

# ***Effet de la température sur le comportement de $^{14}\text{N}$ et $^{14}\text{C}$ dans le graphite nucléaire***

G.Silbermann<sup>1,2</sup>, N.Moncoffre<sup>1</sup>, N.Toulhoat<sup>1,3</sup>, N.Bererd<sup>1,4</sup>, G. Laurent<sup>2</sup>,

A. Perrat-Mabilon<sup>1</sup>, L. Raimbault<sup>5</sup>, P.Sainsot<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Institut de Physique Nucléaire de Lyon – France

<sup>2</sup> EDF - CIDEN

<sup>3</sup> Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives. CEA/DEN.

<sup>4</sup> Institut Universitaire de Technologie. Université Claude Bernard Lyon 1.

<sup>5</sup> Ecole des Mines de Paris à Fontainebleau

<sup>6</sup> Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

# SOMMAIRE

- **Contexte**
- **Objectif**
- **Mesures de  $^{14}\text{N}$  constitutif dans le modérateur graphite**
- **Comportement thermique du  $^{14}\text{C}$**

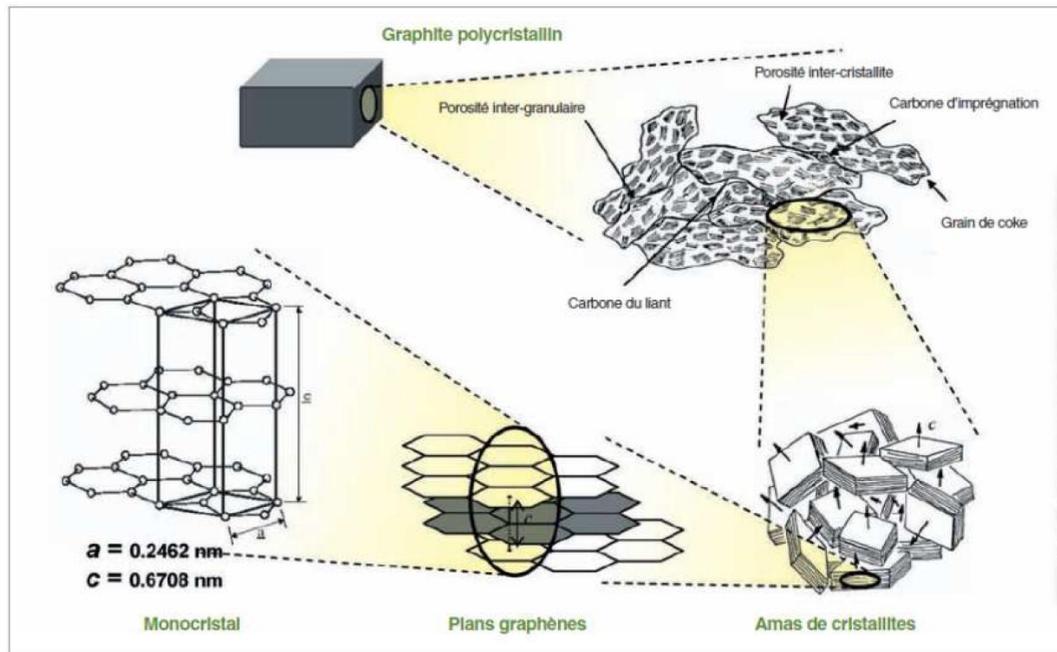
➔ Démantèlement des 9 réacteurs 1<sup>ère</sup> génération « UNGG »

- *Combustible*: Uranium naturel sous forme métallique (0,7% at. d'<sup>235</sup>U)
- *Modérateur*: **graphite**
- *Caloporteur gazeux*: CO<sub>2</sub> ( H<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> - CO)

↪ **23 000 tonnes de graphite irradié**



Empilement graphite



➔ **Matériau complexe, hétérogène, poreux**

⇒ Construction d'un centre de stockage spécifique (Loi Juin 2006)

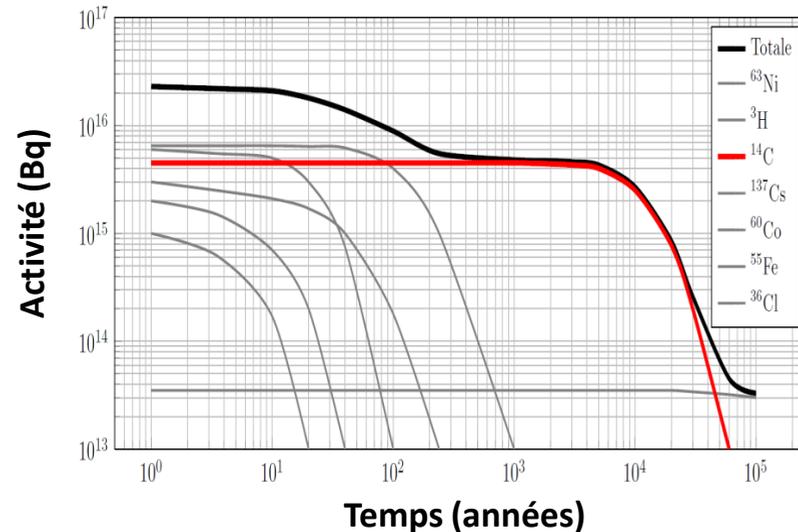
⇒ Inventaire radiologique:

$^{14}\text{C}$  ( $A_i = 5 \times 10^{15}$  Bq et  $T_{1/2} = 5730$  ans)

*Activation neutronique de 2 précurseurs*

$^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$	$^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$
$\sigma_c = 1,93$ barn	$\sigma_c = 14 \times 10^{-4}$ barn
? ppm at.	1,11 % at.

⇒ Principal contributeur à l'activité totale du déchet sur le long terme



## Consolider l'inventaire radiologique en $^{14}\text{C}$ (fait par EDF)

⇒ Nouvelles données sur:

- ✓ la quantité de  $^{14}\text{C}$  produite par l'activation neutronique de  $^{14}\text{N}$
- ✓ le comportement de  $^{14}\text{N}$  et  $^{14}\text{C}$  (relâchement, distribution, ...) pendant la phase de fonctionnement du réacteur

En réacteur, le comportement de  $^{14}\text{N}$  ou  $^{14}\text{C}$  peut dépendre de



## Consolider l'inventaire radiologique en $^{14}\text{C}$ (fait par EDF)

⇒ Nouvelles données sur:

- ✓ la quantité de  $^{14}\text{C}$  produite par l'activation neutronique de  $^{14}\text{N}$
- ✓ le comportement de  $^{14}\text{N}$  et  $^{14}\text{C}$  (relâchement, distribution, ...) pendant la phase de fonctionnement du réacteur

En réacteur, le comportement de  $^{14}\text{N}$  ou  $^{14}\text{C}$  peut dépendre de



# SOMMAIRE

- **Contexte**
- **Objectif**
- **Mesures de  $^{14}\text{N}$  constitutif dans le modérateur graphite**
- **Comportement thermique du  $^{14}\text{C}$**

□  $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$  : voie prédominante pour la production du  $^{14}\text{C}$  si  $[^{14}\text{N}]_i > 8 \text{ ppm}$

➤ **Littérature :  $10 \text{ ppm} < [^{14}\text{N}]_i < 200 \text{ ppm}$**

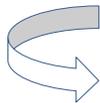


La majorité du  $^{14}\text{C}$  est formé par l'activation neutronique de  $^{14}\text{N}$

➤ **L'inventaire EDF, réalisé sur le modérateur graphite, irradié montre que:**

- $^{14}\text{C}$  restant est principalement issu de l'activation neutronique de  $^{13}\text{C}$
- une très faible quantité (voire nulle) de  $^{14}\text{C}$  provient de l'activation neutronique de  $^{14}\text{N}$

### Questions importantes :



**Est-ce que les concentrations d'azote sont faibles dans le modérateur graphite français?**  
**ou**  
**Est-ce que  $^{14}\text{N}$  et/ou  $^{14}\text{C}$  sont relâchés pendant le fonctionnement du réacteur ?**

□  $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$  : voie prédominante pour la production du  $^{14}\text{C}$  si  $[^{14}\text{N}]_i > 8 \text{ ppm}$

➤ *Littérature :  $10 \text{ ppm} < [^{14}\text{N}]_i < 200 \text{ ppm}$*

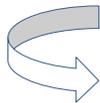


La majorité du  $^{14}\text{C}$  est formé par l'activation neutronique de  $^{14}\text{N}$

➤ *L'inventaire EDF, réalisé sur le modérateur graphite, irradié montre que:*

- $^{14}\text{C}$  restant est principalement issu de l'activation neutronique de  $^{13}\text{C}$
- une très faible quantité (voire nulle) de  $^{14}\text{C}$  provient de l'activation neutronique de  $^{14}\text{N}$

### Questions importantes :



**Est-ce que les concentrations d'azote sont faibles dans le modérateur graphite français?**

ou

**Est-ce que  $^{14}\text{N}$  et/ou  $^{14}\text{C}$  sont relâchés pendant le fonctionnement du réacteur ?**

- La concentration de  $^{14}\text{N}$  est la somme de 3 contributions:
  - ✓ Apporter par les entrées d'air pendant les cycles de maintenance
  - ✓ Impureté du gaz caloporteur
  - ✓ impureté constitutive du graphite

- La concentration de  $^{14}\text{N}$  est la somme de 3 contributions:

- ✓ Apporter par les entrées d'air pendant les cycles de maintenance
- ✓ Impureté du gaz caloporteur



$^{14}\text{N}$  est adsorbé sur les surfaces accessibles (pores ouverts)

***Mais il est difficile d'estimer la quantité d'azote adsorbée parce que***

- 1) Dans la littérature, pas de données sur l'adsorption de l'azote sur le graphite irradié
- 2) La corrosion radiolytique et la température peuvent induire un relâchement de l'azote adsorbé

***Donc, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'azote constitutif (impureté) du graphite***

- Modérateur graphite inactif du réacteur Saint Laurent A2

Porosité ouverte:  $25 \pm 2 \%$

Densité: 1,68



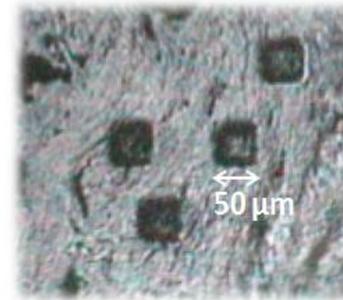
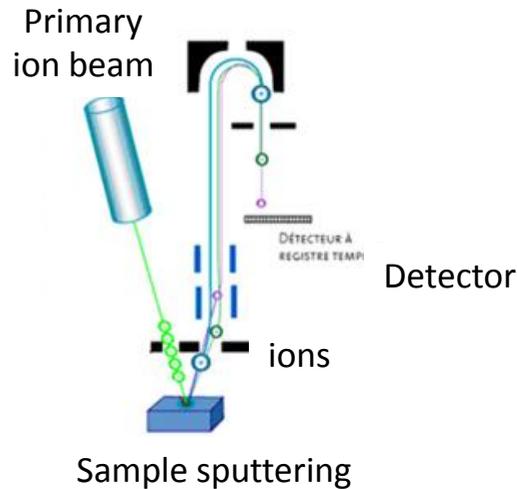
SLA2 graphite

- Implantation de  $^{15}\text{N}$  comme étalon

Energie : 170 keV

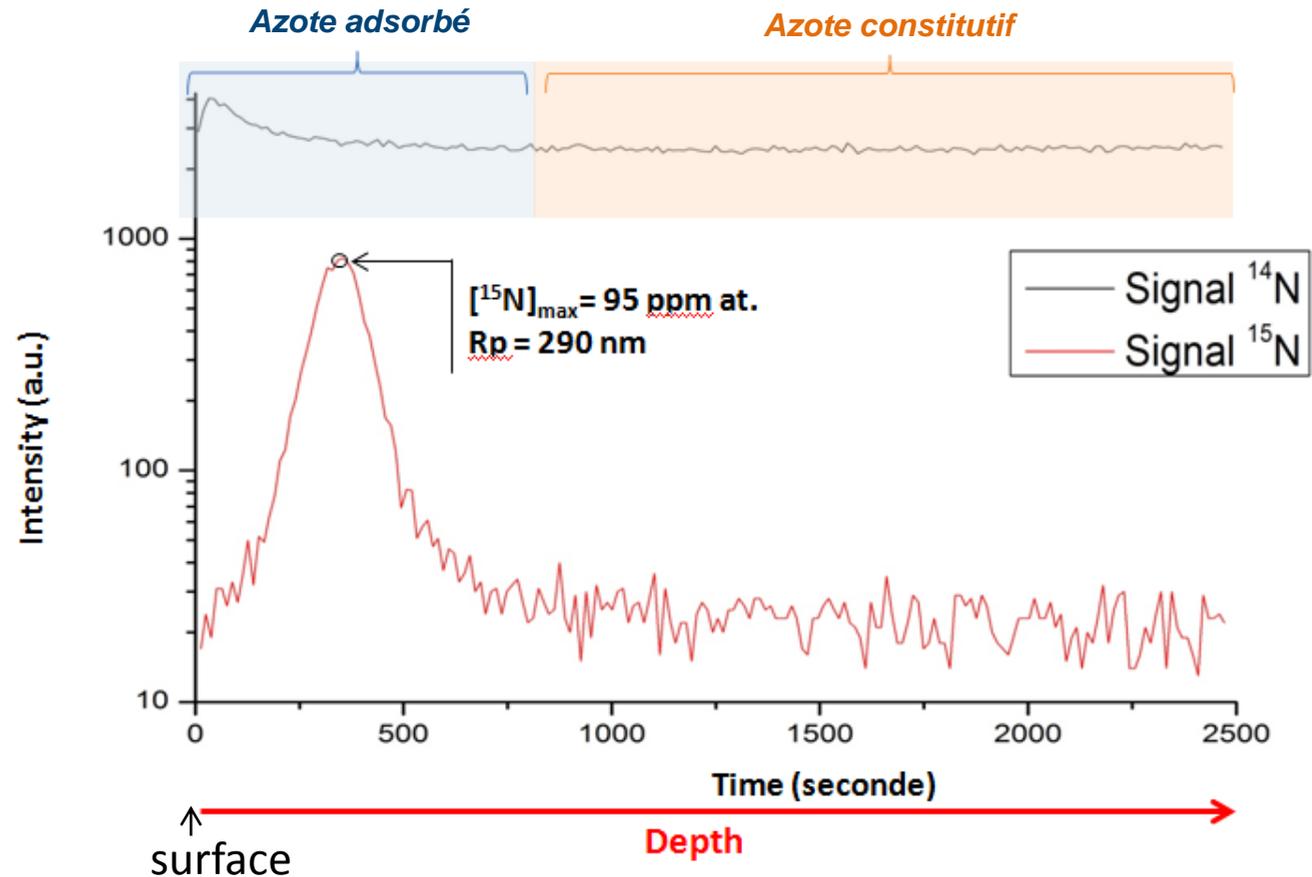
Fluence:  $1 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> and  $1 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>

- Les profils d'azote ( $^{15}\text{N}$  and  $^{14}\text{N}$ ) sont mesurés par microsonde ionique (SIMS)



Cratères SIMS

↪ Mesure de 12 profils d'azote (4 échantillons)



$155 < [^{14}\text{N}]_{\text{constitutif}} < 230 \text{ (ppm at.)}$

Modérateur graphite Saint Laurent A2

⇒ Ces fortes concentrations d'azote constitutif dans le graphite indiquent que  **$^{14}\text{C}$  est principalement formé par l'activation neutronique de l'azote**

⇒ Cependant, l'inventaire en  $^{14}\text{C}$  de EDF montre que  
→ une très faible quantité (voire nulle) de  $^{14}\text{C}$  provient de l'activation neutronique de  $^{14}\text{N}$

~~Est-ce que les concentrations d'azote sont faibles dans le modérateur graphite français?~~

ou

**Est-ce que  $^{14}\text{N}$  et/ou  $^{14}\text{C}$  sont relâchés pendant le fonctionnement du réacteur ?**

### Perspectives:

- Comportement thermique de l'azote (en cours)
- Comportement de l'azote sous irradiation et corrosion radiolytique

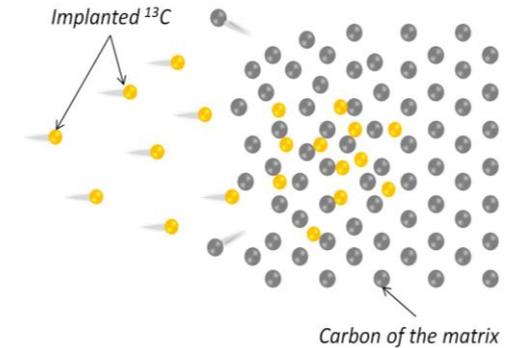
# SOMMAIRE

- **Contexte**
- **Objectif**
- **Mesures de  $^{14}\text{N}$  constitutif dans le modérateur graphite**
- **Comportement thermique du  $^{14}\text{C}$**

## 1- Implantation ionique

L'implantation de  $^{13}\text{C}$  est utilisée pour simuler le  $^{14}\text{C}$  déplacé par recul de son site structural initial pendant l'irradiation en réacteur

Logiciel SRIM {  $E=150 \text{ keV} \rightarrow R_p=300 \text{ nm}$   
 $\Phi=6 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2 \rightarrow [^{13}\text{C}]_{RP}=5 \% \text{ at.}$



$\text{Température ambiante (15}^\circ\text{C)} \rightarrow \text{Graphite très déstructuré}$   
(microspectroscopie Raman)

Ou

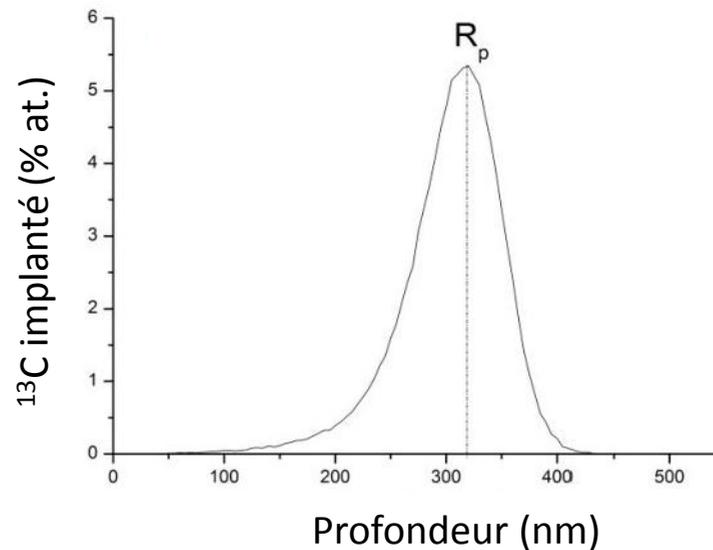
$600^\circ\text{C} \rightarrow \text{Graphite moins déstructuré}$  (microspectroscopie Raman)

Conditions expérimentales choisies pour évaluer l'influence du désordre structural du modérateur graphite, tel qu'il peut exister dans le graphite irradié, sur la migration du  $^{13}\text{C}$

## 1- Implantation ionique

## 2- Profilométrie du $^{13}\text{C}$ sur les échantillons tels qu'implantés

- Les profils en profondeur sont mesurés par microsonde ionique (SIMS)



Profil d'implantation du  $^{13}\text{C}$

**1- Implantation ionique**

**2- Profilométrie du  $^{13}\text{C}$  sur les échantillons tels qu'implantés**

**3- Recuit en atmosphère inerte**

- 500°C pendant 3h
- 1300°C pendant 7h

**1- Implantation ionique**

**2- Profilométrie du  $^{13}\text{C}$  sur les échantillons tels qu'implantés**

**3- Recuit en atmosphère inerte**

**4- Profilométrie du  $^{13}\text{C}$  sur les échantillons recuits**

Comparaison des profils obtenus sur les échantillons tels qu'implantés et recuits pour mettre en évidence un éventuel mécanisme de migration ( relâchement, diffusion, transport)

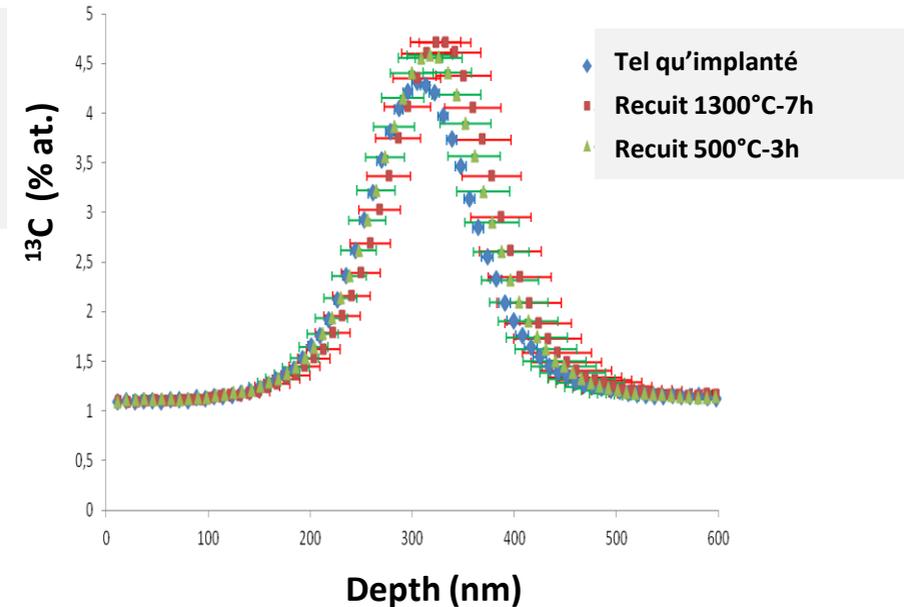
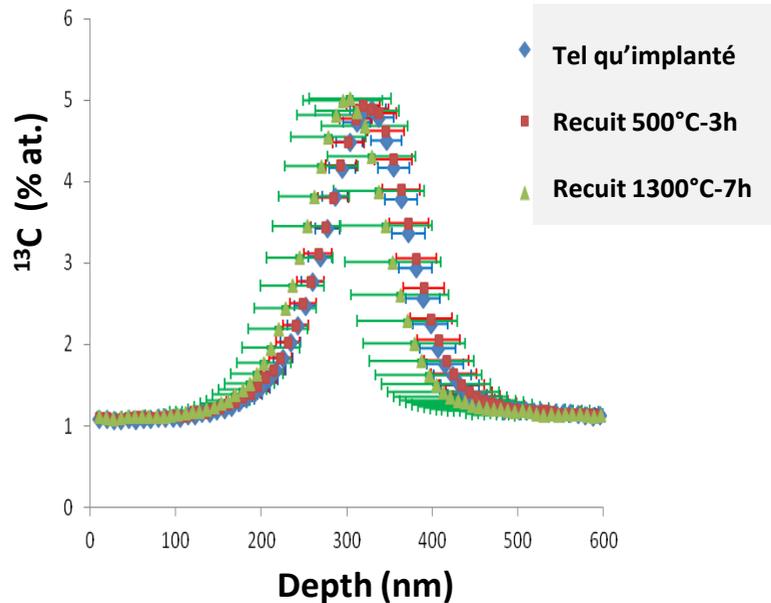
Recuit sous atmosphère d'argon:

500°C pendant 3h

1300°C pendant 7h

Graphite très déstructuré

Graphite moins déstructuré



➡ Pas de relâchement mesurable du <sup>13</sup>C

Forte stabilité du <sup>13</sup>C vis-à-vis de la température

- ⇒ La température seule n'induit pas de relâchement du  $^{14}\text{C}$  présent dans le graphite, quand celui-ci est recuit à une température proche de celle de fonctionnement du réacteur ( $500^\circ\text{C}$ ) et même à plus haute température ( $1300^\circ\text{C}$ )

Perspectives:

*Pour comprendre l'inventaire en  $^{14}\text{C}$*

- Etudier les effets de l'irradiation et de la corrosion radiolytique sur le relâchement du  $^{14}\text{C}$
- Synergie avec la température

# Merci pour votre attention



*Sommaire*

Contexte

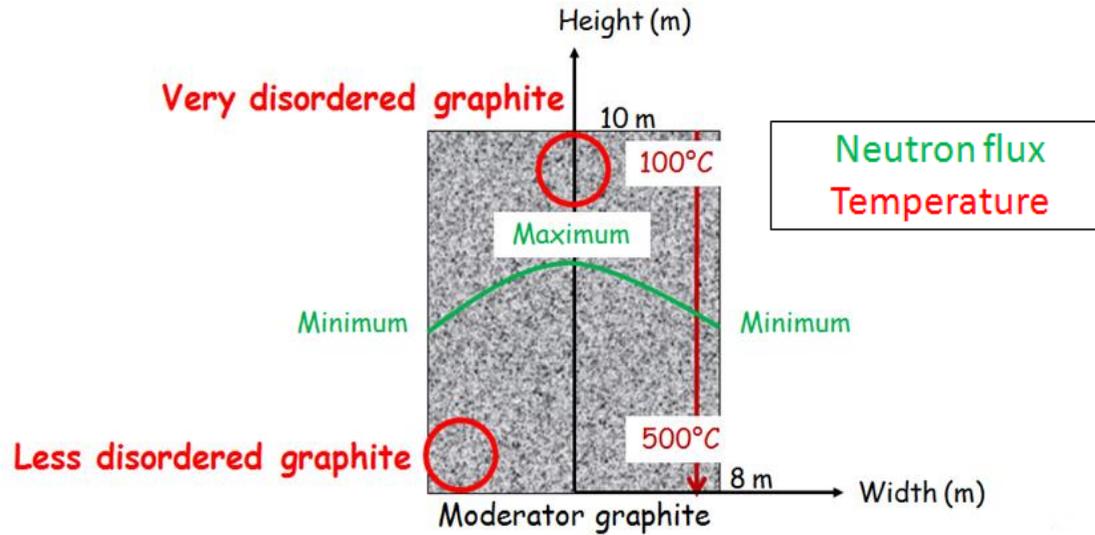
Objectif

Mesure de  $^{14}\text{N}$   
constitutif

Comportement  
thermique du  
 $^{14}\text{C}$

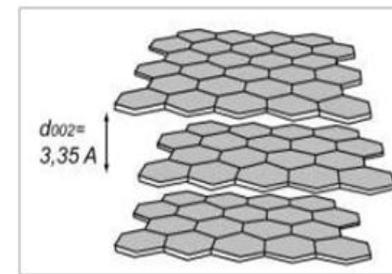
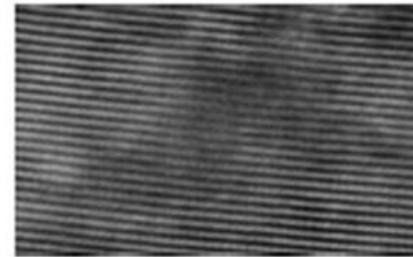
# ANNEXES

∞ *Le graphite nucléaire: Evolution en réacteur*



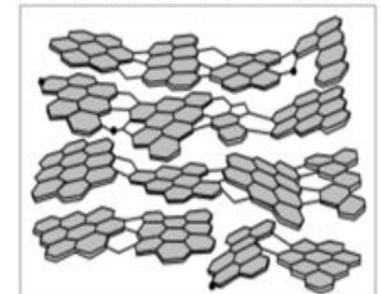
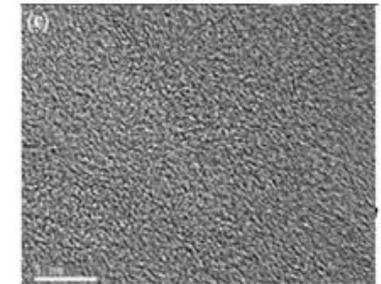
- Coherent areas size decrease
- Inter planar distance increase
- Creation of nanoporosity

Graphite vierge



[Rouzaud, Ammar 2010]

Graphite actif irradié



[Rouzaud, Ammar 2010]

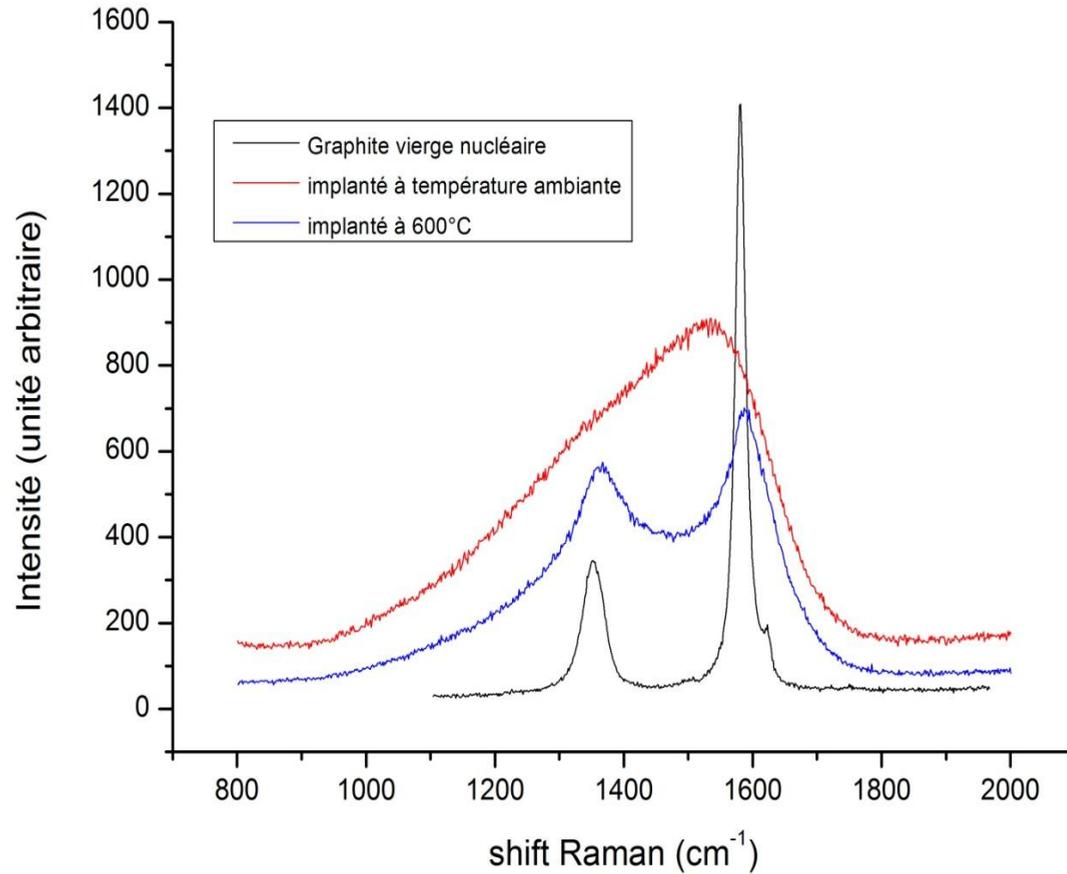
# Sommaire

Contexte

Objectif

Mesure de  $^{14}\text{N}$   
constitutif

Comportement  
thermique du  
 $^{14}\text{C}$



Contexte

- 1) Develop a 3D mapping of neutron flux [TRIPOLI code]
- 2) Build an inventory of radioactivity produced by this flow [DARWIN/PEPIN code]

Objectif

- Values of impurity used are adjusted, by least squares method, to a value derived from measurements

- 3) Obtain confidence interval for each radionuclide inventory

- Each measured radionuclide has a standard deviation

Mesure de  $^{14}\text{N}$   
constitutif

Comportement  
thermique du  
 $^{14}\text{C}$