du profil initial.

Finalement, bien que le comportement du deutérium soit dominé par les mécanismes de relâchement décrits en section 4.1.3.2, l'évolution de la population associée au second profil serait également régie par la mobilité et la recombinaison des défauts dans la zone implantée, ainsi que par la migration thermique du deutérium provenant du profil initial. D'après nos recherches bibliographiques, un tel phénomène ne semble pas avoir été reporté dans la littérature.

4.1.5 | Evolution structurale du graphite nucléaire lors des recuits

L'évolution de la structure du graphite nucléaire sous l'effet de la température a été étudiée à l'aide d'analyses Raman, réalisées dans les conditions décrites dans le Chapitre 3 (section 3.3.4.2). Rappelons que la profondeur sondée par le faisceau laser dans le graphite est de l'ordre d'une centaine de nm, de sorte que la structure analysée au sein de nos échantillons est à priori moins désordonnée qu'au niveau du R_d théorique ($\sim$ 725 nm pour l'implantation à 70 keV). La Figure 4.19 présente les spectres Raman obtenus au sein de zones claires du graphite de SLA2 après environ 300 h de recuit à différentes températures.

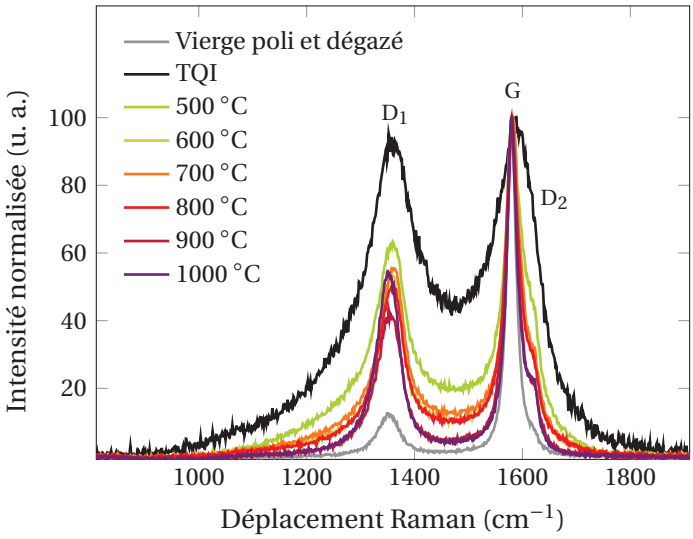


Fig. 4.19 – Spectres Raman obtenus sur les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés en deutérium à 750 nm, puis recuits à différentes températures pendant environ 300 h.

L'effet de la température se manifeste par une forte diminution de l'intensité des bandes de défauts (D_1 et D_2) ainsi que de la largeur des bandes G, D_1 et D_2, témoignant d'une réorganisation partielle de la structure du graphite. En particulier, l'affinement de la bande G traduit une augmentation du degré de graphitisation de la matrice, se manifestant par la croissance des domaines cohérents (réduction de la bande D_1), ainsi que par la réduction de la dispersion des distances interplanaires (bande D_2). La réduction de la largeur des bandes corrélée à l'augmentation de la température de recuit semble se produire en 3 étapes distinctes, intervenant respectivement à 500, 600-800, et 900-1000 °C. Ces températures sont en outre bien trop éloignées de la température de graphitisation du matériau (~ 2800 °C) pour permettre à celui ci de retrouver sa structure initiale relativement bien graphitisée. Même après traitement thermique à 1000 °C, le graphite implanté en deutérium reste donc plus déstructuré que le graphite vierge [7].

Ces observations sont illustrées d'une manière plus quantitative en Figure 4.20, présentant l'évolution des rapports d'intensités des bandes D_1 et G (I_{D_1}/I_G) en fonction de la température dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés en deutérium à 750 nm, puis recuits pendant 2 min et environ 300 h.

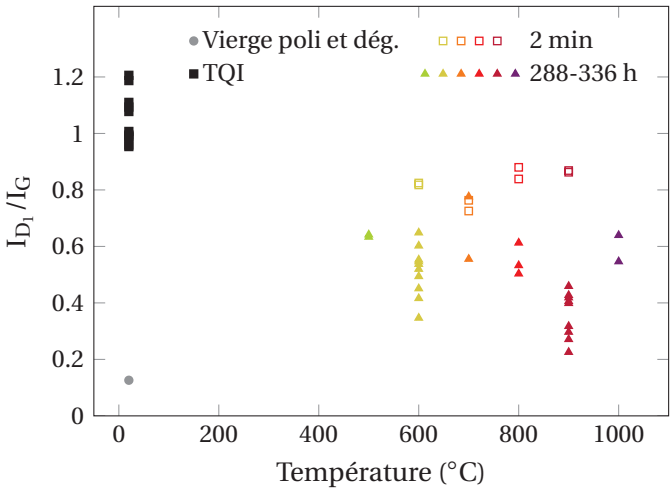


Fig. 4.20 – Evolution des rapports de bandes D_1 et G en fonction de la température dans le graphite de SLA2 implanté en deutérium à 750 nm, puis recuit pendant 2 min et environ 300 h.

Les points reportés à chaque température correspondent aux différents spectres acquis au sein de plusieurs zones homogènes (claires) afin d'évaluer la dispersion des rapports de bandes sur un

7. Les bandes de défauts observées sur les spectres acquis après les traitements thermiques à 1000 °C sont en effet encore bien supérieures à celles du graphite nucléaire vierge.

même échantillon. Malgré une forte dispersion des points, due à l'état de structure des différentes zones analysées, l'évolution de I_{D_1}/I_G permet de tirer quelques conclusions. Tout d'abord, rappelons que les rapports de bandes, de l'ordre de 0,1 dans le graphite nucléaire vierge, s'élèvent à 0,9-1 dans les échantillons TQI, voire 1,2 dans certaines zones particulièrement endommagées. Après recuits flash (2 min), le rapport I_{D_1}/I_G décroît à une valeur proche de 0,8, quelle que soit la température de recuit entre 600 et 900 °C. Cette observation suggère que la réorganisation structurale du graphite intervient dès 600 °C, puis n'évolue quasiment pas à plus haute température.

Après environ 300 h de recuit, les rapports de bandes diminuent aux alentours de 0,6, les points étant néanmoins très dispersés (entre 0,2 et 0,7). Avec un rapport I_{D_1}/I_G quasiment deux fois plus faible que dans les échantillons TQI, la restructuration du graphite semble débuter dès 500 °C, et même probablement aux températures inférieures. De nouveau, cette réorganisation structurale n'évolue quasiment pas à plus haute température, bien que la dispersion des valeurs ne permette pas l'observation d'une tendance clairement définie.

4.2 | Phénomènes migratoires et structuraux au sein du HOPG

L'étude des effets induits par la température au sein des échantillons de HOPG a été réalisée d'une part afin d'évaluer le rôle de la structure des matériaux à l'échelle macroscopique vis-à-vis des phénomènes de migration thermique du deutérium, et d'autre part dans le but d'obtenir des données relatives à l'évolution structurale du graphite lors des traitements thermiques.

4.2.1 | Comportement thermique du deutérium

Les profils issus de l'analyse par NRA des échantillons de HOPG suite à différents traitements thermiques sous atmosphère inerte ont été traités de manière à obtenir les taux de relâchement du deutérium tels que présentés en section 4.1.3 dans le cas du graphite nucléaire de SLA2. La Figure 4.21 présente ainsi les courbes d'ajustement des taux de relâchement du deutérium en fonction de la température dans les échantillons de HOPG et de graphite de SLA2 implantés à 750 nm (70 keV) et 3,2 µm (390 keV), puis recuits pendant différentes durées.

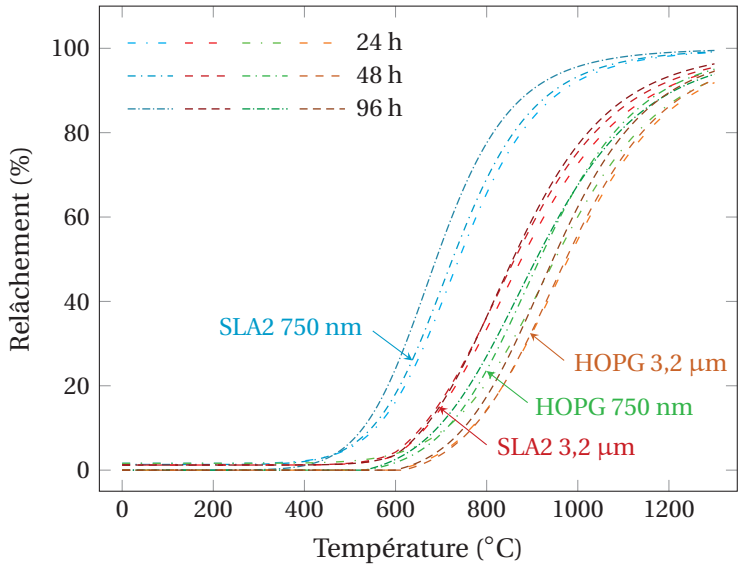


Fig. 4.21 – Tendances tirées de l'évolution des taux de relâchement du deutérium en fonction de la température dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 et de HOPG implantés à 750 nm et 3,2 µm, puis recuits pendant différentes durées.

Aux deux profondeurs d'implantation du deutérium, on observe un décalage du relâchement dans le HOPG vers les hautes températures par rapport aux données obtenues dans le graphite de SLA2. Notons que ce comportement a été observé quel que soit le temps de recuit entre 30 min et environ 300 h (seules les courbes de relâchement correspondant à 24, 48 et 96 h de recuit ont été

reportées en Figure 4.21 afin d'en faciliter la lecture). A une température et une profondeur données, le relâchement est donc plus faible dans le HOPG que dans le graphite nucléaire, et semble de surcroît également plus faible dans le HOPG implanté à 750 nm que dans le graphite de SLA2 implanté à 3,2 µm. Deux arguments peuvent être avancés afin d'expliquer ces observations.

D'une part, les pores interconnectés du graphite nucléaire forment des courts-circuits de migration vers la surface, favorisant le relâchement du deutérium *via* la porosité ouverte du matériau. Il a notamment été vu en section 4.1.3.2 que le taux de relâchement dépend fortement de la quantité de deutérium piégé à proximité des surfaces libres du graphite, et relâché durant le régime initial (I) de la cinétique de relâchement, si bien qu'il est d'autant plus élevé que le graphite est poreux. D'après ce qui a été vu dans le Chapitre 3 (section 3.3.4.1), le morcellement des plans graphènes de surface, induit dans le HOPG par l'implantation ionique, produit également des courts-circuits de migration, mais dont l'effet est visiblement plus limité que celui de la forte porosité inter- et intragranulaire du graphite nucléaire.

D'autre part, du fait de la forte cristallinité du HOPG, la majeure partie du deutérium y est probablement piégée au niveau de sites interstitiels de haute énergie (sites 1). Les sites de plus faible énergie (sites 2) ne se trouvent en effet qu'en bord de domaines cohérents, soit, dans le cas du HOPG, essentiellement au niveau des fractures superficielles induites par l'implantation ionique. La proportion de sites 2 étant bien plus élevée dans le graphite nucléaire en raison de sa structure polycristalline hétérogène, le deutérium y est donc à priori plus mobilisable, de sorte que son relâchement thermique est supérieur à celui mis en évidence dans le HOPG. D'après les observations décrites en section 4.1.3.4 (Figure 4.12), la présence de liant favorise de surcroît le relâchement du deutérium dans le graphite nucléaire.

On observe en Figure 4.21 que les courbes correspondant aux implantations à 750 nm et 3,2 µm sont considérablement plus proches dans le cas du HOPG que dans celui du graphite de SLA2. Ce phénomène est essentiellement dû à l'effet des porosités interconnectées du graphite nucléaire sur les chemins de migration du deutérium, favorisant l'influence de la proximité de la surface de manière bien plus prononcée dans le graphite de SLA2 que dans le HOPG. Une telle observation confirme le fait que les courts-circuits formés lors de l'implantation par le morcellement superficiel du HOPG agissent sur le relâchement du deutérium de façon limitée, comparativement aux pores interconnectés du graphite nucléaire. Cette conclusion est également illustrée en Figure 4.22, présentant l'évolution de l'écart entre les taux de relâchement obtenus dans le graphite de SLA2 et le HOPG pour différents temps de recuit.

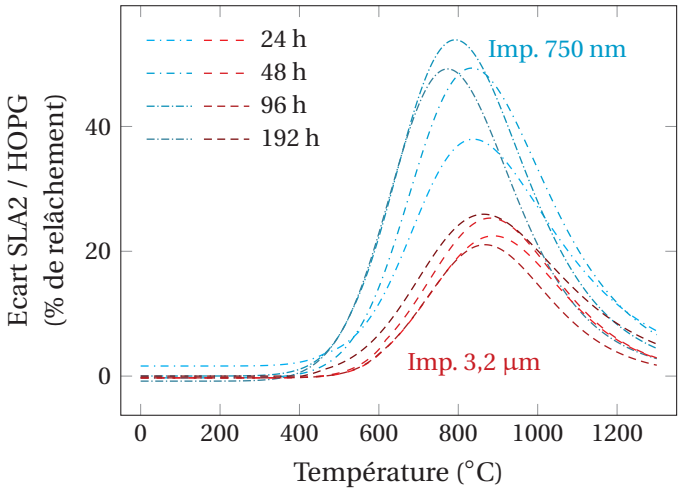


Fig. 4.22 – Evolution de l'écart entre les taux de relâchement du deutérium dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 et de HOPG implantés à 750 nm et 3,2 µm, puis recuits pendant différentes durées.

On remarque que cet écart est globalement deux fois plus élevé à 750 nm qu'à 3,2 μm, traduisant le fait que la proximité de la surface favorise davantage le relâchement dans le graphite nucléaire que dans le HOPG. La migration du deutérium implanté à 3,2 μm intervenant à plus haute température que celle du deutérium implanté à 750 nm, les courbes d'évolution de l'écart SLA2/HOPG à 3,2 μm sont donc logiquement décalées vers les hautes températures par rapport à celles obtenues à 750 nm. D'une manière générale, l'écart SLA2/HOPG augmente rapidement dès le début du relâchement, *i.e.* entre 400 et 600 °C selon la profondeur d'implantation et le temps de recuit, jusqu'à atteindre un maximum situé entre 800 et 900 °C. Il décroît à plus haute température en raison du fort relâchement global, quels que soient le matériau, la profondeur et le temps de recuit. Notons également que l'effet de ce dernier semble davantage marqué à 750 nm qu'à 3,2 μm.

On retiendra finalement qu'en raison des propriétés hautement cristallines du HOPG (absence de pores et abondance des sites interstitiels), le relâchement thermique du deutérium y est considérablement plus faible que dans le graphite nucléaire. Au sein de ce dernier, les nombreuses porosités interconnectées favorisent par ailleurs le relâchement du deutérium à proximité de la surface de manière bien plus prononcée que dans le HOPG.

4.2.2 | Evolution structurale du HOPG lors des recuits

Les états de surface et de structure du HOPG ont été analysés après traitements thermiques par microscopie optique, microspectroscopie Raman et MET. L'essentiel des caractérisations a été réalisé sur les échantillons implantés en deutérium à 750 nm. Ces derniers ont en effet subi lors de l'implantation un endommagement superficiel plus élevé qu'aux autres profondeurs/énergies (cf. Chap. 3 - section 3.3.4.2), et sont donc susceptibles d'avoir connu une évolution structurale plus marquée lors des recuits.

4.2.2.1 | Observations de surface par microscopie optique

Il a été observé des modifications de l'état de surface du HOPG sous l'effet de la température, visibles par MEB, mais mises en évidence de manière nettement plus prononcée par microscopie optique. Ces observations sont illustrées en Figure 4.23, présentant les images optiques de la surface des échantillons de HOPG implantés en deutérium à 750 nm, puis recuits pendant 1 h à 800 °C (a) et 1000 °C (b).

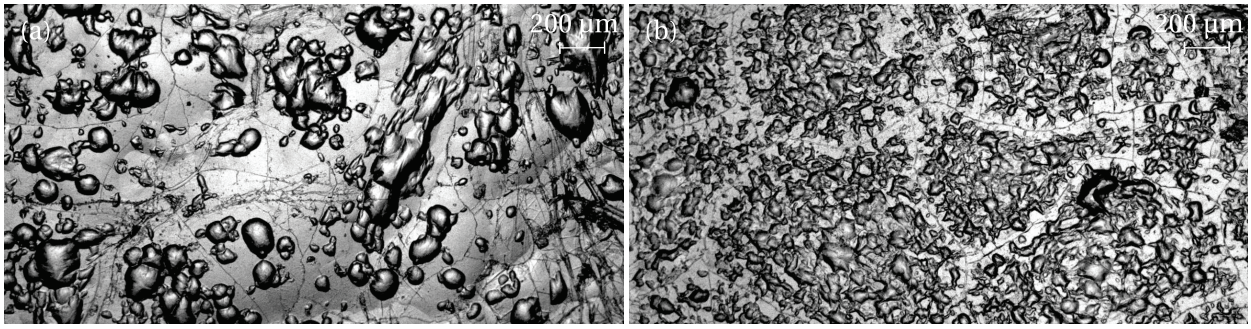


Fig. 4.23 – Images optiques de la surface des échantillons de HOPG implantés en deutérium à 750 nm, puis recuits pendant 1 h à 800 °C (a) et 1000 °C (b).

Suite aux traitements thermiques, le HOPG présente de nombreux gonflements sur l'ensemble de sa surface, à l'exception de la zone couverte durant l'implantation par la vis de soutien fixée au porte-échantillons (non visible en Figure 4.23). De plus, ce phénomène n'ayant pas été observé lors du dégazage à 1200 °C des échantillons de HOPG (cf. Chap. 3 - section 3.1), il semblerait donc traduire un effet couplé de l'implantation ionique et de la température. Les gonflements visualisés en Figure 4.23 ont également été observés à 600 °C mais de manière bien plus sporadique, si bien

que leur densité surfacique augmente fortement avec la température de recuit. On remarque également que ces gonflements se concentrent à l'intérieur des zones délimitées par les larges fractures de taille millimétrique causées par l'implantation, cet effet étant particulièrement visible à 1000 °C (b). L'étendue spatiale de chaque bosse, de l'ordre de 20 à 100, voire 200 μm à 800 °C, semble par ailleurs décroître avec la température, valant en moyenne 10 à 50, voire 100 μm au maximum à 1000 °C.

La hauteur de ces gonflements a quant à elle été déterminée par interférométrie optique avec l'aide de P. SAINSOT au LaMCoS, sur un profilomètre optique Fogale Nanotech couplé à un système de microscopie interférométrique Microsurf 3D. La Figure 4.24 présente un exemple d'image obtenue par interférométrie à la surface de l'échantillon de HOPG recuit 1 h à 800 °C, visualisée en Figure 4.23 (a). Ce type d'image a permis d'estimer la hauteur des gonflements à une valeur élevée, généralement comprise entre 2 et 4 μm.

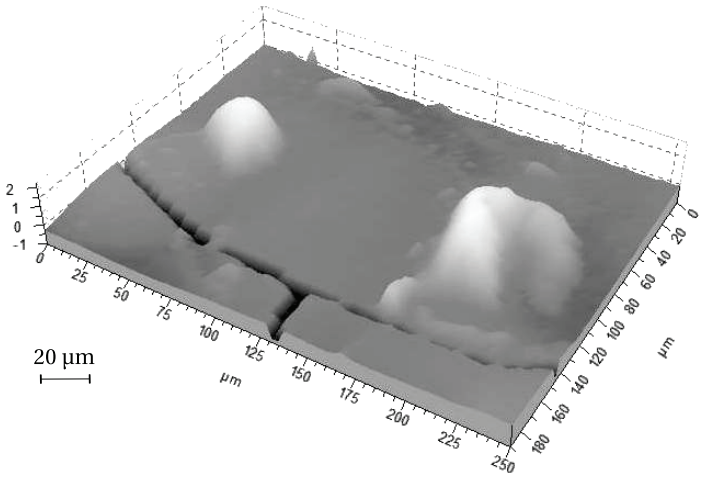


Fig. 4.24 – Image obtenue par interférométrie optique à la surface d'un échantillon de HOPG implanté en deutérium à 750 nm, puis recuit 1 h à 800 °C (cf. Figure 4.23, a).

Des observations analogues ont été reportées dans le cadre de nombreuses études relatives aux effets structuraux induits dans le HOPG par irradiation ionique entre la température ambiante et environ 500 °C [Kappel *et al.* 1997, Gras-Martí *et al.* 1995, Li *et al.* 1994, Kappel et Küppers 1999, Porte *et al.* 1989, Coratger *et al.* 1992]. Systématiquement, les auteurs attribuent ce type de gonflements à la migration des atomes de carbone éjectés en position interstitielle durant l'irradiation, conduisant à la création de clusters de carbone en subsurface du graphite dès la température ambiante (cf. Chap. 2 - section 2.2.2). Les tensions mécaniques internes engendrées par l'accumulation des interstitiels entraîneraient également une courbure des plans superficiels se traduisant par la formation de gonflements en surface. Dans une moindre mesure, le piégeage et l'accumulation des ions incidents en position interstitielle pourraient localement conduire au même effet [Marton *et al.* 1995].

Il convient cependant de remarquer que les gonflements mis en évidence au cours de ces travaux, dont un exemple est illustré en Figure 4.25, se forment dès l'irradiation à RT, puis croissent avec la température jusqu'à atteindre des tailles maximales de l'ordre de quelques Å à quelques centaines de nm de diamètre, et de 1 Å à quelques dizaines de nm de hauteur selon les conditions d'irradiation (ions, énergie, fluence). Les gonflements observés dans le cadre de notre étude apparaissent uniquement après les traitements thermiques au-dessus de 600 °C, mais atteignent des tailles 100 à 1000 fois plus élevées que celles reportées dans la littérature.

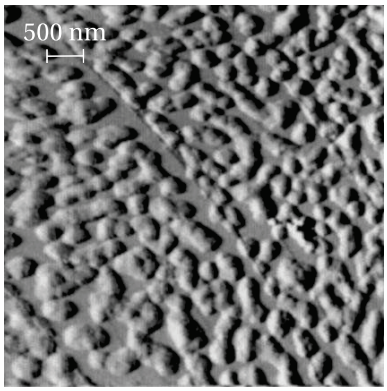


Fig. 4.25 – Image AFM (*Atomic Force Microscopy* - Microscopie à Force Atomique) obtenue par topographie différentielle sur une zone de 5×5 μm^2 à la surface d'un échantillon de HOPG irradié avec des ions hélium de 500 eV à une fluence de $3{,}8\times10^{15}$ He cm^{-2} et une température de 200 °C [Kappel et Küppers 1999].

Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les ions utilisés lors de ces travaux (He, C, N, S, Ar, Xe, etc) soient d'une part plus lourds que le deutérium, et d'autre part accélérés à relativement basse énergie (de l'ordre de 50 eV à 50 keV). Les atomes de carbone déplacés ainsi que les ions piégés en position interstitielle sont donc essentiellement situés en très proche surface du HOPG, favorisant la formation de gonflements dès la température ambiante, puis leur croissance à des températures d'irradiation inférieures à 500 °C. Dans le cadre de notre étude, le deutérium implanté à 70 keV, ainsi que les atomes de carbone déplacés par l'implantation, sont localisés bien plus en profondeur (> 700 nm), ce qui pourrait expliquer l'absence de gonflement au sein des échantillons TQI, *i.e.* à RT. Lors des traitements thermiques, la migration des interstitiels sous l'effet de la température pourrait entraîner la formation de clusters à l'origine des gonflements visibles en surface à partir de 600 °C. Par ailleurs, de tels gonflements ont également été observés à la surface des échantillons de HOPG implantés en deutérium à 3,2 μm (390 keV), mais à plus haute température et en moins grande quantité, ce qui confirme nos hypothèses.

Notre fluence d'implantation élevée (5×10^{16} D^+ cm^{-2}) implique que l'endommagement du HOPG, ainsi que la quantité d'ions piégés en position interstitielle, soient plus élevés dans le cadre de notre étude que dans celles référencées précédemment, pour lesquelles les fluences d'irradiation sont généralement très faibles (~ 10^{12} à 10^{15} ions cm^{-2}). De fait, il semble normal d'observer des gonflements plus importants que ceux reportés dans la littérature.

Notons néanmoins que notre étude repose sur une implantation en deutérium à RT suivie de traitements thermiques entre 600 et 1000 °C, alors que les études mentionnées ici se réfèrent à des échantillons uniquement irradiés, et dans certains cas chauffés simultanément à des températures comprises entre RT et environ 500 °C. Ainsi, l'augmentation de la température se traduit dans notre cas par une augmentation de la densité surfacique de gonflements, associée à une diminution de leur taille, les travaux cités plus haut reportant quant à eux une évolution inverse. Les paramètres régissant la migration des interstitiels, et donc la formation des gonflements, pourraient donc être radicalement différents selon les conditions expérimentales propres à chaque étude, notamment vis-à-vis des phénomènes de recombinaison des défauts durant l'irradiation en température ou suivie de recuits thermiques.

La Figure 4.26 présente l'image optique obtenue à la surface de l'échantillon de HOPG recuit à 800 °C (cf. Figure 4.23, a) pendant 47 h supplémentaires (soit une durée totale de 48 h). On observe que les gonflements observés après 1 h de recuit semblent pour la plupart s'être effondrés, laissant place à des cratères de tailles micrométriques à quasi millimétriques. Deux hypothèses peuvent être formulées afin d'expliquer ce phénomène (également observé à 1000 °C). Premièrement, sachant qu'au-dessus de 300 °C, les lacunes deviennent de plus en plus mobiles (cf. Chap. 2 - section 2.2.2), l'augmentation du temps de recuit à 800 ou 1000 °C pourrait finalement conduire à la recombinaison de ces lacunes avec les interstitiels, entraînant la disparition progressive des clusters de carbone à l'origine des gonflements, et donc l'effondrement de ces derniers.

Fig. 4.26 – Image optique de la surface d'un échantillon de HOPG implanté en deutérium à 750 nm, puis recuit 48 h à 800 °C.

Deuxièmement, les clusters interstitiels étant susceptibles d'accueillir des sites de piégeage à haute énergie (sites 1), une partie du deutérium implanté pourrait avoir migré lors des recuits au sein des gonflements induits par ces clusters. L'augmentation du temps de recuit entraînerait par la suite une accumulation du deutérium dans ces zones, puis son relâchement [8] *via* les microfissures formées au sein des plans superficiels lors de l'implantation (cf. Chap. 3 - section 3.3.4.1), contribuant alors également à l'effondrement des gonflements. La formation puis la disparition de ces derniers entraînent finalement une dégradation considérable de l'état de surface des échantillons de HOPG suite aux traitements thermiques.

4.2.2.2 | Analyses structurales par microspectroscopie Raman

Afin d'étudier l'évolution de la structure du HOPG sous l'effet de la température (à une profondeur de l'ordre de 100 nm), des analyses Raman ont été réalisées au sein des échantillons recuits à différentes températures sur des durées totales d'environ 300 h. La Figure 4.27 présente les spectres Raman ainsi que l'évolution des rapports de bandes issus de ces analyses. A l'instar des observations décrites en section 4.1.5 dans le cas du graphite nucléaire de SLA2, l'effet de la température dans le HOPG implanté en deutérium à 750 nm se manifeste en (a) par une forte diminution de l'intensité des bandes de défauts (D_1 et D_2) ainsi que de la largeur des bandes G, D_1 et D_2, témoignant d'une réorganisation partielle de la structure du matériau (croissance des domaines cohérents et réduction de la dispersion des distances interplanaires).

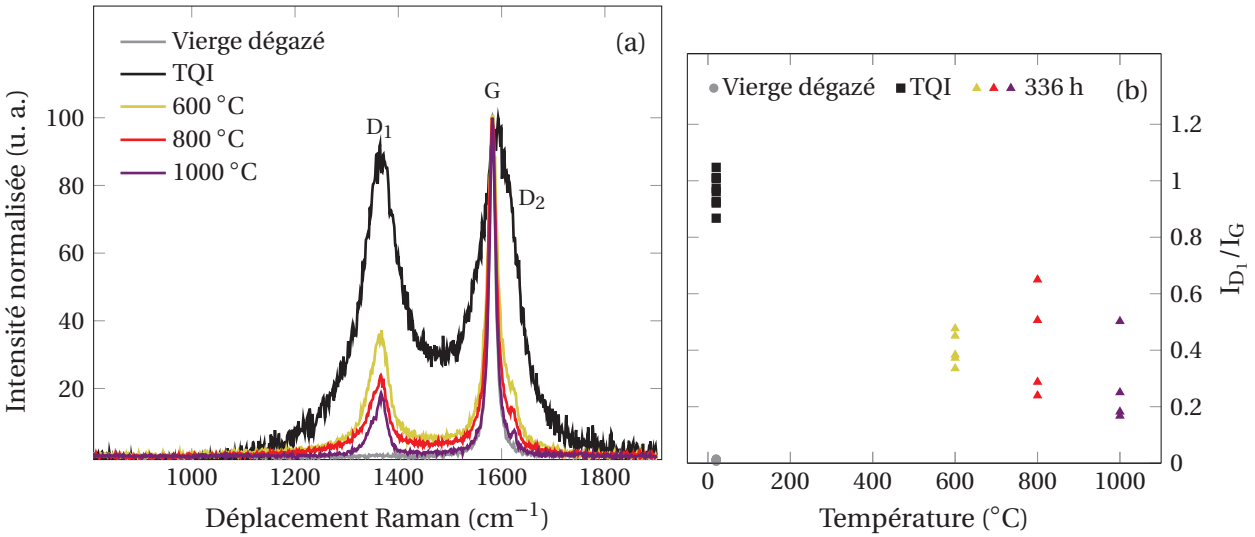


Fig. 4.27 – Spectres Raman (a) et évolution des rapports de bandes D_1 et G (b) dans les échantillons de HOPG implantés à 750 nm, puis recuits à différentes températures pendant environ 300 h.

8. A 800 °C, le taux de relâchement du deutérium, de l'ordre de 10 % sur 1 h de recuit, atteint 20 à 25 % sur 48 h. A 1000 °C, il passe de 45 à 60 % pour les mêmes temps de recuit.

Les rapports de bandes présentés en (b), inférieurs à 0,01 dans le HOPG vierge, s'élèvent à 0,9-1 dans les échantillons TQI, puis diminuent aux alentours de 0,4 après environ 300 h de recuit (les points restant cependant dispersés entre 0,2 et 0,6). Cette décroissance étant sensiblement plus élevée que dans le graphite nucléaire (~ 0,6, cf. Figure 4.20 - section 4.1.5), la restructuration partielle du graphite à une température donnée semble donc plus efficace dans le HOPG, en particulier à 800 et 1000 °C. Il a en effet été vu dans le Chapitre 3 (section 3.3.4.2) que la nature très ordonnée du HOPG implique l'absence de bandes de défauts sur le spectre Raman du HOPG vierge, contrairement au graphite de SLA2. La guérison partielle de l'endommagement avec la température tend à rapprocher les deux matériaux de leur état initial, *i.e.* avant implantation, sans toutefois jamais l'atteindre [9], de sorte qu'il semble cohérent d'observer des bandes de défauts plus réduites après traitements thermiques dans le HOPG que dans le graphite nucléaire.

Bien que l'on puisse discerner une légère diminution des rapports de bandes entre 600 °C (~ 0,4) et 1000 °C (~ 0,2), leur évolution reste néanmoins très faible sur cette plage de températures. Toutefois, la dispersion des points ne permet pas de conclure quant à la représentativité de cette évolution.

4.2.2.3 | Etude nanostructurale par MET

Dans le but de quantifier davantage l'effet de la température sur l'évolution structurale du HOPG, un échantillon implanté en deutérium à 750 nm, puis recuit à 800 °C sur une durée totale de 100 h, a été observé à l'échelle nanométrique par MET. La Figure 4.28 présente les images MET de la lame mince issue de cet échantillon. Rappelons que la région supérieure de la lame (zone sombre située en haut à droite des images) correspond à la couche de platine déposée sur l'échantillon lors de la découpe de la lame par FIB. Les fluctuations longitudinales plus ou moins sombres traduisent quant à elles des variations d'épaisseur de la lame (dues à la découpe), alors que les étroites franges blanches (flèches) correspondent à des zones très déstructurées, formées lors de la synthèse du HOPG (pyrolyse sous pression, cf. Chap. 3 - section 3.1.2).

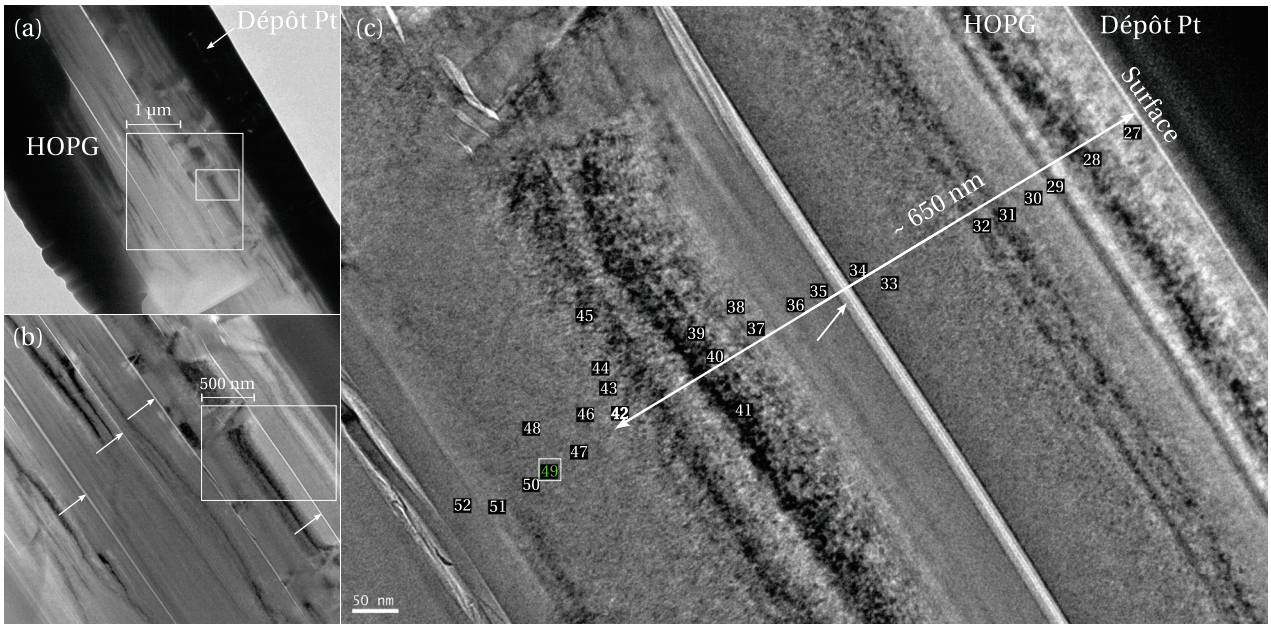


Fig. 4.28 – Images MET de la lame mince issue d'un échantillon de HOPG implanté en deutérium à 750 nm, puis recuit pendant environ 100 h à 800 °C.

9. En effet, la valeur des rapports de bandes observées en (b), ainsi que la présence des bandes de défauts au sein des spectres présentés en (a), montrent que les traitements thermiques jusqu'à 1000 °C ne permettent pas de retrouver la structure initiale très ordonnée du HOPG vierge, dont le spectre Raman est dépourvu de bandes de défauts.

Les images repérées en (c) ont été obtenues à plus fort grossissement (×400 000) au sein de zones réparties de façon régulière entre la surface du HOPG et une profondeur de l'ordre de 850 nm. Le traitement quantitatif de ces clichés a par la suite été réalisé *via* la méthode d'analyse d'images exposée dans le Chapitre 3 (section 3.3.4.3). La Figure 4.29 illustre le traitement des clichés 16 et 49 obtenus sur les lames minces des échantillons de HOPG respectivement TQI et recuit à 800 °C.

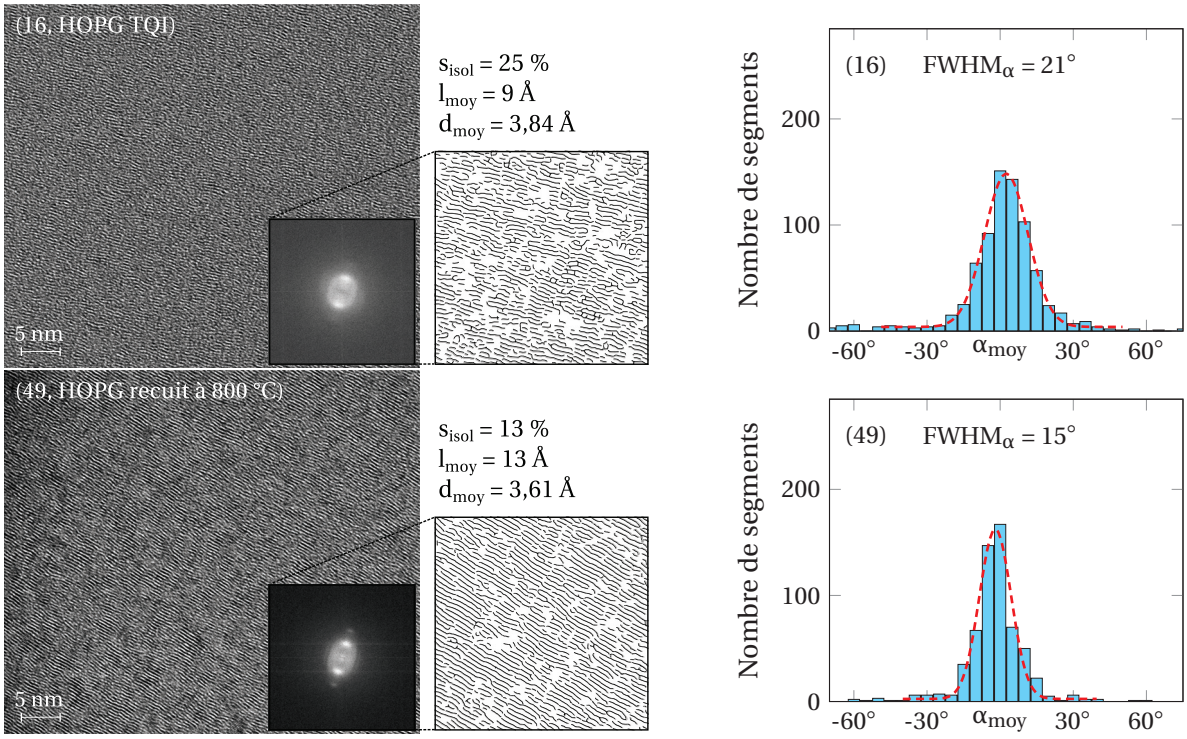


Fig. 4.29 – Traitement quantitatif des clichés 16 et 49 obtenus sur les lames minces présentées respectivement en Figures 3.26 (TQI, cf. Chap. 3 - section 3.3.4.3) et 4.28 (recuit à 800 °C).

La comparaison de ces deux clichés, acquis au voisinage du R_d (~ 725 nm), soit au maximum d'endommagement de la zone implantée, met en évidence la restructuration partielle du HOPG sous l'effet de la température. Ce phénomène est visible au niveau de la TF ainsi que sur les squelettes des images, et se traduit notamment par une forte diminution du nombre de plans isolés (s_{isol}), ainsi que par un allongement des segments (l_{moy}), associé à une réduction de leur dispersion angulaire (FWHM$_\alpha$) et de la distance interplanaire moyenne (d_{moy}). Les valeurs de ces paramètres étant néanmoins encore supérieures (ou inférieure dans le cas de l_{moy}) à celles obtenues dans la zone non implantée de l'échantillon TQI (cf. Chap. 3 - Figure 3.29), elles confirment le fait qu'après traitements thermiques, le HOPG implanté en deutérium reste davantage déstructuré que le HOPG vierge (cf. section 4.2.2.2).

La Figure 4.30 présente l'évolution spatiale de la dispersion angulaire des segments (FWHM$_\alpha$, triangles rouges) et de la distance interplanaire moyenne (d_{moy}, croix bleues) au sein de la lame mince issue de l'échantillon de HOPG recuit à 800 °C (cf. Figure 4.28). Ces données sont comparées d'une part aux courbes obtenues dans le HOPG TQI (lignes tiretées rouge et bleue), et d'autre part avec le profil théorique de défauts simulé par SRIM (ligne noire). On observe que la dispersion angulaire des plans et la distance interplanaire moyenne sont significativement plus faibles dans le HOPG recuit à 800 °C que dans le HOPG TQI, traduisant de manière quantitative les observations décrites précédemment. En particulier, la distance interplanaire moyenne en surface et en fin de profil d'endommagement après recuit à 800 °C descend à environ 3,4 Å , cette valeur étant même inférieure à celle obtenue dans la zone non implantée du HOPG TQI.

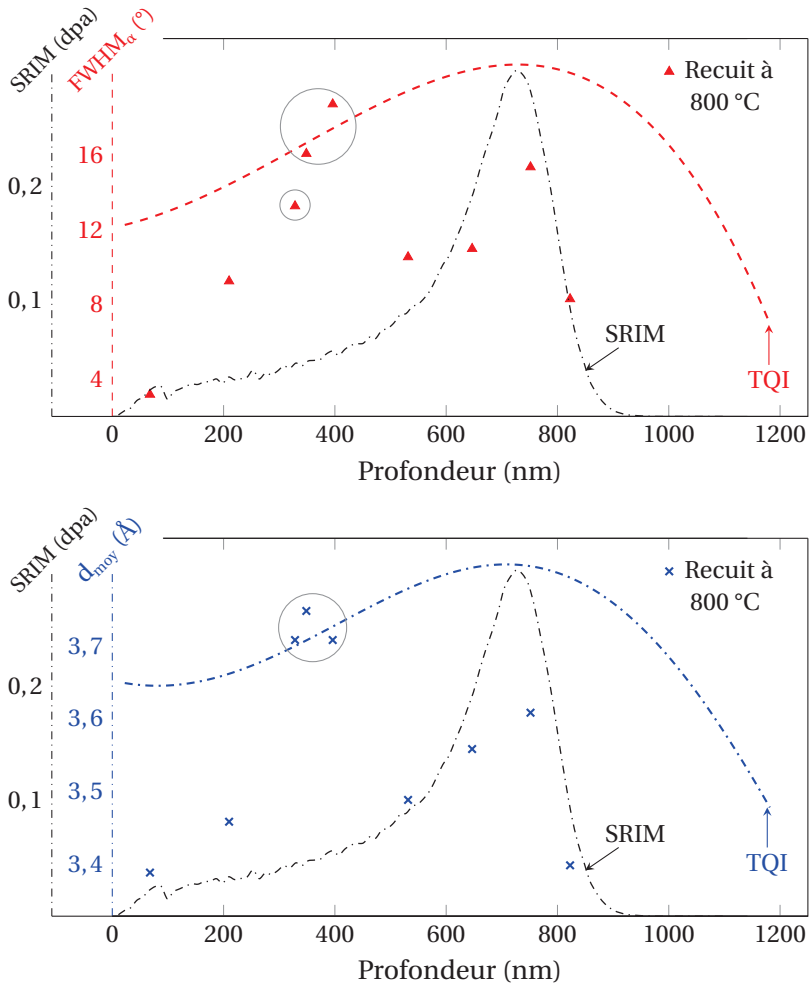


Fig. 4.30 – Evolutions spatiales de la largeur des distributions angulaires des plans ($FWHM_\alpha$) et de la distance interplanaire moyenne (d_{moy}) au sein des lames minces issues des échantillons TQI (lignes tiretées rouge et bleue, cf. Chap. 3 - Figure 3.26) et recuit à 800 °C (symboles, cf. Figure 4.28), comparées au profil théorique de défauts d'implantation dans le HOPG (SRIM, ligne tiretée noire).

Néanmoins, on remarque une zone encore fortement endommagée située entre 300 et 400 nm de profondeur (cercles gris), se traduisant par des valeurs de $FWHM_\alpha$ et d_{moy} d'une part supérieures à celles observées au R_d (~ 750 nm), et d'autre part très proches des courbes obtenues dans le HOPG TQI. D'après la Figure 4.28 (c, flèche), cet effet s'explique aisément par la présence vers 350 nm de l'une des étroites franges blanches fortement déstructurées, formées lors de la synthèse du HOPG. Les clichés 33, 34 et 35, correspondant aux points inclus dans les cercles gris tracés en Figure 4.30, ont été obtenus directement à proximité de cette frange, de sorte que la région couverte par ces images présente un endommagement accru, et ce malgré l'effet de la température à 800 °C, visiblement assez limité au sein de cette zone initialement très désordonnée.

Par ailleurs, l'évolution spatiale des valeurs de $FWHM_\alpha$ et d_{moy} dans le HOPG recuit à 800 °C semble bien plus cohérente avec le profil théorique de défauts (SRIM) que ne le sont les courbes obtenues dans le HOPG TQI. En particulier, le profil d'endommagement déduit des observations MET est considérablement moins élargi après traitement thermique, traduisant la restructuration partielle du matériau. Cet effet suggère par ailleurs que la largeur des profils obtenus dans le HOPG TQI ne résulte pas d'un endommagement causé par la découpe de la lame, ou bien d'une dégradation structurale du HOPG sous le faisceau d'électrons du microscope, contrairement à ce qui avait initialement été supposé.

4.3 | Synthèse des effets thermiques observés sous atmosphère inerte

Les études réalisées sous atmosphère inerte ont permis de caractériser l'effet de la température, d'une part sur les propriétés structurales du graphite nucléaire de SLA2 et du HOPG, et d'autre part sur le comportement du deutérium implanté dans ces matériaux.

4.3.1 | Effets structuraux

Les principaux effets structuraux mis en évidence lors de cette étude sont liés à une restructuration partielle du graphite après les traitements thermiques sous atmosphère inerte. Malgré la forte dispersion de données, des analyses Raman ont permis d'observer une diminution des bandes de défauts, traduisant la croissance modérée des domaines cohérents dès les temps courts (~ 2 min) et les basses températures (< 500 °C). Cette croissance est sensiblement plus marquée pour des temps de l'ordre de 300 h, mais n'évolue que très peu avec la température entre 500 et 1000 °C. Elle est de surcroît plus importante au sein du HOPG en raison de la nature initialement très ordonnée de ce dernier, à l'origine d'une restructuration plus efficace que dans le graphite nucléaire.

Le traitement quantitatif des images MET obtenues au sein d'un échantillon de HOPG recuit à 800 °C pendant 100 h, a également mis en évidence la restructuration partielle du matériau sous l'effet de la température. En particulier, il a été observé une diminution de la dispersion angulaire des plans ainsi que des distances interplanaires dans la zone implantée, associée à une forte réduction de la largeur du profil d'endommagement. Malgré cette réorganisation partielle des domaines cohérents, il a été montré qu'aux températures considérées (< 1200 °C), bien inférieures à la température de graphitisation (~ 2800 °C), ces domaines restent davantage déstructurés qu'au sein du graphite vierge.

Enfin, des observations par microscopie optique ont mis en évidence une forte dégradation de la surface des échantillons de HOPG, due à la présence de nombreux gonflements de taille micrométrique. Ces derniers apparaissent sporadiquement aux alentours de 600 °C, puis couvrent l'intégralité de la surface à partir de 1000 °C. Un tel phénomène pourrait être lié à la migration thermique des atomes de carbone éjectés en positions interstitielle durant l'implantation, conduisant à la formation de clusters en subsurface du HOPG, puis à la courbure des plans superficiels sous les tensions mécaniques internes. La migration puis l'accumulation d'une certaine quantité de deutérium au niveau de ces clusters pourraient également favoriser de tels gonflements. Ces derniers finissent par s'effondrer au delà de quelques dizaines d'heures de recuits, potentiellement sous les effets conjoints de la recombinaison des défauts et du relâchement du deutérium.

4.3.2 | Phénomènes migratoires

Le principal phénomène associé à la migration thermique du deutérium dans le graphite est un relâchement se manifestant par une diminution de l'aire des profils d'implantation. A une profondeur donnée, les cinétiques de relâchement du deutérium à différentes températures ont permis d'identifier les principaux mécanismes migratoires mis en jeu au sein du graphite nucléaire. L'évolution temporelle des taux de relâchement semble ainsi résulter de la succession de trois régimes.

— Un régime initial relativement rapide (quelques minutes à quelques heures selon la température) contrôlé par le dépiégeage thermique du deutérium au niveau des sites localisés à proximité des surfaces libres du graphite, avec un relâchement quasi instantané par perméation dans la porosité ouverte. Bien que le comportement du deutérium soit homogène à l'échelle de quelques centaines de µm, des cartographie par microsonde nucléaire ont mis en évidence cet appauvrissement préférentiel en bordure des pores à l'issue du régime initial.

— Un régime transitoire contrôlé par la diffusion apparente du deutérium accompagnée de séquences de dissociation-recombinaison moléculaire à la surface des domaines cohérents, et résultant de son dépiégeage thermique des sites localisés à l'intérieur des grains. Ce régime est donc caractérisé par un ralentissement de la cinétique de relâchement, suite au dépiégeage du deutérium mobilisable en bordures de pores à une température donnée.

— Enfin, un régime de saturation également contrôlé par la diffusion apparente à la surface des domaines cohérents, correspondant plus spécifiquement au relâchement résiduel du deutérium initialement piégé au niveau des sites interstitiels de haute énergie. Les cartographies par microsonde nucléaire montrent en effet qu'en régime de saturation, le deutérium est essentiellement localisé au niveau de certains grains.

D'une manière générale, le relâchement du deutérium intervient entre 400 et 600 °C selon le temps de recuit et la profondeur d'implantation, puis évolue quasi linéairement jusqu'à atteindre un taux de 80 % entre 800 et 1000 °C, avant de ralentir jusqu'au relâchement total au delà de 1000 °C. L'influence de la proximité de la surface se manifeste essentiellement en dessous de 900 °C par un relâchement nettement supérieur à 750 nm qu'aux autres profondeurs. Cet effet est par ailleurs d'autant plus marqué que le temps de recuit est élevé. A plus haute température, le relâchement devenant très important quelle que soit la profondeur d'implantation, le comportement du deutérium devient quasi indépendant de la distance à la surface jusqu'à environ 3 μm. L'augmentation du temps de recuit agit alors essentiellement en profondeur, la quasi totalité du deutérium implanté à proximité de la surface étant relâchée dès les temps courts.

Le taux de relâchement à une température et une profondeur données est quasi exclusivement défini lors du régime initial, de sorte qu'il augmente fortement avec la porosité du graphite. Il a ainsi été mesuré des taux de relâchement bien inférieurs dans le HOPG (non poreux) que dans le graphite nucléaire de SLA2, l'écart entre les données obtenues dans ces deux matériaux présentant un maximum situé entre 800 et 900 °C. Dans le HOPG, le régime initial de la cinétique de relâchement est en effet essentiellement lié au dépiégeage thermique des sites localisés au niveau des fractures superficielles induites par l'implantation. Le relâchement du deutérium y est donc considérablement plus faible que dans le graphite nucléaire, dont la forte porosité interconnectée favorise d'une part le dépiégeage thermique en bordure des pores, et d'autre part les courts-circuits de migration vers la surface. La proximité de cette dernière influe donc sur le comportement du deutérium de manière bien plus prononcée dans le graphite nucléaire que dans le HOPG.

Enfin, l'évolution des profils d'implantation sous l'effet de la température traduit également une diffusion unidirectionnelle du deutérium, caractérisée par l'apparition et l'élargissement d'un second profil en direction de la surface, parallèlement à une diminution de la largeur du profil initial. Bien qu'elle n'ait pu être précisément quantifiée, cette diffusion semble étroitement liée au phénomène de relâchement. En effet, une partie du deutérium mobilisé sous l'effet de la température pourrait migrer à proximité du R_d, dans une zone caractérisée par une modification des chemins de migration du deutérium due à la présence de défauts, entraînant ainsi l'apparition d'un second profil en direction de la surface. L'évolution de la population de deutérium associée à ce profil est donc dominée non seulement par le relâchement, mais également par la mobilité et la recombinaison des défauts dans la zone implantée, ainsi que par la migration thermique du deutérium provenant du profil initial.

4.3.3 | Confrontation avec les données de la littérature

Il a été vu dans le Chapitre 2 (section 2.3.3) que le relâchement thermique des isotopes de l'hydrogène débute généralement entre 400 et 600 °C selon le type de graphite et les conditions d'im-

plantation, de recuit et d'analyse. Il évolue ensuite quasi linéairement avec la température jusqu'à atteindre 80 à 90 %, avant de ralentir jusqu'au relâchement total de l'hydrogène au delà de 1000 °C. Les données obtenues dans le cadre de notre étude sont donc tout à fait cohérentes avec celles reportées dans la littérature.

Cet accord est illustré en Figure 4.31, présentant les données de la littérature synthétisées par J.A. SAWICKI (cf. Chap. 2 - section 2.3.3.2), auxquelles a été superposée la courbe de rétention du deutérium (100 %− taux de relâchement) obtenue lors de notre étude dans le graphite de SLA2 implanté à 750 nm, puis recuit pendant 30 min à différentes températures. Les conditions expérimentales dans lesquelles ont été réalisés ces différents travaux sont rappelées ci-après. Notons que les valeurs de R_p et de concentrations associées aux paramètres d'implantation reportés dans chaque étude sont données à titre indicatif d'après SRIM.

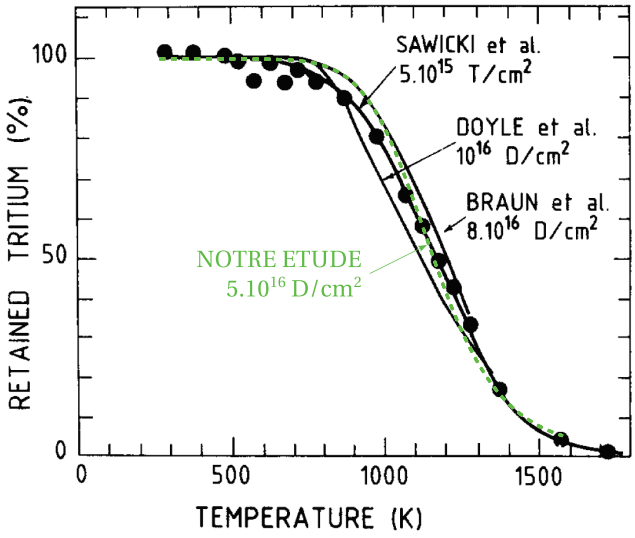


Fig. 4.31 – Tendance déduite de l'évolution des taux de rétention du deutérium dans les échantillons de graphite de SLA2 implantés à 750 nm, puis recuits 30 min à différentes températures (en vert), comparée aux données de la littérature synthétisées par J.A. SAWICKI (en noir) [Sawicki 1989, Doyle 1981, Braun et Emmoth 1984].

— [Notre étude] Graphite nucléaire de SLA2 de densité apparente 1,68, implanté sous vide à RT en ions D^+ de 70 keV (R_p ~ 750 nm) à 5×10^{16} D^+ cm^{-2} (~ 3 % at. au R_p), puis recuit 30 min sous flux d'argon entre 200 et 1200 °C, et analysé par NRA.

— [Braun et Emmoth 1984] Papyex® de densité 1,1 implanté sous vide à RT en ions D^+ de 20 keV (R_p ~ 550 nm) à 8×10^{16} D^+ cm^{-2} (~ 6,5 % at. au R_p), puis recuit 10 min entre RT et 1000 °C, et analysé par NRA.

— [Doyle 1981] Graphite pyrolytique implanté en ions D^+ de 1,5 keV (R_p ~ 30 nm) à 10^{16} D^+ cm^{-2} (~ 2,5 % at. au R_p), puis recuit 5 min *in situ* sous vide entre RT et 1000 °C, et analysé par ERDA.

— [Sawicki 1989] Graphite isotrope polycristallin à grains fins Carbone-Lorraine de densité apparente 1,81, implanté sous vide entre 20 et 50 °C en ions HT^+ de 40 keV (R_p ~ 650 nm) à 5×10^{15} HT^+ cm^{-2} (~ 0,25 % at. au R_p), puis recuit 10 min *in situ* en-dessous de 600 °C, ou 40 min *ex situ* entre 600 et 1500 °C, et analysé par NRA.

On observe tout d'abord que la courbe de rétention obtenue dans le cadre de notre étude est tout à fait comparable aux données relatives au comportement du deutérium reportées par M. BRAUN et B.L. DOYLE. Les légers décalages entre les différentes courbes de rétention du deutérium présentées en Figure 4.31 peuvent raisonnablement être attribués à la combinaison des différentes conditions expérimentales propres à chaque étude, notamment vis-à-vis du type de graphite étudié (graphite nucléaire, pyrolytique, Papyex®), de l'énergie (1,5 à 70 keV) et de la fluence d'implantation (10^{16} à 8×10^{16} D^+ cm^{-2}), ainsi que du temps de recuit (5 à 30 min).

Par ailleurs, les taux de rétention du tritium reportés par J.A. SAWICKI se superposent quasi parfaitement à la courbe de rétention du deutérium obtenue lors de notre étude, pour une profondeur d'implantation (R_p) et des temps de recuit similaires. Dans le cadre de la thèse, le comportement du deutérium implanté à 5×10^{16} ions cm^{-2} semble donc tout à fait représentatif de celui du tritium, sous réserve que celui-ci soit implanté à une fluence inférieure d'un ordre de grandeur, en raison de la différence de masse entre les deux isotopes.

4.3.4 | Extrapolation au comportement du tritium

D'après la confrontation des données obtenues dans le cadre de notre étude à celles reportées dans la littérature, il semble possible d'extrapoler certains résultats discutés dans ce chapitre à la problématique associée au comportement du tritium dans le graphite UNGG. En effet, pour les temps de recuit les plus longs atteints lors de note étude (> 300 h), le relâchement du deutérium implanté à 750 nm n'excède pas 10 % sous atmosphère inerte, à la température maximale du modérateur dans le domaine de fonctionnement des réacteurs UNGG (~ 450 °C). Il a également été vu que les taux de relâchement en surface du graphite pourraient être significativement plus élevés que ceux obtenus à 750 nm de profondeur, en particulier pour des temps de recuit plus longs que 300 h. En effet, l'extrapolation de la cinétique de relâchement à 500 °C suggère que celui-ci pourrait atteindre environ 30 % en 11,3 années de fonctionnement à équivalent pleine puissance (donnée pour le réacteur SLA2).

En gardant à l'esprit que le modérateur UNGG était placé directement au contact du gaz caloporteur, ces résultats fournissent néanmoins certaines indications sur la quantité et la localisation du tritium susceptible d'avoir été relâché en réacteur, uniquement sous l'effet de la température. En particulier, les zones localisées à proximité des surfaces libres du graphite auraient pu s'appauvrir davantage que celles situées plus en profondeur. Ces dernières pourraient donc retenir l'essentiel de l'inventaire en tritium dans le modérateur UNGG à l'arrêt des réacteurs.

Ainsi, dans l'optique d'une décontamination thermique des graphites irradiés, une température de 800 °C sous atmosphère inerte pourrait suffire au relâchement total du tritium retenu à proximité des surfaces libres. En revanche, l'extraction du tritium piégé plus en profondeur nécessiterait à priori une température supérieure à 1300 °C. Bien évidemment, de telles hypothèses doivent être étayées et précisées par l'obtention de données relatives au comportement du deutérium sous gaz représentatif du caloporteur UNGG, ainsi qu'en présence de vapeur d'eau.

CHAPITRE 5

ETUDE DE LA MIGRATION DU DEUTÉRIUM SOUS GAZ CALOPORTEUR ET EN PRÉSENCE DE VAPEUR D'EAU

5.1 Comportement du deutérium sous gaz représentatif du caloporteur UNGG 131
5.1.1 Effets de la température et de l'oxydation thermique du graphite . . . 131
5.1.1.1 Recuits sous mélange gazeux représentatif du caloporteur UNGG . . . 132
5.1.1.2 Mesure des taux de relâchement thermique du deutérium . . . 132
5.1.1.3 Observations de surface par MEB . . . 134
5.1.2 Effet de la radiolyse du gaz . . . 135
5.1.2.1 Dispositif d'irradiation . . . 136
5.1.2.2 Conditions expérimentales . . . 137
5.1.2.3 Analyses post-irradiation . . . 138
5.2 Comportement du deutérium en présence de vapeur d'eau 139
5.2.1 Effets de la température et de la gazéification du graphite . . . 139
5.2.1.1 Recuits en présence de vapeur d'eau . . . 139
5.2.1.2 Mesure des taux de relâchement thermique du deutérium . . . 141
5.2.1.3 Evaluation des pertes de masse et observations de surface . . . 143
5.2.2 Interprétation des résultats . . . 144
5.3 Synthèse des effets thermiques observés sous atmosphères oxydantes 145

Ce chapitre est consacré à la description des études portant sur le comportement du deutérium sous un gaz représentatif du caloporteur UNGG ou en présence de vapeur d'eau. Les données expérimentales issues de ces travaux doivent notamment permettre de compléter celles obtenues sous atmosphère inerte, présentées dans le Chapitre 4, ainsi que d'en préciser les conséquences sur la localisation et l'inventaire en tritium dans le modérateur à l'arrêt des réacteurs, ainsi que sur son comportement lors des phases de démantèlement et de décontamination des graphites irradiés.

5.1 | Comportement du deutérium sous gaz représentatif du caloporteur UNGG

La migration du deutérium a été étudiée sous un gaz représentatif du caloporteur UNGG dans l'optique de se rapprocher des conditions présentes en réacteur. Celles-ci sont essentiellement dominées par trois paramètres : la température, l'irradiation neutronique et la corrosion radiolytique du graphite (cf. Chap. 2 - section 2.2). L'objectif de ce travail est en premier lieu d'évaluer dans quelle mesure il est possible d'extrapoler les résultats obtenus sous atmosphère inerte au comportement thermique du tritium sous gaz caloporteur UNGG (au contact du graphite en réacteur). Dans un second temps, l'étude a consisté à simuler les effets de la radiolyse du gaz, ainsi que d'une éventuelle corrosion radiolytique du graphite, sur le comportement du deutérium. Notons que l'intégralité de ce travail a porté sur le graphite nucléaire de SLA2 implanté à 750 nm (70 keV).

5.1.1 | Effets de la température et de l'oxydation thermique du graphite

L'effet de la température sur la migration du deutérium sous caloporteur UNGG a été étudié à l'aide de traitements thermiques réalisés en présence d'un gaz représentatif du caloporteur, suivis d'analyses profilométriques par réaction nucléaire D(^{3}He,p)^{4}He (NRA, cf. Chap. 3 - section 3.3.2). Du fait de la présence d'oxygène dans le caloporteur, les états de surface des échantillons ont également été observés par MEB afin de mettre en évidence les effets d'une éventuelle oxydation thermique du graphite lors des recuits.

5.1.1.1 | Recuits sous mélange gazeux représentatif du caloporteur UNGG

Dans le cadre de notre étude, lorsque l'on parlera de gaz caloporteur UNGG, il s'agit plus exactement d'un mélange gazeux représentatif du caloporteur, synthétisé selon la composition indicative donnée dans le Tableau 5.1 (cf. Chap. 1 - section 1.1.2.3) [Blanchard 1984]. La spécificité de cette composition par rapport à celle du gaz caloporteur réellement utilisé en réacteur réside dans l'absence de vapeur d'eau, cette contrainte étant imposée par le fournisseur (Praxair, *Inc.*).

Elément	CO_2	CO	CH_4	O_2	H_2
Concentration	97,43 % vol.	2,50 % vol.	500 ppmv	100 ppmv	100 ppmv

Tab. 5.1 – Composition indicative du mélange gazeux représentatif du caloporteur UNGG (sans vapeur d'eau) synthétisé à partir des rapports d'analyses réalisées à Saint-Laurent-des-Eaux [Blanchard 1984].

Les traitements thermiques sous caloporteur UNGG ont initialement été réalisés entre 500 et 1000 °C sur des temps relativement courts (< 4 h), dans le four tubulaire Thermolyne Furnace 21100 (cf. Annexe C - section C.3), en utilisant un tube en acier inoxydable conçu avec l'aide de T. DUPASQUIER et A. EYNARD du Service Mécanique de l'IPNL afin de limiter la consommation de gaz. Celle-ci restant néanmoins relativement élevée (> 1 L min^{-1}), il a finalement été décidé d'utiliser la thermobalance Netzsch STA 449 F3 Jupiter (cf. Annexe C - section C.4), fonctionnant avec un débit de gaz inférieur à 0,2 L min^{-1}, et permettant par ailleurs de quantifier d'éventuelles pertes de masse du graphite lors des recuits (dues à la présence d'oxygène dans le gaz). Il a ainsi été possible d'atteindre des durées totales de recuit de l'ordre de 48 h, mais à une température maximale de 700 °C afin d'éviter l'oxydation des éléments en tungstène constitutifs du four.

Le Tableau 5.2 rassemble les conditions dans lesquelles ont été réalisés les recuits sous caloporteur. Compte tenu de la résolution de la thermobalance (~ 1 µg), et malgré la présence d'environ 100 ppmv d'oxygène dans le gaz caloporteur, aucune perte de masse des échantillons n'a été mise en évidence lors des recuits entre 500 et 700 °C.

ATMOSPHÈRE	GAZ CALOPORTEUR	
Four	Thermolyne	Netzsch
Débit	> 1 L min^{-1}	0,15 L min^{-1}
Températures	500-1000 °C	500-700 °C
Rampe	> 50 °C min^{-1}	20 °C min^{-1}
Paliers	30 min-4 h	≥ 4 h

Tab. 5.2 – Conditions expérimentales associées aux recuits sous gaz représentatif du caloporteur UNGG.

5.1.1.2 | Mesure des taux de relâchement thermique du deutérium

Les taux de relâchement du deutérium ont été mesurés à partir de l'aire des profils obtenus par NRA suite aux traitements thermiques sous gaz représentatif du caloporteur. La Figure 5.1 présente l'évolution de ces taux (symboles) en fonction de la température, comparée aux ajustements des données obtenues sous atmosphère inerte (lignes tiretées, cf. Chap. 4 - section 4.1.3.1).

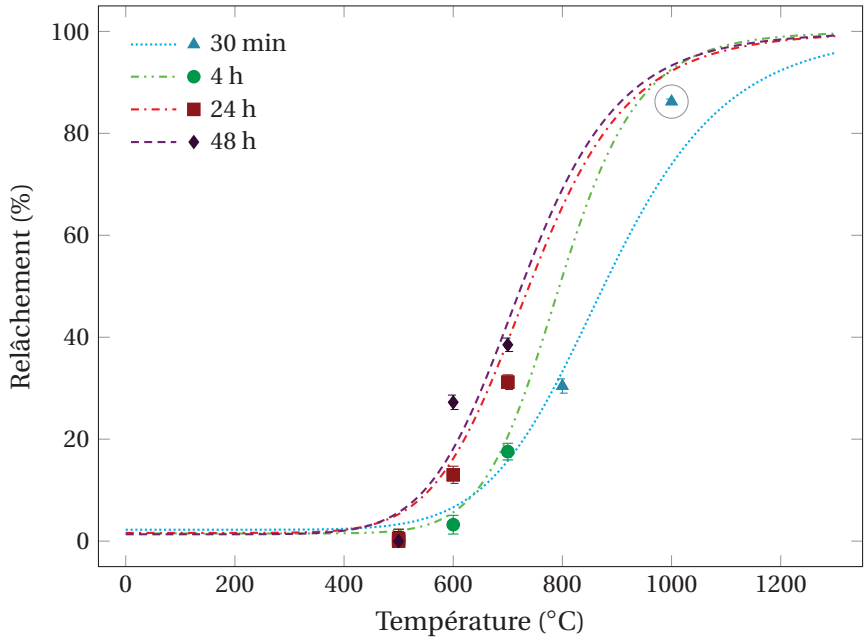


Fig. 5.1 – Taux de relâchement du deutérium en fonction de la température dans le graphite de SLA2 implanté à 750 nm, puis recuit sous gaz représentatif du caloporteur sur différentes durées (symboles), et ajustements des données obtenues sous atmosphère inerte (lignes tiretées).

Comme on peut également le voir dans le Tableau 5.3, présentant les valeurs numériques associées aux données reportées en Figure 5.1, les taux de relâchement mesurés sous caloporteur sont similaires à ceux obtenus sous atmosphère inerte jusqu'à 800 °C. En-dessous de cette température, les résultats exposés et interprétés dans le Chapitre 4 semblent donc globalement transposables au comportement thermique du deutérium sous caloporteur UNGG.

ATMOSPHÈRE	CALOPORTEUR				INERTE			
Temps	30 min	4 h	24 h	48 h	30 min	4 h	24 h	48 h
500 °C	-	2±2 %	2±2 %	2±2 %	-	2±2 %	5±2 %	6±2 %
600 °C	-	3±2 %	13±2 %	27±2 %	-	6±2 %	16±2 %	18±2 %
700 °C	-	18±2 %	31±2 %	39±2 %	-	21±2 %	39±2 %	43±2 %
800 °C	30±2 %	-	-	-	33±2 %	-	-	-
1000 °C	**86±1 %**	-	-	-	**74±1 %**	-	-	-

Tab. 5.3 – Comparaison des taux de relâchement mesurés sous caloporteur et sous atmosphère inerte d'après les données reportées en Figure 5.1.

En revanche, le taux de relâchement mesuré après 30 min de recuit à 1000 °C sous caloporteur (86 %, cercle gris en Figure 5.1) est plus élevé que celui obtenu sous atmosphère inerte (74 %). Bien que les contraintes liées à la consommation du gaz et à l'oxydation des dispositifs de recuits (cf. section 5.1.1.1) n'aient pas permis d'obtenir des données au-dessus de 1000 °C, ni sur des temps plus longs que 30 min à cette température, l'écart de l'ordre de 12 % entre ces taux de relâchement semble significatif.

Il pourrait notamment témoigner d'une oxydation superficielle du graphite, due à la présence d'environ 100 ppmv d'oxygène dans le caloporteur. Il a en effet été vu dans le Chapitre 2 (sections 2.2.1 et 2.3.4.1) que l'oxydation par O_2 se manifeste par une augmentation de la porosité ouverte du graphite, ainsi qu'à une ouverture de sa porosité fermée. Ces phénomènes conduisent

alors à une modification des chemins de migration de l'hydrogène au sein de la structure du graphite, et en favorisent le relâchement. De plus, l'occupation des sites de piégeage par l'oxygène atomique pourrait également faciliter la migration et le relâchement du deutérium [Atsumi 2000].

Enfin, on ne peut pas exclure l'hypothèse que l'écart observé à 1000 °C entre les taux de relâchement mesurés sous caloporteur et sous atmosphère inerte puisse résulter de phénomènes d'échange isotopique entre le deutérium implanté et le dihydrogène présent à hauteur d'environ 100 ppmv dans le caloporteur. Il a en effet été vu dans le Chapitre 2 (section 2.3.3.3) qu'en présence de H_2, ces phénomènes favorisent le relâchement de l'hydrogène à partir d'environ 600 °C sur des temps de l'ordre de quelques minutes à quelques dizaines de minutes [Katayama *et al.* 2002]. La teneur en H_2 dans le gaz restant relativement faible (~ 100 ppmv), un tel phénomène pourrait ainsi expliquer la croissance modérée du taux de relâchement après 30 min de recuit à 1000 °C sous caloporteur, par rapport à celui mesuré sous atmosphère inerte.

5.1.1.3 | Observations de surface par MEB

Afin d'identifier les effets superficiels induits par une éventuelle oxydation thermique du graphite, la surface des échantillons a été observée par MEB suite aux traitements thermiques sous gaz représentatif du caloporteur. Aucune trace d'oxydation n'a été mise en évidence entre 500 et 700 °C, ce qui semble cohérent avec l'absence de perte de masse détectée par la thermobalance lors des recuits à ces températures, ainsi qu'avec les taux de relâchement mesurés ensuite (similaires à ceux obtenus sous gaz inerte). On observe en revanche sur les images MEB de la surface des échantillons recuits à 800 et 1000 °C, présentées en Figure 5.2, de nombreuses zones éclaircies, témoignant d'une dégradation superficielle du graphite.

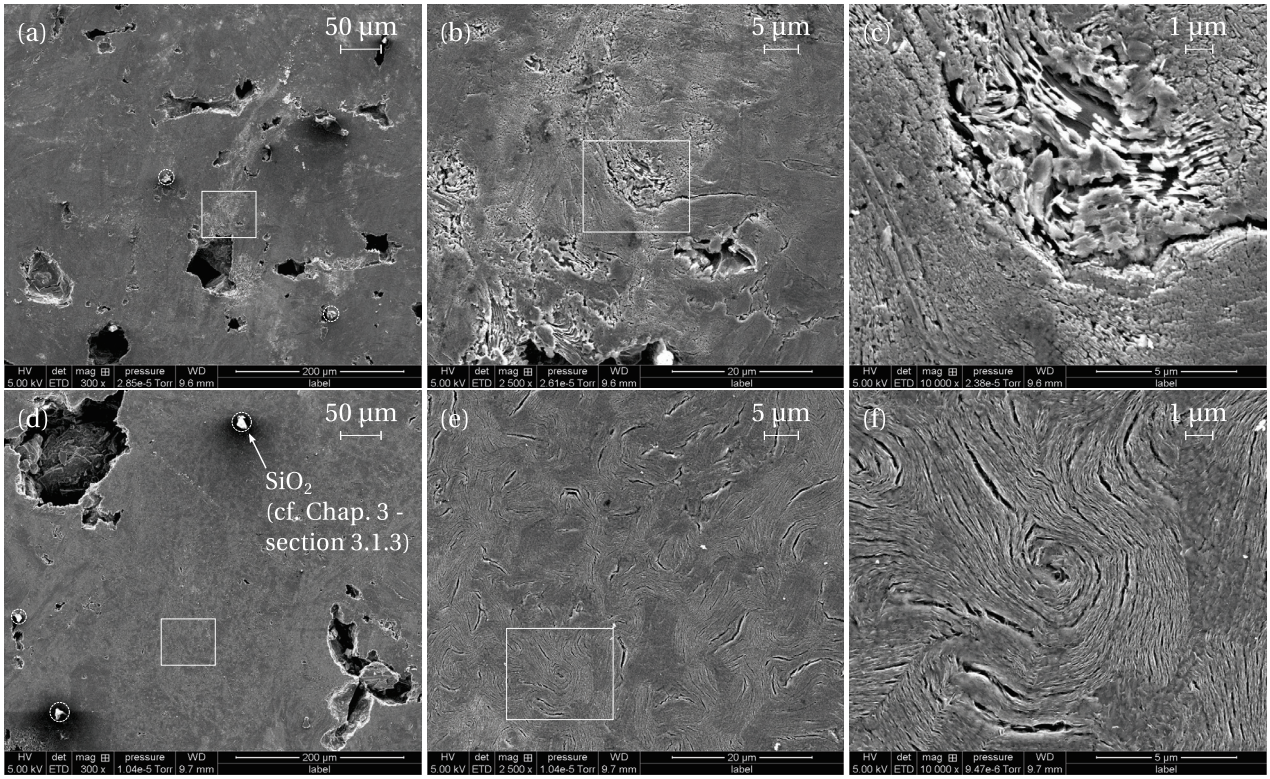


Fig. 5.2 – Images MEB de la surface du graphite nucléaire de SLA2 implanté en deutérium à 750 nm, puis recuit sous gaz représentatif du caloporteur pendant 30 min à 800 °C (a,b,c) et 1000 °C (d,e,f).

Les images à fort grossissement (c,f) montrent que cette dégradation résulte de l'oxydation préférentielle de grains caractérisés par des plans graphènes orientés perpendiculairement à la surface

de l'échantillon. En (a) et (b), on observe que l'oxydation thermique du graphite à 800 °C reste limitée à quelques zones réparties sporadiquement à la surface du graphite, et dont l'étendue spatiale varie de quelques µm à quelques dizaines de µm. Cette oxydation semble par ailleurs n'avoir eu aucun effet sur la migration thermique du deutérium, dont le taux de relâchement reste identique à celui mesuré sous atmosphère inerte après 30 min de recuit à 800 °C (cf. Tableau 5.3). A 1000 °C (d,e), l'oxydation thermique se généralise à l'ensemble des grains présentant des plans graphènes orientés perpendiculairement à la surface, si bien qu'elle pourrait avoir favorisé la migration du deutérium dans ces grains, conduisant à un taux de relâchement global à 1000 °C plus élevé sous caloporteur que sous atmosphère inerte.

5.1.2 | Effet de la radiolyse du gaz

Comme il a été vu dans le Chapitre 2 (section 2.2.3), la radiolyse du caloporteur résulte de la propagation du flux radiatif γ en réacteur. Dans le cadre de notre étude, l'objectif est de simuler ce phénomène à l'aide de faisceaux d'ions. La radiolyse d'un gaz conduit en effet à la formation d'espèces radicalaires et moléculaires de nature similaire, indépendamment des particules ou rayonnements ionisants l'ayant initiée. Le rendement radiolytique de production de ces espèces est néanmoins plus élevé dans le cas de particules incidentes chargées que sous rayonnement γ, si bien que l'irradiation à l'aide d'un faisceau d'ions permet de maximiser ce rendement, de façon à simuler en quelques heures les phénomènes se produisant en réacteur sur des durées considérablement plus longues [Silbermann 2013, Ferradini et Jay-Gerin 1999].

Afin d'étudier de manière découplée l'effet de la perte d'énergie électronique des ions dans le gaz caloporteur (radiolyse), ainsi que dans la zone implantée d'un échantillon de graphite nucléaire de SLA2 implanté en deutérium à 750 nm (irradiation), nous avons mis en œuvre deux expériences dont les schémas de principe sont donnés en Figures 5.3 et 5.4.

— Expérience 1 : l'essentiel de l'énergie transportée par le faisceau, correspondant au maximum du pouvoir d'arrêt électronique du gaz (TEL - Transfert d'Energie Linéique), est déposé à quelques mm de l'interface graphite/gaz, afin de radiolyser le mélange gazeux représentatif du caloporteur dans cette zone, sans irradier le graphite.

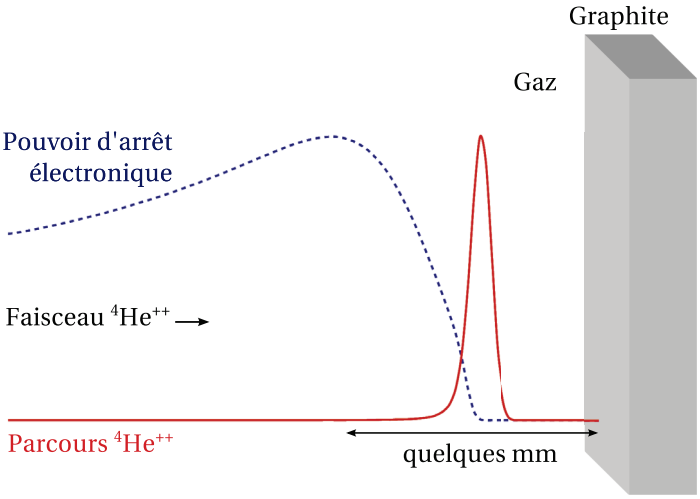


Fig. 5.3 – Schémas de principe de l'expérience 1 (radiolyse du caloporteur seul).

— Expérience 2 : le faisceau atteint l'interface graphite/gaz en irradiant une épaisseur de graphite supérieure à la zone implantée, tout en y déposant l'essentiel de l'énergie transportée par les ions (maximum du pouvoir d'arrêt électronique du graphite dans la zone implantée).

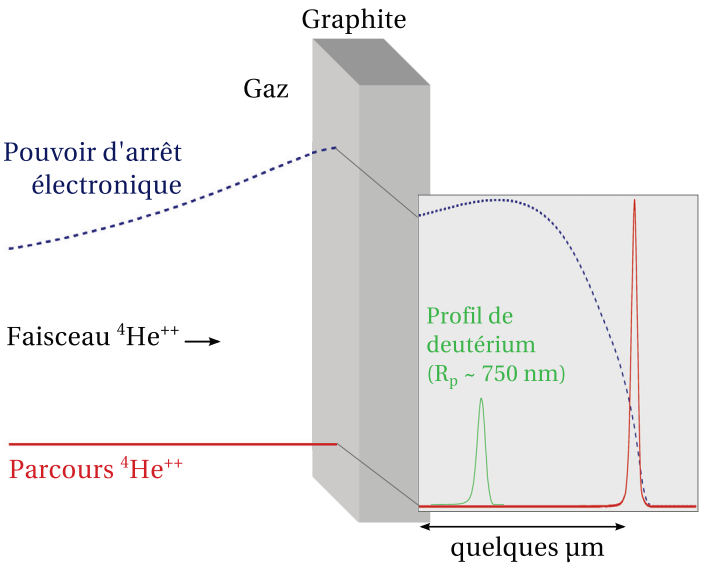


Fig. 5.4 – Schémas de principe de l'expérience 2 (radiolyse du caloporteur et irradiation du graphite).

5.1.2.1 | Dispositif d'irradiation

Les expériences schématisées en Figures 5.3 et 5.4 ont été réalisées dans une cellule d'irradiation développée lors de la thèse de C.-E. VAUDEY, puis modifiée au cours de celles de G. SILBERMANN et de A. BLONDEL. Placée à l'extrémité de la voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL, cette cellule, illustrée en Figure 5.5 à l'aide du logiciel Moritz Geometry Tool, permet l'irradiation d'un volume de gaz (statique) de l'ordre de 50 cm^3 au contact d'un échantillon chauffé [Vaudey 2010, Silbermann 2013, Blondel 2013].

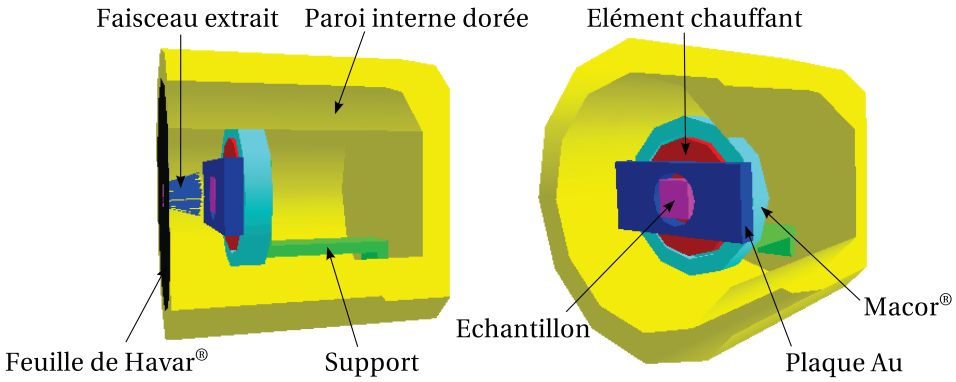


Fig. 5.5 – Présentation de la cellule d'irradiation installée sur la voie de faisceau extrait du Van de Graaff 4 MV de l'IPNL [Riper 2012].

Une feuille de Havar® [1] de 10 µm d'épaisseur, étanche au vide tout en limitant le ralentissement des ions, sert de fenêtre d'extraction du faisceau de la voie de l'accélérateur sous vide secondaire (10^{-5}-10^{-6} mbar) vers l'intérieur de la cellule remplie à environ 1300 mbar de gaz. Bien que l'irradiation de ce dernier soit homogénéisée par son auto-convection, un système de balayage électrostatique [2] est néanmoins placé en amont de la cellule afin d'éviter un endommagement de la fenêtre d'extraction. Une vanne de fermeture rapide permet en outre de pallier une détérioration accidentelle du vide dans la voie de l'accélérateur.

1. Alliage métallique non magnétique (42,5 % Co, 20 % Cr, 17,9 % Fe, 13 % Ni, 2,8 % W, 2,1 % Mo et 1,7 % Mn) de densité 8,3, présentant une bonne tenue sous irradiation, et conservant 75 % de sa stabilité jusqu'à 500 °C.

2. Plaques de déflexion verticales et horizontales alimentées par des hautes tensions alternatives, dont le pilotage est assuré par des générateurs de fonctions sinusoïdales.

La mesure du courant est réalisée *via* une cage de Faraday placée sur le parcours du faisceau quelques secondes toutes les 30 minutes environ. Lors de nos expériences, le balayage a été fixé à 4×4 mm^2, permettant de limiter la densité de courant à 4 nA mm^{-2} au niveau de la feuille de Havar®. Le côté de cette dernière placé au contact du gaz, ainsi que la paroi interne de la cellule, sont recouverts d'une fine couche d'or afin d'en assurer l'inertie chimique, notamment vis-à-vis d'éventuelles espèces réactives (radicaux) produites lors de la radiolyse du gaz. Le graphite est maintenu au contact du porte-échantillon chauffant [3] à l'aide d'une plaque en or perforée, vissée à un disque en Macor® [4] lui même fixé à la paroi interne de la cellule. La température est mesurée directement au niveau du graphite *via* un thermocouple de type K (chromel/alumel), une circulation d'eau refroidissant par ailleurs la paroi externe de la cellule afin de limiter la dilatation du gaz lors du chauffage de l'échantillon. Enfin, un ensemble de vannes permet le prévidage primaire et l'injection du gaz dans la cellule, ainsi que le contrôle de la pression, destiné à anticiper une rupture accidentelle du Havar® (> 2000 mbar).

5.1.2.2 | Conditions expérimentales

Le choix du faisceau d'irradiation repose sur la nécessité de déposer un maximum d'énergie dans la cellule, sachant que les ions lourds tels que l'argon transportent davantage d'énergie que les ions légers tels que l'hélium, mais en perdent également davantage lors de leur passage dans la feuille de Havar®. Dans notre cas, les irradiations ont été réalisées à l'aide d'ions $^4He^{++}$ permettant de déposer un maximum d'énergie après le Havar® [5]. Pour chacune des expériences, l'énergie de faisceau a été déterminée à partir de la densité et de l'épaisseur de la feuille de Havar®, du gaz et de l'échantillon de graphite, de manière à placer le maximum de la perte d'énergie électronique des ions $^4He^{++}$ dans les configurations présentées en Figures 5.3 et 5.4. Le Tableau 5.4 présente les conditions théoriques (SRIM) dans lesquelles ont été réalisées les expériences 1 et 2.

EXPÉRIENCE	1	2
Energie $^4He^{++}$	6,4 MeV	6,8 MeV
Après Havar®	2,46 MeV	3,12 MeV
Après gaz	-	970 keV
Densité de courant (Havar®)	3,8 nA mm^{-2}	2,5 nA mm^{-2}
Temps d'irradiation	4,5 h	7,5 h
Perte d'énergie électronique maximale	10^{-4} keV nm^{-1} (gaz)	0,4 keV nm^{-1} (graphite)
Energie déposée (gaz)	1,16 kJ	1,16 kJ
Energie déposée (graphite)	-	0,53 kJ

Tab. 5.4 – Conditions théoriques (SRIM) associées aux expériences 1 et 2 schématisées en Figures 5.3 et 5.4.

Dans les conditions associées à l'expérience 1, notons que les ions $^4He^{++}$ s'arrêtent dans le gaz environ 1 mm avant l'interface graphite/gaz (donc sans l'irradier), tandis que le maximum de leur perte d'énergie électronique se situe environ 3 mm avant l'interface. Dans le cas de l'expérience 2, les ions hélium sont implantés à environ 3,1 µm dans le graphite, le maximum de leur perte d'énergie électronique restant quasiment constant sur les deux premiers µm après l'interface, couvrant donc largement la zone implantée (< 1 µm).

3. Filament de carbone dans une matrice en nitrure de bore pyrolytique (PBN), relié à une alimentation de puissance externe.

4. Céramique vitreuse (46 % SiO_2, 17 % MgO, 16 % Al_2O_3, 10 % K_2O, 7 % B_2O_3 et 4 % F) de densité 2,52, présentant de bonnes propriétés d'isolation thermique et électrique, et une stabilité dimensionnelle jusqu'à 1000 °C.

5. Les ions $^{40}Ar^{++}$ ne peuvent en effet être accélérés sur le Van de Graaff de l'IPNL qu'à une énergie maximale de 10 MeV, ne leur permettant pas de passer la fenêtre d'extraction.

La confrontation de ces deux expériences repose sur l'accumulation d'une dose de 10 MGy (~ 1,16 kJ) dans le caloporteur lors de chacune d'entre elles, correspondant à la fluence maximale de 2×10^{16} $^4He^{++}$ cm^{-2} qu'il a été possible d'atteindre avec une densité de courant d'irradiation de 2,5 nA mm^{-2} lors de l'expérience 2. Notons que du point de vue des dégâts balistiques, la quantité de défauts d'irradiation produits dans la zone implantée par des ions $^4He^{++}$ de 970 keV à cette fluence est tout à fait négligeable, de l'ordre de 7×10^{-3} dpa au R_p du deutérium (750 nm) d'après SRIM. Enfin, la température des échantillons a été maintenue à environ 500 °C durant les expériences, d'une part afin de s'approcher des conditions présentes en réacteur UNGG, et d'autre part car l'on dispose de données de référence obtenues à cette température en absence d'irradiation, sous caloporteur (cf. section 5.1.1) et sous atmosphère inerte (cf. Chap. 4).

5.1.2.3 | Analyses post-irradiation

Suite aux expériences 1 et 2 décrites précédemment, aucune modification significative de l'état de surface des échantillons, traduisant une éventuelle corrosion radiolytique du graphite, n'a été mise en évidence par microscopie. De plus, comme on peut le voir en Figure 5.6, présentant les profils de deutérium obtenus par NRA à l'issue de ces expériences, aucun effet sur la migration du deutérium implanté n'a également été observé.

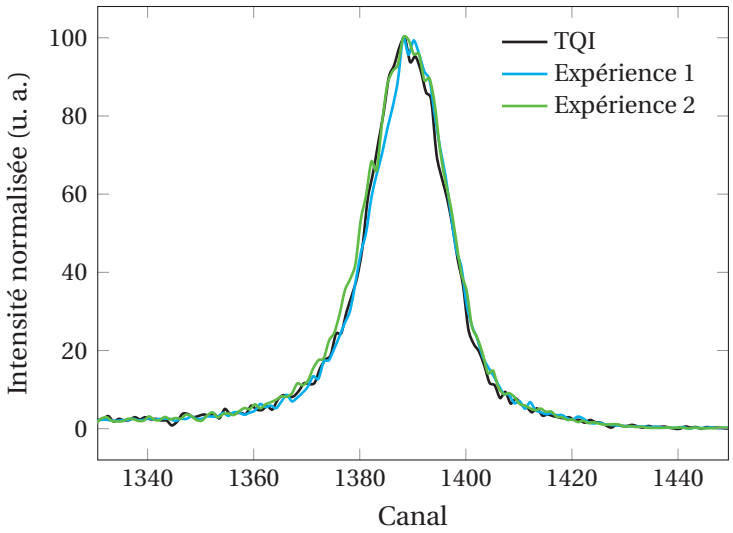


Fig. 5.6 – Profils de deutérium obtenus sur les échantillons de graphite de SLA2 implantés à 750 nm, puis chauffés à 500 °C sous gaz représentatif du caloporteur, radiolysé selon les conditions décrites dans le Tableau 5.4.

Du point de vue du seul effet de la température, ce résultat est cohérent avec l'absence de relâchement observé à 500 °C sans irradiation, *i.e.* lors des recuits réalisés sous caloporteur sur des durées comprises entre 30 min et 48 h (cf. section 5.1.1.2). Les résultats obtenus dans le cas de l'expérience 1 peuvent être expliqués par le fait que le dépôt maximal d'énergie des ions hélium dans le gaz (TEL ~ 10^{-4} keV nm^{-1}), situé à environ 3 mm de l'interface graphite/gaz, en est suffisamment éloigné pour permettre aux espèces oxydantes (radicaux) produites lors de la radiolyse du caloporteur de se recombiner avant d'atteindre la surface du graphite. Il a en effet été vu dans le Chapitre 2 (section 2.2.3.1) qu'en raison de leur temps de vie inférieur à 10^{-7} s, les radicaux ont un libre parcours moyen dans le gaz de l'ordre de quelques microns [Wood 1980]. Dans ces conditions, il semble donc normal de n'observer aucun effet de la radiolyse du gaz sur l'état de surface du graphite, et à fortiori sur le profil d'implantation en deutérium.

Dans le cas de l'expérience 2, la perte d'énergie électronique des ions hélium dans la zone implantée (~ 10^{-4} keV nm^{-1}), ainsi que dans le gaz présent à l'intérieur de la porosité ouverte du graphite (à proximité de l'interface graphite/gaz), est probablement trop faible pour entraîner des phénomènes d'endommagement ou de corrosion radiolytique du graphite susceptibles d'en dégrader la surface ou bien d'affecter le profil d'implantation en deutérium.

5.2 | Comportement du deutérium en présence de vapeur d'eau

L'étude de la migration thermique du deutérium sous atmosphère humide, dont les objectifs sont présentés ci-après, a été réalisée dans l'optique d'apporter des éléments de réponse aux différentes problématiques liées au comportement du tritium dans les graphites irradiés.

— Obtenir des données expérimentales relatives au comportement du tritium dans le cadre de la mise en œuvre d'un traitement thermique de décontamination des graphites irradiés en présence de vapeur d'eau.
— Apporter des précisions sur les phénomènes de relâchement du tritium par échange isotopique avec la vapeur d'eau contenue dans l'air de conditionnement injecté à RT dans les caissons UNGG EDF, ainsi que durant les phases de démantèlement sous air de certains d'entre eux, et de manutention des colis de déchets lors de l'exploitation d'un futur stockage.
— Evaluer l'effet de la présence de 5 à 100 ppmv de vapeur d'eau dans le caloporteur sur le relâchement thermique du tritium lors du fonctionnement des réacteurs UNGG (jusqu'à 450 °C).

Cette étude a exclusivement porté sur le graphite de SLA2 implanté en deutérium à 750 nm (70 keV), pour lequel nous disposons de nombreux points de comparaison sous atmosphère inerte.

5.2.1 | Effets de la température et de la gazéification du graphite

Des recuits en présence de vapeur d'eau à différentes températures et taux d'humidité relative (HR) ont été mis en œuvre afin d'évaluer les effets conjoints de la température et de l'échange isotopique entre le deutérium et la vapeur d'eau, ainsi que d'en extrapoler les résultats au cas du tritium. Par ailleurs, les phénomènes d'oxydation et de gazéification du graphite ont été caractérisés à partir de la mesure des pertes de masse relatives des échantillons lors des recuits, ainsi que des observations microscopiques de leurs surfaces réalisées ensuite.

5.2.1.1 | Recuits en présence de vapeur d'eau

Les traitements thermiques en présence de vapeur d'eau, ainsi que le suivi en ligne des variations de masse des échantillons, ont été réalisés sur une thermobalance Setaram Setsys Evolution CS Evo couplée à un générateur de gaz humide Wetsys. Ce dispositif, présenté en Figure 5.7, a été spécialement mis en place pour l'étude d'un procédé de décontamination du graphite sous atmosphère humide (extraction du ^{14}C simulé par implantation ionique de ^{13}C), dans le cadre de la thèse de G. SILBERMANN (EDF CIDEN) [Silbermann 2013].

L'échantillon est placé dans une nacelle grillagée [6] en platine iridié suspendue à la microbalance à fléau, dont l'asservissement électronique permet d'obtenir un signal thermogravimétrique faiblement bruité. L'ensemble de la thermobalance a de surcroît été installé sur une table anti-vibration, et équipé d'un tube anti-convection en alumine, placé au dessus de la nacelle afin d'éviter que les turbulences de l'atmosphère de recuit ne remontent vers le module de pesée. Le chauffage de l'échantillon jusqu'à 1750 °C est assuré par une résistance en graphite isolée de l'enceinte de recuit par un écran tubulaire en alumine. Les rampes de montée et de descente ainsi que la température et la durée du palier sont auto-régulées par une consigne et programmées avant le recuit *via* le logiciel d'acquisition connecté à la thermobalance. Par ailleurs, un bain thermostaté maintient les parois du four au-dessus du point de rosée de la vapeur d'eau afin d'éviter sa condensation.

6. Ce type de nacelle assure un balayage optimal de l'échantillon par la circulation de gaz ascendante.

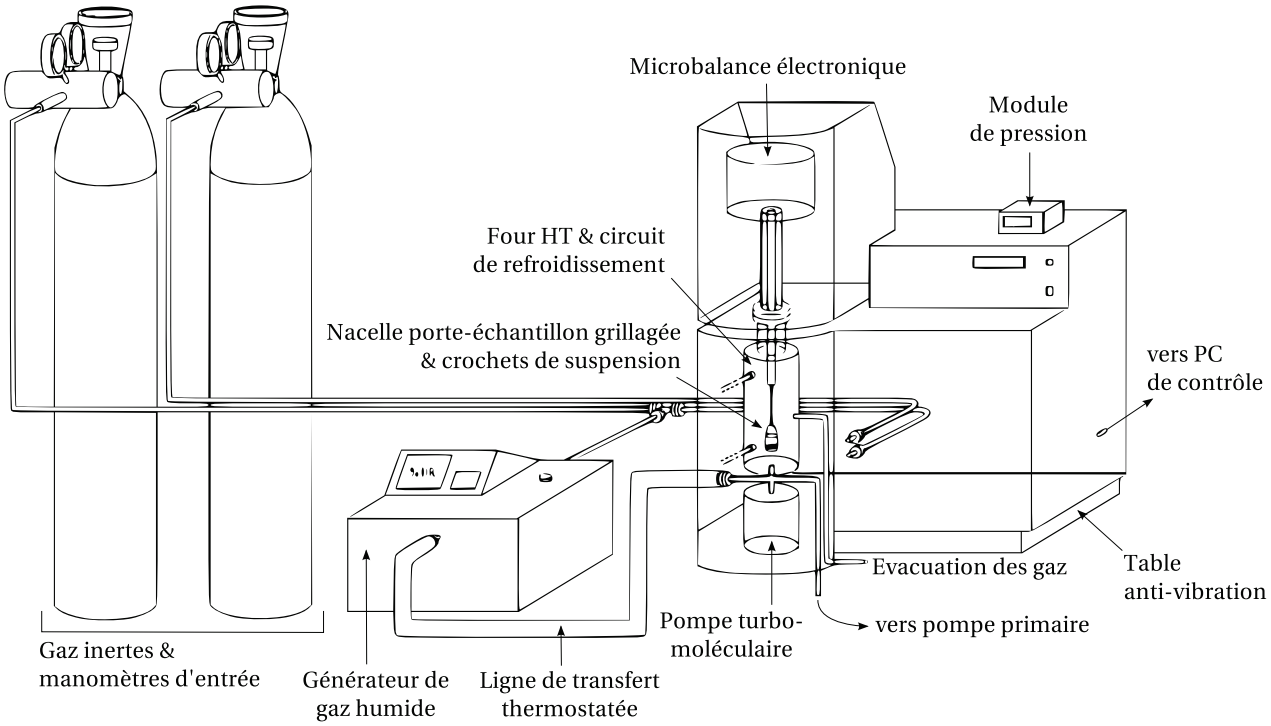


Fig. 5.7 – Présentation du dispositif de recuit et d'analyse thermogravimétrique Setaram comprenant la thermobalance Setsys Evolution CS Evo équipée d'un générateur de gaz humide Wetsys.

Les lignes de circulation raccordent les bouteilles de gaz aux débitmètres massiques d'entrée de la thermobalance et du générateur de gaz humide. Ce dernier permet de charger à un taux d'humidité relative compris entre 10 et 90 % un gaz vecteur circulant simultanément dans une voie sèche et dans une voie humide couplée un réservoir d'eau chauffée à 35 °C. Une ligne thermostatée au-dessus du point de rosée de la vapeur d'eau transfert le gaz humide ainsi généré jusqu'au four tubulaire de la thermobalance avec un débit de 10 à 50 mL min^{-1}. Les consignes de température, ainsi que les débitmètres massiques et les électrovannes du générateur de vapeur d'eau et de la ligne de transfert sont pilotés manuellement. Par ailleurs, le module de pesée est protégé des remontées de gaz humide *via* un balayage d'azote sec régulé à 10 mL min^{-1}. Enfin, un système de couplage entre une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-2} mbar dans l'appareil lors des cycles de pompage-remplissage à l'azote sec, destinés à purger le dispositif avant les recuits.

Le Tableau 5.5 présente les conditions dans lesquelles ont été réalisés les traitements thermiques sous différents taux d'humidité relative.

Tab. 5.5 – Conditions expérimentales associées aux recuits en présence de vapeur d'eau.

ATMOSPHÈRE	GAZ HUMIDE (N_2 + H_2O)	
Four	Setaram	
Débit	0,05 L min^{-1}	
HR à 35 °C	10 & 50 %	70 %
Températures	200-1000 °C	200 °C
Rampe	10-30 °C min^{-1}	10 °C min^{-1}
Paliers	≥ 1 h	≥ 1 h

Le choix du gaz vecteur (humide) a été porté sur l'azote, plus léger que l'argon et pénétrant donc davantage dans la porosité du graphite. De plus, ce gaz est le plus adapté à l'étude des phénomènes susceptibles de se produire dans l'air de conditionnement ou de démantèlement des ré-

acteurs UNGG. La limite inférieure de la gamme de températures sélectionnée est également liée à cette problématique ainsi qu'à l'impossibilité de stabiliser la régulation du four en-dessous de 200 °C. Les températures supérieures sont destinées à s'approcher des conditions thermiques présentes en réacteurs ou lors d'un éventuel traitement de décontamination des graphites irradiés. Enfin, les temps de recuit ont été définis selon la température afin de limiter la perte de masse des échantillons. Les tests préliminaires de faisabilité, ainsi que les recuits leur succédant, ont été mis en œuvre avec l'aide de N. GALY et J. ARTIGAS SANCHO, respectivement doctorant (EDF CIDEN) et stagiaire en Master 2 de Physique (SYVIC [7], UCBL) au sein du groupe ACE de l'IPNL.

5.2.1.2 | Mesure des taux de relâchement thermique du deutérium

Les taux de relâchement du deutérium ont été mesurés à partir de l'aire des profils obtenus par NRA suite aux traitements thermiques en présence de vapeur d'eau. La Figure 5.8 présente l'évolution de ces taux (symboles) en fonction de la température, comparée aux ajustements des données obtenues sous atmosphère inerte (lignes tiretées, cf. Chap. 4 - section 4.1.3.1).

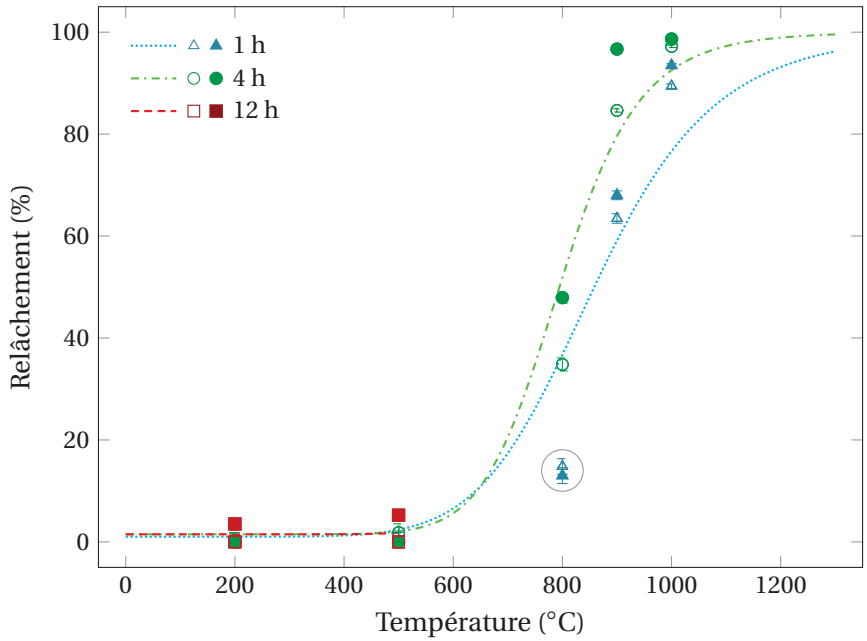


Fig. 5.8 – Taux de relâchement du deutérium en fonction de la température dans le graphite de SLA2 implanté à 750 nm, puis recuit en présence de vapeur d'eau à 10 % HR (symboles vides) et 50 % HR (symboles pleins), comparés aux ajustements des données obtenues sous atmosphère inerte (lignes tiretées).

Jusqu'à 500 °C, il n'a pas été observé de relâchement significatif du deutérium pour des temps de recuit inférieurs à 12 h, quel que soit le taux d'humidité relative (aucun relâchement n'ayant été mis en évidence après un recuit supplémentaire de 4 h à 200 °C et 70 % HR). A 50 % HR (carrés pleins), on peut néanmoins discerner un début de relâchement (de l'ordre de 5 %) après 12 h de recuit à 200 et 500 °C. A 800 °C, on remarque que le relâchement du deutérium après 1 h de recuit en présence de vapeur d'eau, quel que soit le taux d'humidité relative du gaz (cercle gris), est environ deux fois plus faible que sous atmosphère inerte. Après 4 h de recuit à 800 °C, le relâchement à 10 % HR (rond vide) reste inférieur à celui observé sous atmosphère inerte, alors qu'à 50 % HR (rond plein), il s'en rapproche fortement. La Figure 5.9 présente les profils de deutérium obtenus après 1 et 4 h de recuit à 800 °C en présence de vapeur d'eau à 10 et 50 % HR.

7. SYnthèse, VIeillissement et Caractérisation des matériaux du nucléaire.

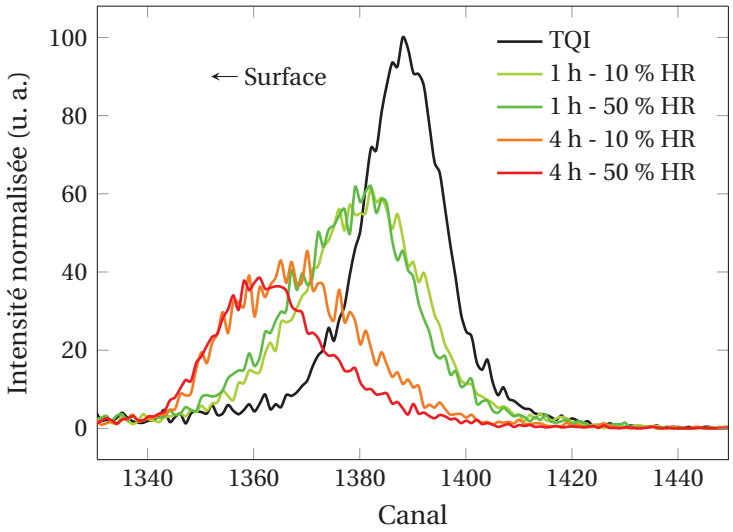


Fig. 5.9 – Profils de deutérium obtenus sur des échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 750 nm, puis recuits à 800 °C pendant 1 et 4 h en présence de vapeur à 10 et 50 % HR.

Le déplacement apparent des profils en direction de la surface traduit en réalité la consommation (gazéification) de cette dernière par la vapeur d'eau, logiquement plus importante à 50 % HR qu'à 10 % HR quel que soit le temps de recuit. Cet effet est clairement mis en évidence après 4 h de recuit par l'asymétrie visible à gauche des spectres, suggérant que la consommation de la surface a atteint les profils d'implantation en deutérium [8]. D'après une estimation de la profondeur proposée dans le Chapitre 3 (section 3.3.2.5), la gazéification de la zone implantée pourrait avoir consommé une épaisseur d'au moins 400 nm après 4 h de recuit à 800 °C. Il convient toutefois de rester prudent vis-à-vis de cette valeur dans la mesure où la gazéification du carbone n'est pas homogène du fait de la forte porosité ouverte du graphite nucléaire, dans laquelle diffuse le gaz humide.

La Figure 5.10 présente les spectres Raman issus de l'analyse de l'échantillon recuit 4 h à 800 °C et 50 %, comparé au spectre obtenu après 4 h de recuit à 800 °C sous atmosphère inerte.

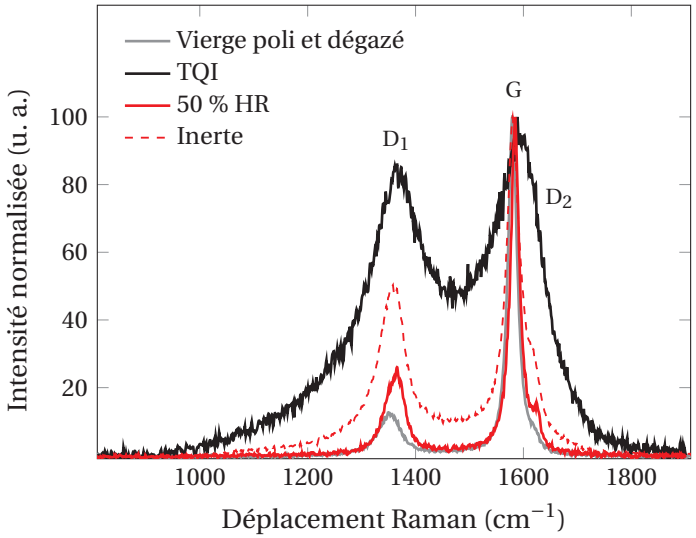


Fig. 5.10 – Spectres Raman obtenus sur les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés en deutérium à 750 nm, puis recuits 4 h à 800 °C en présence de vapeur d'eau (50 % HR) et sous atmosphère inerte.

On observe que la structure analysée au sein de l'échantillon recuit en présence de vapeur d'eau semble nettement plus ordonnée que celle du graphite recuit sous atmosphère inerte. La consommation de la surface ayant atteint le profil d'implantation lors des recuits sous gaz humide, la zone initialement déstructurée par l'implantation (maximum du profil de défauts au R_d théorique de

8. Le fait que la présence de la surface corresponde à une chute relativement progressive de l'intensité des spectres pourrait résulter de la résolution de l'analyse profilométrique du deutérium par NRA.

725 nm) a donc quasi totalement été gazéifiée. L'épaisseur d'une centaine de nm analysée par la sonde Raman correspond donc ici essentiellement à une zone qui, bien qu'oxydée en surface, n'a à priori pas été endommagée par l'implantation ionique, de sorte que le spectre correspondant à l'échantillon recuit sous atmosphère humide s'approche fortement de celui du graphite vierge poli et dégazé. Cette observation est donc cohérente avec la consommation de la surface mise en évidence sur les spectres NRA présentés en Figure 5.9.

Du fait de la gazéification de la zone implantée, ainsi que de la diminution de la section efficace de réaction nucléaire D(^{3}He,p)^{4}He au niveau des profils de deutérium consommés (due à leur déplacement apparent en direction de la surface), les taux de relâchement déduits de l'aire de ces profils sont donc fortement majorés. Ainsi, bien que le relâchement observé à 900 et 1000 °C en présence de vapeur d'eau soit globalement plus élevé que sous atmosphère inerte, quels que soient le temps de recuit et le taux d'humidité relative (cf. Figure 5.8), il n'est pas possible d'en évaluer la pertinence du fait de la forte consommation de la surface.

5.2.1.3 | Evaluation des pertes de masse et observations de surface

La consommation du graphite peut être quantifiée par la mesure de la perte de masse relative des échantillons, traduisant leur oxydation lors des traitements thermiques en présence de vapeur d'eau, et dont les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 5.6.

Température		200 °C	500 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
1 h	10 % HR	< 0,01 %	< 0,01 %	< 0,01 %	0,02 %	**0,18 %**
	50 % HR	< 0,01 %	< 0,01 %	0,01 %	0,02 %	**0,46 %**
	70 % HR	< 0,01 %	-	-	-	-
4 h	10 % HR	< 0,01 %	< 0,01 %	**0,06 %**	**0,06 %**	**1,44 %**
	50 % HR	< 0,01 %	< 0,01 %	**0,08 %**	**0,11 %**	**4,04 %**
	70 % HR	< 0,01 %	-	-	-	-
12 h	10 % HR	< 0,01 %	< 0,01 %	-	-	-
	50 % HR	< 0,01 %	< 0,01 %	-	-	-

Tab. 5.6 – Pertes de masse relatives des échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés en deutérium à 750 nm (70 keV), puis recuits en présence de vapeur d'eau dans les conditions décrites en section 5.2.1.1 (les valeurs traduisant une consommation des profils de deutérium sont indiquées en gras).

Les pertes de masse du graphite après les recuits à 200 et 500 °C, inférieures à la limite de détection de la thermobalance (de l'ordre de µg), sont tout à fait négligeables quels que soient le temps de recuit et le taux d'humidité relative, en accord avec les taux de relâchement obtenus à ces températures en présence de vapeur d'eau et sous atmosphère inerte (cf. Figure 5.8 - section 5.2.1.2). Au regard des valeurs mesurées à partir de 800 °C (4 h), ainsi que des spectres présentés en Figure 5.9, on peut admettre qu'une perte de masse de l'ordre de 0,05 % du graphite conduit à une consommation d'une partie du profil d'implantation en deutérium. Enfin, l'effet du taux d'humidité relative est clairement mis en évidence à 1000 °C, par la forte augmentation des valeurs entre 10 et 50 % HR, quel que soit le temps de recuit. Notons qu'à cette température, on atteint une perte de masse relativement élevée, de l'ordre de 4 % après 4 h de recuit à 50 % HR.

Optiquement, l'oxydation du graphite est visible à partir de 800 °C. La Figure 5.11 présente les images optiques de la surface des échantillons TQI (a) et recuit 1 h à 800 °C et 10 % HR (b). Bien qu'aucune perte de masse significative n'ait été détectée dans ces conditions (cf. Tableau 5.6), on observe néanmoins en (b) un fort assombrissement de la surface du graphite témoignant d'une oxydation superficielle dès 1 h de recuit à 800 °C et 10 % HR. Cet état de surface n'évolue optiquement que très peu à plus haute température, ainsi que pour des temps de recuit plus longs et des taux d'humidité relative plus élevés.

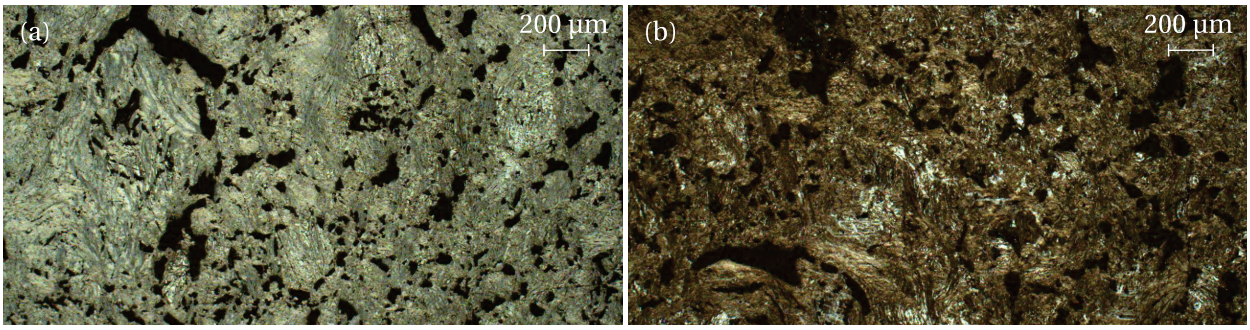


Fig. 5.11 – Images optiques de la surface des échantillons de graphite de SLA2 TQI (a) et recuit pendant 1 h à 800 °C et 10 %(b).

Les états de surface du graphite recuit en présence de vapeur d'eau ont également été observés au CLYM [9] avec l'aide de F. SIMONET (IRCELYON [10]), sur un MEB ESEM-FEG FEI XL30 opérant à une tension de 0,5 kV. La Figure 5.12 présente les images MEB de la surface d'un échantillon de graphite de SLA2 recuit 4 h à 1000 °C et 10 % HR (b).

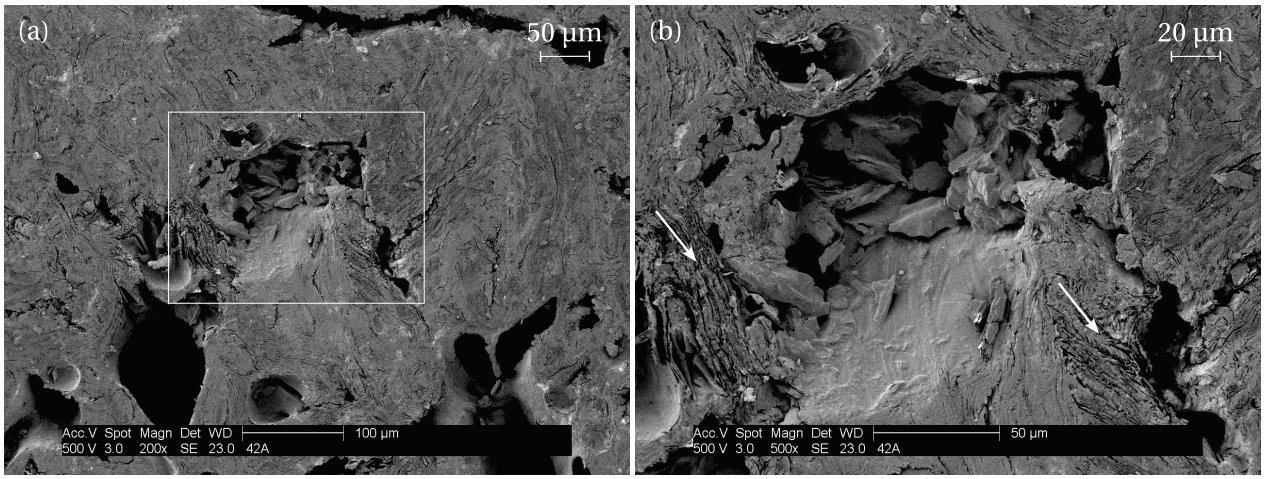


Fig. 5.12 – Images MEB de la surface d'un échantillon de graphite nucléaire de SLA2 implanté en deutérium à 750 nm, puis recuit 4 h à 1000 °C en présence de vapeur d'eau à 10 % HR.

On observe notamment que la dégradation superficielle du graphite sous atmosphère oxydante résulte de nouveau d'une oxydation préférentielle au niveau de grains caractérisés par des plans graphènes orientés perpendiculairement à la surface (flèches blanches). De plus, les zones situées à proximité des pores semblent particulièrement sensibles à l'oxydation sous vapeur d'eau.

5.2.2 | Interprétation des résultats

En-dessous de 500 °C, l'oxydation thermique du graphite se produit très lentement et sans modification structurale du matériau (régime chimique, cf. Chap. 2 - section 2.2.1). Ainsi, les taux de relâchement observés à 200 et 500 °C après 12 h de recuit, sensiblement supérieurs à 50 % HR que sous atmosphère inerte, semblent plus vraisemblablement témoigner de phénomènes d'échange isotopique entre le deutérium et la vapeur d'eau. Bien qu'ils soient à priori efficaces dès RT et pour des temps très courts (quelques secondes) en surface du graphite (cf. Chap. 2 - section 2.3.3.3), ces phénomènes restent très limités dans notre cas du fait d'une implantation en deutérium relativement profonde (750 nm).

9. Centre LYonnais de Microscopie.
10. Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de LYON.

A 800 °C, les phénomènes d'échange isotopique entre le deutérium et la vapeur d'eau devraient être particulièrement efficaces. Cependant, l'oxydation thermique du graphite à cette température (régime de diffusion) agit fortement à la surface des pores accessibles au gaz humide. La gazéification du carbone laisse de nombreuses liaisons très réactives (pendantes) susceptibles de repiéger le deutérium diffusant dans la porosité ouverte, si bien que sa perméation au sein du graphite est fortement ralentie dans les zones oxydées. Ce phénomène pourrait ainsi expliquer les taux de relâchement mesurés à 800 °C, significativement plus faibles en présence de vapeur d'eau que sous atmosphère inerte.

A 900 et 1000 °C, les taux de relâchement plus élevés sous gaz humide que sous atmosphère inerte pourraient résulter non seulement de l'importante consommation de la surface, mais également d'éventuels phénomènes d'échange isotopique avec la vapeur d'eau. De plus, à ces températures, la réactivité chimique du graphite est telle que l'oxydant n'a pas le temps de diffuser dans la porosité du graphite (régime de transfert en phase gaz), si bien que la gazéification du graphite est essentiellement superficielle et très rapide.

5.3 | Synthèse des effets thermiques observés sous atmosphères oxydantes

Les études réalisées sous gaz représentatif du caloporteur UNGG et en présence de vapeur d'eau ont permis d'obtenir des données susceptibles d'être extrapolées par la suite au comportement du tritium en réacteur, ainsi que lors des opérations de gestion des déchets de graphite.

Etude sous gaz représentatif du caloporteur UNGG

Pour des temps de recuit compris entre 30 min et 48 h, les taux de relâchement thermique du deutérium sous mélange gazeux représentatif du caloporteur semblent tout à fait similaires à ceux mesurés sous atmosphère inerte jusqu'à 800 °C. En particulier, le relâchement du deutérium dans le domaine de fonctionnement des réacteurs UNGG (< 450 °C) reste quasi nul sous caloporteur dans cette gamme de durées et à une profondeur de l'ordre de quelques centaines de nm. A 1000 °C, l'oxydation du graphite due à la présence d'oxygène dans le caloporteur, ainsi que les phénomènes d'échange isotopique avec le dihydrogène contenu dans le gaz, pourraient favoriser le relâchement du deutérium dès les temps courts (30 min).

Enfin, dans le cas où le caloporteur est radiolysé *via* un faisceau d'ions hélium, les énergies déposées aussi bien dans le gaz que dans l'échantillon ne suffisent pas à mobiliser le deutérium, ni à entraîner des phénomènes de corrosion radiolytique du graphite.

Etude sous atmosphère humide

En présence de vapeur d'eau, quel que soit le taux d'humidité relative du gaz, le relâchement du deutérium entre 1 et 12 h de recuit semble globalement similaire à celui observé sous atmosphère inerte jusqu'à 500 °C. A partir de 800 °C, la mesure des taux de relâchement est fortement conditionnée par les phénomènes d'oxydation thermique du graphite en présence de vapeur d'eau. En effet, après 1 h de recuit à 800 °C, le relâchement est environ deux fois plus faible sous atmosphère humide que sous gaz sec, cette observation pouvant être liée à l'apparition de liaisons pendantes par gazéification du carbone, susceptibles de repiéger le deutérium diffusant dans les pores, et d'en ralentir alors fortement la migration au sein du graphite. Les taux de relâchement mesurés pour des temps de recuit supérieurs (jusqu'à 4 h), ainsi qu'à des température plus élevées (900 et 1000 °C), sont quant à eux majorés du fait de la gazéification de la surface, entraînant une consommation progressive de la zone implantée jusqu'au profil d'implantation en deutérium.

Enfin, des phénomènes d'échange isotopique avec la vapeur d'eau pourraient se produire dès 200 °C. Du fait d'une implantation en deutérium relativement profonde (750 nm), ces phénomènes restent néanmoins très limités dans le cadre de notre étude. A haute température (> 800 °C), la gazéification de la zone implantée ne permet pas d'évaluer précisément l'effet de l'échange isotopique sur le relâchement du deutérium.

CONCLUSION

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre des études destinées à préparer la dernière phase du démantèlement des réacteurs français de première génération, appartenant à la filière Uranium Naturel-Graphite-Gaz (UNGG) exploitée de 1956 à 1994. Le retrait et la prise en charge ultérieure d'environ 23 000 tonnes de graphite irradié, majoritairement utilisé en tant que modérateur neutronique au sein de ces réacteurs, constituent l'un des principaux enjeux de cette phase du démantèlement. En effet, à l'heure actuelle, les scénarios de gestion des déchets de graphite ne sont pas totalement arrêtés. La prise en charge des graphites irradiés nécessite une connaissance approfondie de leur inventaire radiologique initial, de la localisation des principaux radioéléments y contribuant (essentiellement le tritium, le carbone 14 et le chlore 36), ainsi que de leur comportement lors des opérations de démantèlement des réacteurs et de gestion des déchets.

Quel que soit le scénario retenu, le tritium n'est pas un radioélément dimensionnant pour le stockage à long terme des graphites irradiés en raison de sa courte durée de vie (environ 12 ans). En revanche, des rejets de tritium pourraient impacter la sûreté des opérations de démantèlement et de gestion des colis de déchets lors de l'exploitation du site de stockage. Afin d'anticiper de tels rejets, il est essentiel d'obtenir des éléments de compréhension sur la localisation du tritium au sein du graphite à l'arrêt des réacteurs, ainsi que sur son comportement durant les phases de démantèlement et d'exploitation du site de stockage. Ces éléments sont également nécessaires à la mise en œuvre d'un éventuel traitement de décontamination des graphites irradiés, destiné à en réduire l'activité à un niveau acceptable pour un stockage en surface ou subsurface.

Les principales problématiques auxquelles ce travail de thèse s'est proposé d'apporter des éléments de réponse peuvent être résumées à l'aide des questions suivantes.

— Comment le tritium s'est-il comporté lors du fonctionnement des réacteurs UNGG ? Quelles en sont les conséquences sur l'inventaire radiologique des déchets de graphite ?
— Est-il possible de mettre en œuvre une décontamination sélective du tritium présent au sein des graphites irradiés ? Quelles en seraient alors les spécificités ?
— Quelle est l'influence de la vapeur d'eau vis-à-vis des phénomènes d'échange isotopique entre le tritium et l'hydrogène dans l'air de démantèlement des réacteurs ou de stockage des déchets ?

Nous avons tenté de répondre à ces questions en nous affranchissant des contraintes liées au caractère radioactif des graphites irradiés. Notre étude a donc porté sur un graphite nucléaire vierge provenant du réacteur UNGG SLA2, ainsi que sur un graphite hautement cristallin HOPG, utilisé comme modèle de référence. Ces matériaux ont par ailleurs été implantés en deutérium afin de simuler la présence de tritium *via* l'un de ses isotopes stables.

Une étude préalable a consisté à analyser la répartition du lithium présent à l'état d'impureté dans le graphite nucléaire vierge, le lithium 6 étant le principal précurseur à l'origine de la production de tritium en réacteur. Nous avons montré qu'à une distance des surfaces libres du graphite supérieure à 100 nm, la répartition du lithium est homogène, ce qui suggère que la production du tritium par activation neutronique du lithium 6 l'est également, du moins à l'échelle de nos analyses (de l'ordre de la centaine de μm) et à flux neutronique constant. Cependant, les faibles teneurs en lithium 6 mesurées lors de cette étude (~ 0,05 ppb at.) ne permettent pas d'expliquer quantitativement les valeurs d'activité en tritium reportées par les producteurs de déchets (EDF, CEA). Afin d'obtenir une estimation plus représentative de la teneur initiale en lithium dans le graphite UNGG, il serait nécessaire de réaliser des analyses complémentaires au sein de zones plus étendues et sur plusieurs échantillons.

L'étude du comportement thermique du deutérium implanté a montré que le principal processus associé à sa migration sous l'effet de la température est le relâchement, dont la cinétique se caractérise par la succession des trois régimes suivants.

— Un régime initial relativement rapide (de quelques minutes à quelques heures selon la température) contrôlé par le dépiégeage thermique du deutérium au niveau de sites (liaisons carbone) localisés à proximité des surfaces libres, suivi d'une perméation quasi instantanée dans la porosité ouverte du graphite.

— Un régime transitoire correspondant à la diffusion apparente du deutérium par séquences de dissociation-recombinaison moléculaire à la surface des domaines cohérents (empilements homogènes de plans graphènes), résultant de son dépiégeage thermique à partir des sites localisés à l'intérieur des grains de coke constitutifs du graphite nucléaire.

— Un régime de saturation également contrôlé par la diffusion apparente du deutérium à la surface des domaines cohérents, mais résultant plus spécifiquement d'un relâchement résiduel très lent (plusieurs dizaines, voire centaines d'heures selon la température) au niveau de sites interstitiels de haute énergie.

Sous atmosphère inerte, le relâchement du deutérium reste relativement faible jusqu'à 600 °C, puis augmente quasi linéairement jusqu'à environ 900 °C, avant de ralentir jusqu'au relâchement total au delà de 1300 °C. La proximité de la surface ainsi que la porosité du graphite favorisent fortement ce relâchement, notamment en-dessous de 900 °C. Par ailleurs, l'étude de l'évolution des profils d'implantation en deutérium sous l'effet de la température a permis de mettre en évidence le rôle joué par les défauts structuraux sur la diffusion du deutérium, et par conséquent l'effet de l'endommagement du graphite.

Finalement, l'étude de la migration thermique du deutérium sous une atmosphère représentative du gaz caloporteur UNGG et en présence de vapeur d'eau a permis de proposer les hypothèses exposées ci-après quant au comportement thermique du tritium en réacteur et lors des différentes phases de gestion des déchets de graphite.

Extrapolation au comportement du tritium en réacteur UNGG

Il a été montré au cours de ce travail que les données relatives à la migration thermique du deutérium sous atmosphère inerte peuvent être extrapolées au comportement du tritium en présence d'un gaz représentatif du caloporteur UNGG jusqu'à environ 800 °C. En particulier, dans le domaine de température du graphite en fonctionnement des réacteurs (< 450 °C), le relâchement du tritium pourrait ne pas excéder 10 % sur des durées inférieures à quelques centaines d'heures, et à une profondeur située à quelques centaines de nm des surfaces libres. Par ailleurs, en absence de corrosion du graphite, la radiolyse du caloporteur ne semble pas favoriser la mobilité du tritium à cette distance des surfaces libres. Ces conclusions doivent cependant être modérées en tenant compte des points suivants.

— A proximité des surfaces libres, le relâchement du tritium serait à priori bien plus important que dans les zones localisées quelques centaines de nm plus en profondeur.
— L'évolution des cinétiques de relâchement suggère que la quantité de tritium relâchée dans les parties les plus chaudes du réacteur SLA2 (> 400 °C), et après environ 11 années de fonctionnement à équivalent pleine puissance, pourrait atteindre 25 à 30 % à quelques centaines de nm des surfaces libres.

— La présence de 5 à 100 ppmv de vapeur d'eau dans le caloporteur UNGG pourrait favoriser le relâchement de tritium par échange isotopique avec les molécules d'eau, en particulier à proximité des surfaces libres.
— Enfin, la caractérisation exhaustive du comportement du tritium en réacteur nécessite impérativement de tenir compte des effets de l'irradiation neutronique du graphite, non simulés lors de notre étude.

On retiendra que les zones situées à proximité des surfaces libres relâchent davantage de tritium que celles localisées plus en profondeur. A l'arrêt des réacteurs, ces dernières pourraient donc retenir l'essentiel de l'inventaire en tritium dans les graphites irradiés.

Conséquences sur les opérations de gestion des déchets de graphite

Dans l'optique d'une éventuelle décontamination partielle ou totale des graphites irradiés, il a été vu qu'une température de 800 °C pourrait suffire au relâchement total sous atmosphère inerte du tritium retenu à proximité des surfaces libres, tandis que l'extraction du tritium piégé plus en profondeur nécessite une température à priori supérieure à 1300 °C. Dans le cas où la décontamination en tritium serait mise en œuvre en présence de vapeur d'eau, les résultats relatifs au comportement du deutérium implanté tendent à montrer qu'un tel procédé serait moins efficace que sous gaz inerte sec. Au-dessus de 800 °C, la présence de vapeur d'eau entraînerait de surcroît une importante gazéification du graphite.

En ce qui concerne les problématiques liées aux phases de maintien du graphite en réacteur et de démantèlement sous air, ainsi qu'à l'exploitation du stockage, il semble que les rejets de tritium par échange isotopique avec la vapeur d'eau contenue dans l'air soient relativement faibles à température ambiante, dans le cas où le tritium est localisé à quelques centaines de nm des surfaces libres. Les phénomènes d'échange isotopique avec la vapeur d'eau pourraient néanmoins être plus efficaces au sein de zones plus superficielles.

Annexes

A Simulations *Monte Carlo* sous SRIM **152**
A.1 Profil d'implantation des ions dans un milieu . . . 152
A.2 Profil de défauts d'implantation . . . 153
A.3 Pertes d'énergie des ions dans le milieu . . . 153

B Service Faisceaux d'Ions de l'IPNL **155**
B.1 Implanteur ionique 400 kV IMIO400 . . . 155
B.2 Accélérateur électrostatique Van de Graaff 4 MV . . . 157

C Plateforme de fours de l'IPNL **159**
C.1 Four tubulaire à résistances Pekly ETF 30-50/15-S . . . 159
C.2 Four tubulaire Nabertherm RHTH 120-150/18 . . . 159
C.3 Four tubulaire Thermolyne Furnace 21100 . . . 160
C.4 Thermobalance Netzsch STA 449 F3 Jupiter . . . 161

D Théorie de la diffusion **163**

Simulations *Monte Carlo* sous SRIM

Le logiciel SRIM se base sur le code *Monte Carlo* TRIM [1] afin de simuler les interactions des ions avec la matière, en calculant notamment leur trajectoire et leur perte d'énergie, ainsi que l'ionisation et les défauts balistiques qu'ils induisent dans un matériau [Ziegler *et al.* 2008]. 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, etc). Il est important de remarquer que les calculs SRIM sont réalisés à une température théorique de 0 K et en considérant un unique point d'entrée des ions dans le matériau, sans tenir compte de son éventuelle organisation cristalline.

Ce logiciel a principalement été utilisé dans le cadre de la thèse afin de simuler les profils d'implantation en deutérium et en lithium dans les échantillons de graphite à différentes énergies, ainsi que les profils de défauts générés dans la matrice lors de ces implantations. Des simulations ont également été réalisées afin d'évaluer les pertes d'énergie électroniques et balistiques des faisceaux d'analyse ($^3He^+$) et d'irradiation ($^4He^{++}$), ainsi que des signaux NRA (protons, $^4He^+$ et $^3He^+$ rétrodiffusés) dans différents milieux (graphite, silicium, Mylar®, Havar® et gaz caloporteur UNGG).

A.1 | Profil d'implantation des ions dans un milieu

La Figure A.1 présente la simulation SRIM d'une implantation d'ions deutérium dans une matrice de graphite de densité 2,2 à une énergie de 70 keV.

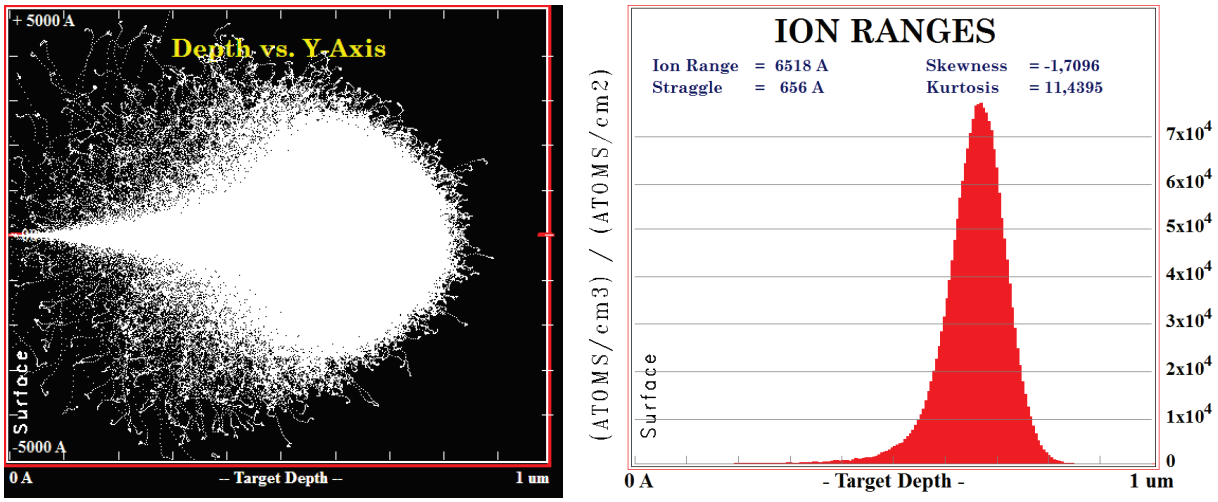


Fig. A.1 – Visualisations sous SRIM 2011 d'une implantation d'ions deutérium dans une matrice de graphite de densité 2,2 à une énergie de 70 keV.

Les simulations SRIM ne tiennent pas explicitement compte de la fluence d'implantation ionique, la teneur de l'espèce implantée étant normalisée en atomes cm^{-3} $atomes^{-1}$ cm^2. Cependant, il est souvent préférable de représenter le profil de concentration de cette espèce en ppm ou en % atomique en utilisant les relations A.1, faisant intervenir la fluence Φ en ions cm^{-2}.

$$C_{ppm} = \frac{\Phi C_{SRIM} \times 10^6}{\Phi C_{SRIM} + N} \qquad C_{\%\,at} = \frac{\Phi C_{SRIM} \times 100}{\Phi C_{SRIM} + N} \tag{A.1}$$

1. *TRansport of Ions in Matter* - TRansport des Ions dans la Matière.

où C_{ppm} et $C_{\%\,at}$ sont les concentrations atomiques locales de l'élément implanté respectivement exprimées en ppm et en % atomique, et C_{SRIM} sa concentration atomique locale simulée par SRIM en atomes cm^{-3} $atomes^{-1}$ cm^2. N est le nombre d'atomes par unité de volume de la matrice implantée en at cm^{-3}, défini par la relation A.2.

$$N = \frac{X\rho N_a}{M} \tag{A.2}$$

où X est la fraction atomique en % décimal de la matrice implantée, ρ sa masse volumique en g cm^{-3}, M sa masse molaire en g mol^{-1} et N_a le nombre d'Avogadro ($6{,}022\times10^{23}$ mol^{-1}). Dans le cas d'une matrice monocristalline (graphite parfait) et constituée à 100 % de carbone, X est égale à 1, M à 12,01 g mol^{-1} et ρ à environ 2,2 g cm^{-3}. Afin de s'affranchir de la nature de la matrice, il s'avère souvent utile d'exprimer la profondeur dans le matériau en atomes cm^{-2} *via* la relation A.3.

$$P_{at\,cm^{-2}} = NP_{nm} \times 10^{-7} \tag{A.3}$$

où $P_{at\,cm^{-2}}$ et P_{nm} sont les profondeurs respectivement exprimées en at cm^{-2} et en nm.

A.2 | Profil de défauts d'implantation

La Figure A.2 présente la simulation SRIM du profil de défauts générés dans une matrice de graphite de densité 2,2 par l'implantation d'ions deutérium à une énergie de 70 keV.

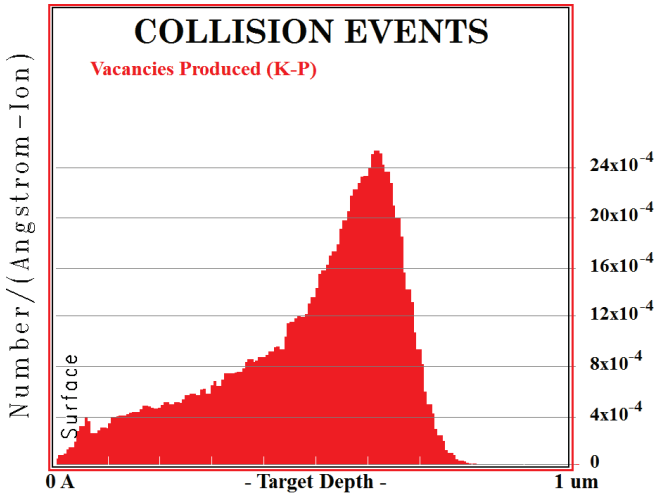


Fig. A.2 – Visualisation sous SRIM 2011 du profil de défauts générés dans une matrice de graphite de densité 2,2 par l'implantation d'ions deutérium à 70 keV.

La quantité de défauts dans le matériau est normalisée en lacunes $Å^{-1}$ ion incident^{-1}. Néanmoins, il convient généralement d'exprimer cette quantité en dpa *via* la relation A.4 suivante, faisant de nouveau intervenir la fluence d'implantation Φ en ions cm^{-2}.

$$N_{dpa} = \frac{\Phi N_{SRIM} \times 10^8}{N} \tag{A.4}$$

où N_{dpa} est le nombre local de défauts créés dans la matrice en dpa et N_{SRIM} le nombre de défauts générés par ion incident simulé par SRIM en lacunes $Å^{-1}$ ion incident^{-1}.

A.3 | Pertes d'énergie des ions dans le milieu

La Figure A.3 présente la simulation SRIM des pertes d'énergie électronique et nucléaire d'ions $^3He^+$ de 900 keV par unité de profondeur dans une matrice de graphite de densité 2,2.

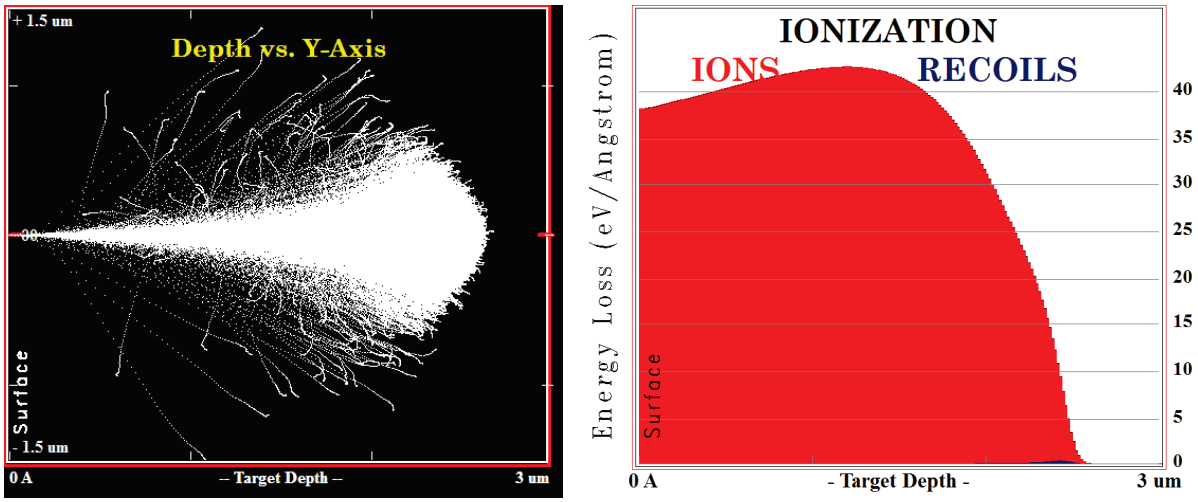


Fig. A.3 – Visualisations sous SRIM 2011 des pertes d'énergie électronique (*IONS*) et nucléaire (*RECOILS*) d'ions $^{3}He^{+}$ de 900 keV dans une matrice de graphite de densité 2,2.

La perte d'énergie totale du faisceau d'ions à une profondeur donnée est obtenue par intégration du profil des pertes d'énergie (*IONS* + *RECOILS*) jusqu'à cette profondeur.

Service Faisceaux d'Ions de l'IPNL

Le Service Faisceaux d'Ions (SFI) de l'IPNL, rattaché à la plateforme technologique ANAFIRE [1], concentre ses activités autour des techniques d'analyse par faisceaux d'ions, l'implantation ionique et le développement des lignes de faisceaux et des équipements nécessaires à leur production. Les compétences de l'équipe SFI sont mises au service de différentes thématiques à l'IPNL, parmi lesquelles celles explorées par le groupe ACE. Afin de répondre aux besoins des groupes de recherche du laboratoire, le service SFI dispose notamment d'un implanteur ionique 400 kV et d'un accélérateur électrostatique Van de Graaff 4 MV dont les caractéristiques sont décrites ci-après.

B.1 | Implanteur ionique 400 kV IMIO400

L'implanteur ionique 400 kV IMIO400 de l'IPNL est un accélérateur électrostatique permettant l'accélération et l'implantation dans un matériau de quasiment tous les éléments de la classification périodique mono- ou multichargés jusqu'à 3+, à une tension maximale de 400 kV [IPNL]. La source de l'implanteur, de type Bernas - Nier, présentée en Figure B.1, est constituée d'une chambre en graphite équipée d'une canne d'acheminement du gaz, permettant son ionisation par impact électronique dans la chambre [2]. Un arc électrique généré entre une cathode et une anode en tungstène pré-accélère les ions produits lors de l'ionisation du gaz lorsque celui-ci subit la décharge thermoélectronique à l'anode. La source étant portée au potentiel de 30 kV, les ions monochargés sont donc pré-accélérés à 30 keV. Le courant de faisceau produit par la source peut alors varier de quelques µA à quelques centaines de µA.

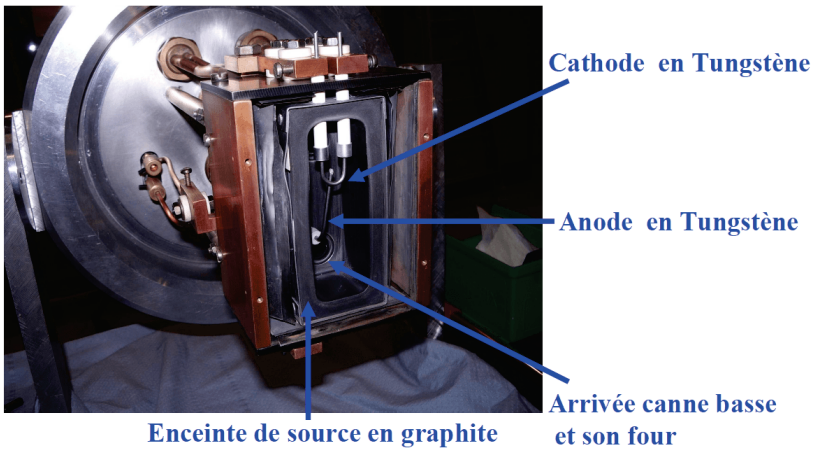


Fig. B.1 – Source de Bernas - Nier de l'implanteur ionique 400 kV de l'IPNL [IPNL].

Un électroaimant de déflexion à 90° permet ensuite de séparer les différents isotopes d'un même type d'ions positifs en sélectionnant leur masse, leur charge et leur énergie par variation du champ magnétique [3], les ions non sélectionnés étant perdus dans l'entrefer de l'aimant. La Figure B.2 présente l'ensemble de la plateforme haute tension de l'implanteur.

1. ANAlyses et Faisceaux d'Ions pour la Radiobiologie et l'Environnement.

2. Les espèces que l'on désire implanter peuvent naturellement être sous forme gazeuse, liquide ou solide mais sont introduites dans la chambre à l'état vapeur, ce qui implique que les liquides doivent être chauffés par un four placé en entrée de source. Les espèces solides doivent également être chauffées mais de surcroît soumises à une attaque chimique par un chlorure (CCl_4 généralement) destinée à les vaporiser avant leur injection dans la chambre [IPNL].

3. Les ions de masse m et de charge q traversant le secteur magnétique de l'aimant d'analyse voient leur rayon de courbure r modifié selon la relation $m/q = f(H^2, r)$ lorsque le champ magnétique H appliqué à l'aimant varie. La précision de ce dernier permet ensuite de clairement séparer les différents rapports m/q [IPNL].

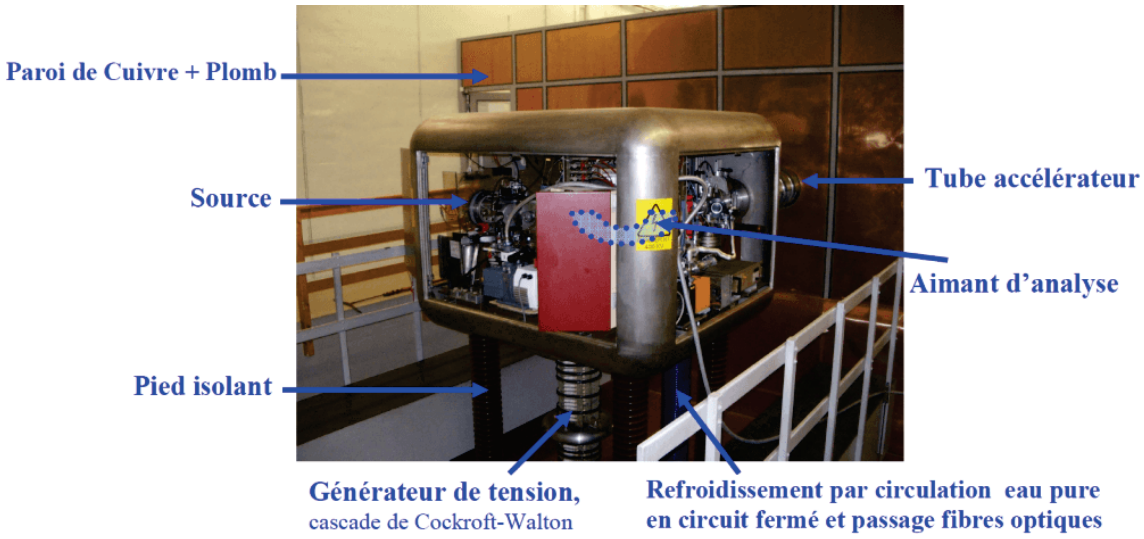


Fig. B.2 – Plateforme haute tension de l'implanteur ionique 400 kV de l'IPNL [IPNL].

Un tube accélérateur fait la jonction entre la caisse de l'implanteur chargée à la tension désirée par un générateur à cascade de Cockroft-Walton et le dispositif d'implantation relié à la masse. Il permet donc d'accélérer les isotopes sélectionnés par l'aimant à l'énergie souhaitée selon la profondeur à laquelle on désire les implanter dans la cible, de 60 à 400 keV environ pour les ions monochargés [IPNL]. Le faisceau est par la suite focalisé à un diamètre de 2 mm, puis, selon la surface des échantillons devant être implantés, il est dévié horizontalement et verticalement par la différence de potentiel établie entre les plaques chargées d'un système de balayage électrostatique présenté en Figure B.3. Le balayage de la cible permet alors d'implanter les ions de façon homogène sur une surface variant de quelques cm^2 à quelques dizaines de cm^2 et à une fluence comprise entre 10^{12} et 10^{17} ions cm^{-2} environ [IPNL].

Les échantillons sont placés dans la chambre de collection sous vide présentée en Figure B.3. Un système de refroidissement par circulation d'eau pure à environ 15 °C fonctionnant en circuit fermé permet de réaliser des implantations à température ambiante. Il est également possible d'utiliser un porte-échantillons chauffant afin de réaliser des implantations en température jusqu'à 600 °C.

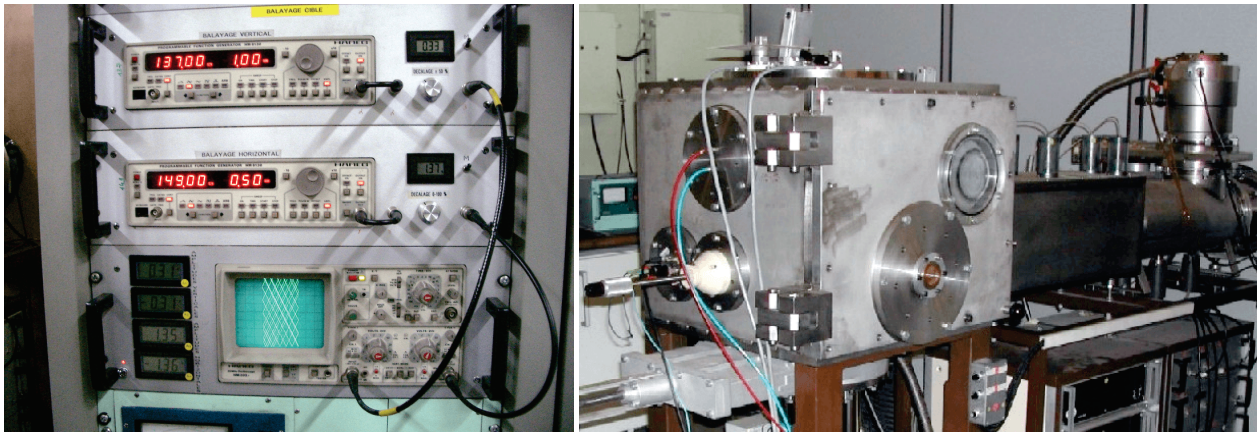


Fig. B.3 – Générateur de balayage électrostatique (à gauche) et chambre de collection sous vide (à droite) de l'implanteur ionique 400 kV de l'IPNL [IPNL].

B.2 | Accélérateur électrostatique Van de Graaff 4 MV

Le Van de Graaff 4 MV de l'IPNL est un accélérateur électrostatique permettant l'accélération des ions mono- ou multichargés à une tension maximale de 4 MV et à des intensités relativement faibles, de l'ordre de quelques dizaines de nA [IPNL]. Comme on peut le voir sur le schéma général de fonctionnement donné en Figure B.4, le principe de génération de la haute tension continue nécessaire à l'accélération verticale des ions repose sur le transport mécanique de charges. Une courroie isolante verticale motorisée est chargée par ionisation en bas de colonne accélératrice par un peigne métallique relié à une alimentation de 40 kV. L'écoulement des charges entre la terre (masse) et le terminal haute tension du dôme collecteur, situé au sommet de la colonne accélératrice, est en partie régulée selon la tension d'accélération désirée par décharge Corona *via* une pointe motorisée.

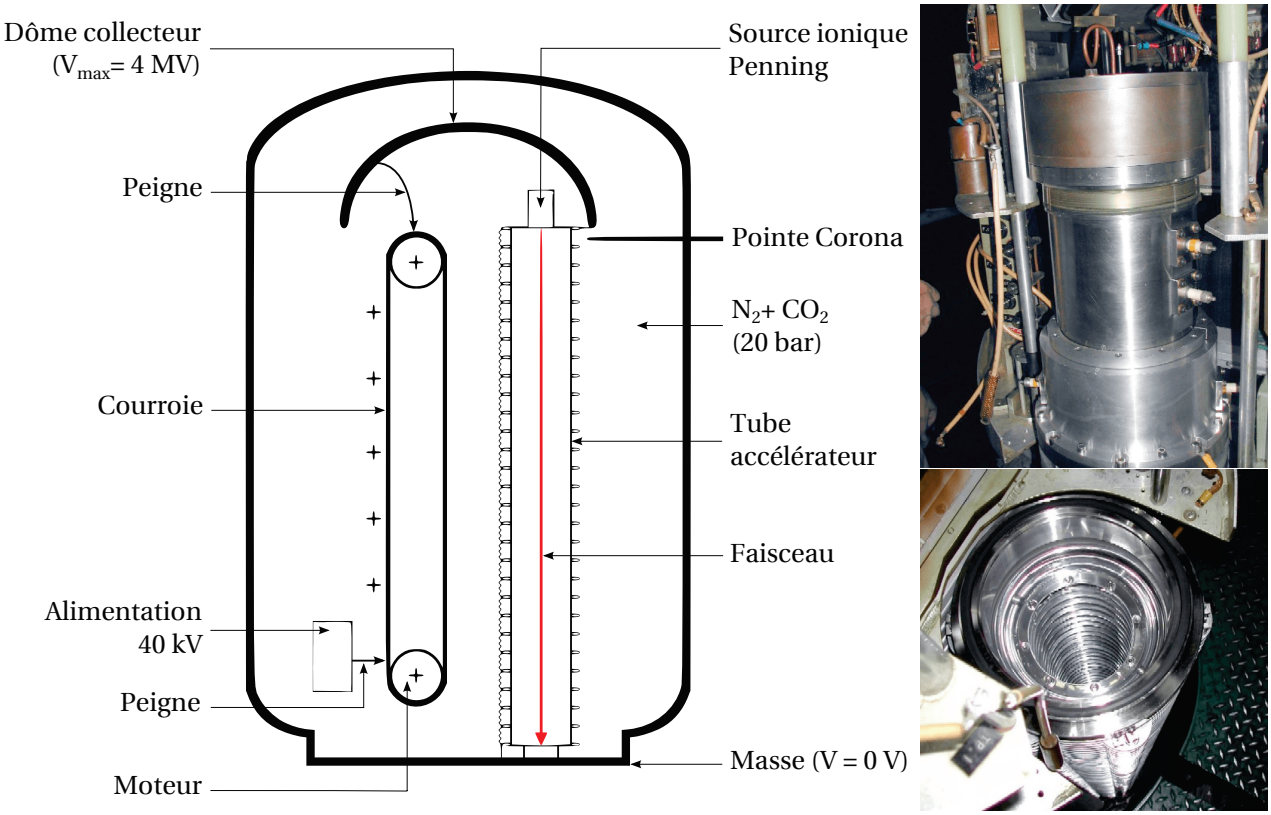


Fig. B.4 – Principe général de fonctionnement (à gauche), source Penning (en haut) et tube accélérateur (en bas) de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL [IPNL].

La source ionique Penning se trouvant à l'intérieur du dôme, présentée en Figure B.4, est portée au même potentiel que celui-ci lors de la montée en tension. Selon le type de particules que l'on désire accélérer, différents gaz[4] peuvent être injectés dans la source afin d'y être ionisés sous l'effet d'un arc électrique (cf. section B.1) [IPNL]. Les ions produits à partir du plasma généré dans la source sont ensuite accélérés verticalement à l'énergie désirée, selon la différence de potentiel établie entre le dôme et la terre, dans le tube accélérateur présenté en Figure B.4. L'intérieur de celui-ci, constitué d'une succession de résistances permettant une chute progressive de la tension d'accélération vers le bas de la colonne, est placé sous vide à environ 10^{-4} Pa. Afin d'éviter les claquages électriques, l'ensemble du tube ainsi que le dôme et la source ionique sont placés dans une cuve remplie d'un mélange gazeux isolant très pur d'azote et de dioxyde de carbone à une pression d'environ 20 bars.

4. Hydrogène, hélium, monoxyde de carbone, azote, argon, krypton, etc.

Comme dans le cas de l'implanteur ionique, un électroaimant de déflexion à 90° situé en bas de colonne accélératrice permet de sélectionner les ions en fonction de leur masse, de leur charge et de leur énergie, par variation du champ appliqué au secteur magnétique (cf. section B.1). Les éventuelles impuretés du faisceau sont alors éliminées, les ions non déviés par le champ étant perdus dans l'entrefer de l'aimant [IPNL]. Celui-ci, présenté en Figure B.5, est monté sur une tête rotative afin de diriger horizontalement le faisceau vers les différents dispositifs expérimentaux selon le type de technique que l'on désire mettre en œuvre (RBS, ERDA, NRA, PIGE [5], PIXE [6], canalisation, irradiation, etc). Des lentilles magnétiques et des quadrupôles électrostatiques, présentés également en Figure B.5, permettent de centrer et de focaliser le faisceau le long de la ligne. La mesure du courant en sortie d'aimant assure le contrôle de la tension d'accélération, la résolution en énergie de l'accélérateur étant comprise entre 1 keV et 2 keV.

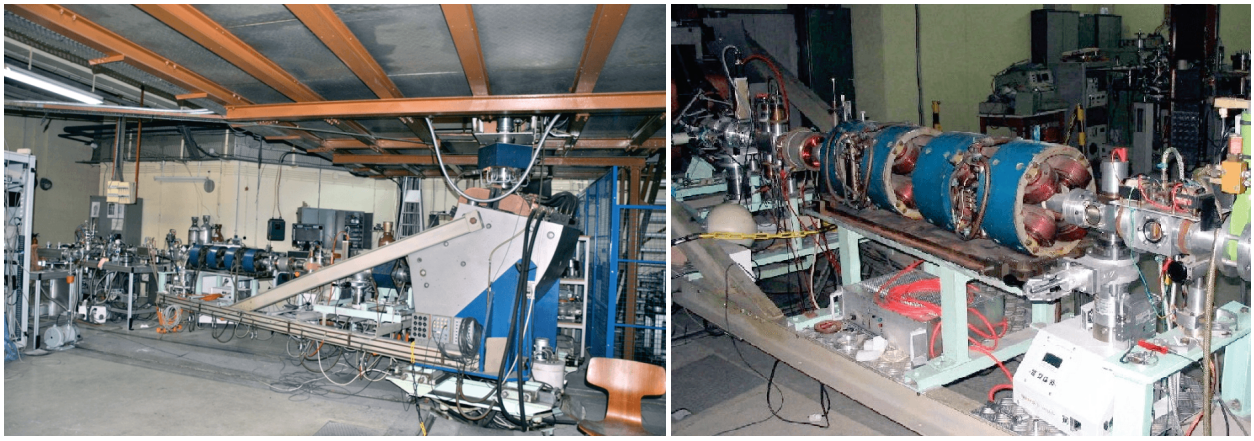


Fig. B.5 – Aimant de déflexion (à gauche) et ligne de faisceau (à droite) de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL [IPNL].

5. *Particle-Induced Gamma-ray Emission* - Emission de rayons Gamma Induite par des Particules.
6. *Particle-Induced X-ray Emission* - Emission de rayons X Induite par des Particules.

Plateforme de fours de l'IPNL

La plateforme de traitements thermiques de l'IPNL rassemble des dispositifs permettant de réaliser des recuits sur une large gamme de températures (de 200 °C environ à plus de 2000 °C) sous différents types d'atmosphères (vide, atmosphères inertes ou oxydantes par exemple). Sur certains d'entre eux, il est également possible de suivre l'évolution de la perte de masse des échantillons par thermogravimétrie (ATG) lors des traitements. Ces dispositifs sont détaillés ci-après.

C.1 | Four tubulaire à résistances Pekly ETF 30-50/15-S

La Figure C.1 présente le dispositif comprenant le four tubulaire à résistances Pekly ETF 30-50/15-S et le système de pompage turbomoléculaire utilisés lors des recuits sous vide secondaire entre 500 et 1100 °C. Le chauffage homogène des échantillons placés dans un tube en quartz, lui-même introduit dans le tube de recuit en alumine, est assuré par quatre barreaux de SiC permettant théoriquement d'atteindre une température de 1500 °C [Vaudey 2010]. En pratique cependant, la température maximale de fonctionnement du dispositif est limitée par le risque de dévitrification du tube en quartz (~ 1100-1200 °C). La rampe de montée ainsi que la température et la durée du palier, programmées en début de recuit, sont auto-régulées par une consigne et un thermocouple de type S (platine - 10 % rhodium/platine). Enfin, un système de couplage entre une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire permet d'atteindre un vide secondaire de l'ordre de 10^{-7} mbar dans le tube en quartz.

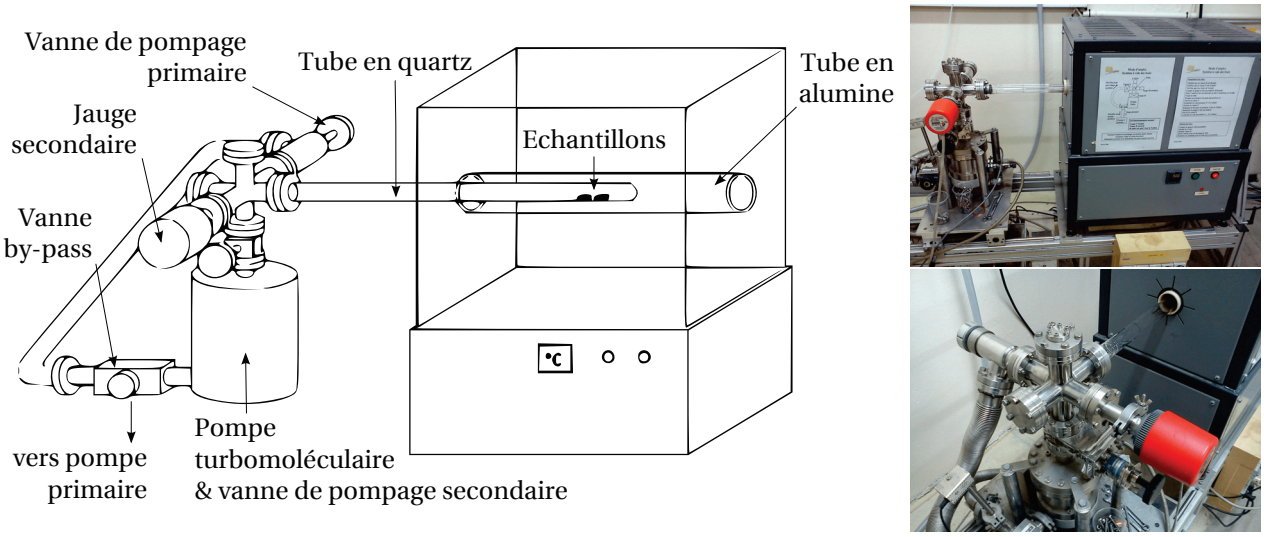


Fig. C.1 – Présentation du dispositif de recuit sous vide secondaire comprenant le four tubulaire à résistances Pekly ETF 30-50/15-S et le système de pompage turbomoléculaire.

C.2 | Four tubulaire Nabertherm RHTH 120-150/18

La Figure C.2 présente le dispositif de recuit comprenant le four tubulaire Nabertherm RHTH 120-150/18 et la ligne de circulation des gaz utilisés lors des traitements thermiques sous atmosphère inerte entre 800 et 1200 °C. Ce dispositif permettant en théorie d'atteindre une température de 1700 °C, des précautions d'emploi, notamment concernant la pureté et la pression du gaz de balayage, sont nécessaires afin d'éviter une dégradation prématurée du tube de recuit en alumine contenant les échantillons [1]. Par ailleurs, un système de refroidissement fonctionnant en circuit

1. Ce tube peut également fonctionner sous vide jusqu'à 1400 °C.

fermé maintient une circulation d'eau constante au cours du recuit dans les brides à vide disposées en entrée et en sortie de tube. Les rampes de montée et de descente ainsi que la température et la durée du palier, programmées en début de recuit, sont auto-régulées par une consigne et un thermocouple de type B (platine/rhodium).

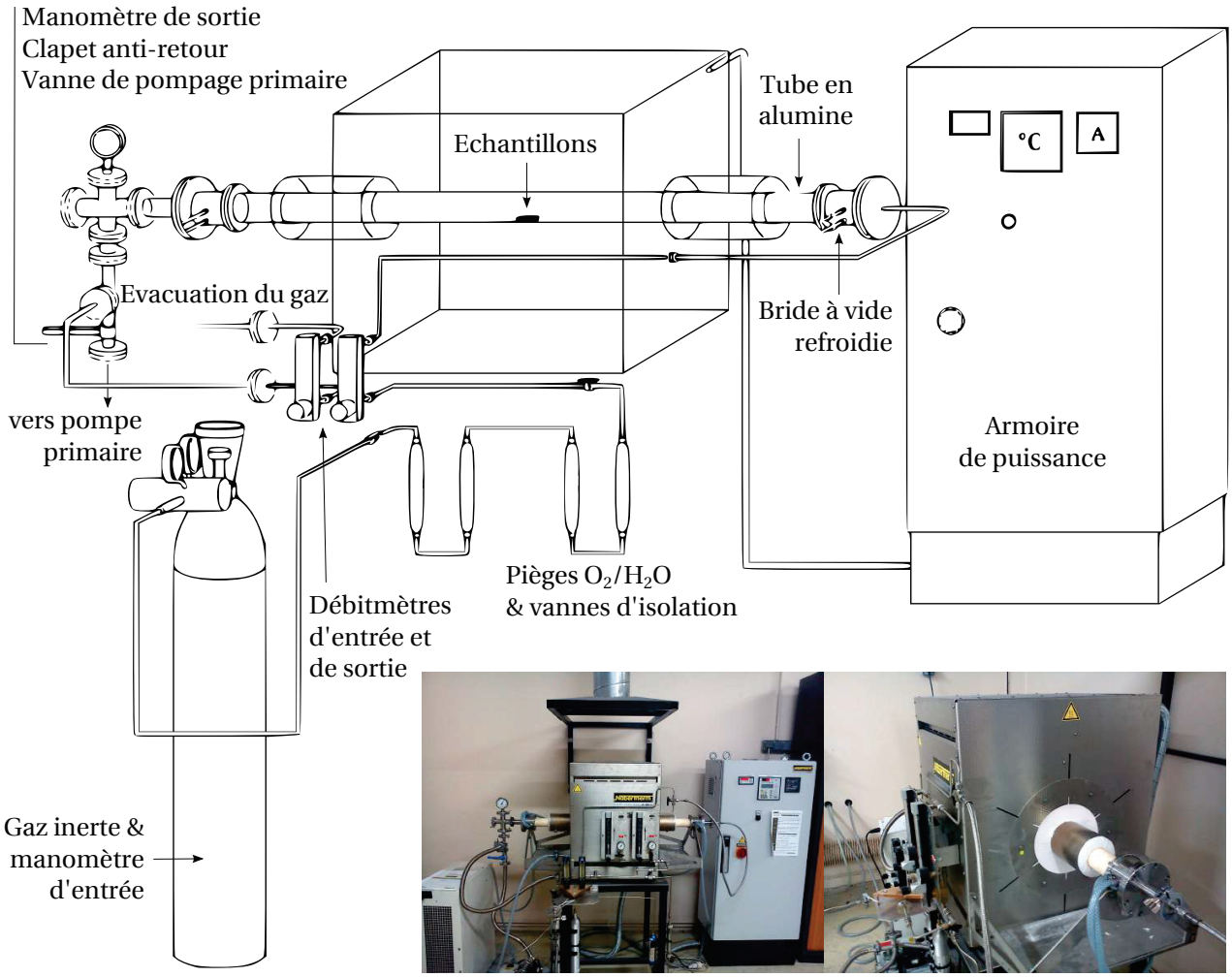


Fig. C.2 – Présentation du dispositif de recuit sous atmosphère inerte comprenant le four tubulaire Nabertherm RHTH 120-150/18 et la ligne de circulation des gaz.

La ligne de circulation des gaz raccorde le tube de recuit aux débitmètres d'entrée et de sortie, ainsi qu'à deux manomètres permettant de contrôler la pression du flux en entrée et en sortie de circuit *via* un clapet anti-retour. Deux stations d'alimentation en gaz sont disponibles selon que les traitements thermiques sont réalisés sous forts ou faibles débits. Des pièges à oxygène et à humidité équipés de vannes d'isolation sont placés sur la ligne en amont du four afin de purifier le gaz de balayage. Les gaz employés lors des traitements sont généralement purs à 99,999 % au minimum (qualité 5.0). Enfin, la ligne est systématiquement purgée *via* une pompe primaire avant les recuits par plusieurs cycles de pompage-remplissage avec le gaz de balayage.

C.3 | Four tubulaire Thermolyne Furnace 21100

La Figure C.3 présente le dispositif de recuit comprenant le four tubulaire Thermolyne Furnace 21100, les tubes en acier inoxydable et en alumine ainsi que la ligne de circulation des gaz utilisés lors des recuits sous atmosphère inerte ou contrôlée entre 200 et 1000 °C. Bien que le four puisse théoriquement atteindre 1200 °C, la température maximale programmable lors des traite-

ments thermiques sur ce dispositif est limitée par le risque de fusion du tube de recuit en acier inoxydable (~ 1000-1100 °C) dans lequel sont placés les échantillons. Un tube en fibre de céramique contenant les éléments chauffants permet d'obtenir une rampe de montée en température relativement rapide. Celle-ci n'est cependant pas programmable, tout comme la durée du palier, la température de recuit étant quant à elle régulée par une consigne et mesurée par un thermocouple de type K (chromel/alumel) [Vaudey 2010].

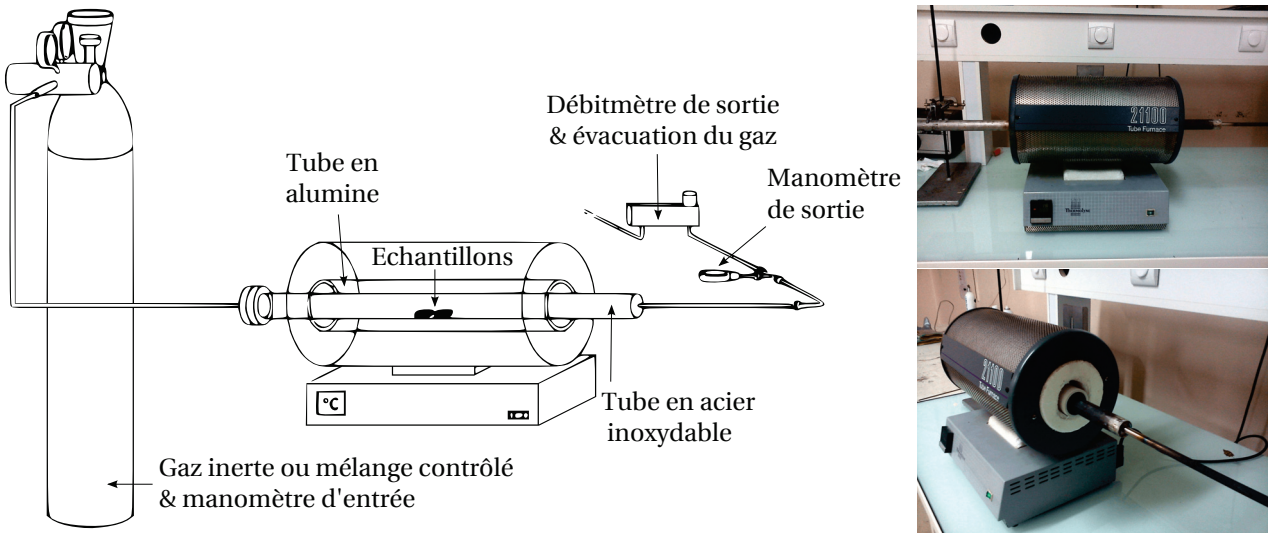


Fig. C.3 – Présentation du dispositif de recuit sous atmosphère inerte ou contrôlée comprenant le four tubulaire Thermolyne Furnace 21100 et la ligne de circulation des gaz.

La ligne de circulation des gaz raccorde le tube en acier inoxydable contenant les échantillons au débitmètre de sortie, ainsi qu'à deux manomètres permettant de contrôler la pression du flux en entrée et en sortie de circuit.

C.4 | Thermobalance Netzsch STA 449 F3 Jupiter

La Figure C.4 présente le dispositif de recuit et d'analyse thermogravimétrique (ATG) utilisé lors des traitements thermiques sous atmosphère inerte ou contrôlée entre 500 et 1300 °C, comprenant la thermobalance Netzsch STA 449 F3 Jupiter équipée d'un four tungstène haute température ainsi que les lignes de circulation des gaz. L'échantillon repose sur un creuset en tungstène placé sur le porte-échantillon relié à la thermobalance, celle-ci étant isolée du four par un bouclier thermique. Ce dispositif permet théoriquement d'atteindre une température de 2400 °C mesurée par un thermocouple de type C (tungstène/rhénium) [Netzsch]. Des précautions d'emploi, notamment concernant la pureté des gaz, sont néanmoins nécessaires afin d'éviter une oxydation des différents éléments en tungstène présents dans l'appareil (four, creuset, porte-échantillon, thermocouple, bouclier thermique), ainsi qu'une dégradation de la balance. Les rampes de montée et de descente ainsi que la température et la durée du palier sont auto-régulées par une consigne et programmées avant le recuit *via* le logiciel d'acquisition connecté à la thermobalance.

Les lignes de circulation raccordent les bouteilles de gaz aux trois débitmètres massiques d'entrée de la thermobalance contrôlés depuis le programme d'acquisition. Deux débitmètres sont alimentés par le (ou les) gaz de balayage du four et le dernier par le gaz de protection de la balance (hélium). Des pièges à oxygène et à humidité équipés de vannes d'isolation sont disposés en amont du four afin de purifier les gaz. Un système de couplage entre une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar dans l'appareil lors des cycles

de pompage-remplissage à l'hélium, destinés à purger le dispositif avant les recuits [2]. Enfin, une circulation d'eau assure le refroidissement du four durant les recuits et un bain thermostaté à RT assure celui de la thermobalance et du système de pompage turbomoléculaire durant les purges.

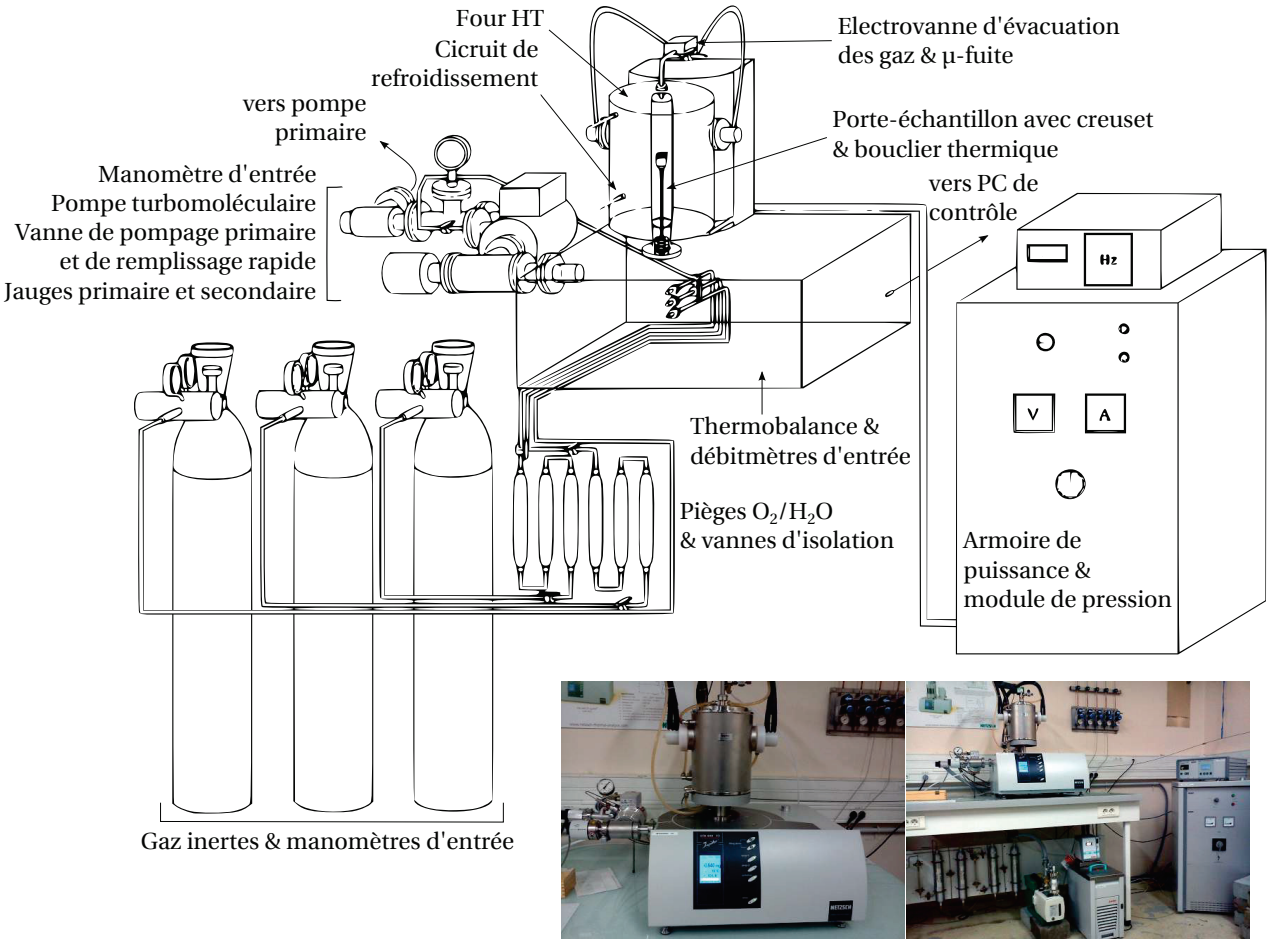


Fig. C.4 – Présentation du dispositif de recuit et d'analyse thermogravimétrique comprenant la thermobalance Netzsch STA 449 F3 Jupiter équipée d'un four tungstène haute température, et les lignes de circulation des gaz.

2. Il est donc également possible de réaliser sur cet appareil des recuits sous vide dynamique à une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar. Par ailleurs, une ligne de remplissage rapide permet d'injecter directement de l'hélium dans le dispositif lors des purges sans utiliser les débitmètres massiques de la thermobalance.

Théorie de la diffusion

Le phénomène de diffusion au sens large se réfère au mouvement d'une espèce sous l'effet d'un gradient de concentration des particules de cette espèce dans un milieu donné [Philibert 1991, Pipon 2006, Vaudey 2010, Silbermann 2011]. Dans la direction Ox et en régime permanent, la diffusion au sens strict est décrite par la première loi de Fick, exprimée par la relation D.1 (à gauche). Cette loi définit le flux diffusif d'une espèce dans un milieu comme étant proportionnel à son gradient de concentration et dirigé des fortes vers les faibles densités de particules, d'où la présence du signe négatif. L'équation de conservation D.1 (à droite) traduit quant à elle l'évolution temporelle de la concentration de particules dans le milieu en régime permanent selon Ox.

$$\mathrm{J}(x,t) = -\mathrm{D}\frac{\partial \mathrm{C}(x,t)}{\partial x} \qquad\qquad \frac{\partial \mathrm{C}(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial \mathrm{J}(x,t)}{\partial x} \tag{D.1}$$

où $\mathrm{J}(x,t)$ est la densité de flux en nombre de particules (ou de moles) traversant une unité d'aire par unité de temps à une profondeur x du milieu et à un temps t. D est le coefficient de diffusion des particules dans le milieu en $\mathrm{m}^2\ \mathrm{s}^{-1}$ et $\mathrm{C}(x,t)$ leur concentration à la profondeur x et au temps t. En combinant la première loi de Fick avec l'équation de conservation, il vient la seconde loi de Fick, exprimée par l'équation D.2 en régime permanent selon Ox.

$$\frac{\partial \mathrm{C}(x,t)}{\partial t} = \mathrm{D}\frac{\partial^2 \mathrm{C}(x,t)}{\partial x^2} \tag{D.2}$$

La seconde loi de Fick étant cependant insuffisante pour modéliser précisément les mécanismes agissant sur le comportement spatio-temporel des particules dans le milieu, notamment dans le cas d'un solide, il est nécessaire de considérer par ailleurs des forces d'entrainement supplémentaires afin d'ajuster le modèle [Philibert 1991, Vaudey 2010, Silbermann 2011]. On définit ainsi la force de transport sous l'effet de laquelle l'ensemble des particules de l'espèce considérée se déplacent (dans le sens de la force), à une vitesse moyenne $\langle v_x \rangle$ dans le cas unidirectionnel selon Ox. D'autre part, on introduit généralement un terme de perte k, proportionnel à la concentration de l'espèce et traduisant un relâchement des particules dans le milieu qui s'effectuerait à une vitesse supposée constante.

La concentration $\mathrm{C}(x,t)$ de l'espèce à une profondeur x dans le milieu et à un temps t résulte ainsi de la superposition de ces deux mécanismes ainsi que de celui de diffusion au sens strict. Son évolution spatio-temporelle est formalisée en régime permanent selon Ox par l'équation générale de transport D.3.

$$\frac{\partial \mathrm{C}(x,t)}{\partial t} = \mathrm{D}\frac{\partial^2 \mathrm{C}(x,t)}{\partial x^2} + \langle v_x \rangle \frac{\partial \mathrm{C}(x,t)}{\partial x} - k\mathrm{C}(x,t) \tag{D.3}$$

où D est le coefficient de diffusion apparente des particules dans le milieu en $\mathrm{cm}^2\ \mathrm{s}^{-1}$ issu de la seconde loi de Fick, $\langle v_x \rangle$ la vitesse moyenne de transport des particules dans la direction Ox en $\mathrm{cm\ s}^{-1}$ et k la constante cinétique de relâchement de l'espèce en s^{-1}. Ces paramètres traduisent les observations physiques schématisées en tirets rouges sur la Figure D.1, en considérant un profil de concentration initial (ligne verte continue) supposé gaussien.

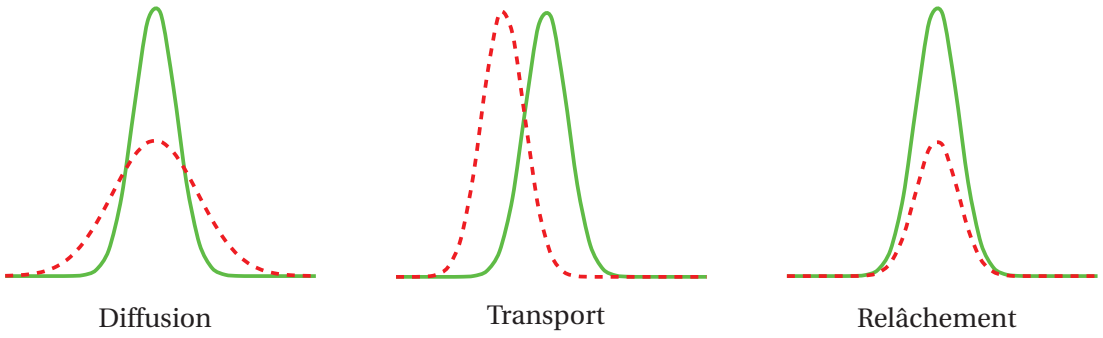


Fig. D.1 – Schématisations en lignes rouges tiretées des mécanismes de diffusion, de transport et de relâchement d'une espèce dans un milieu en régime permanent et dans le cas unidirectionnel, en supposant un profil de concentration initial gaussien (ligne verte continue) [Pipon 2006, Vaudey 2010].

Le phénomène de diffusion au sens strict consiste ainsi en un élargissement du profil avec conservation de son aire, celui de transport dans le milieu en un déplacement de l'ensemble du profil dans la direction des forces d'entraînement avec également conservation de son aire, alors que celui de relâchement se caractérise par une diminution de l'aire du profil. La diffusion au sens large regroupe donc ces trois processus migratoires bien que ceux-ci ne soient pas nécessairement observables simultanément pour une espèce dans un milieu donné et pour des conditions expérimentales particulières. Par exemple, dans le cas où le relâchement est le processus dominant, l'équation générale de transport D.3 peut être simplifiée et intégrée de la façon suivante.

$$\frac{\partial \mathrm{C}(x,t)}{\partial t} = -k\mathrm{C}(x,t) \;\Rightarrow\; \mathrm{C}(x,t) = \mathrm{C}_0 \times \exp(-kt) \tag{D.4}$$

où C_0 est la concentration de l'espèce à une profondeur x dans le milieu et au temps t égal à 0, et k sa constante cinétique de relâchement, exprimée en s^{-1} par la loi d'Arrhenius D.5.

$$k = k_0 \times \exp\left(-\frac{\mathrm{E}_a}{k_\mathrm{B}\mathrm{T}}\right) \tag{D.5}$$

où k_0 est le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation en eV associée au processus de relâchement de l'espèce dans le milieu, T la température en K et k_B la constante de Boltzmann (8.61×10^{-5} eV K^{-1}).

Table des figures

1.1 Présentation d'une cartouche de combustible de SLA2 [Petit 2009, AIEA 2006]. 5
1.2 Evolution des sections efficaces de fission de ^{235}U et ^{238}U en fonction de l'énergie des neutrons [ENDF 2011]. 6
1.3 Evolution des sections efficaces de l'ensemble des réactions neutroniques sur le carbone (en noir) et de l'absorption neutronique (en rouge) en fonction de l'énergie des neutrons [ENDF 2011]. 7
1.4 Schématisation du modérateur de BUA1 et Mise en place de l'empilement de CHA3 - Photothèque EDF [Poncet et Petit 2013, AIEA 2006, Petit 2009]. 7
1.5 Schéma de fonctionnement d'un réacteur UNGG de type SLA2 [Petit 2009]. 9
1.6 Fûts métalliques et *big-bags* de déchets TFA manutentionnés au Cires [Andra b]. 14
1.7 Conteneurs en béton et fûts métalliques de déchets FMA-VC manutentionnés au CSA [Andra b]. 14
1.8 Illustration des installations du projet Cigéo [Andra c]. 17
1.9 Illustration du concept de Stockage sous Couverture Intacte [Andra 2012a]. 18
1.10 Illustration du concept de Stockage sous Couverture Remaniée [Andra 2008b]. 18
1.11 Décroissance de l'activité des principaux radionucléides contenus dans les déchets de graphite d'après les données initiales de l'inventaire de 2008 [Andra 2008a]. 19

2.1 Représentations de la structure du graphite nucléaire (la maille cristalline est schématisée en vert, et les atomes de carbone colorés alternativement en sombre et clair) d'après [Atsumi 2003] et [Hembacher *et al.* 2003]. 24
2.2 Visualisations de la microstructure des cokes de pétrole anisotrope dit à aiguilles (à gauche) et isotrope (à droite) [Cornuault 1981]. 25
2.3 Etapes de synthèse industrielle du graphite nucléaire [Bonal et Robin 2006]. 26
2.4 Evolution structurale du matériau au cours des étapes de synthèse du graphite nucléaire [Rouzaud et Oberlin 1989]. 27
2.5 Evolution de la perte de masse relative du graphite après 4 h d'oxydation sous air sec à différentes températures [Bonal et Robin 2006]. 30
2.6 Evolution temporelle du taux d'oxydation du graphite sous air sec ($[H_2O] < 2$ ppm) à différentes températures [Luo *et al.* 2004]. 30
2.7 Illustration de la formation d'une paire de Frenkel dans le graphite sous bombardement neutronique. 31
2.8 Spectre d'énergie Wigner d'un graphite irradié à 60 °C et à la fluence de fission équivalente pour le graphite (ϕFG) de $1{,}74\times10^{20}$ n cm^{-2} [Bonal et Robin 2006]. 32
2.9 Variation relative du module d'Young E_0 d'un graphite polycristallin à base de brai de houille en fonction de la fluence d'irradiation neutronique à différentes températures [Bonal et Robin 2006]. 33
2.10 Variation de la conductivité thermique K d'un graphite polycristallin quasi isotrope à base de brai de houille en fonction de la fluence d'irradiation neutronique à différentes températures [Bonal et Robin 2006]. 34
2.11 Evolution des sections efficaces de capture neutronique de ^{6}Li, ^{3}He, ^{10}B et ^{11}B en fonction de l'énergie des neutrons [ENDF 2011]. 39
2.12 Chute de pression due à l'absorption de H_2 dans le graphite nucléaire ISO-880U à 1000 °C - La nature des *Trap 1* et *2* (sites de piégeage) est explicitée dans les paragraphes suivants [Atsumi *et al.* 2009a]. 40
2.13 Rétention volumique (a) et coefficient de diffusion apparent (b) de l'hydrogène dans le graphite IG-110U exposé à un gaz de H_2 à 1000 °C [Atsumi *et al.* 2011]. 41
2.14 Illustration des mécanismes de migration et de piégeage de l'hydrogène dans le graphite d'après [Atsumi *et al.* 2011] et [Atsumi et Tauchi 2003]. 41

2.15 Rétention volumique H/C de l'hydrogène en fonction de la taille estimée des cristallites (a) et de la constante de réseau (b) de graphites isotropes exposés à un gaz de H_2 à 10 kPa et 1000 °C [Atsumi 1988, Atsumi 1994, Atsumi *et al.* 2011]. 42
2.16 Taux d'absorption de l'hydrogène dans différents types de graphites et matériaux carbonés exposés à un gaz de H_2 à 10 kPa et 1000 °C [Atsumi 2000]. 43
2.17 Profils de concentration en deutérium dans différents types de graphites exposés à un gaz de deutérium sub-eV à environ 350 °C [Stangeby 1984]. 43
2.18 Rétention du deutérium dans du Papyex® de densité 1,1 en fonction de la fluence d'implantation pour différentes énergies à température ambiante (a) et pour différentes températures à une énergie de 20 keV (b) [Braun et Emmoth 1984]. 44
2.19 Spectres TDS à 10 °C min^{-1} du graphite nucléaire ISO-88 exposé pendant 5 h à un gaz de deutérium à 60 kPa et 700 °C (a), et implanté en ions D_2^+ de 20 keV à RT et 5×10^{18} D_2^+ cm^{-2} (b), ainsi que d'un carbone nanostructuré, broyé mécaniquement sous hydrogène (c) [Atsumi et Tauchi 2003, Orimo *et al.* 2001]. 45
2.20 Spectres TDS à 30 °C min^{-1} d'un HOPG implanté à différentes températures en ions D_2^+ de 1 keV à $6{,}4\times10^{17}$ D_2^+ cm^{-2} (fluence de saturation) [Suda *et al.* 2007]. 46
2.21 Spectres énergétiques des particules α obtenus par réaction nucléaire T(D,α)n dans un graphite isotrope polycristallin implanté en ions HT^+ de 40 keV à 5×10^{15} HT^+ cm^{-2}, et recuit entre la température ambiante et 1450 °C [Sawicki 1989]. 47
2.22 Position E_α et FWHM des profils d'implantation en ions HT^+ en fonction de la température de recuit entre RT et 1300 °C [Sawicki 1989]. 47
2.23 Rétention du tritium dans un graphite isotrope polycristallin implanté en ions HT^+ de 40 keV à 5×10^{15} HT^+ cm^{-2} (*THIS WORK*, [Sawicki 1989]), comparée aux données sur le deutérium obtenues au cours de divers autres travaux [Langley *et al.* 1978, Doyle 1981, Braun et Emmoth 1984, Scherzer *et al.* 1982]. 48
2.24 Evolution de la concentration en tritium à la surface d'un grain de graphite IG-430U de 10 µm sous l'effet du phénomène d'échange isotopique à 600 °C, en présence d'un gaz inerte contenant 100 Pa en pression partielle d'hydrogène, de deutérium ou de vapeur d'eau [Katayama *et al.* 2002]. 49
2.25 Courbes de rétention du H_2 et du CH_4 dans un film de carbone de 2000 Å d'épaisseur ayant subi des recuits isochrones de 5 min entre 100 et 900 °C [Winter *et al.* 1987, Causey 1989]. 50
2.26 Rétention volumique (a) et taux d'absorption (b) de l'hydrogène dans le graphite nucléaire IG-110U, dégazé sous vide entre 1000 et 1500 °C, puis oxydé 2 h sous air sec à 700 et 800 °C, et exposé à un gaz de H_2 à 10 kPa et 800 °C [Atsumi 2000]. 51
2.27 Rétention volumique H/C et coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène en fonction de la fluence d'irradiation neutronique dans les graphites nucléaires IG-110U et IG-430U exposés à un gaz de H_2 à 10 kPa et 1000 °C [Atsumi *et al.* 2009b, Atsumi *et al.* 2011]. 52
2.28 Rétention volumique H/C de l'hydrogène par les sites 1 et 2 dans les graphites nucléaires ISO-880U, IG-110U et IG-430U irradiés à différentes fluences, puis exposés à un gaz de H_2 à 10 kPa et 1000 °C [Atsumi *et al.* 2009a]. 53
2.29 Rétention volumique H/C de l'hydrogène en fonction de la taille des cristallites (a) et de la constante de réseau (b) de graphites isotropes exposés à un gaz de H_2 à 10 kPa et 1000 °C [Atsumi 2003]. 54
2.30 Rétention volumique H/C de l'hydrogène en fonction du degré de graphitisation de graphites irradiés et non irradiés [Tanabe 1994]. 54
2.31 Rétention volumique H/C par les sites 1 et 2 et coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène dans les graphites nucléaires ISO-880U, IG-110U et IG-430U irradiés à 0,047 dpa, précuits 2 h sous vide à différentes températures, puis exposés à un gaz de H_2 à 10 kPa et 1000 °C [Atsumi *et al.* 2009a, Atsumi *et al.* 2009b]. 55

3.1 Rondin de graphite nucléaire EDF provenant du dégavage des briques d'empilement de SLA2. 60
3.2 Images MEB de la surface des échantillons de graphite nucléaire de SLA2 (a) et du HOPG *Grade* SPI-1 (b) suite aux étapes de découpe, de polissage et de dégazage. . . . 62
3.3 Schématisation de l'analyse SIMS [Thompson et Fearn 2014, Raimbault *et al.* 2012]. . 63
3.4 Simulation SRIM du profil d'implantation en lithium 7 dans le graphite à une énergie de 70 keV et une fluence de 10^{13} $^{7}Li^{+}$ cm^{-2}. 64
3.5 Image ionique 50×50 μm^2 du lithium 7 implanté dans le graphite nucléaire, correspondant à l'intégrale du signal de $^{7}Li^{+}$ sur une profondeur évaluée entre 358 et 460 nm [Raimbault 2014]. 65
3.6 Teneurs et images ioniques 100×100 μm^2 du Li dans le graphite nucléaire vierge, correspondant aux intégrales des signaux de $^{7}Li^{+}$ acquis de 32 à 83 nm (a) et de 132 à 243 nm (b) [Raimbault 2014]. 65
3.7 Cartographies 3D du ^{13}C (a) et du ^{7}Li (b) sur une profondeur estimée à 15 µm (échelle z dilatée) dans une zone de 150 µm de diamètre (xy), et image ionique 150×150 μm^2 du ^{7}Li (c) à la surface d'un échantillon de graphite irradié provenant du réacteur SLA2 [Comte *et al.* 2012]. 68
3.8 Simulations SRIM des profils de deutérium et de défauts dans le graphite implanté à différentes énergies, et à une fluence de 5×10^{16} D^{+} cm^{-2}. 70
3.9 Evolution de la section efficace différentielle de réaction nucléaire D(^{3}He,p)^{4}He en fonction de l'énergie des ions $^{3}He^{+}$ (fonction d'excitation) à un angle de détection de 135°, avec une erreur estimée à ± 3,5 % [Alimov *et al.* 2005]. 71
3.10 Profils d'implantation en deutérium simulés par SRIM et fonction d'excitation de la réaction nucléaire D(^{3}He,p)^{4}He pour des énergies de faisceau de 900 keV, 1,15 et 1,6 MeV (cf. Figures 3.8 et 3.9). 72
3.11 Présentation de la chambre multi-analyse installée sur le Van de Graaff de l'IPNL. . . 73
3.12 Schéma de principe de l'analyse par réaction nucléaire D(^{3}He,p)^{4}He mise en œuvre au sein de la chambre multi-analyse présentée en Figure 3.11. 74
3.13 Spectre NRA issu de l'analyse à 1,6 MeV d'un échantillon de graphite nucléaire implanté en deutérium à 390 keV. 75
3.14 Pics de deutérium obtenus à différents angles de détection lors des analyses NRA à 900 keV d'échantillons de graphite nucléaire implantés en deutérium à 70 keV. 75
3.15 Spectre NRA d'un étalon de TiN acquis à 1,6 MeV en collectant une charge de 100 µC (les pics colorés correspondent aux réactions nucléaires sur l'azote). 77
3.16 Droite d'étalonnage de l'analyse NRA à 1,6 MeV, tracée à partir des réactions nucléaires sur le carbone (graphite, cf. Figure 3.13) et l'azote (TiN, cf. Figure 3.15). 77
3.17 Ajustement sous SIMNRA et simulations SRIM du profil d'implantation en deutérium dans le graphite nucléaire à 390 keV. 78
3.18 Estimation des profils expérimentaux (en couleurs) et simulations SRIM (en noir) correspondant aux implantations en deutérium à 70, 200 et 390 keV. 80
3.19 Profils de deutérium obtenus en 2012 et 2013 sur un même échantillon de graphite nucléaire de SLA2 implanté à 70 keV. 80
3.20 Cartographies 250×50 μm^2 du deutérium implanté dans des échantillons de graphite nucléaire de SLA2 à 70 keV (a) et 390 keV (b). 81
3.21 Cartographie 250×50 μm^2 du carbone sur un échantillon de graphite nucléaire de SLA2. 82
3.22 Images MEB d'un échantillon de graphite nucléaire de SLA2 à l'interface entre la vis de soutien et la zone implantée en deutérium à 70 keV. 83
3.23 Images MEB d'un échantillon de HOPG implanté en deutérium à 70 keV. 84
3.24 Spectres Raman obtenus sur le graphite nucléaire de SLA2 (a) et le HOPG (b) avant et après implantation ionique en deutérium à 70, 200 et 390 keV. 85

3.25 Spectres Raman obtenus au sein de différentes zones du graphite nucléaire de SLA2 vierge et implanté en deutérium à 70 keV. 86
3.26 Images MET de la lame mince issue d'un échantillon de HOPG implanté à 70 keV. . . 88
3.27 Squelettisation d'une zone de 1024×1024 pixels issue de l'image 26 repérée en Figure 3.26. 89
3.28 Schéma de principe du traitement quantitatif des squelettes sous AnalysePlan. 90
3.29 Traitement quantitatif des clichés 4, 16 et 26 repérés en Figure 3.26. 90
3.30 Evolution spatiale de la largeur des distributions angulaires des plans ($FWHM_\alpha$) au sein de la lame mince présentée en Figure 3.26. 91
3.31 Evolutions spatiales de la largeur des distributions angulaires, de la proportion de plans isolés (s_{isol}), de la longueur moyenne des plans (l_{moy}) et de la distance interplanaire moyenne (d_{moy}) au sein de la lame mince présentée en Figure 3.26. 92
3.32 Evolution spatiale de la largeur des distributions angulaires des plans ($FWHM_\alpha$) au sein de la lame mince présentée en Figure 3.26, comparée au profil théorique de défauts (SRIM) et à l'estimation du profil de concentration en deutérium dans le HOPG ($[D]_{NRA}$). 92

4.1 Profils de deutérium obtenus sur des échantillons de graphite de SLA2 implantés à environ 750 nm (70 keV), puis recuits 4 h sous flux continu d'argon à différentes températures. 99
4.2 Taux de relâchement du deutérium en fonction de la température, obtenus à partir de l'aire des profils présentés en Figure 4.1 (section 4.1.2), et ajustés (ligne pointillée) à l'aide de la fonction sigmoïde indiquée sur le graphe, T étant la température, et *a*, *b* et *c* les paramètres d'ajustement pour des recuits de 4 h. 100
4.3 Ajustements des taux de relâchement du deutérium en fonction de la température dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 750 nm, puis recuits pendant différentes durées. 100
4.4 Evolution temporelle des taux de relâchement du deutérium dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 750 nm, puis recuits à différentes températures sur des durées totales comprises entre 2 min et 336 h. 101
4.5 Ajustements de la cinétique de relâchement du deutérium à 700 °C (cf. Figure 4.4) à l'aide de la relation 4.5 pour $n = 1$, 2 et 3. 103
4.6 Ajustements des cinétiques de relâchement du deutérium entre 500 et 1200 °C à l'aide de la relation 4.5 pour $n = 3$. 103
4.7 Droites d'Arrhenius associées aux trois régimes caractérisant les cinétiques de relâchement thermique du deutérium présentées en Figure 4.4. 104
4.8 Représentation schématique des processus de relâchement thermique du deutérium d'après [Atsumi *et al.* 2011] et [Atsumi et Tauchi 2003]. 105
4.9 Ajustements des taux de relâchement du deutérium en fonction de la température dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 750 nm (70 keV), 1,7 µm (200 keV) et 3,2 µm (390 keV), puis recuits pendant différentes durées. 106
4.10 Taux de relâchement du deutérium en fonction de la profondeur d'implantation (les lignes tiretées sont tracées afin de guider l'œil), correspondant aux recuits de 96 h entre 600 et 1200 °C (a), et aux recuits de 1 à 288 h, à 600 et 1200 °C (b). 107
4.11 Cartographies 250×50 μm^2 du deutérium dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 750 nm (a) et 3,2 µm (b), puis recuits pendant environ 300 h à 600 °C. 108
4.12 Cartographie 250×50 μm^2 du deutérium dans un échantillon de graphite nucléaire de SLA2 implanté à 3,2 µm, puis recuit pendant environ 300 h à 600 °C. 109
4.13 Cartographies 250×50 μm^2 du deutérium dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 750 nm (a) et 3,2 µm (b), puis recuits pendant environ 300 h à 800 °C. 109

4.14 Cartographies 250×50 μm^2 du deutérium dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 750 nm (a) et 3,2 μm (b), puis recuits pendant environ 300 h à 1000 °C. . . . 110
4.15 Cartographie 250×50 μm^2 du deutérium dans un échantillon de graphite nucléaire de SLA2 implanté à 3,2 μm, puis recuit pendant environ 300 h à 1200 °C. . . . 111
4.16 Double ajustement gaussien des profils obtenus sur les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 750 nm, puis recuits 4 h à 700 et 800 °C (cf. Figure 4.1 - section 4.1.2). . . . 112
4.17 FWHM déduites de l'ajustement gaussien des profils présentés en Figure 4.1 (section 4.1.2). . . . 112
4.18 Modélisation de l'évolution des profils d'implantation dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés en deutérium à 750 nm, puis recuits 4 h à 700 et 800 °C (cf. Figure 4.16). . . . 115
4.19 Spectres Raman obtenus sur les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés en deutérium à 750 nm, puis recuits à différentes températures pendant environ 300 h. . . . 116
4.20 Evolution des rapports de bandes D_1 et G en fonction de la température dans le graphite de SLA2 implanté en deutérium à 750 nm, puis recuit pendant 2 min et environ 300 h. . . . 116
4.21 Tendances tirées de l'évolution des taux de relâchement du deutérium en fonction de la température dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 et de HOPG implantés à 750 nm et 3,2 μm, puis recuits pendant différentes durées. . . . 117
4.22 Evolution de l'écart entre les taux de relâchement du deutérium dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 et de HOPG implantés à 750 nm et 3,2 μm, puis recuits pendant différentes durées. . . . 118
4.23 Images optiques de la surface des échantillons de HOPG implantés en deutérium à 750 nm, puis recuits pendant 1 h à 800 °C (a) et 1000 °C (b). . . . 119
4.24 Image obtenue par interférométrie optique à la surface d'un échantillon de HOPG implanté en deutérium à 750 nm, puis recuit 1 h à 800 °C (cf. Figure 4.23, a). . . . 120
4.25 Image AFM (*Atomic Force Microscopy* - Microscopie à Force Atomique) obtenue par topographie différentielle sur une zone de 5×5 μm^2 à la surface d'un échantillon de HOPG irradié avec des ions hélium de 500 eV à une fluence de $3{,}8\times10^{15}$ He cm^{-2} et une température de 200 °C [Kappel et Küppers 1999]. . . . 121
4.26 Image optique de la surface d'un échantillon de HOPG implanté en deutérium à 750 nm, puis recuit 48 h à 800 °C. . . . 122
4.27 Spectres Raman (a) et évolution des rapports de bandes D_1 et G (b) dans les échantillons de HOPG implantés à 750 nm, puis recuits à différentes températures pendant environ 300 h. . . . 122
4.28 Images MET de la lame mince issue d'un échantillon de HOPG implanté en deutérium à 750 nm, puis recuit pendant environ 100 h à 800 °C. . . . 123
4.29 Traitement quantitatif des clichés 16 et 49 obtenus sur les lames minces présentées respectivement en Figures 3.26 (TQI, cf. Chap. 3 - section 3.3.4.3) et 4.28 (recuit à 800 °C). . . . 124
4.30 Evolutions spatiales de la largeur des distributions angulaires des plans ($FWHM_\alpha$) et de la distance interplanaire moyenne (d_{moy}) au sein des lames minces issues des échantillons TQI (lignes tiretées rouge et bleue, cf. Chap. 3 - Figure 3.26) et recuit à 800 °C (symboles, cf. Figure 4.28), comparées au profil théorique de défauts d'implantation dans le HOPG (SRIM, ligne tiretée noire). . . . 125

4.31 Tendance déduite de l'évolution des taux de rétention du deutérium dans les échantillons de graphite de SLA2 implantés à 750 nm, puis recuits 30 min à différentes températures (en vert), comparée aux données de la littérature synthétisées par J.A. SAWICKI (en noir) [Sawicki 1989, Doyle 1981, Braun et Emmoth 1984]. 128

5.1 Taux de relâchement du deutérium en fonction de la température dans le graphite de SLA2 implanté à 750 nm, puis recuit sous gaz représentatif du caloporteur sur différentes durées (symboles), et ajustements des données obtenues sous atmosphère inerte (lignes tiretées). 133
5.2 Images MEB de la surface du graphite nucléaire de SLA2 implanté en deutérium à 750 nm, puis recuit sous gaz représentatif du caloporteur pendant 30 min à 800 °C (a,b,c) et 1000 °C (d,e,f). 134
5.3 Schémas de principe de l'expérience 1 (radiolyse du caloporteur seul). 135
5.4 Schémas de principe de l'expérience 2 (radiolyse du caloporteur et irradiation du graphite). 136
5.5 Présentation de la cellule d'irradiation installée sur la voie de faisceau extrait du Van de Graaff 4 MV de l'IPNL [Riper 2012]. 136
5.6 Profils de deutérium obtenus sur les échantillons de graphite de SLA2 implantés à 750 nm, puis chauffés à 500 °C sous gaz représentatif du caloporteur, radiolysé selon les conditions décrites dans le Tableau 5.4. 138
5.7 Présentation du dispositif de recuit et d'analyse thermogravimétrique Setaram comprenant la thermobalance Setsys Evolution CS Evo équipée d'un générateur de gaz humide Wetsys. 140
5.8 Taux de relâchement du deutérium en fonction de la température dans le graphite de SLA2 implanté à 750 nm, puis recuit en présence de vapeur d'eau à 10 % HR (symboles vides) et 50 % HR (symboles pleins), comparés aux ajustements des données obtenues sous atmosphère inerte (lignes tiretées). 141
5.9 Profils de deutérium obtenus sur des échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés à 750 nm, puis recuits à 800 °C pendant 1 et 4 h en présence de vapeur à 10 et 50 % HR. 142
5.10 Spectres Raman obtenus sur les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés en deutérium à 750 nm, puis recuits 4 h à 800 °C en présence de vapeur d'eau (50 % HR) et sous atmosphère inerte. 142
5.11 Images optiques de la surface des échantillons de graphite de SLA2 TQI (a) et recuit pendant 1 h à 800 °C et 10 %(b). 144
5.12 Images MEB de la surface d'un échantillon de graphite nucléaire de SLA2 implanté en deutérium à 750 nm, puis recuit 4 h à 1000 °C en présence de vapeur d'eau à 10 % HR. 144

A.1 Visualisations sous SRIM 2011 d'une implantation d'ions deutérium dans une matrice de graphite de densité 2,2 à une énergie de 70 keV. 152
A.2 Visualisation sous SRIM 2011 du profil de défauts générés dans une matrice de graphite de densité 2,2 par l'implantation d'ions deutérium à 70 keV. 153
A.3 Visualisations sous SRIM 2011 des pertes d'énergie électronique (*IONS*) et nucléaire (*RECOILS*) d'ions $^3He^+$ de 900 keV dans une matrice de graphite de densité 2,2. 154

B.1 Source de Bernas - Nier de l'implanteur ionique 400 kV de l'IPNL [IPNL]. 155
B.2 Plateforme haute tension de l'implanteur ionique 400 kV de l'IPNL [IPNL]. 156
B.3 Générateur de balayage électrostatique (à gauche) et chambre de collection sous vide (à droite) de l'implanteur ionique 400 kV de l'IPNL [IPNL]. 156
B.4 Principe général de fonctionnement (à gauche), source Penning (en haut) et tube accélérateur (en bas) de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL [IPNL]. 157

B.5 Aimant de déflexion (à gauche) et ligne de faisceau (à droite) de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL [IPNL]. 158

C.1 Présentation du dispositif de recuit sous vide secondaire comprenant le four tubulaire à résistances Pekly ETF 30-50/15-S et le système de pompage turbomoléculaire. 159
C.2 Présentation du dispositif de recuit sous atmosphère inerte comprenant le four tubulaire Nabertherm RHTH 120-150/18 et la ligne de circulation des gaz. 160
C.3 Présentation du dispositif de recuit sous atmosphère inerte ou contrôlée comprenant le four tubulaire Thermolyne Furnace 21100 et la ligne de circulation des gaz. 161
C.4 Présentation du dispositif de recuit et d'analyse thermogravimétrique comprenant la thermobalance Netzsch STA 449 F3 Jupiter équipée d'un four tungstène haute température, et les lignes de circulation des gaz. 162

D.1 Schématisations en lignes rouges tiretées des mécanismes de diffusion, de transport et de relâchement d'une espèce dans un milieu en régime permanent et dans le cas unidirectionnel, en supposant un profil de concentration initial gaussien (ligne verte continue) [Pipon 2006, Vaudey 2010]. 164

Liste des tableaux

1.1 Composition indicative du caloporteur UNGG obtenue à partir de rapports d'analyses du gaz réalisées à la centrale EDF de Saint-Laurent-des-Eaux [Blanchard 1984]. 8
1.2 Principales caractéristiques du parc UNGG [Vendé 2012, AIEA 2006, Bonal *et al.* 2002]. 10
1.3 Etapes de démantèlement d'un réacteur nucléaire en France [Averous 1997]. 11
1.4 Classification des déchets radioactifs et filières de gestion associées [Andra 2012b]. . 13

2.1 Caractéristiques des cokes utilisés pour la synthèse des graphites nucléaires du parc UNGG français (EDF) et espagnol (Hifrensa) [Bonal *et al.* 2002]. 25
2.2 Teneurs en impuretés dans les graphites vierges UNGG [Brésard et Bonal 2000]. . . . 28
2.3 Teneurs en bore et en lithium dans les graphites d'empilement des réacteurs du parc UNGG [Brésard et Bonal 2000, Bonal *et al.* 2002, Chenion 1973]. 39

3.1 Propriétés du graphite d'empilement de SLA2 [Brésard et Bonal 2000, Pichon 2008, Bonal *et al.* 2002]. 60
3.2 Comparaison de la concentration atomique totale en lithium (C_a) mesurée lors de notre étude à celles déduites des données d'activité massique en tritium (A_m) reportées pour SLA2 (CIDEN) et pour l'ensemble du parc UNGG (producteurs). 67
3.3 Données théoriques d'implantation en deutérium à 5×10^{16} D^+ cm^{-2} associées aux simulations SRIM présentées en Figure 3.8. 70
3.4 Conditions d'implantation en deutérium des échantillons de graphite nucléaire et de HOPG. 71
3.5 Données théoriques simulées par SRIM, correspondant aux trois énergies d'analyse des profils d'implantation en deutérium (cf. Figure 3.10). 73
3.6 Rapports d'intensités des bandes D_1 et G dans les échantillons de graphite nucléaire de SLA2 et de HOPG vierges et implantés en deutérium à 5×10^{16} D^+ cm^{-2}. 87

4.1 Conditions expérimentales associées aux recuits sous gaz inerte et sous vide secondaire. 98
4.2 Energies d'activation déduites de la pente des droites d'Arrhenius présentées en Figure 4.7. 104
4.3 Taux de rétention du deutérium mesurés par microsonde nucléaire (μNRA) et macrofaisceau (NRA) dans le graphite nucléaire de SLA2 implanté à 70 et 390 keV, puis recuit pendant environ 300 h à différentes températures. 111

5.1 Composition indicative du mélange gazeux représentatif du caloporteur UNGG (sans vapeur d'eau) synthétisé à partir des rapports d'analyses réalisées à Saint-Laurent-des-Eaux [Blanchard 1984]. 132
5.2 Conditions expérimentales associées aux recuits sous gaz représentatif du caloporteur UNGG. 132
5.3 Comparaison des taux de relâchement mesurés sous caloporteur et sous atmosphère inerte d'après les données reportées en Figure 5.1. 133
5.4 Conditions théoriques (SRIM) associées aux expériences 1 et 2 schématisées en Figures 5.3 et 5.4. 137
5.5 Conditions expérimentales associées aux recuits en présence de vapeur d'eau. 140
5.6 Pertes de masse relatives des échantillons de graphite nucléaire de SLA2 implantés en deutérium à 750 nm (70 keV), puis recuits en présence de vapeur d'eau dans les conditions décrites en section 5.2.1.1 (les valeurs traduisant une consommation des profils de deutérium sont indiquées en gras). 143

Références bibliographiques

A

[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.

[Alimov *et al.* 2005] ALIMOV, V.-K., MAYER, M. et ROTH, J. (2005). Differential cross-section of the D(^{3}He, p)^{4}He nuclear reaction and depth profiling of deuterium up to large depths. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 234:169–175.

[Ammar et Rouzaud 2010] AMMAR, M.-R. et ROUZAUD, J.-N. (2010). Caractérisation structurale multi-échelles de graphites nucléaires. Contrat Andra-ENS, Rapport final des travaux.

[Andra a] ANDRA. http://www.andra.fr. Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs. Consultation 03/2014.

[Andra b] ANDRA. http://www.dechets-radioactifs.com/. Consultation 03/2014.

[Andra c] ANDRA. http://www.cigeo.com. Projet Cigéo. Consultation 03/2014.

[Andra 2008a] ANDRA (2008a). 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 2008b] ANDRA (2008b). Recherche d'un site de stockage pour les déchets de faible activité à vie longue (FAVL) - Rapport de synthèse. Rapport technique, Andra. F.RP.ADP.08.0045.

[Andra 2011] ANDRA (2011). Etude de scénarios de gestion des déchets de graphite. Rapport technique, Andra. F.RP.ADPG.11.0025/B.

[Andra 2012a] ANDRA (2012a). Etude des scénarios de gestion à long terme des déchets de faible activité massique à vie longue. Rapport technique, Andra. F.RP.ADPG.12.0020/A.

[Andra 2012b] ANDRA (2012b). Inventaire national des matières et déchets radioactifs. Rapport de synthèse.

[Arnold 2007] ARNOLD, L. (2007). *Windscale 1957. Anatomy of a Nuclear Accident, 3rd edn.* Palgrave Macmillan.

[Ashida 1982] ASHIDA, K. (1982). Trapped states of deuterium implanted into graphite and the thermal desorption. *Journal of Nuclear Materials*, 111:769–774.

[Ashida *et al.* 1984] ASHIDA, K., ICHIMURA, K., MATSUYAMA, M. et WATANABE, K. (1984). Thermal desorption of hydrogen, deuterium and tritium from pyrolytic graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 128:792–797.

[ASN 2010] ASN (2010). *Livre Blanc du tritium.* ASN.

[Atsumi 1988] ATSUMI, H. (1988). Absorption and desorption of deuterium on graphite at elevated temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 155:241–245.

[Atsumi 1994] ATSUMI, H. (1994). Trapping and detrapping of hydrogen in carbon-based materials exposed to hydrogen gas. *Journal of Nuclear Materials*, 212:1478–1482.

[Atsumi 1996] ATSUMI, H. (1996). Hydrogen behavior in carbon-based materials and its neutron irradiation effect. *Journal of Nuclear Materials*, 233:1128–1132.

[Atsumi 2000] ATSUMI, H. (2000). Hydrogen absorption process into graphite and carbon materials. *Journal of Nuclear Materials*, 283:1053–1056.

[Atsumi 2002] ATSUMI, H. (2002). Hydrogen bulk retention in graphite and kinetics of diffusion. *Journal of Nuclear Materials*, 307:1466–1470.

[Atsumi 2003] ATSUMI, H. (2003). Hydrogen retention in graphite and carbon materials under a fusion reactor environment. *Journal of Nuclear Materials*, 313:543–547.

[Atsumi *et al.* 1992] ATSUMI, H., ISEKI, M. et SHIKAMA, T. (1992). Hydrogen solubility and diffusivity in neutron-irradiated graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 191:368–372.

[Atsumi *et al.* 2009a] ATSUMI, H., MUHAIMIN, A., TANABE, T. et SHIKAMA, T. (2009a). Hydrogen trapping in neutron-irradiated graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 386:379–382.

[Atsumi *et al.* 2009b] ATSUMI, H., TANABE, T. et SHIKAMA, T. (2009b). Bulk hydrogen retention in neutron-irradiated graphite at elevated temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 390:581–584.

[Atsumi *et al.* 2011] ATSUMI, H., TANABE, T. et SHIKAMA, T. (2011). Hydrogen behavior in carbon and graphite before and after neutron irradiation - Trapping, diffusion and the simulation of bulk retention-. *Journal of Nuclear Materials*, 417:633–636.

[Atsumi et Tauchi 2003] ATSUMI, H. et TAUCHI, K. (2003). Hydrogen absorption and transport in graphite materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357:705–709. Proceedings of the 8^{th} International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2002).

[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 and mechanical behavior of nuclear graphite. *In 2nd International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology*, volume E23, pages 1–10.

[Babout *et al.* 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] BAIRD, T. (1980). Carbon deposition on metals. *In Proceeding 4 of Salford*, pages 34–39.

[Baker 1971] BAKER, D. (1971). Graphite as a neutron moderator and reflector material. *Nuclear Engineering and Design*, 14(3):413–444.

[Barré et Bonin 2006] BARRÉ, B. et BONIN, B. (2006). *Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz*, pages 21–23. CEA/DEN.

[Bastien 1993] BASTIEN, D. (1993). Réacteurs à uranium naturel-graphite-gaz.

[Bastien et Brie 1993] BASTIEN, D. et BRIE, M. (1993). French gas cooled reactor experience with moisture ingress. *In Technical committee meeting on response of fuel, fuel elements and gas cooled reactor cores under accidental air or water ingress conditions*, pages 32–37. IAEA TecDoc-784 - Beijing (China).

[Blanchard 2000] BLANCHARD, A. (2000). Irradiation damage in graphite due to fast neutrons in fission and fusion systems - Appendix 1 : Radiolytic oxidation in graphite & Appendix 2 : The thermal oxidation of graphite. Rapport technique, AIEA.

[Blanchard et Campion 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 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] BLANCHARD, R. (1971). Corrosion du graphite et dépôts hydrogénés dans le réacteur Bugey. Rapport technique, CEA/DEDR & CEA/DMECN. SERMA/D.R/N°15/71 & DMG/D.R/N°37/71.

[Blanchard 1984] BLANCHARD, R. (1984). Impuretés dans le caloporteur CO_2 des centrales de Saint-Laurent, campagnes de mesures 1972-1973 et 1983-1984. Document technique interne EDF.

[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.

[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".

[Bonal *et al.* 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 et Robin 2006] BONAL, J.-P. et ROBIN, J.-C. (2006). *Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz*, pages 27–32. 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.

[Braun et Emmoth 1984] BRAUN, M. et EMMOTH, B. (1984). Deuterium implantation in carbon at elevated temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 128:657–663.

[Bérenger 2007] BÉRENGER, F. (2007). Projet graphite - Document de base : Connaissance générale des réacteurs. Rapport technique, EDF/CIDEN. ELIER0700644/A/BPE.

[Brisbois et Fiche 1967] BRISBOIS, J. et FICHE, C. (1967). Bilans énergétiques, corrosion du graphite dans Bugey 1. CEA-N-828.

[Brown *et al.* 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).

[Brésard et Bonal 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.

C

[Campion 1980] CAMPION, P. (1980). Carbon formation processes relevant to advanced carbon dioxide-cooled reactors. *In Proceeding 7 of Salford*, pages 53–66.

[Causey 1986] CAUSEY, R.-A. (1986). Retention of deuterium and tritium in Papyex graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 138:57–64.

[Causey 1989] CAUSEY, R.-A. (1989). The interaction of tritium with graphite and its impact on tokamak operations. *Journal of Nuclear Materials*, 162:151–161.

[CEA-EDF 1975] CEA-EDF (1975). Compte-rendu de réunion CEA/EDF - Dosimétrie et corrosion du graphite. CEA-EDF - Centrale du Bugey - C 54-23.

[Chenion 1973] CHENION, J. (1973). Rapport technique interne. CEA.

[Chernikov 1999] CHERNIKOV, V. (1999). Deuterium trapping in deep traps of differently oriented pyrolytic graphite exposed to D_2 gas at 1473 K. *Journal of Nuclear Materials*, 264:180–197.

[Chiu 1994a] CHIU, S. (1994a). Subsurface methane formation in graphite due to exposure to H^+ and D^+. *Journal of Nuclear Materials*, 208:282–292.

[Chiu 1994b] CHIU, S. (1994b). Thermal release of simultaneously implanted H^+ and D^+ from graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 210:34–42.

[Comte 2010] COMTE, J. (2010). Characterization of G2 pile graphite : Before and after irradiation. Rapport technique, Carbowaste. FP-7 EURATOM.

[Comte *et al.* 2012] COMTE, J., PICHON, C. et PASQUET, B. (2012). Spatial distribution analyses of ^{36}Cl in UNGG graphite - Characterisation of graphite from the G2 and St Laurent A2 reactors by secondary ion mass spectrometry (SIMS). Rapport technique, Carbowaste. WP3 Task 3-N°3.3.2-C FP7-211333.

[Coratger *et al.* 1992] CORATGER, R., CHAHBOUN, A., SIVEL, V., AJUSTRON, F. et BEAUVILLAIN, J. (1992). Scanning tunneling microscopy of the damage induced by ion bombardment on a graphite surface. *Ultramicroscopy*, 42-44, Part 1:653–659.

[Cornuault 1981] CORNUAULT, P. (1981). Modérateurs, Graphite. Base documentaire Techniques de l'Ingénieur [Archives] Génie nucléaire B 3 680.

D

[Davis *et al.* 1990] DAVIS, J., HAASZ, A. et WALSH, D. (1990). Flux and fluence dependence of H^+ trapping in graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 176:992–999.

[Doyle 1981] DOYLE, B. (1981). Temperature dependence of H saturation and isotope exchange. *Journal of Nuclear Materials*, 103:513–517.

[Dyer et Moorse 1982] DYER, A. et MOORSE, G.-E. (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*, 20:315–321.

E

[EDF] EDF. http://energie.edf.com/nucleaire/accueil-45699.html. Electricité de France. Consultation 03/2014.

[EDF 1967] EDF (1967). Corrosion radiolytique du graphite - Interprétation des résultats d'analyses du gaz caloporteur dans les centrales EDF 1 et EDF 2. Rapport technique, EDF/Service d'Etudes Générales Nucléaires. C 34-04.

[ENDF 2011] ENDF (2011). http://www-nds.iaea.org/exfor/endf.htm. IAEA Nuclear Data Services - Evaluated Nuclear Data File, ENDF/B-VII.1 Library, USA.

[Erents 1976] ERENTS, S. (1976). Methane formation during the interaction of energetic protons and deuterons with carbon. *Journal of Nuclear Materials*, 63:399–404.

[Ewels 2002] EWELS, C. (2002). Adatoms and nanoengineering of carbon. *Chemical Physics Letters*, 351:178–182.

F

[Faircloth 1980] FAIRCLOTH, R.-L. (1980). Coolant chemistry of the advanced carbon dioxide cooled reactor. *In Specialists meeting on coolant chemistry, plate-out and decontamination in gas-cooled reactors*, pages 125–131. IAEA B 9-06 - Juelich, Federal Republic of Germany.

[Ferradini et Jay-Gerin 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 et Robertson 2000] FERRARI, A.-C. et ROBERTSON, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 61:14095–14107.

[Franzen 1990] FRANZEN, P. (1990). Reemission of deuterium from graphite at temperatures above 1100 K. *Journal of Nuclear Materials*, 172:293–296.

G

[Gauthron 1986] GAUTHRON, M. (1986). *Introduction au génie nucléaire Tome 1 : Neutronique et matériaux*. INSTN/CEA.

[Gouider 2004] GOUIDER, M. (2004). *Tribologie des composites Carbone/Carbone : Echelles et contributions relatives de la mécanique et de la physico-chimie*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Génie Mécanique.

[Gras-Martí *et al.* 1995] GRAS-MARTÍ, A., SMITH, R., BEARDMORE, K., JIMÉNEZ-RODRÍGUEZ, J., KONOPLEV, V. et FERRÓN, J. (1995). Early stages of bump formation on the surface of ion-bombarded graphite. *Computational Materials Science*, 3(4):413–422.

H

[Haasz 1994] HAASZ, A. (1994). Fluence dependence of deuterium trapping in graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 209:155–160.

[Hansali 1990] HANSALI, G. (1990). Ion beam implantation and thermal desorption of deuterium ions in graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 171:395–398.

[Harben et Kužvart 1997] HARBEN, P. et KUŽVART, M. (1997). *Industrial Minerals : A Global Geology*. Industrial Minerals Information Limited, Metal Bulletin PLC.

[Hayashi *et al.* 2007] HAYASHI, T., SUGIYAMA, K., KRIEGER, K., MAYER, M., ALIMOV, V.-K., TANABE, T., MASAKI, K. et MIYA, N. (2007). Deuterium depth profiling in JT-60U tiles using the D(^{3}He, p)^{4}He resonant nuclear reaction. *Journal of Nuclear Materials*, 363:904–909.

[Heggie *et al.* 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.

[Hembacher *et al.* 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.

[Hoinkis 1991] HOINKIS, E. (1991). The chemisorption of hydrogen on porous graphites at low pressure and at elevated temperature. *Journal of Nuclear Materials*, 182:93–106.

[Hucks 1980] HUCKS, P. (1980). The trapping of thermal atomic hydrogen on pyrolytic graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 93:558–563.

I

[IPNL] IPNL. `http://www.ipnl.in2p3.fr/`. Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Consultation 02/2014.

K

[Kanashenko 1996] KANASHENKO, S. (1996). Hydrogen adsorption on and solubility in graphites. *Journal of Nuclear Materials*, 233:1207–1212.

[Kappel et Küppers 1999] KAPPEL, M. et KÜPPERS, J. (1999). Ripening of subsurface amorphous C clusters formed by low energy He ion bombardment of graphite. *Surface Science*, 440(3):387–397.

[Kappel *et al.* 1997] KAPPEL, M., STEIDL, M., BIENER, J. et KÜPPERS, J. (1997). Surface topography of low energy He-ion-bombarded graphite by AFM : temperature effects. *Surface Science*, 387(1-3):L1062–L1067.

[Katayama et Nishikawa 2002] KATAYAMA, K. et NISHIKAWA, M. (2002). Release Behavior of Tritium from Graphite Material. *Fusion Science and Technology*, 41:53–62.

[Katayama *et al.* 2002] KATAYAMA, K., NISHIKAWA, M. et YAMAGUCHI, J. (2002). Isotope Effect in Hydrogen Isotope Exchange Reaction on First Wall Materials. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 39(4):371–376.

[Kharita *et al.* 2009] KHARITA, M., YOUSEF, S. et ALNASSAR, M. (2009). The effect of carbon powder addition on the properties of hematite radiation shielding concrete. *Progress in Nuclear Energy*, 51(2):388–392.

[Khodja *et al.* 2008] KHODJA, H., BROSSET, C. et BERNIER, N. (2008). Deuterium inventory in plasma facing materials by means of NRA : A microbeam probe approach. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 266:1425–1429.

[Kim et No 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 Nuclear Materials*, 349:182–194.

[Kwast 1994] KWAST, H. (1994). The effect of neutron irradiation on the trapping of tritium in carbon-based materials. *Journal of Nuclear Materials*, 212:1472–1477.

L

[Lang *et al.* 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.

[Langley *et al.* 1978] LANGLEY, R.-A., BLEWER, R.-S. et ROTH, J. (1978). Behavior of implanted D and He in pyrolytic graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 76:313–321.

[Larderet 1977] LARDERET, P. (1977). Mise en place de fausses chemises percées au diamètre 5 mm dans les canaux de trois cellules du réacteur Bugey 1. Rapport technique, EDF/Direction de la Production et du Transport. BUM 331.

[Laufer *et al.* 2011] LAUFER, A., VOLBERS, N., EISERMANN, S., POTZGER, K., GEBURT, S., RONNING, C. et MEYER, B.-K. (2011). Determination of secondary ion mass spectrometry relative sensitivity factors for polar and non-polar ZnO. *Journal of Applied Physics*, 110(9):094906–094906–5.

[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.

[Lespade *et al.* 1984] LESPADE, P., MARCHAND, A., COUZI, M. et CRUEGE, F. (1984). Caracterisation de materiaux carbonés par microspectrometrie Raman. *Carbon*, 22(4-5):375–385.

[Li *et al.* 2005] LI, L., REICH, S. et ROBERTSON, J. (2005). Defect energies of graphite : Density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 72:184109.

[Li *et al.* 1994] LI, T., KING, B., MACDONALD, R., COTTERILL, G., O'CONNOR, D. et YANG, Q. (1994). A STM study of the effects of the ion incident angle and energy on surface damage induced by Ar+ bombardment of HOPG. *Surface Science*, 312(3):399–410.

[Luo *et al.* 2004] LUO, X., ROBIN, J.-C. et YU, S. (2004). Effect of temperature on graphite oxidation behavior. *Nuclear Engineering and Design*, 227(3):273–280.

M

[Majer *et al.* 2003] MAJER, G., STANIK, E. et ORIMO, S. (2003). NMR studies of hydrogen motion in nanostructured hydrogen-graphite systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357:617–621. Proceedings of the Eighth International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2002).

[Marton *et al.* 1995] MARTON, D., BU, H., BOYD, K., TODOROV, S., AL-BAYATI, A. et RABALAIS, J. (1995). On the defect structure due to low energy ion bombardment of graphite. *Surface Science*, 326(3):L489–L493.

[Maslova *et al.* 2012] MASLOVA, O.-A., AMMAR, M.-R., GUIMBRETIÈRE, G., ROUZAUD, J.-N. et SIMON, P. (2012). Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 86:134205.

[Matthews *et al.* 1999] MATTHEWS, M. J., PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. et ENDO, M. (1999). Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. *Phys. Rev. B*, 59:R6585–R6588.

[Mayer 2008] MAYER, M. (2008). RESOLNRA User's Guide 1.0. Report IPP 9/113. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching (Germany).

[Mayer 2009] MAYER, M. (2009). SIMNRA User's Guide 6.05. Report IPP 9/113. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching (Germany).

[Métivier 2006] MÉTIVIER, H. (2006). *Radioprotection et ingénierie nucléaire*. Collection Génie atomique. EDP Sciences.

[Minshall 1995] MINSHALL, P.-C. (1995). Radiolytic graphite oxidation revisited. *In Specialists meeting on graphite moderator lifecycle behaviour*, pages 181–191. IAEA TecDoc-901.

[Möller *et al.* 1987] MÖLLER, W., BORGESEN, P. et SCHERZER, B. (1987). Thermal and ion-induced release of hydrogen atoms implanted into graphite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 19-20, Part 2:826–831. Proceedings of the Fifth International Conference on Ion Beam Modification of Materials.

[Morimoto 2003] MORIMOTO, Y. (2003). Correlation between annealing effects of damage and implanted deuterium release from graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 313:595–598.

[Morita 1989] MORITA, K. (1989). Dynamic measurements of depth profiles of hydrogen implanted into graphite at elevated temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 162:990–996.

N

[Nakayama 1987] NAKAYAMA, K. (1987). Thermal desorption process and surface roughness of POCO graphite irradiated by hydrogen ion beam. *Journal of Nuclear Materials*, 145:301–304.

[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 of Materials*, pages 419–427. Springer US.

[Netzsch] NETZSCH. `http://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/accueil.html`. Netzsch Thermal Analysis. Consultation 02/2014.

[Norfolk 1983] NORFOLK, D. (1983). Hydrocarbon chemistry in irradiated $CO_2/CO/CH_4/H_2O/H_2$ mixtures-I - A survey of the initial reactions. *Radiation Physics and Chemistry*, 21:307–319.

[Norfolk 1980a] NORFOLK, D.-J. (1980a). Carbonaceous deposition during irradiation of CO_2 containing small quantities of CH_4 and CO. *In Carbon Conference of Baden-Baden*, pages 263–266.

[Norfolk 1980b] NORFOLK, D.-J. (1980b). Mecanisms involved in radiolytic carbon deposition from $CO_2/CO/CH_4$. *In Proceeding 8 of Salford*, pages 67–74.

O

[Ohkubo 1996] OHKUBO, H. (1996). ERD study of deuterium atoms implanted in graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 239:236–240.

[Orimo *et al.* 2001] ORIMO, S., MATSUSHIMA, T., FUJII, H., FUKUNAGA, T. et MAJER, G. (2001). Hydrogen desorption property of mechanically prepared nanostructured graphite. *Journal of Applied Physics*, 90:1545–1549.

[Oya 2003] OYA, Y. (2003). Hydrogen isotope behavior in in-vessel components used for DD plasma operation of JT-60U by SIMS and XPS technique. *Journal of Nuclear Materials*, 313:209–213.

P

[Pan et Yang 1990] PAN, Z. et YANG, R. (1990). The mechanism of methane formation from the reaction between graphite and hydrogen. *Journal of Catalysis*, 123(1):206–214.

[Perrin *et al.* 2010] PERRIN, M.-C., PONCET, B. et PASCAL, M.-T. (2010). *Livre Blanc du tritium - Chapitre 2 : Le tritium dans les déchets des réacteurs d'EDF en cours de démantèlement*, pages 120–124. ASN.

[Petit *et al.* 1991] PETIT, A., PHALIPPOU, C. et BRIÉ, M. (1991). Radiolytic corrosion of graphite surveillance and lessons drawn from the operation of the Bugey-1 reactor. *In Specialists meeting on the status of graphite development for gas cooled reactors*, pages 265–272. IAEA TecDoc-690 - Tokai, Ibaraki (Japan).

[Petit 2009] PETIT, L. (2009). La filière UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) & Démantèlement des UNGG et gestion des déchets graphites. Présentations EDF/R&D.

[Philibert 1991] PHILIBERT, J. (1991). *Atom movements - Diffusion and mass transport in solids*. Les Editions de Physique. Monographies de Physique.

[Philipps 1987] PHILIPPS, V. (1987). Thermal desorption of hydrogen and various hydrocarbons from graphite bombarded with thermal and energetic hydrogen. *Journal of Nuclear Materials*, 145:292–296.

[Pichon 2006] PICHON, C. (2006). *Inhibition de la production d'hydrgène radiolytique dans les déchets nucléaire de types enrobés bitumineux : Etude de l'interaction entre l'hydrgène 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] PICHON, C. (2008). Comportement des radionucléides dans les graphites UNGG en milieux aqueux. Rapport technique, CEA/SA3C/LARC.

[Pipon 2006] PIPON, Y. (2006). *Diffusion thermique et sous irradiation du chlore dans le dioxyde d'uranium*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 - IPNL. Physique des Matériaux.

[Poncet et Petit 2013] PONCET, B. et PETIT, L. (2013). Method to assess the radionuclide inventory of irradiated graphite waste from gas-cooled reactors. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298(2):941–953.

[Porte *et al.* 1989] PORTE, L., PHANER, M., de VILLENEUVE, C., MONCOFFRE, N. et TOUSSET, J. (1989). Scanning tunneling microscopy study of single-ion impacts on graphite surface. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 44(1):116–119.

R

[Raimbault 2013] RAIMBAULT, L. (2013). Réalisation de profils du deutérium dans le graphite par SIMS - Mise au point analytique. Rapport technique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (Fontainebleau), Centre de Géosciences, Equipe Hydrodynamique et Réactions. R131223RAIM SIEMPAF 41, Mines-ParisTech, Armines, CEA/DCC, Université Paris VI.

[Raimbault 2014] RAIMBAULT, L. (2014). Étude par SIMS de la distribution du lithium dans un assemblage de graphite - Interprétation descriptive et quantitative. Rapport technique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (Fontainebleau), Centre de Géosciences, Equipe Hydrodynamique et Réactions. R140219RAIM SIEMPAF 42, Mines-ParisTech, Armines, CEA/DCC, Université Paris VI.

[Raimbault *et al.* 2012] RAIMBAULT, L., SILBERMANN, G. et LE GUILLOU, M. (2012). Profils en profondeur de ^{7}Li, ^{1}5N et ^{2}H dans le graphite - Etude de faisabilité par SIMS. Rapport technique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (Fontainebleau), Centre de Géosciences, Equipe Hydrodynamique et Réactions. R120328RAIM SIEMPAF 39, Mines-ParisTech, Armines, CEA/DCC, Université Paris VI.

[Reuss 2012] REUSS, P. (2012). *Précis de neutronique*. Génie Atomique. EDP Sciences.

[Riper 2012] RIPER, K. A. V. (2012). Moritz User's Guide. White Rock Science, 2000-2012.

[Roth et Bohdansky 1987] ROTH, J. et BOHDANSKY, J. (1987). Mechanism of hydrocarbon formation upon interaction of energetic hydrogen ions with graphite. *Applied Physics Letters*, 51:964–966.

[Rouzaud et Oberlin 1989] ROUZAUD, J.-N. et OBERLIN, A. (1989). Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons. *Carbon*, 27(4):517–529.

[Rusinov *et al.* 2011] RUSINOV, A., TRIFONOV, N., GASPARYAN, Y., KHRIPUNOV, B., MAYER, M., ROTH, J. et PISAREV, A. (2011). Deuterium retention in graphite exposed to high flux plasma at high temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 417:616–619.

S

[Saeki 1981] SAEKI, M. (1981). Release behavior of tritium from graphite heavily irradiated by neutrons. *Journal of Nuclear Materials*, 99:100–106.

[Saeki 1983] SAEKI, M. (1983). Influence of radiation damage on diffusivity of tritium in graphite. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 34(4):739–742.

[Sauvage *et al.* 2004] SAUVAGE, T., ERRAMLI, H., GUILBERT, S., VINCENT, L., BARTHE, M.-F., DESGARDIN, P., BLONDIAUX, G., CORBEL, C., PIRON, J., LABOHM, F. et VEEN, A. V. (2004). Profile measurements of helium implanted in UO_2 sintered pellets by using the ^{3}He(d,α)^{1}H nuclear reaction analysis technique. *Journal of Nuclear Materials*, 327(2-3):159–164.

[Sawicki 1989] SAWICKI, J. (1989). Thermal release of tritium implanted in graphite studied by T(d, α)n nuclear reaction depth profiling analysis. *Journal of Nuclear Materials*, 162:1019–1024.

[Scherzer *et al.* 1982] SCHERZER, B.-M.-U., LANGLEY, R.-A., MÖLLER, W., ROTH, J. et SCHULZ, R. (1982). Influence of damage on the thermal release of deuterium implants in graphite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 194:497–500.

[Schmidt 1964] SCHMIDT, M. (1964). *Polymérisation thermique et sous rayonnement du sous-oxyde de carbone*. Thèse de doctorat. Chimie tinctoriale.

[Silbermann 2011] SILBERMANN, G. (2011). Effets de la température et de la radiolyse sur la distribution du carbone 14 dans le graphite nucléaire. Rapport bibliographique.

[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. Physico-Chimie des Matériaux.

[Standring et Ashton 1965] STANDRING, J. et ASHTON, B. (1965). The effect of radiolytic oxidation by carbon dioxide on the porosity of graphite. *Carbon*, 3(2):157–165.

[Stangeby 1984] STANGEBY, P. (1984). Trapping of sub-eV hydrogen and deuterium atoms in carbon. *Journal of Nuclear Materials*, 123:1592–1597.

[Suda *et al.* 2007] SUDA, T., MIYAUCHI, H., YOSHIKAWA, A., KIMURA, H., OYA, Y. et OKUNO, K. (2007). Effects of implantation conditions on retention behavior of deuterrium in highly oriented pyrolytic graphite. *Fusion Engineering and Design*, 82(15-24):1762–1766. Proceedings of the 24th Symposium on Fusion Technology SOFT-24.

T

[Tanabe 1994] TANABE, T. (1994). Bulk hydrogen retention in graphite at elevated temperature. *Journal of Nuclear Materials*, 209:109–112.

[Tanabe 2002] TANABE, T. (2002). Imaging plate technique for determination of tritium distribution on graphite tiles of JT-60U. *Journal of Nuclear Materials*, 307:1441–1445.

[Tanabe *et al.* 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.

[Tardy *et al.* 2008] TARDY, F., LEFÈVRE, P. et WILLIS, A. (2008). Dismantling of Bugey UNGG Reactor. Société Française d'Energie Nucléaire, Congrès "Le démantèlement des installations nucléaires, une réalité industrielle ?" , Avignon.

[Tazhibaeva 1996] TAZHIBAEVA, I. (1996). Hydrogen release of reactor irradiated RGT-graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 233:1198–1201.

[Telling et Heggie 2007] TELLING, R. H. et HEGGIE, M. I. (2007). Radiation defects in graphite. *Philosophical Magazine*, 87(31):4797–4846.

[Thompson et Fearn 2014] THOMPSON, R. et FEARN, S. (2014). Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy. Poster London Center for Nanotechnology and UCL / Dept. Electrical and electronic engineering, Imperial College London / Materials Dept.

[Tsuchiya 1995] TSUCHIYA, B. (1995). Thermal reemission of hydrogen isotopes from graphite in the high temperature regime above 1000 K. *Journal of Nuclear Materials*, 220:836–840.

[Tuinstra et Koenig 1970] TUINSTRA, F. et KOENIG, J.-L. (1970). Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.*, 53:1126–1130.

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. Physico-Chimie.

[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 Le Mans, Ecole des Mines de Nantes / Subatech. Chimie / Radiochimie.

W

[Wampler *et al.* 1990] WAMPLER, W., DOYLE, B., CAUSEY, R.-A. et WILSON, K. (1990). Trapping of deuterium at damage in graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 176:983–986.

[Wickham 1977] WICKHAM, A. (1977). Recent advances in the theories of carbon dioxide radiolysis and radiolytic graphite corrosion. *Radiation Physics and Chemistry*, 10:107–117.

[Wilson et Hsu 1987] WILSON, K. et HSU, W. (1987). Hydrogen recycling properties of graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 145-147:121–130.

[Winter *et al.* 1987] WINTER, J., ESSER, H.-G., WIENHOLD, P., PHILIPPS, V., VIETZKE, E., BESOCKE, K.-H., MÖLLER, W. et EMMOTH, B. (1987). Properties of carbonization layers relevant to plasma-surface-interactions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 23:538–543.

[Wood 1980] WOOD, C.-J. (1980). Coolant chemistry in CEGB reactors. *In Proceeding 1 of Salford*, pages 1–17.

[Wright 1980] WRIGHT, J. (1980). Historical introduction to gas chemistry in nuclear reactors. *In Introduction of Salford*, pages 1–5.

Y

[Youle 1991] YOULE, I. (1991). Retention of sub-eV atomic tritium and protium in pyrolytic graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 182:107–112.

[Yvars 1973] YVARS, M. (1973). Caractéristiques physico-chimiques des dépôts carbonés obtenus par radiolyse de l'oxyde de carbone - Oxydation des dépôts. Rapport technique, CEA/DMECN. D.Tech/SPCM/73-225/MY/ES (Note N°904).

Z

[Zecho *et al.* 2004] ZECHO, T., GÜTTLER, A. et KÜPPERS, J. (2004). A TDS study of D adsorption on terraces and terrace edges of graphite (0001) surfaces. *Carbon*, 42:609–617.

[Ziegler *et al.* 2008] ZIEGLER, J.-F., BIERSACK, J.-P. et ZIEGLER, M.-D. (2008). The Stopping and Range of Ions in Matter. SRIM Co.