



# Comportement thermique du chlore dans le graphite nucléaire, aux échelles microscopique et macroscopique

C.E.Vaudey, N.Toulhoat, N.Moncoffre, N.Bérand, L.Favergeon, M.Pijolat, L.Raimbault, P.Sainsot, J.N.Rouzaud

Avec le soutien financier de EDF, de CARBOWASTE et de PACEN (GDR PARIS)

## Intérêt de l'étude

● Démantèlement des centrales UNGG  $\longrightarrow$  Stockage d'environ 23000 t de graphite nucléaire irradié

● Présence de  $^{36}\text{Cl}$  dans le graphite irradié (entre 1 et qq dizaines ppm)

● Activation neutronique du  $^{35}\text{Cl}$  en  $^{36}\text{Cl}$  radioactif ( $T = 300000$  ans)

Grande mobilité dans l'environnement et longue demi-vie

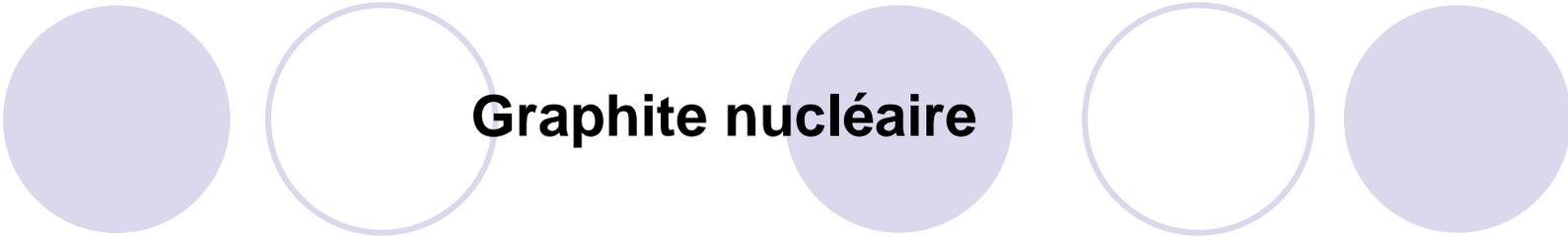
$\longrightarrow$  pic de dose à l'exutoire après resaturation en eau du site

$\longrightarrow$  impact important sur la sûreté lié au transfert sol-plante

● Programme européen CARBOWASTE :

Comportement du  $^{36}\text{Cl}$  en condition de stockage lors de la resaturation en eau du site de stockage (lixiviation)

Nécessité de disposer de données sur la localisation et la spéciation du chlore à l'issue du passage en réacteur du graphite nucléaire

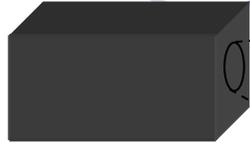


## Graphite nucléaire

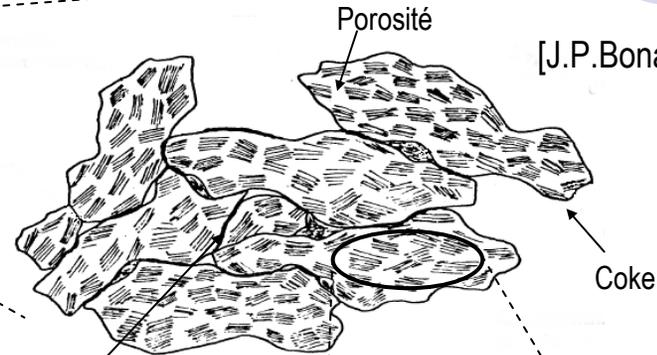
- 2 matières premières principales: coke de pétrole et brai de houille
- Processus de fabrication réalisé à haute température  $\approx 2800$  °C : Graphitisation
- Modérateur utilisé dans les UNGG où le caloporteur est le  $\text{CO}_2$
- Mais, produit hétérogène, poreux et de structure complexe contenant de nombreuses impuretés ( hydrogène, oxygène, halogènes, métaux...)

Effet de la structure du graphite? De l'organisation multiéchelles des graphites nucléaires

Graphite polycristallin

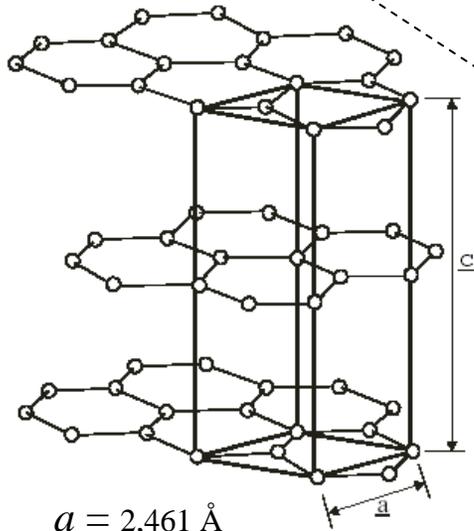


Grains



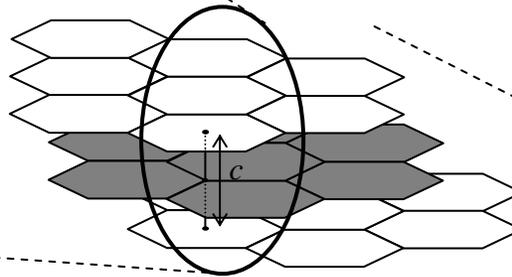
[J.P.Bonal 2006]

Brai

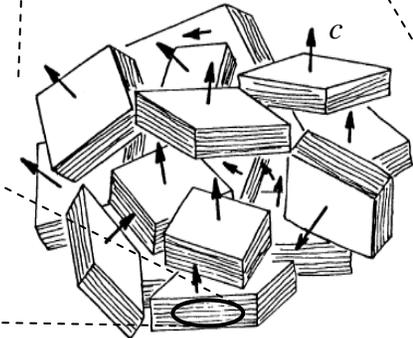


$a = 2,461 \text{ \AA}$   
 $c = 6,708 \text{ \AA}$

Monocrystal



Plans graphènes

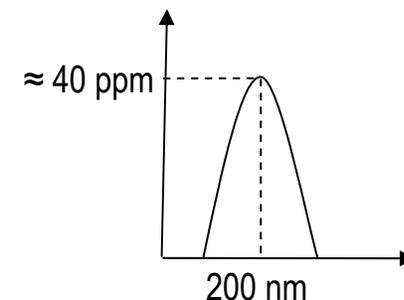


Amas de cristallites

- 
- Lors du passage du graphite nucléaire en réacteur, 2 facteurs principaux influencent le comportement du chlore:
    - ✓ Température (gaz caloporteur  $200\text{ °C} < T < 400\text{ °C}$ )
    - ✓ Oxydation thermique et radiolytique du graphite au contact du gaz caloporteur
  
  - Etude des effets de la température sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire à 2 échelles:
    - ✓ Microscopique (quelques  $\mu\text{m}^3$ )
    - ✓ Macroscopique (quelques  $\text{cm}^3$ )

# I. Comportement thermique du chlore dans le graphite nucléaire à l'échelle microscopique

- Implantation de  $^{37}\text{Cl}$  stable qui simule le  $^{36}\text{Cl}$  déplacé de son site par effet de recul lors de l'activation en réacteur
- ✓ Polissage manuel de la surface des échantillons de graphite
- ✓ Pré-recuit, sous vide, à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 8 h pour corriger les défauts de polissage
- ✓ Implantation de  $^{37}\text{Cl}$  à une fluence de  $5 \cdot 10^{13}\text{ at/cm}^2$  avec  $E = 250\text{ keV}$  (profondeur  $\approx 200\text{ nm}$  et défauts  $\approx 0,02\text{ dpa}$ )

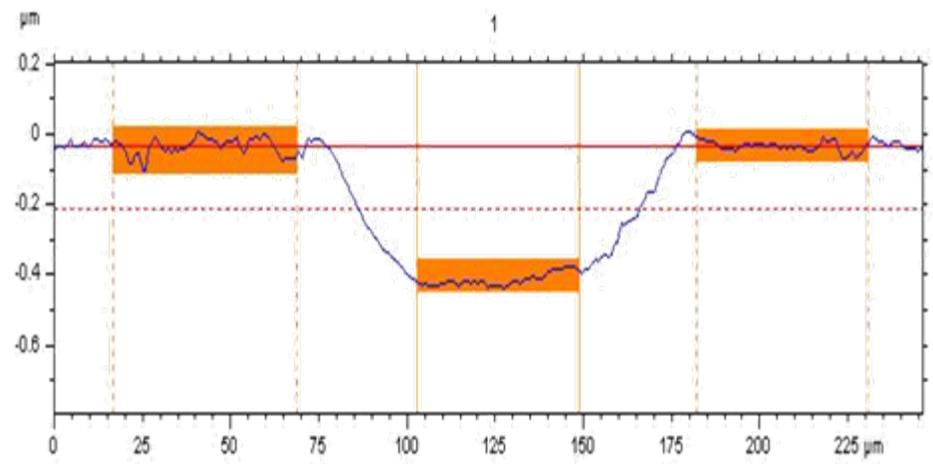
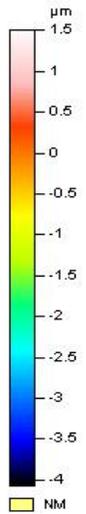
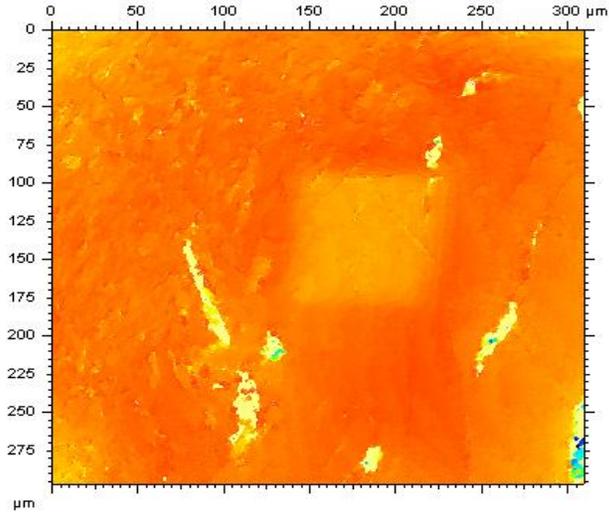


✓ Recuits, sous balayage d'argon, pendant 4 h avec  $200\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$



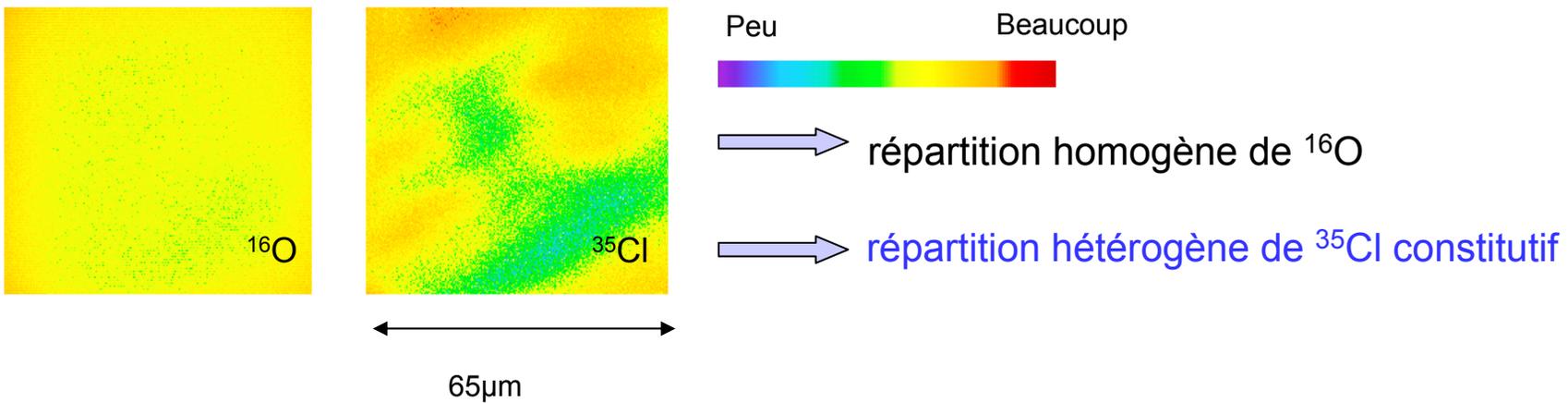
✓ Analyse des profils d'implantation par microsonde ionique ou SIMS: CAMECA IMS 6f de l'ENSMP  
 $I = f(\text{temps d'abrasion})$

✓ Mesure de la profondeur des cratères par interférométrie optique avec une résolution de l'ordre de 50 nm: *profilomètre optique FOGALE NANOTECH de l'INSA LYON*  
 $I = f(\text{profondeur d'abrasion})$



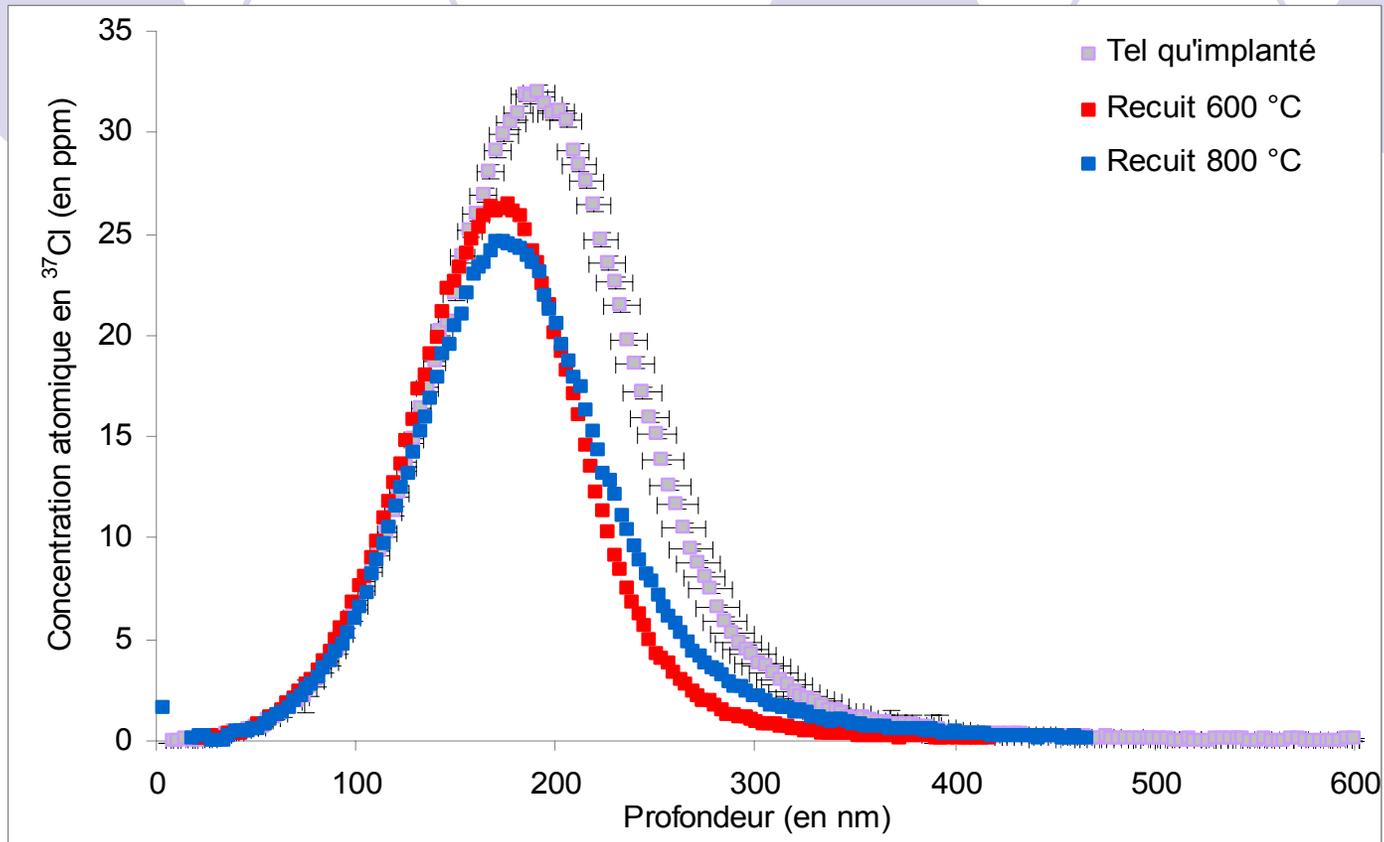
# 1. Répartition du chlore constitutif dans le graphite nucléaire

- Répartition hétérogène en chlore constitutif ( $^{35}\text{Cl}$ ) à différentes échelles:
  - ✓ entre les carottages
  - ✓ au sein d'un carottage
  - ✓ au sein d'un cylindre ou d'un pavé de 1 cm de diamètre ou de côté
  - ✓ sur une image ionique



→ Concentration atomique en chlore constitutif comprise entre moins de 1 ppm et 15 ppm

## 2. Migration du chlore implanté dans le graphite nucléaire

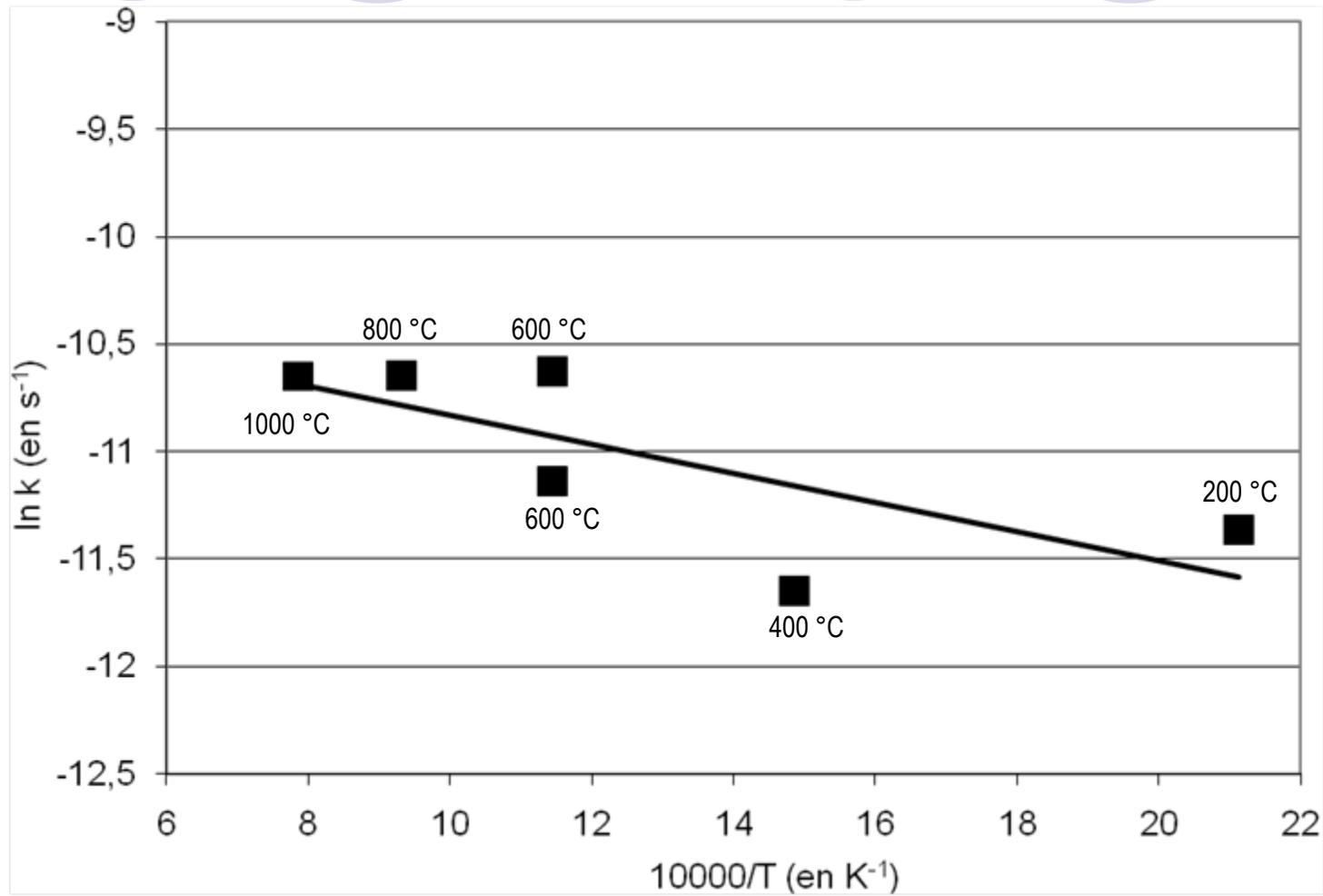


● Pas de phénomène de diffusion ou de transport mesurable

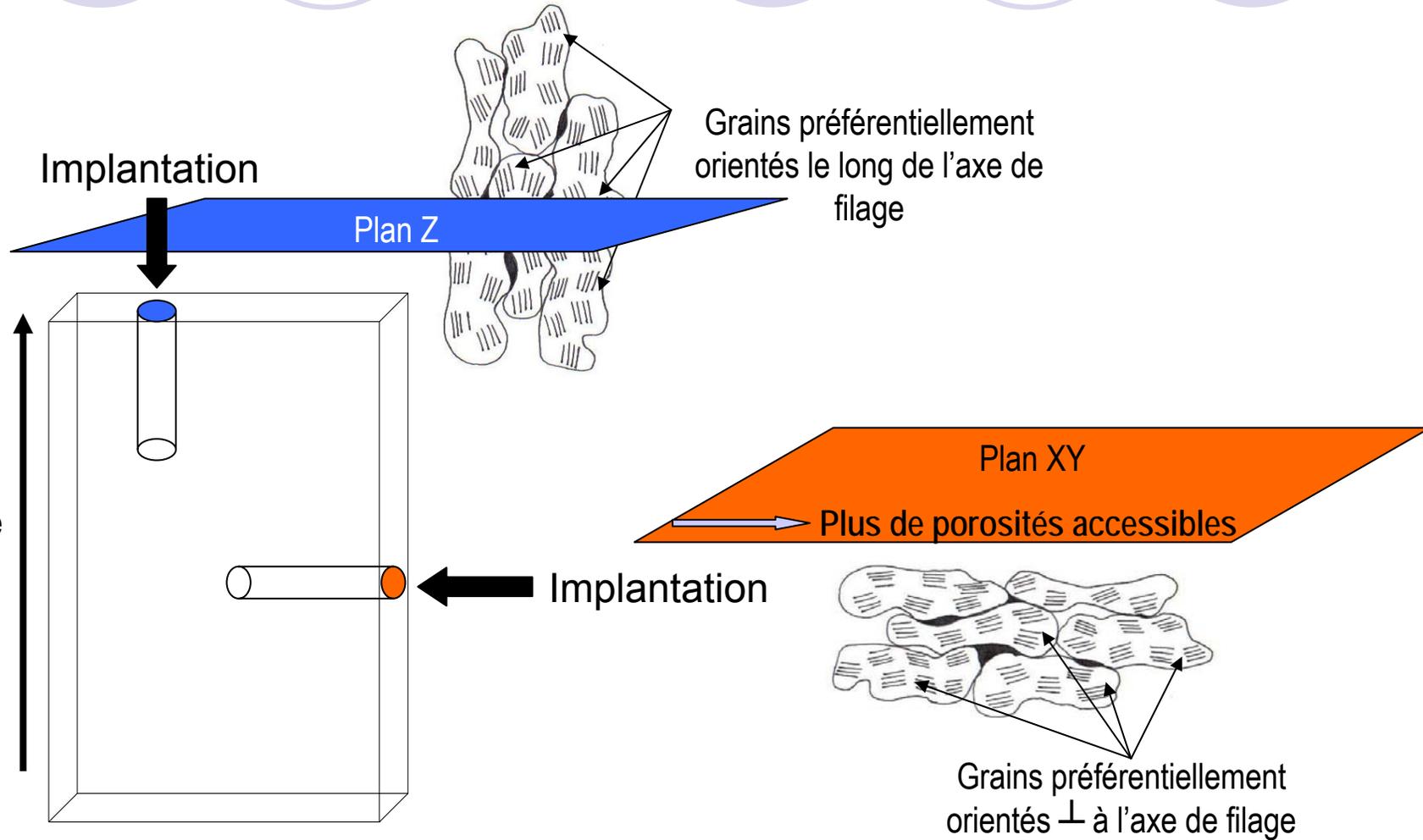
➡ Relâchement modélisable par une loi du premier ordre:  $\frac{C_T}{C_0} = \exp(-k.\Delta t)$

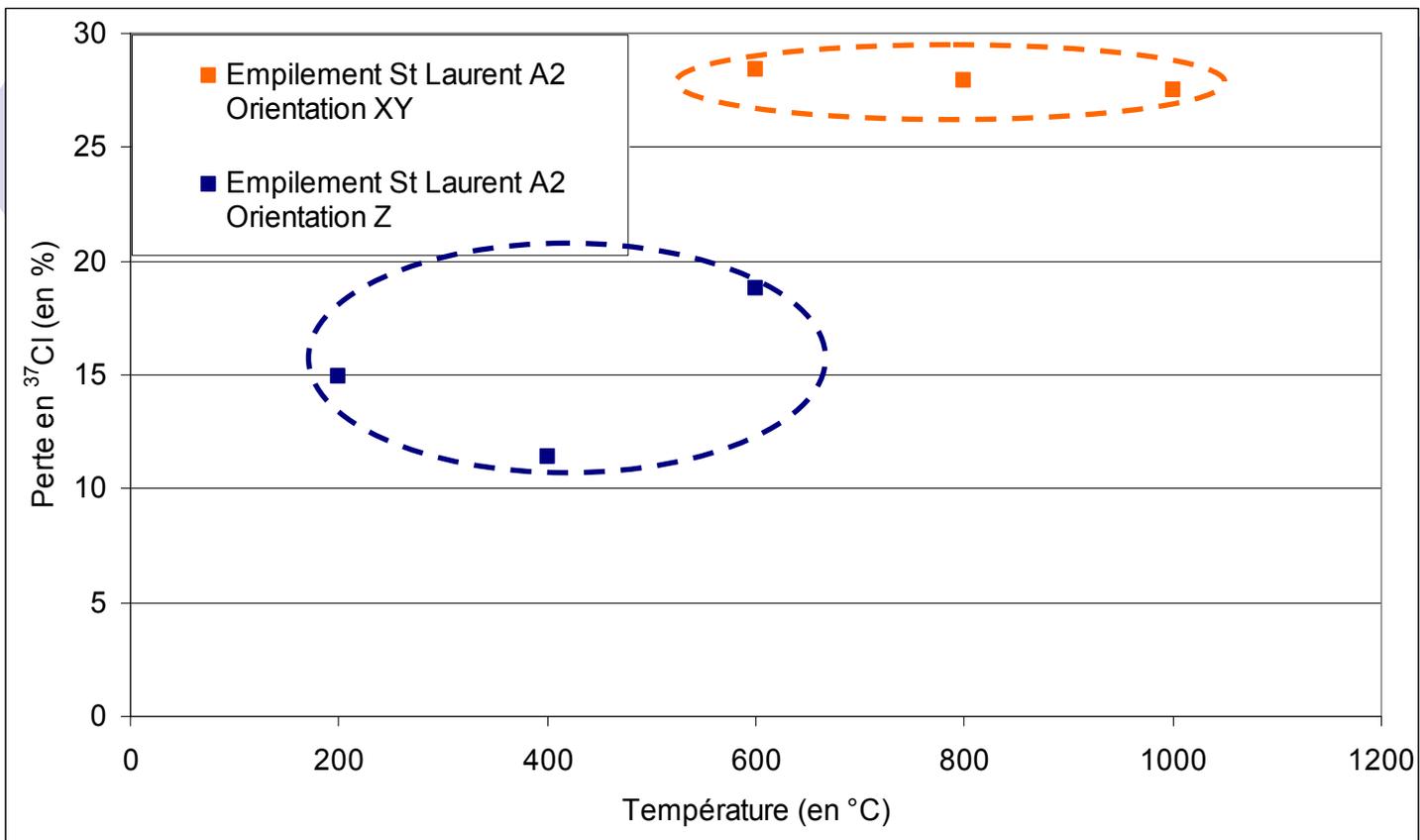
avec  $C_T$  concentration en  $^{37}\text{Cl}$  après un recuit à la température  $T$  (en ppm),  $C_0$  concentration en  $^{37}\text{Cl}$  tel qu'implanté (en ppm) et  $\Delta t$  temps de recuit (en s)

- Calcul de l'énergie d'activation  $E_a$  du relâchement grâce à la loi d'Arrhenius:  $k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right)$   
avec  $k$  constante de relâchement (en  $s^{-1}$ ),  $T$  température de recuit (en K) et  $K_B = 8,65 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$  constante de Boltzmann



### 3. Effet de la structure du graphite nucléaire sur le relâchement en $^{37}\text{Cl}$

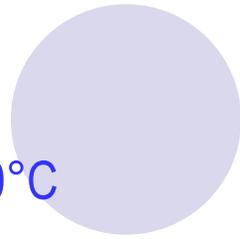
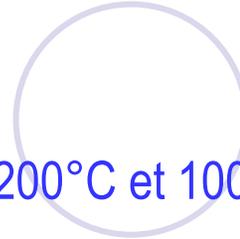
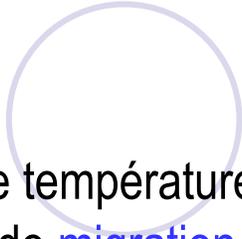




- Augmentation du pourcentage de perte en  $^{37}\text{Cl}$  en fonction de la température jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$

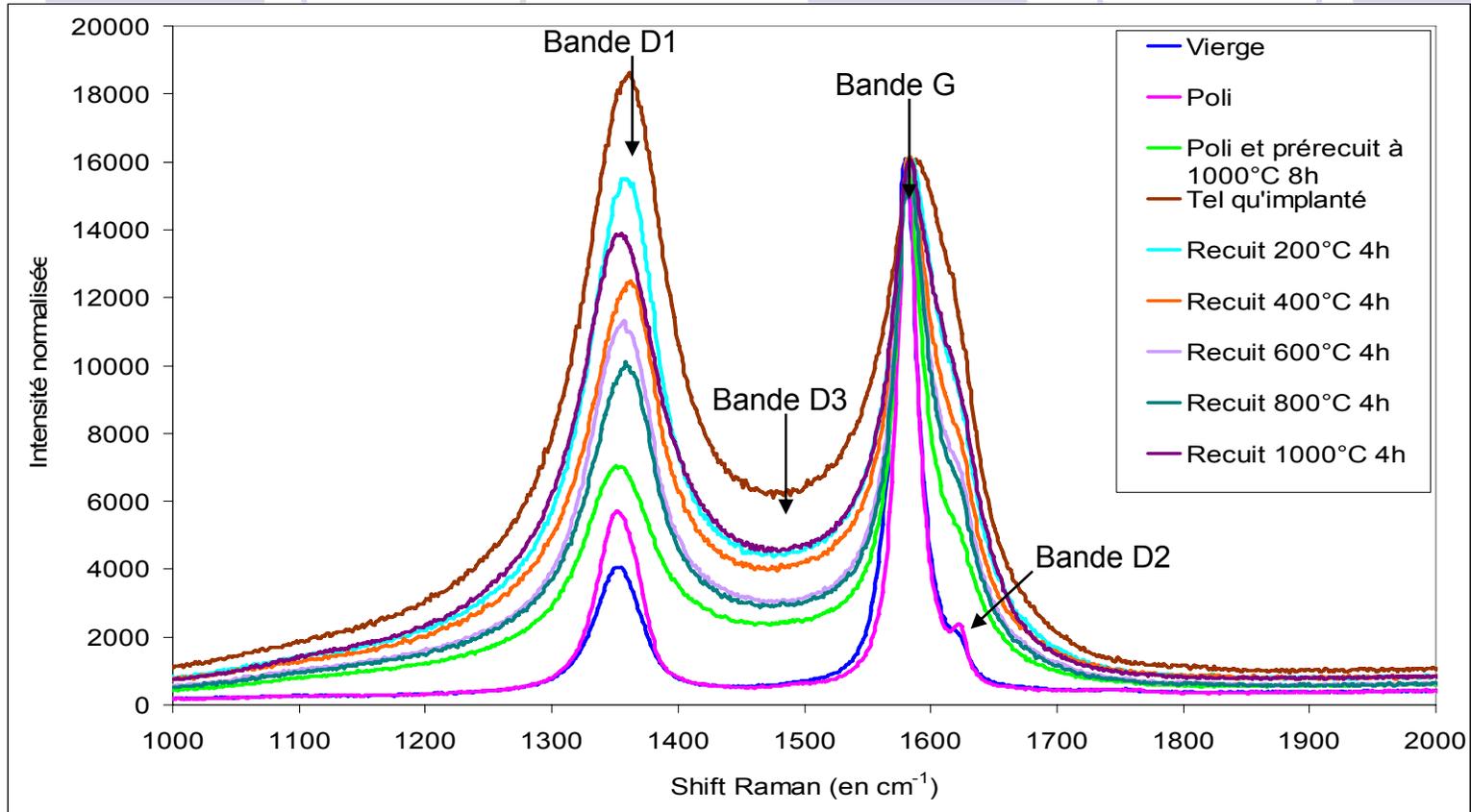
- Perte en  $^{37}\text{Cl}$  plus importante pour l'orientation XY que pour Z à une température donnée

➡ Les porosités situées entre les groupes de plans de graphène semblent constituer des chemins préférentiels pour le relâchement du chlore



- Dans une gamme de températures de recuits comprises entre 200°C et 1000°C  
Processus principal de migration du chlore = relâchement
- Energie d'activation très faible: inférieure à 0,50 eV  
⇒ Chlore extrêmement mobile dans le graphite nucléaire
- Etude de l'effet de la structure du graphite sur le relâchement du chlore  
⇒ Les porosités situées entre les groupes de plans de graphène semblent constituer un chemin préférentiel pour le relâchement du chlore
- Le relâchement semble atteindre un maximum de l'ordre de 30% pour une température seuil de 600 °C

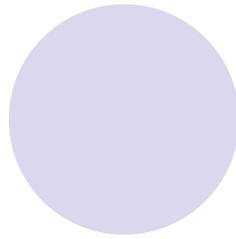
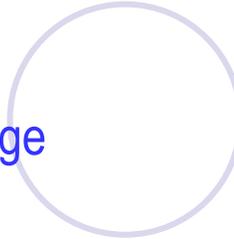
## 4. Evolution de la structure du graphite nucléaire, étudiée par spectroscopie Raman



- Restructuration augmente en fonction de la température jusqu'à 800°C

- Recuit à 1000 °C déstructure le matériau

➡ Corrélation de la déstructuration du matériau avec le seuil de relâchement en <sup>37</sup>Cl



- Présence de bandes de défauts D1 et D2 pour l'échantillon vierge
- Polissage: diminution de la taille des cristallites et élargissement de la distribution des espaces interfeuilletés [M. Nakamizo et K.Tamai 1984]
- Implantation: génération d'une quantité importante de défauts (lacunes et interstitiels) [T.Tanabe et al. 1995], bande D3 symptomatique de l'amorphisation du graphite [B.S.Elman et al. 1982]
- Les recuits induisent une restructuration du matériau par recombinaison de lacunes et d'interstitiels [B.S.Elman et al. 1982]

Restructuration du matériau jusqu'à une température seuil de 800°C

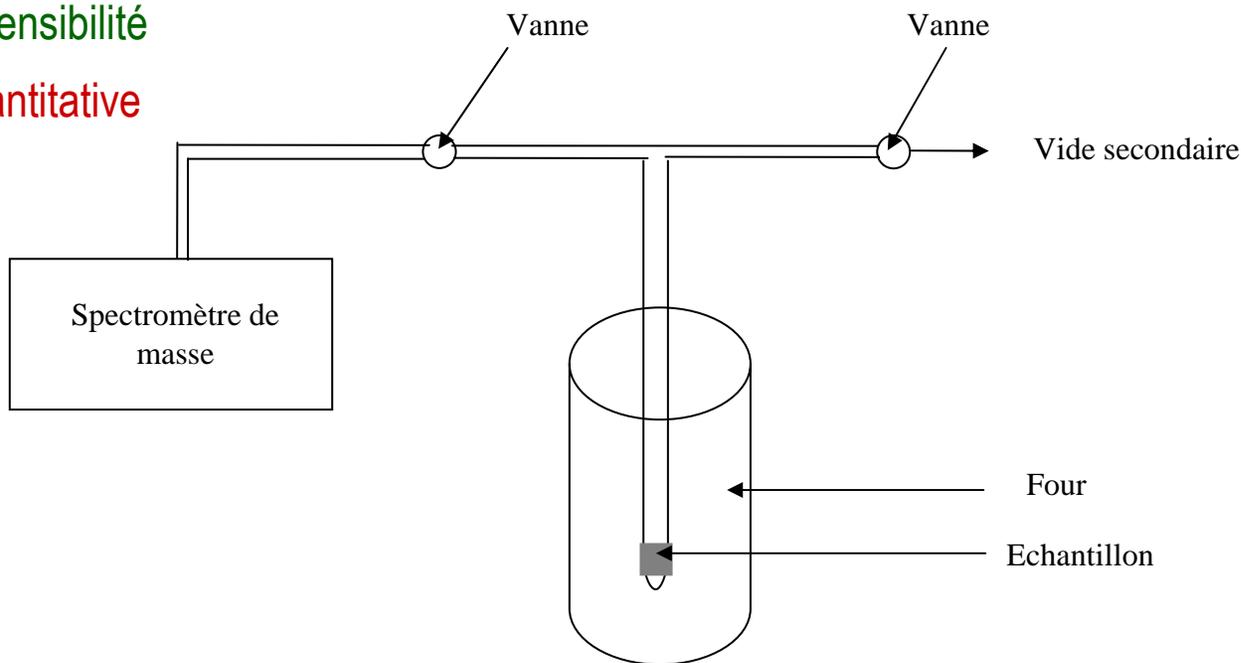
- Corrélation entre la restructuration du matériau et le relâchement en  $^{37}\text{Cl}$

## II. Etude du comportement thermique du chlore dans le graphite à l'échelle macroscopique

1. Thermodésorption **programmée** de l'ambiante à 800°C avec une rampe de 20°C/min:

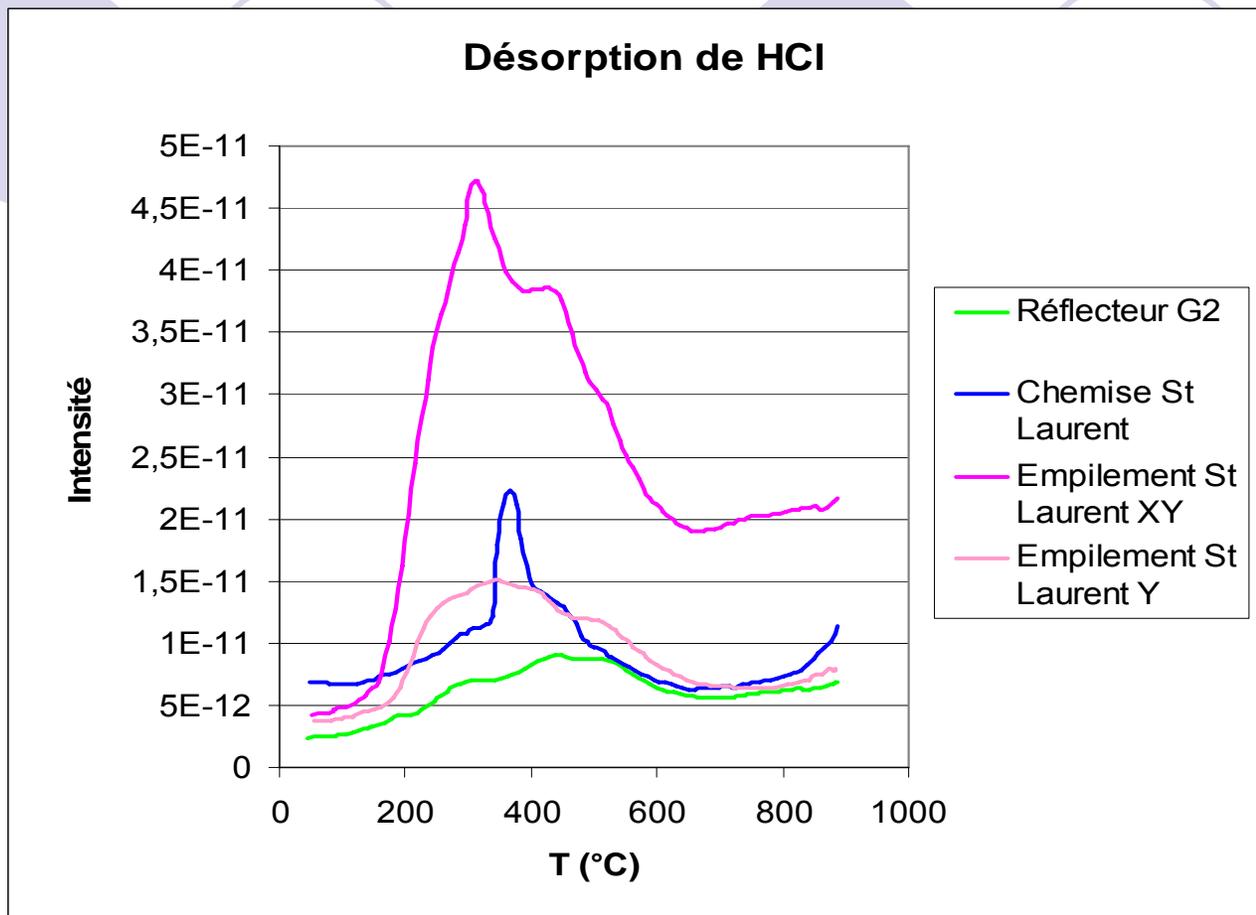
Bonne sensibilité

Non quantitative



- Nombreuses espèces gazeuses, autres que chlorées, désorbées
- H<sub>2</sub>O, CO et O<sub>2</sub> se désorbent selon des cinétiques propres à chaque type de graphite
  - ✓ H<sub>2</sub>O entre 100 et 400 °C
  - ✓ CO sous forme d'un pic à 365 °C pour la chemise de St Laurent et entre 100 et 600 °C pour le réflecteur G2, l'empilement St Laurent
  - ✓ O<sub>2</sub> rapidement sous forme d'un pic à 350 °C pour la chemise de St Laurent et sous forme d'un palier entre 150 et 500 °C pour le réflecteur G2, l'empilement St Laurent
- CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> et l'éthanol se désorbent selon des cinétiques communes à l'ensemble des échantillons
  - ✓ CO<sub>2</sub> en 2 étapes: entre 150 et 550°C sous forme d'un plateau puis à 625 °C sous forme d'un pic
  - ✓ NO<sub>2</sub> entre 150 et 450 °C
  - ✓ Ethanol en 2 étapes: un pic à 200°C, puis un épaulement à 450°C. Unique espèce gazeuse dont la désorption n'est pas influencée par l'orientation préférentielle des cristallites
- Mesure de densité par pycnométrie He avant et après thermodésorption: ↓ masse volumique  
➡ Perte de matière due à la désorption de nombreux gaz

- Chlore désorbé principalement sous forme HCl



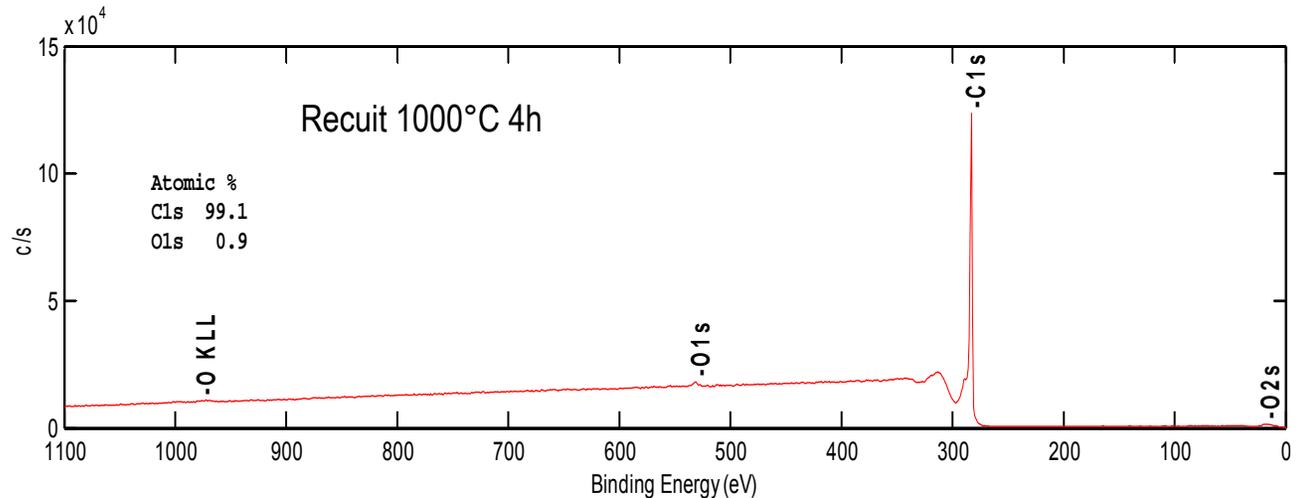
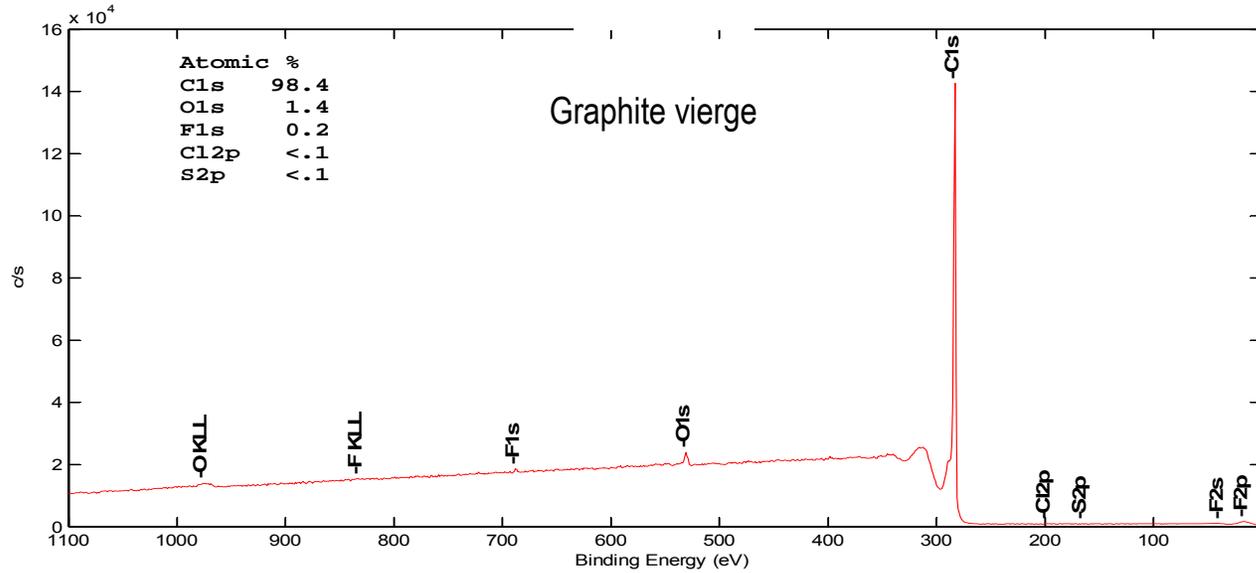
- Désorption de HCl plus rapide pour l'empilement orienté XY que Z

- HCl se désorbe sous forme d'un pic à  $\approx 300$  °C, puis d'un épaulement à  $\approx 500$ °C

➡ 2 "formes chimiques" du chlore ? [M.Takeda et al. 2006]

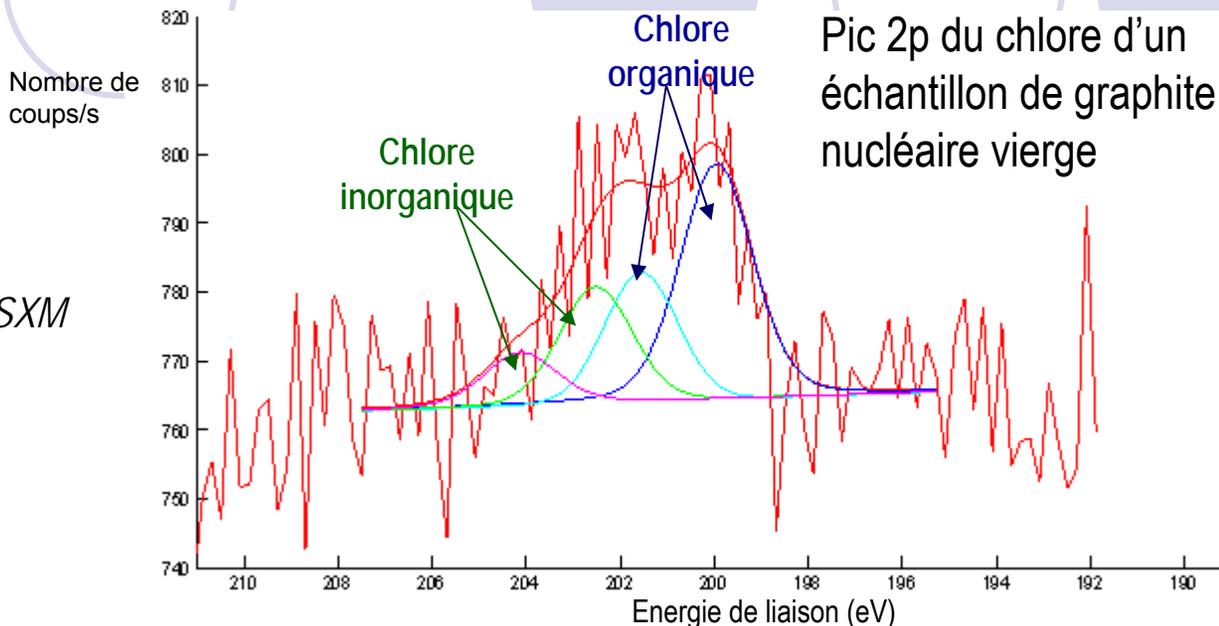
## 2. Analyse par spectroscopie de photoélectron (XPS) d'échantillons de graphite nucléaire vierge et recuit sous atmosphère inerte

### Spectres de survol



● Pic 2p du chlore [J.Moulder et al. 1992]

- ✓ Cl lié de façon covalente au carbone hybridé  $sp^2$  de cycle aromatique
- ✓ Oxychlorures



*Instruments PHI Quantera SXM  
Science et Surface*

Température de recuit (en °C)	Vierge	200	600	1000
Energie de liaison Cl 2p (en eV)	200 et 202,5	200,6	200,5	≈ 200
Type de chlore	Chlore organique = 70 % Chlore inorganique = 30 %	Chlore inorganique ↓	Chlore inorganique ↓	Chlore inorganique → 0

➡ Relâchement préférentiel des oxychlorures dès les basses températures



## Conclusion

- Mécanisme de **migration du chlore** dans le graphite nucléaire
  - Principalement : **relâchement sous forme HCl**
  - Appauvrissement  $\approx 20\%$  à  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  de la teneur en chlore initial
- **2 formes chimiques: Cl organique et inorganique** dans le graphite vierge et dans le graphite recuit sous atmosphère inerte
- Etude menée au CEA Cadarache: 2 cinétiques de lixiviation (rapide puis lente) du  $^{36}\text{Cl}$  dans le graphite irradié  
Cinétique lente sans doute liée à la lixiviation du Cl organique peu accessible

# Perspectives

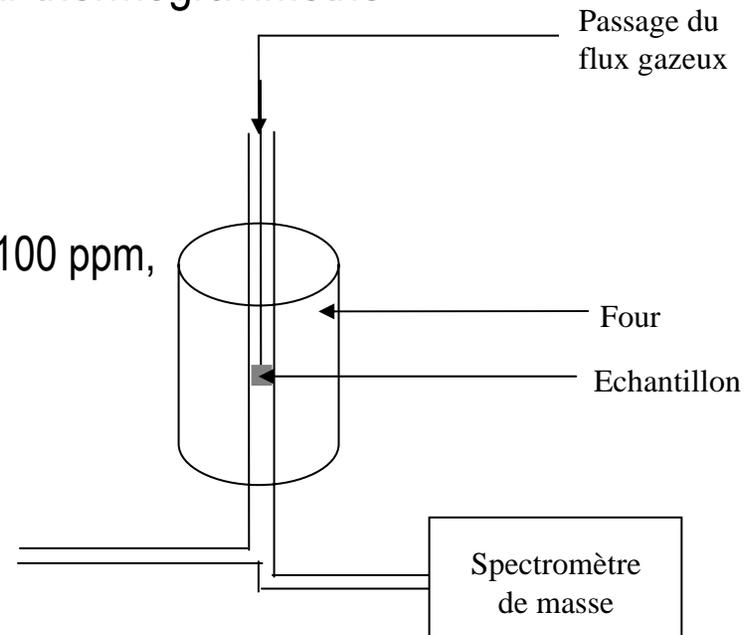
- Influence de l'oxydation thermique et radiolytique du graphite sur le comportement du chlore

→ Découpler ces 2 facteurs

→ 2 types d'expériences

- Oxydation thermique du graphite étudiée par thermogravimétrie

- ✓ Sous  $\text{CO}_2$  pur
- ✓ Sous mélange gazeux représentatif du gaz caloporteur ( $\text{CO}_2$  gaz vecteur,  $\text{CO}$  2,5 %,  $\text{O}_2$  100 ppm,  $\text{H}_2$  100 ppm,  $\text{CH}_4$  500 ppm)



- Oxydation radiolytique étudiée au travers de la mise en contact de graphite chauffé et d'un mélange gazeux (représentatif du caloporteur) irradié

Accélérateur VDG 4 MV  
Voie de faisceau extrait } à l'IPNL  
Cellule d'irradiation

