

Les graphites pour les applications nucléaires

Jean-Pierre Bonal et Lionel Gosmain

Résumé	Étant un excellent modérateur neutronique, le graphite est utilisé comme matériau de structure dans de nombreuses filières de réacteur nucléaire. A la fin des années 50, le développement de la filière française « Uranium Naturel Graphite Gaz » (UNGG) a nécessité la fabrication de graphite de qualité nucléaire. Son irradiation peut conduire à une accumulation d'énergie emmagasinée, des variations dimensionnelles et des modifications de leurs propriétés physiques. De plus, la corrosion radiolytique due au caloporteur (CO ₂) peut engendrer une chute des propriétés mécaniques. Aujourd'hui, les réacteurs UNGG sont tous dans leur phase de démantèlement, ce qui implique de connaître l'inventaire radiologique du graphite irradié. Dans le futur, le graphite sera le matériau modérateur indispensable des réacteurs à haute température à spectre de neutrons thermiques destinés à la production d'hydrogène et d'électricité.
Mots-clés	Graphites nucléaires, fabrication, propriétés physiques, comportement sous irradiation, inventaire radiologique.
Abstract	Graphites for nuclear applications Being an excellent neutron moderator, graphite is used as a structural material in many nuclear reactor types. By the end of the 50's, the French gas-cooled reactor development needed manufacturing of a nuclear-grade graphite. Graphite irradiation can lead to in-lattice energy accumulation, dimensional changes and physical properties modification. Moreover, the radiolytical corrosion induced by the coolant (CO ₂) may generate mechanical properties degradation. Today, French gas-cooled reactors are all in their decommissioning phase that requires the knowledge of the radiological inventory of the irradiated graphites. At present time, graphite is still foreseen as a future material for hydrogen production by high temperature gas cooled nuclear plants. In the future, graphite will be the necessary moderator material for high temperature reactors with thermal neutron spectrum dedicated to hydrogen and electricity production.
Keywords	Nuclear graphites, manufacturing, physical properties, behaviour radiation, radiological inventory.

Un matériau fondamental des réacteurs nucléaires

Un modérateur neutronique* a deux fonctions : ralentir les neutrons de fission (2 MeV) vers leur énergie « thermique » (0,025 eV) avec la plus grande efficacité et éviter leur absorption. Le graphite est un bon modérateur à condition d'être suffisamment pur, c'est-à-dire contenir le moins d'impuretés ayant une grande section efficace* d'absorption neutronique. Les graphites polycristallins artificiels de pureté nucléaire qui permettent l'utilisation d'uranium naturel comme combustible nucléaire sont donc des matériaux modérateurs et/ou de structure de choix dans de nombreuses filières (premières piles atomiques, réacteurs plutonigènes, réacteurs électrogènes à caloporteur CO₂, ou eau et réacteurs à haute température à caloporteur hélium). Au total, 125 réacteurs dans le monde ont été ou sont modérés au graphite, ce qui représente une masse de 230 000 tonnes.

Les graphites nucléaires des réacteurs UNGG

Fabrication du graphite des empilements

Les empilements des six réacteurs UNGG* français (Chinon A1, A2 et A3, Saint-Laurent A1 et A2 et Bugey 1) ont

tous été élaborés par la société Pechiney/SERS (Société des Électrodes Réfractaires de Savoie) [1]. Ces graphites polycristallins sont fabriqués à partir de cokes de pétrole anisotropes dont la forme des grains est allongée (coke Lockport L et M, coke Lima). L'anisotropie de ces cokes est définie par le rapport des coefficients de dilatation thermique entre 25 et 525 °C mesurés respectivement dans les sens long et transverse des grains. Ces cokes sont calcinés, puis broyés et tamisés. Le mélange de coke est en général malaxé avec un brai de houille, mis en forme par filage, puis cuit pendant trois à cinq semaines à une température d'environ 800 °C. Le produit subit ensuite une imprégnation qui a pour but d'augmenter la densité et les propriétés mécaniques, avant d'être graphité entre 2 500 et 3 000 °C (*figure 1*). Cette graphitisation se fait en présence d'agents d'épuration qui permettent d'obtenir de faibles teneurs en impuretés (*tableau I*). En général, on utilise MgF₂ qui forme en se décomposant des fluorures avec les impuretés métalliques du graphite. La nature du coke utilisé et la technique de mise en forme déterminent les propriétés macroscopiques du graphite (*tableau II*) et leurs évolutions sous irradiation.

Comportement du graphite dans les réacteurs UNGG

Lors de l'irradiation neutronique, les neutrons vont déplacer les atomes de carbone qui composent le graphite.

Glossaire

Les mots suivis d'un astérisque* dans cet article sont définis ci-dessous.

Andra : Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs.

Becquerel (Bq) : unité d'activité d'une quantité de nucléide radioactif pour laquelle le nombre de transitions nucléaires spontanées par seconde est égale à 1 : 1 Bq = 1 désintégration.s⁻¹.

Effet Wigner : accumulation de défauts isolés (interstitiels, lacunes) et/ou étendus (boucles d'interstitiels et de lacunes) du fait du déplacement d'atomes de carbone hors de leur site cristallin par les neutrons rapides. Cette accumulation de défauts conduit notamment à des variations dimensionnelles du graphite ainsi qu'à une augmentation de son énergie interne (énergie Wigner).

Énergie Wigner : énergie libérée lors du retour des atomes de carbone en position interstitielle dans leur site d'origine de la maille cristalline (minimisation de l'énergie interne) (voir effet Wigner).

Fluence (E > 0,1 MeV) : fluence neutronique définie pour des neutrons dont l'énergie est supérieure à 0,1 MeV.

Fluence neutronique : elle définit le nombre de neutrons qui traversent un matériau par unité de surface et se mesure en neutrons par cm².

K_{IC} : facteur d'intensité de contrainte, exprimé en MPa.m^{1/2} : grandeur caractérisant la résistance d'un matériau à la propagation brutale des fissures (ténacité).

Modérateur neutronique : matériau destiné à ralentir les neutrons issus de la fission.

Section efficace : aire équivalente d'interaction caractérisant la probabilité d'interaction entre un neutron et une particule cible, qui se mesure en barn (1 barn = 10⁻²⁴ cm²).

UNGG : Uranium Naturel Graphite Gaz.

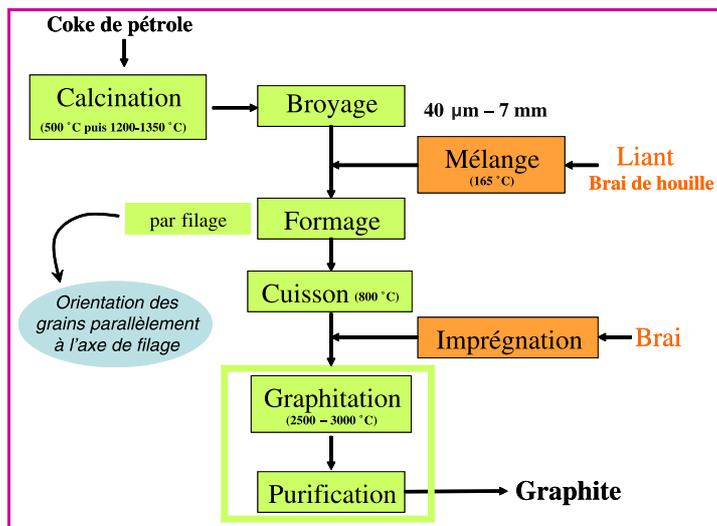


Figure 1 - Fabrication du graphite.

Tableau I - Impuretés et sections efficaces aux neutrons thermiques des graphites UNGG.

Réacteur	Nature du coke	Coefficient d'anisotropie du coke	Cendres (ppm)	Bore (ppm)	Lithium (ppm)	Section efficace (mbarn)
Chinon A1	Lockport L	1,40	178	0,137	0,15	3,86
Chinon A2	Lockport L	1,40	106	0,118	0,03	3,75
Chinon A3	Lockport L	1,40	107	0,110		3,75
Chinon A3 (fin de campagne)	Lockport M	1,75	121	0,103		3,74
Saint-Laurent A1	Lockport M	1,75	80	0,091	0,08	3,69
Saint-Laurent A2	Lima	1,50	98	0,110	0,07	3,76
Bugey 1	Lima	1,50	98	0,110	0,10	3,74

Si l'énergie de ces neutrons est suffisamment importante (E > 100 eV), les atomes de carbone sont éjectés hors de leur position d'équilibre et viennent se loger entre les plans cristallins du graphite, d'où la création de défauts dans le cristal (interstitiels, lacunes). Pour une température inférieure à la température ambiante, les défauts restent isolés et leur taux s'accroît avec la fluence*. Entre l'ambiante et 200 °C, les interstitiels diffusent pour former des amas inorganisés entre deux plans cristallins. Lors de leur migration, certains interstitiels peuvent se recombinaison avec les lacunes qui restent immobiles. Entre 200 et 500 °C, les amas d'interstitiels migrent et se recombinaison en partie avec des lacunes immobiles. Au-delà de 500 °C, amas d'interstitiels et lacunes s'organisent en boucles et conduisent à l'apparition de lignes de dislocations. A ce stade, le taux de défauts ne s'accroît plus avec la fluence et seules les dimensions des boucles augmentent. Les conséquences de l'apparition de ces défauts sont l'accumulation d'énergie emmagasinée (énergie Wigner*), l'évolution dimensionnelle du graphite et les modifications de ses propriétés physiques.

L'énergie « Wigner » peut atteindre 2 000 J.g⁻¹ et sa libération spontanée permettrait d'élever la température du graphite de l'ambiante à 1 200 °C. Cette accumulation d'énergie constitue un danger potentiel d'incendie pour les réacteurs fonctionnant à basse température. Le remède consiste en des recuits périodiques dont les températures doivent être toujours inférieures à la température de déclenchement (θ_D), sous peine de risquer un accident.

Quand la température d'irradiation est inférieure à 120 °C, l'énergie emmagasinée s'accumule rapidement. Les défauts peuvent être guéris par élévation de la température, leur recombinaison s'accompagnant d'un dégagement de chaleur représenté par un « pic » d'enthalpie différentielle (dH/dθ) situé vers 200 °C et qui peut dépasser la chaleur spécifique (Cp) du graphite non irradié [2]. Un graphite irradié est énergétiquement stable si pour toute température, l'enthalpie différentielle est inférieure au Cp du graphite non irradié. L'énergie commence à se libérer à partir de la température de seuil (θ_S). Dès que la température θ_D est atteinte (figure 2), elle s'élève de manière adiabatique, provoquant un dégagement de chaleur spontané, jusqu'à une température finale (θ_F), telle que l'équation (1) soit vérifiée, θ_F représentant la température à laquelle (dH/dθ) devient inférieure au Cp :

$$\int_{\theta_D}^{\theta_1} \left(\frac{dH}{d\theta}\right) d\theta - \int_{\theta_D}^{\theta_1} C_p(\theta) d\theta = \int_{\theta_1}^{\theta_f} C_p(\theta) d\theta - \int_{\theta_1}^{\theta_f} \left(\frac{dH}{d\theta}\right) d\theta \quad (1)$$

Pour qu'il y ait instabilité thermique du graphite, il faut que la double condition suivante soit remplie :

- température d'irradiation < 115 °C,
- fluence neutronique > 1,5.10²⁰ n.cm⁻² (E > 0,1 MeV).

L'importance du « pic » à 200 °C décroît quand la température d'irradiation augmente. Quand elle est supérieure à 170 °C, le « pic » d'énergie disparaît. L'enthalpie totale due à l'énergie Wigner (ΔHt : différence entre la chaleur de combustion du graphite irradié et non irradié) devient quasiment nulle dès que la température d'irradiation est supérieure à 300 °C.

La présence de défauts dans le graphite conduit aussi à une déformation de

Tableau II - Propriétés des graphites UNGG.

(a) Coefficient de dilatation thermique linéaire moyen mesuré entre 25 et 525 °C dans la direction parallèle à l'axe de filage ; (b) Résistance mécanique en compression mesurée dans la direction parallèle à l'axe de filage ; (c) Conductivité thermique à 25 °C mesurée dans la direction perpendiculaire à l'axe de filage ; (d) Rapport d'anisotropie des conductivités thermiques mesurées respectivement dans les directions parallèle et perpendiculaire au filage.

Réacteur	Densité (g.cm ⁻³)	$\alpha_{//}(25-525\text{ °C})$ (10 ⁻⁶ .K ⁻¹) (a)	Coefficient d'anisotropie du graphite	R _{comp//} (MPa) (b)	K _(⊥) à 25 °C (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) (c)	K _{//} /K _(⊥) (d)
Chinon A1	1,696	3,11	1,3	40	138	1,20
Chinon A2	1,671	2,92	1,3	36,5	148	1,18
Chinon A3	1,700	2,92	1,4	40,1	135	1,24
Chinon A3 (fin de campagne)	1,669	2,21	1,7	35,6	133	1,35
Saint-Laurent A1	1,683	1,95	1,7	38,5	133	1,35
Saint-Laurent A2	1,684	2,41	1,6	43,7	138	1,30
Bugey 1	1,685	2,52	1,6	40,6	138	1,30

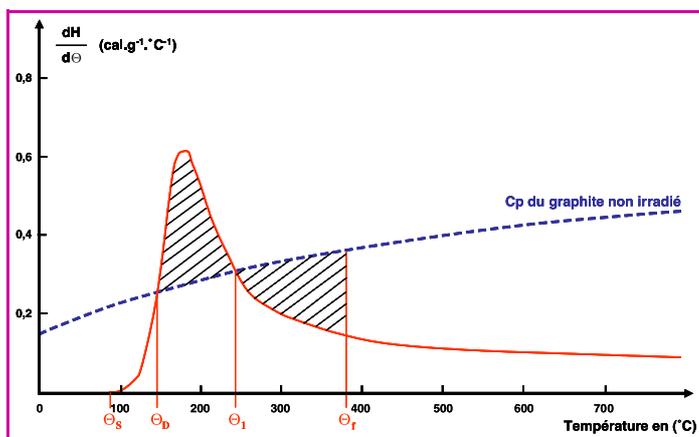


Figure 2 - Spectre d'énergie Wigner d'un graphite irradié à 60 °C et $1,66 \cdot 10^{20} \text{ n.cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$).

la maille cristalline. Le paramètre de maille (a) diminue et le paramètre de maille (c) augmente. Ces déformations s'amplifient avec la fluence neutronique* jusqu'à une valeur seuil au-delà de laquelle les paramètres de maille restent constants (saturation du taux de défauts qui intervient d'autant plus vite que la température d'irradiation est élevée). Les déformations des cristallites vont alors se répercuter au niveau des grains, qui se contractent et se dilatent respectivement dans les directions parallèle et perpendiculaire aux plans de graphène [3]. Les grains de coke s'orientant selon l'axe de filage, les variations dimensionnelles dues à l'irradiation sont différentes selon cet axe (direction //) ou perpendiculairement à cet axe (direction ⊥). Les températures de fonctionnement des UNGG s'étendent entre 180 et 550 °C. Dans cette plage, le graphite se contracte dans la direction // avec des courbes de déformation qui présentent un minimum de contraction, puis une dilatation aux fortes fluences. Jusqu'à environ 350 °C, le niveau ainsi que les vitesses de déformation sont d'autant plus faibles que la température d'irradiation est élevée (figure 3). Dans la direction perpendiculaire, le graphite présente, à faibles températures, une dilatation importante. Au-dessus de 200 °C, elle est remplacée par une contraction dont la vitesse de déformation décroît jusqu'à 350 °C, puis augmente au-delà. Les déformations dans la direction ⊥ sont toujours plus faibles que dans la direction //.

Lors de l'irradiation, la plupart des propriétés physiques du graphite sont modifiées, notamment la conductivité

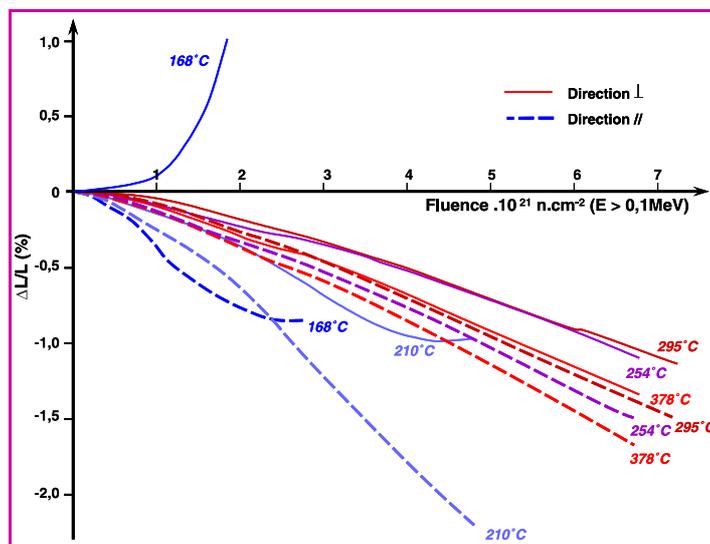


Figure 3 - Variations dimensionnelles dues à l'irradiation d'échantillons de graphite à base de coke Lima irradiés à différentes températures d'irradiation (168 à 378 °C).

Les déformations ($\Delta L/L$) des échantillons sont mesurées en fonction de la fluence pour les directions parallèles et perpendiculaires à la direction de filage du graphite.

thermique qui est liée à la propagation des phonons dans les cristallites. La présence de défauts conduit à diffuser les phonons hors des plans de graphène, d'où une chute de la conductivité thermique d'autant plus importante que le taux de défauts est élevé [4]. Ainsi, la dégradation de cette propriété apparaît dès les très faibles fluences ($10^{18} \text{ n.cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$)) [5]. A une température donnée, la conductivité thermique décroît de façon monotone avec la fluence et ce à une vitesse qui diminue quand la fluence augmente (figure 4). La conductivité thermique finit par se stabiliser du fait de la saturation du taux de défauts dans les cristallites. A fluence donnée, la dégradation de la conductivité thermique est d'autant plus faible que la température d'irradiation est élevée.

Gestion du graphite irradié

Aujourd'hui, les réacteurs d'EDF sont tous dans leur phase de démantèlement. La masse de graphite irradié à gérer est de l'ordre de 20 000 tonnes. Pour mener à bien les opérations de démantèlement, les caractéristiques en fin de vie du graphite irradié devront être connues, notamment la densité et les propriétés mécaniques qui diminuent du fait de la corrosion

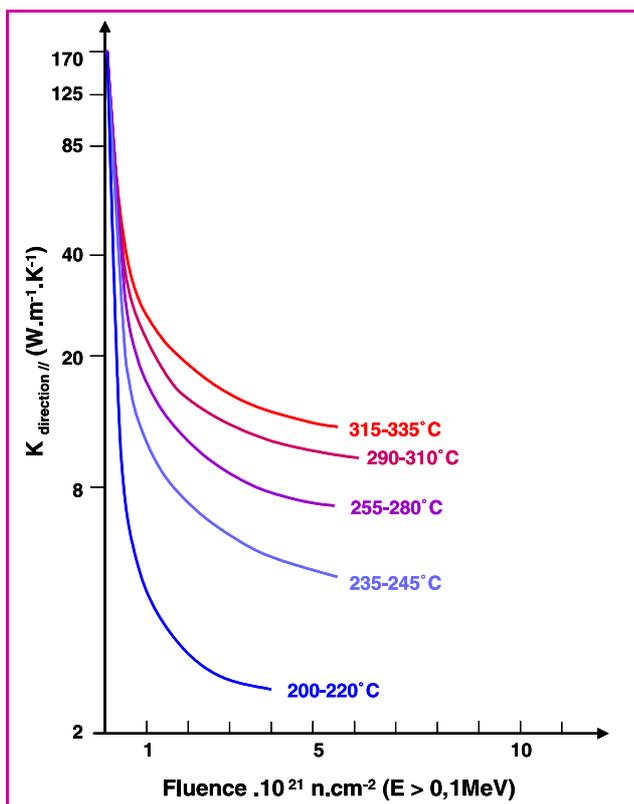


Figure 4 - Évolution de la conductivité thermique en fonction de l'irradiation (fluence), pour des échantillons de graphite à base de coke Lima irradiés à différentes températures d'irradiation (200 à 335 °C).

radiolytique par le CO₂. Cependant, c'est l'inventaire radiologique qui constitue la caractéristique primordiale pour la définition du stockage du graphite irradié. Les principaux radioéléments concernés sont ¹⁴C, ³H, ⁶⁰Co, ⁶³Ni et ³⁶Cl. Ils ont été produits par l'interaction des neutrons avec les impuretés du graphite (azote, lithium, cobalt, nickel, chlore...) selon les réactions nucléaires : ¹⁴N + ¹₀n → ¹H + ¹⁴C, ⁶Li + ¹₀n → ⁴He + ³H, ⁵⁹Co + ¹₀n → ⁶⁰Co, ⁶²Ni + ¹₀n → ⁶³Ni et ³⁵Cl + ¹₀n → ³⁶Cl.

L'activité spécifique des graphites UNGG est de l'ordre de 5 MBq.g⁻¹ après cinq ans de refroidissement. Les calculs d'activation relatifs au graphite de Bugey 1 [6] ont permis d'estimer une activité spécifique de 2,3 MBq.g⁻¹ et 0,2 MBq.g⁻¹ après respectivement 20 ans et 120 ans de refroidissement. Les radioéléments les plus pénalisants du point de vue du stockage sont le ¹⁴C (90 % de l'activité spécifique totale après 120 ans de refroidissement) et le ³⁶Cl qui, bien qu'ayant une faible activité spécifique, possède une période de 300 000 ans et a une faible rétention dans les milieux géologiques. En tout état de cause, le graphite irradié n'aura pas comme exutoire le stockage de surface du Centre de stockage de l'Aube de l'Andra*. L'option envisagée sera très probablement un stockage dédié du graphite en site de sub-surface.

Perspectives : les réacteurs à haute température

Sept réacteurs à haute température ont été construits dans le monde, dont deux fonctionnent actuellement : le

HTTR (« High Temperature Test Reactor ») japonais et le HTR-10 chinois. Néanmoins, un regain d'activité apparaît autour de cette filière avec deux projets : le NGNP (« Next Generation Nuclear Plant ») aux États-Unis et le PBMR (« Pebble Bed Modular Reactor ») en Afrique du Sud.

Dans le concept NGNP, le graphite est irradié entre 500 et 1 200 °C avec une fluence maximale de l'ordre de 5.10²¹ n.cm⁻² (E > 0,1 MeV). Les graphites de nouvelle génération envisageables pour cette filière sont quasi isotropes et/ou isotropes. Les principaux avantages de ces nuances sont des propriétés mécaniques accrues et de faibles teneurs en impuretés. En général, plus la température d'irradiation est élevée, moins l'évolution des propriétés du graphite est importante, comme c'est le cas pour le module d'Young (figure 5). Un comportement similaire est observé pour la résistance à la rupture (traction, flexion et compression) et pour le facteur d'intensité de contrainte (K_{IC}*). L'équation (2) permet de relier l'évolution sous irradiation du module d'Young aux résistances en traction et flexion [7] ; cette relation a également été vérifiée pour le K_{IC} entre 500 et 900 °C :

$$\frac{K_{IC}^*}{K_{IC}} \equiv \frac{R^*}{R} = \left(\frac{E^*}{E}\right)^n \quad (2)$$

avec n = 0,5 pour 500 < T_{irr} < 900 °C, n = 1 pour T_{irr} > 900 °C et (*) : propriété après irradiation.

Alors que le fluage thermique n'apparaît qu'à partir de 2 000 °C; le fluage sous irradiation intervient dès 100 °C et devient véritablement conséquent au-delà de 500 °C. Toutes choses étant égales par ailleurs, il peut être dix fois supérieur à celui obtenu hors irradiation et s'écrire comme l'équation (3) [8] :

$$\epsilon_f = \underbrace{\frac{\sigma}{E}(1 - e^{-b\gamma})}_{(\epsilon_{fp})} + \underbrace{K\sigma\gamma}_{(\epsilon_{fs})} \quad (3)$$

où γ est la fluence neutronique

Le fluage « primaire » (ε_{fp}) n'intervient qu'aux faibles fluences avec une vitesse de déformation qui décroît continûment avec la fluence. La constante de fluage (b) croît avec la température d'irradiation. Le fluage « secondaire » (ε_{fs}) se caractérise par une vitesse de déformation constante avec la fluence. Pour des températures d'irradiation comprises

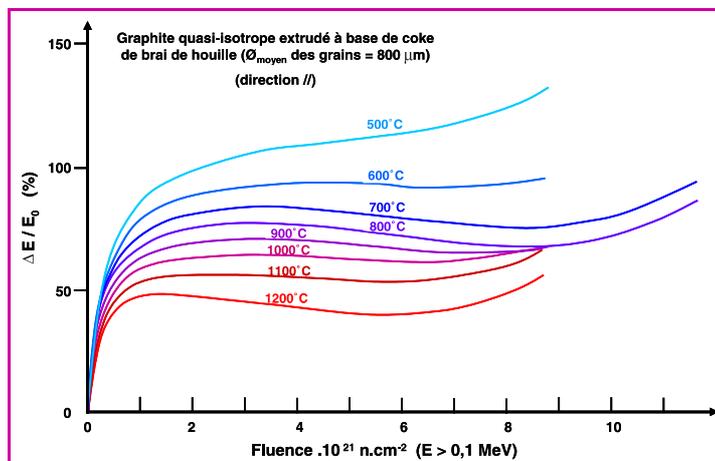


Figure 5 - Évolution du module d'Young en fonction de l'irradiation (fluence), pour des échantillons de graphite irradiés à différentes températures d'irradiation (500 à 1 200 °C).

entre 500 et 1 400 °C, la constante de fluage (k) augmente avec la température d'irradiation.

Dans le cadre du développement de la filière à haute température, l'irradiation en réacteurs expérimentaux des nouvelles nuances de graphite disponibles et l'étude de leurs propriétés mécaniques et thermiques après irradiation sont actuellement en cours au niveau international.

Références

- [1] Cornuault P., *Modérateurs graphite*, Techniques de l'ingénieur, Dossier Génie nucléaire, **1981**, B 3680, p. 1.
- [2] Rappeneau J., Bocquet M., Micaud G., Fillatre A., Effets de l'irradiation sur les propriétés physiques du graphite, *Carbon*, **1964**, 1, p. 97.
- [3] Simmons J.H.W., Radiation damage in graphite, *International Series of Monographs in Nuclear Energy*, Pergamon Press, **1965**, 102(6), p. 66.
- [4] Taylor R., Kelly B.T., Gilchrist K.E., The thermal conductivity of fast neutron irradiated graphite, *J. Phys. Chem. Solids*, **1969**, 30, p. 2251.
- [5] Wu C.H., Bonal J.-P., Thiele B., Thermal conductivity changes in graphites and carbon/carbon materials induced by low neutron damages, *J. Nucl. Mat.*, **1994**, 212-215, p. 1168.
- [6] Brésard I., Nimal J.C., Imbard G., Marcel F., Messaoudi M., Betsch G., Parizé J.M., Radiological characterization of nuclear, calculations and measurements comparisons, reactors structures, Proceedings of the international conference on « Dismantling of nuclear facilities. Project feed back experience », Avignon, 15-18 mars **1998**.
- [7] Everett M.R., Ridealgh F., The stress-strength characteristics of non-irradiated and irradiated nuclear graphites, Carbon Conference, Baden-Baden, 25-30 juin **1972**.
- [8] Kelly B.T., Brocklehurst J.E., UKAEA reactor group studies of irradiation induced creep in graphite, *J. Nucl. Mat.*, **1977**, 65, p. 79.



Jean-Pierre Bonal¹ et **Lionel Gosmain²** sont ingénieurs au CEA, dans le Laboratoire de microscopie et d'études de l'endommagement à Saclay*.

J.-P. Bonal



L. Gosmain

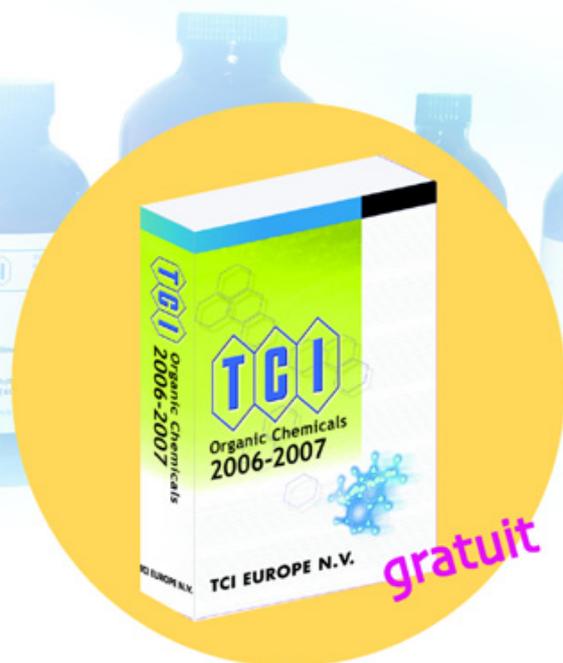
* CEA/DEN/SAC/DMN/SEMI/Laboratoire de microscopie et d'études de l'endommagement, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

¹ Tél. : 01 69 08 50 58. Fax 01 69 08 90 73.
Courriel : jean-pierre.bonal@cea.fr

² Tél. : 01 69 08 36 06. Fax 01 69 08 90 73.
Courriel : lionel.gosmain@cea.fr

Pour tous nos clients en Europe!

Nous livrons tous nos produits directement de LA BELGIQUE.



TCI Catalogue 2006 - 2007 en Euros

- ✓ 18 000 produits chimiques organiques
 - ✓ 1 000 nouveaux produits
 - ✓ encore plus de propriétés physiques
 - ✓ encore plus de structures chimiques
- et **DES PRIX PLUS BAS**
pour beaucoup d'articles!

Demandez aujourd'hui votre exemplaire!



TCI EUROPE N.V.

00 800 46 73 86 67 • +32 (0)3 735 07 00
Fax +32 (0)3 735 07 01
sales@tcieurope.be • www.tcieurope.be

<Head Office>

TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
(formerly Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.)
www.tokyokasei.co.jp