



**HAL**  
open science

# Mise au point d'un système d'analyse par spectroscopie raman en cellule blindée application au graphisme nucléaire

Lionel Séjourné

► **To cite this version:**

Lionel Séjourné. Mise au point d'un système d'analyse par spectroscopie raman en cellule blindée application au graphisme nucléaire. Matériaux. 2012. dumas-01102142

**HAL Id: dumas-01102142**

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01102142v1>

Submitted on 12 Jan 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.



**CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET METIERS**

**PARIS**

---

**MEMOIRE**

**Présenté en vue d'obtenir le**

**DIPLOME d'INGENIEUR CNAM**

**Spécialité : Matériaux Métalliques et Céramiques**

**Par**

**Lionel SEJOURNE**

---

**MISE AU POINT D'UN SYSTEME D'ANALYSE PAR  
SPECTROSCOPIE RAMAN EN CELLULE BLINDEE  
APPLICATION AU GRAPHITE NUCLEAIRE**

**Soutenu le 29 juin 2012**

---

**JURY**

**PRESIDENT :**

Jean-Pierre CHEVALIER, professeur CNAM

CNAM, Paris

**MEMBRES :**

Jean-Marc COSTANTINI, expert scientifique

CEA, Saclay

Lionel GOSMAIN, ingénieur, responsable hiérarchique

CEA, Saclay

Zehoua HADJEM-HAMOUCHE, maître de conférences

CNAM, Paris

Olivier ZANELATTO, maître de conférences

CNAM, Paris





# SOMMAIRE

Remerciements.....	6
Liste des abréviations.....	8
Introduction.....	9
<b>I PRESENTATION DE L'ETUDE.....</b>	<b>12</b>
I.1 RAPPEL HISTORIQUE.....	12
I.2 LES PRINCIPALES FILIERES ET GENERATIONS DE REACTEURS NUCLEAIRES EN FRANCE.....	13
I.3 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES REACTEURS GRAPHITE GAZ (UNGG).....	16
I.3.1 <i>Les éléments principaux</i> .....	16
I.3.2 <i>Les circuits primaires et secondaires</i> .....	17
I.4 CONTEXTE DE L'ETUDE.....	19
I.4.1 <i>Introduction</i> .....	19
I.4.2 <i>Intérêt de l'étude</i> .....	20
I.4.3 <i>Démarche générale de l'étude</i> .....	21
<b>II DESCRIPTION DU GRAPHITE NUCLEAIRE.....</b>	<b>22</b>
II.1 L'ELEMENT CARBONE : DEFINITION ET CLASSIFICATION.....	22
II.2 LES DIFFERENTES VARIETES ALLOTROPIQUES DU CARBONE.....	23
II.2.1 <i>Le graphite</i> .....	23
II.2.2 <i>Le diamant</i> .....	24
II.2.3 <i>Les Fullerènes</i> .....	26
II.3 LE GRAPHITE NUCLEAIRE POLYCRISTALLIN.....	26
II.3.1 <i>Généralités</i> .....	26
II.3.2 <i>Matières premières et synthèse du graphite nucléaire</i> .....	27
II.3.3 <i>Structure du graphite polycristallin</i> .....	31
II.3.4 <i>Les propriétés du graphite nucléaire</i> .....	33
II.4 EFFETS DE L'IRRADIATION NEUTRONIQUE SUR LA STRUCTURE DU GRAPHITE.....	34
<b>III LA SPECTROSCOPIE RAMAN.....</b>	<b>40</b>
III.1 INTRODUCTION.....	40
III.2 RAPPEL HISTORIQUE.....	40
III.3 ONDE ET MATIERE.....	41
III.3.1 <i>La lumière, une onde électromagnétique</i> .....	41
III.3.2 <i>L'interaction lumière-matière</i> .....	43
III.4 PRINCIPE DE L'EFFET RAMAN.....	44
III.4.1 <i>L'approche classique de la diffusion RAMAN</i> .....	45
III.4.2 <i>L'approche quantique de la diffusion RAMAN</i> .....	47
III.4.3 <i>La diffusion RAMAN dans les solides cristallins</i> .....	49
III.5 ANALYSE D'UN SPECTRE RAMAN.....	53
III.5.1 <i>Conventions et notations</i> .....	53
III.5.2 <i>Traitement mathématique des données</i> .....	54
III.5.3 <i>Informations physico-chimiques accessibles</i> .....	55
III.6 BILAN.....	58
III.6.1 <i>Les avantages de la spectroscopie RAMAN</i> .....	58
III.6.2 <i>Les inconvénients de la spectroscopie Raman</i> .....	59
III.6.3 <i>Comparaison de la technique d'analyse par spectroscopie RAMAN avec d'autres techniques d'analyses</i> 60	
<b>IV DISPOSITIFS ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>61</b>
IV.1 GENERALITES.....	61
IV.2 LE SPECTROMETRE RAMAN DU LECI.....	62
IV.2.1 <i>Caractéristiques techniques du spectromètre pour l'analyse d'échantillons non irradiés</i> .....	62
IV.2.2 <i>Caractéristiques techniques du microscope en cellule M16 pour l'analyse d'échantillons irradiés</i> 64	
IV.3 RESOLUTION DES PROBLEMES TECHNIQUES DU MICROSCOPE EN CELLULE M16.....	66
IV.3.1 <i>Mise en sécurité et intervention sur le microscope</i> .....	66

IV.3.2	Diagnostic des problèmes techniques.....	67
IV.3.3	Couplage des fibres optiques entre le microscope en cellule blindée et le spectromètre en "froid " .....	68
IV.3.4	Réglage des éléments optiques du microscope en cellule .....	73
IV.3.5	Etat des composants optiques du microscope BX50 en cellule.....	77
IV.3.6	Résultats obtenus lors des dernières interventions sur le microscope BX50 en cellule.....	78
IV.4	VALIDATION DES MESURES PAR SPECTROMETRE RAMAN EN CELLULE SUR UN ECHANTILLON DE REFERENCE .....	83
IV.4.1	Le silicium, matériau de référence.....	83
IV.4.2	Intensité, profondeur de pénétration, confocalité et résolution du microscope.....	83
IV.4.3	Résultat obtenu avec un échantillon de silicium à partir du microscope BX40 en "froid" .....	88
IV.4.4	Résultat obtenu avec un échantillon de Silicium à partir du microscope BX50 en cellule blindée .....	89
IV.4.5	Interprétation du spectre RAMAN du silicium.....	91
IV.4.6	Mode opératoire des analyses RAMAN sur des matériaux non irradiés et irradiés .....	91
IV.4.7	Optimisation des paramètres d'acquisition du spectromètre pour l'analyse du graphite irradié en cellule blindée.....	92
<b>V</b>	<b>ETUDE DU GRAPHITE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN .....</b>	<b>95</b>
V.1	CARACTERISATION DE GRAPHITES NON ACTIFS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN.....	95
V.1.1	Introduction .....	95
V.1.2	Sélection des échantillons : le graphite type HOPG et le graphite vierge.....	95
V.1.3	Conditions expérimentales d'analyses.....	96
V.1.4	Résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie RAMAN sur le carbone HOPG et le graphite vierge.....	96
V.1.5	Comparaison des résultats d'analyse obtenus en cellule M16 et en froid sur un matériau de référence type graphite HOPG.....	101
V.1.6	Influence du traitement de graphitisation sur les spectres RAMAN .....	102
V.1.7	Relation entre la taille des cristallites et les intensités des bandes RAMAN .....	103
V.1.8	Caractérisation de la structure cristalline du graphite nucléaire non irradié .....	106
V.2	CARACTERISATION DES GRAPHITES IRRADIES ISSUS DES REACTEURS G2 ET SLA2 .....	110
V.2.1	Introduction .....	110
V.2.2	Sélection et préparation des échantillons de graphite issus du réacteur G2.....	112
V.2.3	Sélection et préparation des échantillons de graphite issus du réacteur SLA2 .....	113
V.2.4	Les paramètres expérimentaux et mode opératoire des analyses RAMAN pour le graphite nucléaire vierge et irradié en cellule blindée.....	114
V.2.5	Effet de l'irradiation sur un spectre RAMAN du graphite .....	116
V.2.6	Résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons de graphite irradiés issus de G2 .....	118
V.2.7	Résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons de graphite irradiés issus de SLA2 ...	122
V.2.8	Synthèse des résultats obtenus sur les graphites issus de G2 et SLA2.....	128
V.3	ANALYSE COMPLEMENTAIRE PAR DRX DES ECHANTILLONS DE GRAPHITES G2 ET SLA2.....	131
V.3.1	Définition .....	131
V.3.2	Caractéristiques techniques de l'appareil de DRX.....	132
V.3.3	Résultats de DRX obtenus sur les graphites G2 et SLA2 vierges.....	133
V.3.4	Résultats de DRX obtenus sur le graphite irradié issu de G2 et SLA2 .....	135
V.3.5	Synthèse des résultats et discussion .....	141
<b>VI</b>	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>143</b>
	Bibliographie.....	147
	Table des Annexes.....	152
	Liste des figures.....	176
	Liste des tableaux.....	180

**Les travaux relatifs au présent mémoire ont été effectués au Commissariat à l’Energie Atomique dans le Service d’Etude des Matériaux Irradiés, sous la direction de Mr Christophe Poussard et Mr. Lionel Gosmain.**

## **REMERCIEMENTS**

Ces travaux ont été réalisés au Commissariat à l’Energie Atomique (CEA) à Saclay, dans le Service d’Etudes des Matériaux Irradiés (SEMI) au sein du Laboratoire de caractérisations Physico-Chimique des Matériaux Irradiés (LPCMI). Je remercie très vivement, Mr Pascal Yvon, chef du DMN (Département des Matériaux pour le Nucléaire), Mr Christophe Poussard, chef du SEMI (Service d’Etudes des Matériaux Irradiés) mais aussi Mme Terlain, ancien chef du SEMI pour m’avoir donné l’opportunité de réaliser ce mémoire au sein de ce service.

Je remercie en premier lieu, Mr Lionel Gosmain, chef de laboratoire (LPCMI), qui m’a accueilli, dirigé et suivi tout au long de ce travail dans la bonne humeur.

Je tiens à souligner que ce mémoire est le fruit d’une longue démarche de mutation qui n’aurait été possible sans le soutien de la hiérarchie de mon ancienne unité : je remercie Mr Stéphane Sarrade, chef du DPC (Département de Physico-Chimie), Mme Richet anciennement chef du SCCME (Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement) ainsi que Mr Jérôme Canel, Chef de laboratoire du LECA (Laboratoire d’Etude de la Corrosion Aqueuse). Ensuite, je souhaiterais personnellement remercier Mr Emmanuel Herms (Ingénieur-chercheur au LECA) et Mr Olivier Raquet (Ingénieur au LECA puis Chef de Projet au DPC) qui m’ont toujours soutenu et m’ont permis d’accroître mes compétences scientifique, techniques et humaines, au fur et à mesure des années passées sous leur responsabilité.

Je remercie également Mr Jean-Pierre Chevalier, responsable de la chaire de Matériaux au CNAM à Paris, de me faire l’honneur d’être le président du jury et pour le temps qu’il a consacré à la lecture de ce mémoire.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à toute l'équipe du laboratoire LPCMI, qui m'a aidé à accomplir mon travail aussi bien du point de vue scientifique, technique et logistique. Je remercie Mr Luc Belin, Mr Patrick Bottin et Mr Luc Moittrelle pour les nombreux conseils et suggestions qu'ils m'ont apportés et qui m'ont permis de mener à bien ce travail dans des conditions scientifiques et humaines stimulantes.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble du personnel des laboratoires LM2E et LCMI pour leur accueil chaleureux. Mes remerciements vont également à tout le personnel de la SEL (Service d'exploitation du LECI) : Mr Patrice Blanchet, Philippe Plazanic, Laurent Roux et Christian Pouliès et Mmes Sylvie Texier et Sylvie Cadilhon, ainsi que leurs collègues des entreprises extérieures qui ont participé à l'exploitation et la sécurité de la cellule Raman.

Je remercie également Mr Briday de la société Optique Peter ainsi que Mr Chabanon de la société Horiba Jobin-Yvon pour leur aide technique et leur compétence dans le domaine de l'optique et de la spectroscopie RAMAN.

Je tiens à remercier l'ensemble des professeurs de la chaire de matériaux du CNAM Paris.

Sur le plan personnel, je tiens à remercier mes amis et ma famille qui m'ont toujours encouragé à aller de l'avant pour finaliser cette formation. Enfin, je remercie Oriane Trouillard pour m'avoir soutenu durant ses nombreuses années d'études et qui a partagé ces années d'effort avec moi.

Enfin, je tiens à souligner qu'il fût très enrichissant et très motivant de travailler au sein du LECI, à la fois sur le plan scientifique, sur le plan humain mais aussi de découvrir le travail en laboratoire "chaud" au sein d'une INB (Installation Nucléaire de Base).



## Liste des abréviations

AGR	Advanced Gas cooled Reactors
ANDRA	Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
DRX	Diffraction des Rayons X
ENS	Ecole Nationale Supérieure
HOPG	Highly Ordered Pyrolytic Graphite
HTR	High Temperature Reactors
MET	Microscopie Electronique à Transmission
REP	Réacteur à Eau Pressurisé
UNGG	Uranium Naturel Graphite Gaz

## INTRODUCTION

Développée en France dans les années 50-60, la première génération de réacteurs appartenant à la filière « Uranium Naturel-Graphite-Gaz » (UNGG) est basée sur l'utilisation de l'uranium non enrichi comme combustible et du graphite comme modérateur. Le choix de cette filière a été retenu car à l'époque, la France ne disposait pas de moyen d'enrichissement de l'uranium. Au début des années 60, avec la construction de l'usine d'enrichissement de Pierrelatte, la France s'est tournée vers les réacteurs refroidis à l'eau. A partir de 1969, les réacteurs UNGG ont été progressivement abandonnés au profit des réacteurs à eau sous pression (REP) sous licence américaine. Dès lors, le démantèlement de la filière a été mis à l'étude et très vite s'est posé la question de la gestion future de la quantité impressionnante de déchets carbonés radioactifs de faible activité à vie longue.

Depuis plusieurs années, le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA), en collaboration avec l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RADIOactifs) mène un vaste programme d'études sur la caractérisation structurale du graphite avant et après irradiation, dans le but de proposer des solutions de stockage et plus récemment de décontamination. Si les premières études étaient basées sur l'aspect physico-chimique des radionucléides présents, d'autres concernent l'organisation multi-échelle du graphite nucléaire à l'aide d'outils d'analyses tels que la Microscopie Electronique par Transmission (MET), la Diffraction des Rayons X (DRX) et la spectroscopie RAMAN.

La spectroscopie RAMAN traduit l'interaction de photons incidents issus d'une source de lumière et les phonons résultant des vibrations du réseau cristallin ou des molécules. Le spectre diffusé émis, véritable carte d'identité du matériau, est caractéristique de la nature des phases présentes ainsi que les liaisons chimiques non structurées ou distordues (phases cristallines déformées ou amorphes). Dans le domaine du nucléaire, elle permet, à l'échelle locale ( $2 \text{ à } 3 \mu\text{m}^2$ ), et dans un environnement confinée (cellule blindée), de mettre en évidence les défauts cristallins apparus sous irradiation neutronique. Cela se traduit par une modification du spectre RAMAN du matériau non irradié (évolution des positions et largeurs des raies) et éventuellement par l'apparition de raies supplémentaires liées à l'apparition de nouvelles phases et/ou à la distorsion du réseau cristallin.

Le laboratoire LPCMI (Laboratoire de caractérisations Physico-Chimiques des Matériaux Irradiés) dispose depuis juin 2004 d'un spectromètre RAMAN Jobin-Yvon T64000, composé de deux parties : la première partie se compose d'un laser, d'un spectromètre et d'un microscope en "froid" qui permet la caractérisation de matériaux non radioactifs. La seconde partie de l'équipement, placée en cellule blindée (M16), composée d'un microscope optique nucléarisé, permet l'analyse de matériaux irradiés. La liaison entre le microscope de la cellule M16 et le spectromètre en "froid" est réalisée par deux fibres optiques, l'une assurant le transport du signal issu du laser jusqu'au microscope en cellule, l'autre, pour le transport du signal diffusé issu du matériau jusqu'au spectromètre. Actuellement, le microscope RAMAN situé en cellule M16 pour l'analyse de matériaux irradiés présente des défaillances techniques qui le rendent non opérationnel.

L'objectif de ce mémoire consiste d'une part à remettre en fonctionnement le spectromètre Raman, plus particulièrement la partie microscope placée en cellule blindée pour la caractérisation de matériaux irradiés, et d'autre part, à réaliser une étude sur la caractérisation de la structure de graphites vierges et irradiés issus de réacteurs UNGG aujourd'hui à l'arrêt.

Dans un premier temps, le travail consiste à résoudre le problème de la perte du signal optique collectée au niveau du matériau (cellule M16), perte probablement liée à un mauvais centrage de la fibre optique retour qui collecte le signal RAMAN jusqu'au spectromètre. Une fois le problème diagnostiqué, des sociétés spécialisées ont été consultées afin de trouver le composant optique en parfaite adéquation avec le cahier des charges préalablement établi. Ensuite, une fois le matériel acheté, monté et réglé sur place en collaboration avec une société d'optique, des essais sur matériaux témoins placés en cellule ont été réalisés afin de valider le dispositif en cellule.

Dans un second temps, une étude complète basée sur la caractérisation microstructurale par spectroscopie RAMAN de graphites vierges et irradiés issus de réacteurs graphite-gaz français (UNGG) a pu être menée à son terme. L'objectif de cette étude était d'une part, d'évaluer différents types de graphites vierges puis d'autre part, de suivre l'évolution microstructurale des échantillons prélevés dans les réacteurs G2 de Marcoule et SLA2 de Saint Laurent des Eaux en fonction des conditions d'irradiation neutronique.

Ce manuscrit est décliné en six parties distinctes. La première partie introduit le sujet, à savoir le contexte général de l'étude du point de vue industriel et scientifique et la démarche

du projet. La seconde partie présente une synthèse bibliographique sur le graphite nucléaire axée sur son élaboration, sa microstructure, ses propriétés et les défauts structuraux liés à l'irradiation neutronique. Le chapitre suivant est basé sur la théorie de l'effet RAMAN et la nature des informations physico-chimiques recueillies après l'acquisition d'un spectre RAMAN. La quatrième partie, axée sur l'aspect technique et expérimentale de l'équipement en zone non irradiée et en cellule blindée, expose la résolution des problèmes techniques liés à l'utilisation d'un système avec fibres optiques. Le cinquième chapitre présente une étude basée sur la caractérisation du graphite nucléaire irradié par spectrométrie RAMAN : les mesures réalisées sur différents échantillons de graphites irradiés issus des réacteurs G2 et SLA2 permettent de suivre l'évolution de la structure cristalline sous irradiation neutronique. L'étude a pour but de montrer le rôle essentiel de la fluence associée à la température d'irradiation sur l'évolution des défauts de structure dans le graphite. Enfin, la dernière partie présente sous forme de discussion une synthèse des résultats expérimentaux obtenus sur le graphite nucléaire irradié et les conclusions qui en découlent. Finalement, les perspectives d'amélioration technique du système en termes de performance et d'évolution ainsi que les perspectives d'avenir sur l'utilisation d'un tel équipement pour la caractérisation de matériaux irradiés seront abordées.

# I PRESENTATION DE L'ETUDE

## I.1 Rappel historique

A la fin de la seconde guerre mondiale, le nucléaire apparait comme un nouveau moyen de produire de l'énergie électrique et de subvenir ainsi à la demande énergétique croissante. En France, la première pile atomique est construite par Frédéric Joliot-Curie et Lew Kowarski au centre d'études du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) de Fontenay aux Roses. Cette pile, nommée Zoé a initié le processus de réaction nucléaire en chaîne dès décembre 1948 et a permis de placer la France dans le peloton des puissances nucléaires à côté des Etats-Unis (Chicago Pile 1 en 1942), la Russie (réacteur RBMK en 1954), la Grande Bretagne (réacteur MAGNOX en 1955), en fabricant du plutonium pour la bombe atomique. En 1956, le réacteur G1, d'une puissance de 40 MW thermique, diverge au centre de recherche du CEA à Marcoule dans le but de produire non seulement du plutonium mais aussi de l'électricité. Il initie ainsi la filière française d'Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) dans les années 50. Ensuite, suivront deux autres réacteurs expérimentaux nommés G2 et G3 en 1959 et 1960 appartenant au CEA et situés à Marcoule. Entre 1960 et 1972, six réacteurs à usage civil ont été construits et exploités par EDF. Dans ce type de réacteurs, l'uranium naturel métal est utilisé comme combustible, le graphite comme modérateur et le caloporteur est composé de CO<sub>2</sub> gazeux. En 1973, pour des raisons économiques, la France disposant alors de moyen d'enrichissement de l'uranium, et pour des raisons de sûreté, la décision d'arrêter progressivement l'exploitation de la filière UNGG est prise au profit des Réacteurs à Eau Pressurisés (REP). Actuellement, la France dispose d'un parc de 58 Réacteurs à Eau Pressurisés (REP), 34 de 900MW, 20 de 1300 MW et 4 de 1450 MW.

Pendant de nombreuses années, EDF s'est engagé à démanteler progressivement les centrales UNGG et ce, avant fin 2025. Cette campagne de démantèlement générera ainsi des quantités importantes de déchets dont notamment 23000 tonnes de graphite irradié. En France, de nombreux programmes de recherche ayant pour but de trouver des solutions de stockage ont vu le jour, programmes venant en soutien aux lois de décembre 1991 et juin 2006 relatives à la gestion des déchets nucléaires. Par conséquent, afin de trouver des solutions à long terme, il est nécessaire de comprendre les différents phénomènes de dégradation des matériaux comme par exemple les phénomènes d'oxydation thermique et d'irradiation des matériaux.

Quelque soit les filières nucléaires, le développement d'outils de caractérisation physico-chimique à différentes échelles sur matériaux irradiés ou non, apparait incontournable. La spectroscopie RAMAN est, avec d'autres moyens de caractérisations complémentaires, un outil adapté à l'étude structurale des matériaux vierges ou irradiés.

## **I.2 Les principales filières et générations de réacteurs nucléaires en France**

Par définition, on appelle "filière de réacteurs", l'ensemble des conditions techniques permettant de créer, d'entretenir et de contrôler la réaction nucléaire de (fission) en chaîne dans un réacteur. La filière est donc caractérisée par la nature de son combustible (exemple, l'oxyde d'uranium plus ou moins enrichi), la nature du modérateur (eau, eau lourde, graphite, etc..) et la nature du fluide caloporteur (eau pressurisé, eau bouillante, gaz, etc..). Il existe donc différents types de filières dont celle qui nous intéresse ici, la filière graphite-gaz. Elle est représentée par un certain nombre de réacteurs dans le monde, nommés UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) pour la France, Magnox (Magnésium Non Oxidising) ou AGR (Advanced Gas cooled Reactors) pour la Grande-Bretagne, ou encore HTR (High Temperature Reactors).

En France, la première génération de réacteurs nucléaires apparait dans les années 50 et 60. Ce sont les réacteurs de la filière "Uranium naturel Graphite Gaz ". En effet, à cette époque, la France dotée de réserves en uranium naturel, maîtrise la technologie de fabrication et d'utilisation de ce combustible. En 1956, le réacteur G1 à Marcoule, premier réacteur français producteur d'électricité est mis en service (figure 1). Il inaugure ainsi les débuts de la filière UNGG mise au point par le CEA et Electricité de France (EDF). La France comptera neuf réacteurs de cette filière dont trois réacteurs plutonigènes nommées G1, G2 et G3 (exploités par le CEA) et 6 réacteurs industriels (exploités par EDF) de ce type. Les réacteurs ont respectivement été mis en service entre 1956 (G1) et 1972 (Bugey 1) et ont vu leur puissance passer de 40 MW thermique (2MW électrique) à 1950 MW thermique (540 MW électrique). Néanmoins, il s'est avéré que cette filière n'avait pas que des avantages : en effet, un réacteur de ce type apparait très volumineux et très couteux. De plus, le graphite doit être très pur et exige une très bonne maîtrise technique en raison de la complexité du chargement du combustible dans le réacteur.

Cette filière, soutenue par le Général de Gaulle, ne survivra pas et sera progressivement remplacée à partir de 1969 par les Réacteurs à Eau Pressurisés (REP) sous licence *Westinghouse* (VAUDEY, 2010) (GOSMAIN *et al.*, 2010) (AMMAR *et al.*, 2010).



*Figure 1 : Vue aérienne des réacteurs G1, G2 et G3 sur le site de Marcoule.*

Il convient de noter que ce type de réacteur (UNGG) appartenant à la première génération de la filière graphite gaz constitue la base même des nouveaux réacteurs graphites apparus dans les années suivantes sous la dénomination AGR (Advanced Gas cooled Reactors) et HTR (High Temperature Reactors). Cette première phase a vu naître des préoccupations relatives au cycle du combustible tant au niveau du recyclage des matières énergétiques que du traitement des déchets. La deuxième génération de réacteurs s'est développée entre 1965 et 1990 et correspond aujourd'hui à la grande majorité des réacteurs en fonctionnement en France et dans le monde. Pour la France, il s'agit des REP tandis que pour certains pays, tels que le Canada et la Grande Bretagne, il s'agit de réacteurs de type Candu et AGR. A la suite du premier choc pétrolier en 1973 et compte tenu de la pénurie d'énergie fossile en France, le gouvernement du Président Pompidou a donc accéléré le développement du programme nucléaire français. Entre 1971 et 1991, la France s'est dotée d'un parc électronucléaire de 58 REP et d'un réacteur rapide à caloporteur sodium nommé Superphénix, arrêté en 1997 (figure 2 et 3) (GOSMAIN *et al.*, 2010) (AMMAR *et al.*, 2010).

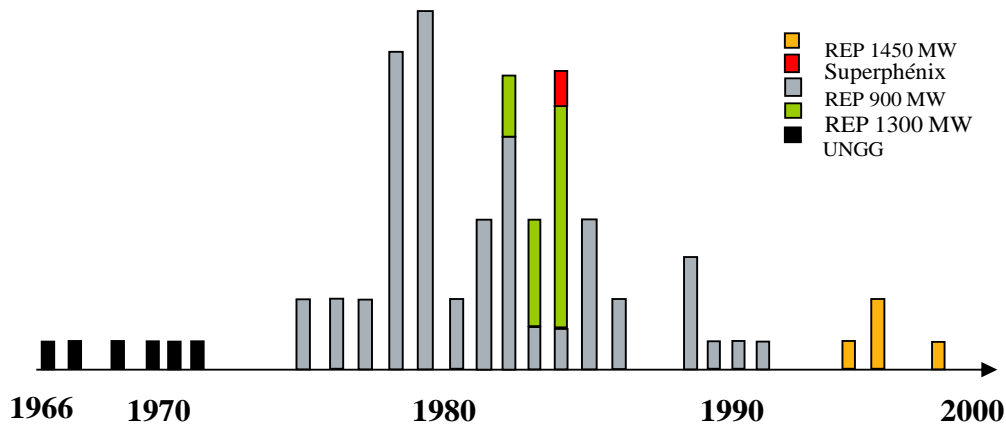


Figure 2 : Evolution du parc nucléaire français au cours des 40 dernières années.

La troisième génération de réacteurs est actuellement en cours de construction. Dénommé EPR (European Pressurized Water Reactor) en ce qui concerne la filière française, ces nouveaux réacteurs ne présentent pas de révolution technologique majeure. Il s'agit d'une version optimisée du REP qui prend en compte le retour d'expérience des REP en fonctionnement partout dans le monde. Les améliorations sont concentrées sur une plus grande sécurité et sûreté (prise en compte du risque hydrogène, radier de récupération en cas de fusion du cœur, redondance accrue des systèmes de sécurité, etc...) et sur la réduction des risques économiques afin d'assurer la compétitivité de ce genre de réacteurs face à la montée en puissance d'autres moyens de production électrique.

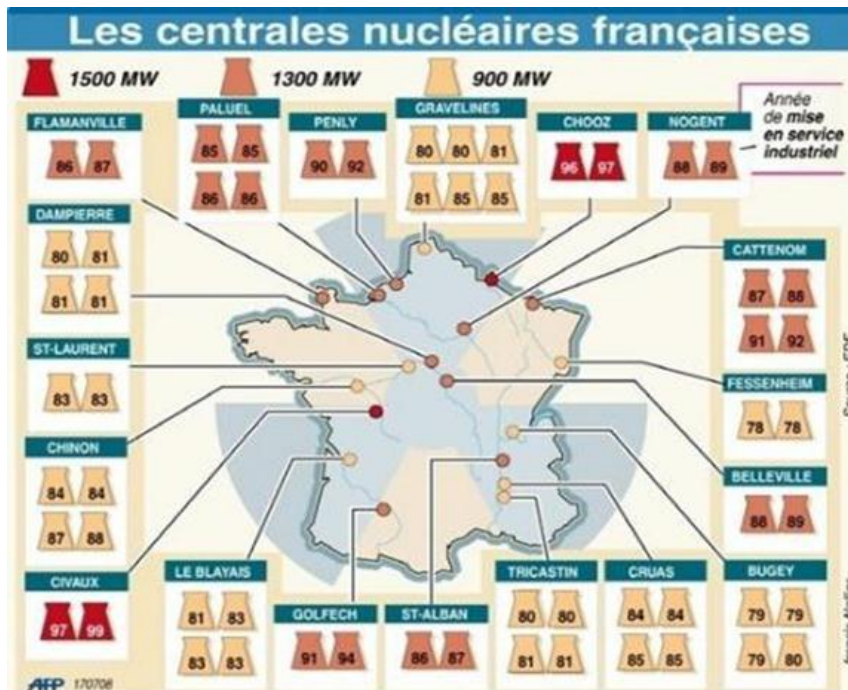


Figure 3 : Carte de France des réacteurs nucléaires avec leurs puissances et la date de mise en exploitation.



Dans le futur, les réacteurs de génération IV auront notamment pour mission de développer à long terme l'énergie nucléaire (gestion de la ressource naturelle en uranium). Il s'agira de créer des réacteurs à haut rendement énergétique tout en limitant la consommation d'uranium et par extension la quantité de déchets à retraiter.

### **I.3 Principe de fonctionnement des réacteurs graphite gaz (UNGG)**

#### **I.3.1 Les éléments principaux**

La particularité des réacteurs UNGG repose sur l'utilisation d'un graphite très pur comme modérateur, d'uranium naturel (0.72%,  $^{235}\text{U}$ ) comme combustible et de gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) comme fluide caloporteur. (VAUDEY, 2010) (CORNUAULT, 1981).

Le modérateur est du graphite de pureté nucléaire car il permet de ralentir les neutrons tout en les absorbant le moins possible. En effet, il possède non seulement une section efficace de capture neutronique faible mais aussi une section efficace de diffusion élastique forte. Les graphites utilisés sont très purs afin de limiter l'absorption des neutrons par des impuretés, mais également pour limiter la quantité de catalyseurs d'oxydation tel que le fer, le plomb, le vanadium, etc. De même, plus le taux d'impureté sera faible, moins il y aura d'éléments susceptibles de s'activer en éléments radioactifs, éléments handicapant pour le stockage des déchets ou lors des opérations de démantèlement.

L'élément combustible est de l'uranium naturel sous forme métallique. La fission des atomes engendre la production de neutrons, de produits de fissions et divers rayonnements ( $\gamma$ , etc..) et par conséquent, un dégagement de chaleur important.

Le caloporteur utilisé est le gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ). Il possède de bonnes propriétés thermiques, est relativement transparent aux neutrons et apparaît peu coûteux et disponible. Pour éviter l'interaction du carbone avec le gaz carbonique (réaction d'oxydation thermique), les températures de fonctionnement sont volontairement limitées à  $450^\circ\text{C}$  (VAUDEY, 2010) (CORNUAULT, 1981) (DUMAS *et al.*, 1995).

### I.3.2 Les circuits primaires et secondaires

Les réacteurs de type UNGG sont composés de deux circuits, un primaire et un secondaire, présentés ci-dessous dans un schéma de fonctionnement.

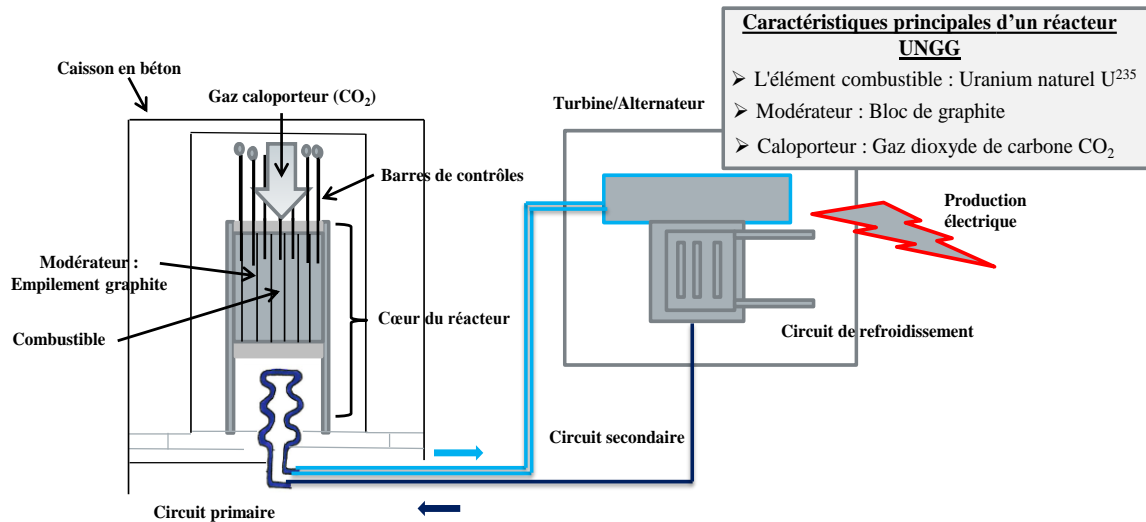


Figure 4 : Schéma d'un réacteur graphite gaz (UNGG).

**Le circuit primaire** à gauche du schéma est constitué par le combustible, le modérateur et le fluide caloporteur.

Le combustible, situé au cœur du réacteur, est placé dans des gaines en alliages de magnésium/zirconium. L'empilement de graphite, ou modérateur, est constitué de briques de graphite hexagonales percées contenant le combustible. Il a pour but de ralentir les neutrons rapides issus de la fission jusqu'à une énergie voisine de 0.025 eV, énergie à laquelle la réaction de fission d'un atome d'uranium est grandement favorisée. L'énergie de fission ainsi que le ralentissement des neutrons par le modérateur conduisent à un échauffement local d'environ 500°C.

Le gaz caloporteur, composé de CO<sub>2</sub>, circule de haut en bas dans l'enceinte grâce à des soufflantes : il passe ainsi au travers du modérateur pour évacuer la chaleur issue de la réaction de fission du combustible. La pression du fluide caloporteur se situe entre 20 et 45 bars et sa température varie entre 200°C (haut du cœur) et 400°C (bas du cœur). A noter que selon la puissance des réacteurs, ces températures varient (Bugey 1 : 200/400°C, G1 : 30/230°C, G2 : 140/380°C) (GOSMAIN *et al.*, 2010) (AMMAR *et al.*, 2010).



*Figure 5 : Empilement graphite contenant les éléments combustibles.*

**Le circuit secondaire**, à droite du schéma, est constitué d'éléments classiques (turbines, alternateur, condenseur) permettant la transformation de l'énergie thermique en énergie électrique.

La technologie utilisée au cœur du réacteur pour l'agencement du combustible présente de nombreuses particularités.

En effet, l'assemblage du graphite est basée sur l'empilement de briques cylindriques droites (soit au final des dimensions : 15.7 m de diamètre par 10 m de hauteur) de forme hexagonale et percées en leur centre afin d'accueillir le combustible tout en laissant circuler le gaz caloporteur (figure 5). Les briques situées en périphérie de l'empilement sont pleines et constituent le réflecteur sur environ 1 m d'épaisseur. Ce réflecteur est constitué de graphite de nature similaire à celui employé comme modérateur. Il constitue une sorte de barrière et a pour rôle de renvoyer les neutrons au sein du cœur y compris ceux qui sont déviés afin de générer des réactions en série dans le cœur.

L'élément combustible est formé de minces tubes d'uranium métallique disposés dans une gaine composée d'alliage de magnésium zirconium. Cette gaine est en forme de chevrons afin d'optimiser les échanges thermiques avec le caloporteur (figure 6). La gaine est placée dans une chemise en graphite mais demeure suspendue pour réduire les risques de compression.

Le caisson qui contient le réacteur est un composant essentiel de la sûreté du réacteur. Pour les réacteurs G2 et SLA2, le caisson est constitué de béton précontraint (VAUDEY, 2010) (GOSMAIN *et al.*, 2010).

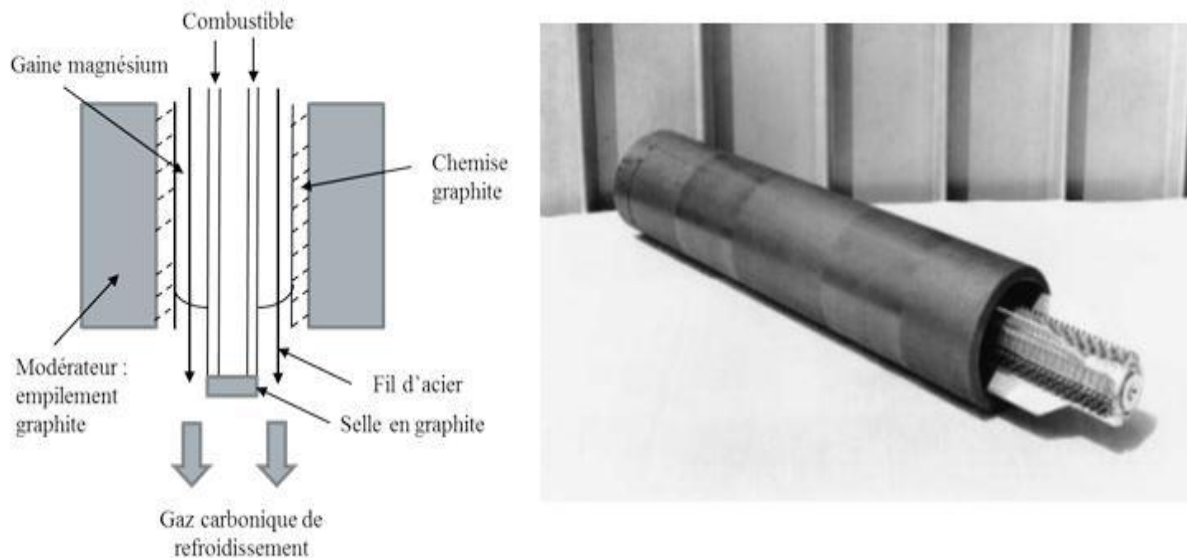


Figure 6 : Vue en coupe d'un canal combustible. Chemise de combustible avec sa gaine en forme de chevrons.

## I.4 Contexte de l'étude

### I.4.1 Introduction

Dans les années 50-60, les réacteurs graphite gaz constituent la première génération de réacteurs en France. A cette époque, cette filière était adaptée à la situation du pays puisqu'elle disposait de réserve d'uranium non enrichi. Très vite, elle a été considérée comme dépassée pour plusieurs raisons : l'exigence d'un graphite très pure, la complexité du chargement de combustible, l'aspect volumineux du réacteur et son coût élevé. Entre temps la France s'est dotée de moyens d'enrichissement de l'uranium, et ce facteur a été décisif dans l'arrêt de cette filière en 1969 au profit des réacteurs à eau sous pression (REP). L'arrêt de la filière a engendré de nombreuses questions à laquelle le CEA, EDF ou l'ANDRA tentent de répondre : elles concernent le démantèlement des réacteurs et la gestion du déchet graphite (près de 23000 tonnes) contenant des radioéléments pénalisants comme le  $^3\text{H}$ , le  $^{14}\text{C}$  (5730 ans de période radioactive) ou le  $^{36}\text{Cl}$  (ce dernier possède une période

d'activités de 302.000 ans). Ainsi, le  $^{14}\text{C}$  est principalement formé en réacteur à l'issue des réactions neutroniques avec le  $^{13}\text{C}$ . A l'issue de l'absorption neutronique, l'atome de carbone est éjecté de son site cristallin et est de fait préférentiellement localisé dans les zones déstructurées du graphite irradié. Pour nettoyer le graphite  $^{14}\text{C}$ , on étudie la possibilité de le faire réagir préférentiellement avec le dioxyde de carbone (oxydation) pour le faire ressortir et dépolluer le graphite en vue d'une solution de stockage moins contraignante. En effet, les zones déstructurées du graphite sont plus réactives chimiquement que le graphite cristallisé ce qui laisse supposer la possibilité de réaliser une oxydation sélective des zones les plus riches en  $^{14}\text{C}$  (zones déstructurées) tout en laissant intact une majeure partie du graphite. Pour répondre à ce besoin, notamment sur le choix de stockage (mode et lieu) du traitement ou du recyclage du graphite irradié, il est donc nécessaire de comprendre et de caractériser les déchets de graphite, plus précisément de caractériser les sites désordonnés où se concentre le  $^{14}\text{C}$ . A l'aide d'outils de caractérisations physico-chimiques et structurales comme le MEB, le MET, la DRX, il est possible de mieux comprendre les différents phénomènes physico-chimiques mis en jeu mais aussi d'étudier les mécanismes de dégradation des matériaux liés à leur utilisation en réacteur.

A ces différentes techniques de caractérisations, s'ajoute la spectroscopie RAMAN qui constitue un outil complémentaire aux autres techniques car elle permet d'estimer les dommages structuraux des graphites notamment dus à l'irradiation neutronique. En partant de ce contexte industriel, les deux prochains chapitres doivent permettre au lecteur de disposer d'une base de connaissance sur le matériau graphite pour ensuite appréhender l'utilisation de la spectroscopie RAMAN comme outil d'analyse structurale d'un matériau. S'en suivra une étude basée sur la caractérisation de la structure du graphite irradié qui s'appuie sur des essais expérimentaux d'analyse RAMAN de graphites issus des réacteurs G2 et SLA2 (VAUDEY, 2010) (GOSMAIN *et al.*, 2010).

#### **I.4.2 Intérêt de l'étude**

L'intérêt de l'étude se situe à plusieurs niveaux. D'une part, la mise au point d'un système d'analyse en cellule blindée constitue un réel défi technologique. Il existe un certain nombre de contraintes liées à l'utilisation d'un microscope en cellule blindée (conditions d'irradiation et sûreté de l'installation) conduisant à engendrer d'importants obstacles pour la mise au point et le fonctionnement d'un tel dispositif. Par conséquent, cela nécessite de

l'organisation et de la prévoyance pour faire face à de nombreuses contraintes techniques et logistiques. Cette technique d'analyse, non destructive, apparaît prometteuse lorsque l'on travaille en environnement hostile comme c'est le cas pour notre étude, avec l'utilisation de cellules blindées pour le confinement des matériaux irradiés.

D'autre part, l'intérêt scientifique de l'étude constitue bien évidemment la principale motivation à s'impliquer dans un tel projet : la caractérisation des matériaux irradiés permet, non seulement de mieux comprendre les phénomènes de dégradation en réacteur à différentes échelles au sein de la matière, mais aussi de prévoir et d'imaginer ce que seront les nouveaux matériaux pour les réacteurs du futur. Dans le cas de ce mémoire, l'intérêt principal est de montrer que l'utilisation de la spectroscopie RAMAN permet de caractériser la structure cristalline du matériau et qu'elle convient parfaitement pour mettre en évidence toute modification du réseau liée à la création de défauts dans le cas de nos échantillons de graphites issus de G2 et SLA2. De plus, les deux facteurs environnementaux les plus intéressants pris en compte dans notre étude sont l'irradiation neutronique et la température d'irradiation. Les échantillons de graphite irradié étudiés ont été prélevés à différents endroits dans les empilements. Ainsi, nous disposons pour l'étude, d'une gamme d'échantillons assez vaste avec des taux d'irradiations plus ou moins élevés associés à une température d'irradiation variable selon le lieu de prélèvement. De ce fait, les résultats obtenus à l'aide des différents échantillons de graphite permettent d'avoir une bonne estimation des dommages structuraux en fonction de leur localisation dans le réacteur et de l'historique de puissance du réacteur.

Enfin, l'intérêt de la technique d'analyse RAMAN, basée principalement sur le phénomène de diffusion d'une source lumineuse dans un matériau, réside dans son évolutivité : le système dans sa globalité est constitué d'appareils très différents du point de vue technologique comme un microscope optique, un spectromètre, une diode d'analyse, pouvant ainsi évoluer de façon autonome. Il est donc possible de faire évoluer le système afin d'élargir ses caractéristiques (fonctions) et d'améliorer ses performances (résolution).

### **I.4.3 Démarche générale de l'étude**

La démarche globale de l'étude se décompose en deux étapes successives : d'abord, elle consiste à rendre opérationnel le système d'analyse par spectroscopie RAMAN situé en cellule blindée et permettant la caractérisation de matériaux irradiés. Cette partie du stage

concerne l'aspect technique du système avec la prise en main du matériel, l'analyse des défaillances techniques, la maintenance et la résolution des problèmes techniques du microscope nucléarisé et du système d'analyse "en froid" (mécaniques et optiques).

La seconde partie de ce mémoire est consacrée à l'étude structurale par spectroscopie RAMAN de graphites vierges et irradiés issus de réacteurs UNGG.

## II DESCRIPTION DU GRAPHITE NUCLEAIRE

### II.1 L'élément carbone : définition et classification

Le carbone est connu aujourd'hui sous trois formes essentielles que sont le diamant, les fullerènes et le graphite (seule variété stable thermodynamiquement). Ce polymorphisme du carbone est essentiellement dû à l'hybridation de l'atome de carbone sous 2 formes ( $sp^2$  et  $sp^3$ ). Dans la nature, le carbone existe à l'état de graphite et de diamant : on sait que le diamant est une forme métastable du graphite et qu'il est possible de passer du diamant au graphite en le chauffant à l'abri de l'air sous  $1000^\circ\text{C}$  (DUMAS *et al.*, 1995) (CALLISTER, 2001) (LE DOUSSAL, 1986).

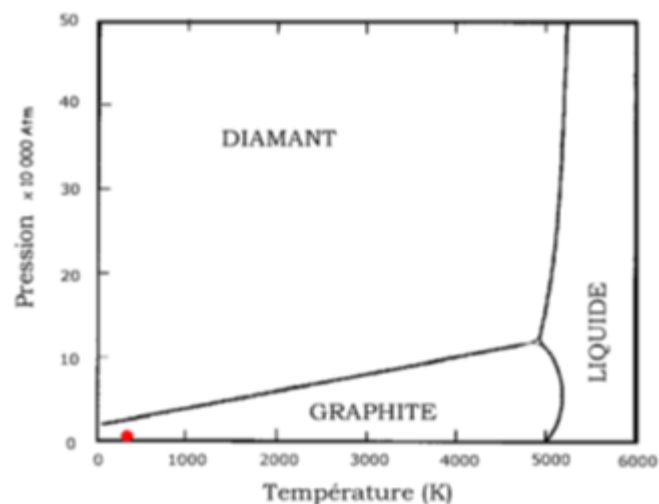


Figure 7 : Diagramme de phase du carbone.

La structure électronique du carbone correspond à son minimum d'énergie au symbolisme :  $1s^2, 2s^2, 2p^2$ .

La couche la plus profonde des électrons (couche K) est complète avec deux électrons et la couche externe L présente quatre électrons, deux de ces électrons occupant l'orbital 2S, les deux autres occupant chacun une orbital différente parmi les trois orbital 2p. De ce fait, l'atome de carbone va avoir tendance à capter des électrons (affinités électronique), pour remplir ces couches externes, en s'associant avec un autre atome. Le carbone est donc tétravalent et possède une grande affinité pour d'autres atomes légers, dont lui-même, et l'oxygène (DUMAS *et al.*, 1995) (CALLISTER, 2001) (LE DOUSSAL, 1986).

## II.2 Les différentes variétés allotropiques du carbone

Les différentes variétés de carbone sont des carbones cristallins et polymorphes (le terme allotropique est similaire), c'est-à-dire qu'elles existent sous plusieurs formes sans changer de composition mais avec un caractère morphologique différent : le graphite (carbone hybridés  $sp^2$ ), le diamant (carbone  $sp^3$ ), le carbone amorphe (hybridées  $sp^2$  et  $sp^3$ ) et différentes formes plus évoluées comme par exemple les fullerènes hybridées  $sp^2$

Ainsi, les structures des différentes variétés allotropiques peuvent se présenter par des systèmes cristallins différents : hexagonale bidimensionnel (graphite), trigonal (graphène), cubique (diamant) et cluster (fullerène) (HELLALA, 2006) (QUIRICO, 2006).

### II.2.1 Le graphite

Le graphite se trouve sous plusieurs formes, à l'état naturel sous forme de paillettes, ou bien sous forme artificiel. Il peut se trouver sous la forme d'un monocristal mais aussi sous forme d'un polycristal artificiel.

Sa structure est caractérisée par des atomes de carbone hybridés  $sp^2$ , tri-coordonnés arrangés en hexagone et formant un plan « graphène ». Au sein de ces plans, chaque atome de carbone présente une liaison covalente forte (liaison  $\sigma$ ) avec trois atomes voisins. Le quatrième électron de valence participe à la liaison faible de type Van Der Waals (liaison  $\pi$ ) entre les plans. Sa structure en feuillets « graphène » explique ses excellentes propriétés lubrifiantes et sa grande conductibilité électrique dans les directions des feuillets. Cependant, le cristal de graphite est rarement parfait et sa qualité dépend des capacités du



corps carboné précurseur à être "graphitable" (aptitude du corps à se transformer en graphite lors du traitement thermique). Cette aptitude est notamment liée à la richesse en atome d'hydrogène du corps carboné précurseur (GOSMAIN et al., 2010) (AMMAR et al., 2010). En général, le graphite "nucléaire" est de type polycristallin artificiel. A l'intérieur même de cette catégorie, il existe trois familles de graphite polycristallin : anisotrope, quasi-isotrope et isotrope. Dans le cas de notre étude qui concerne le graphite nucléaire issu des réacteurs UNGG (G2 et SLA2), il s'agit de graphites anisotropes fabriqués à partir de coke de pétrole. Ils sont constitués de grains relativement gros, de pores assez larges et possèdent une bonne densité.

A condition d'être suffisamment pur, le graphite est un bon modérateur de neutrons (faible masse atomique et faible section efficace de capture des neutrons). De plus, l'augmentation de la pureté permet de réduire la capture des neutrons par certaines impuretés et d'augmenter son rendement thermique.

Le graphite nucléaire possède une grande stabilité chimique à température élevée (température de fusion de 3675°C) dans des milieux non oxydants, une conductivité thermique élevée, un faible coefficient de dilatation thermique et une forte résistance aux chocs. Sous irradiation neutronique, les variations dimensionnelles sont anisotropes et, sous fortes fluences, il a tendance à gonfler (CORNUAULT, 1981) (DUMAS *et al.*, 1995) (CALLISTER, 2001) (LE DOUSSAL, 1986).

Remarque : Le carbone peut aussi se présenter sous une forme désordonnée pouvant même aller jusqu'à un état dit amorphe, composé de carbones hybridés  $sp^2$  et  $sp^3$ . Il possède donc un ordre structural local plus ou moins important. Cette notion d'ordre et désordre est liée à la capacité du carbone à être "graphitable", c'est-à-dire à la notion de réarrangement de sa structure au cours du traitement thermique d'élaboration (QUIRICO, 2006).

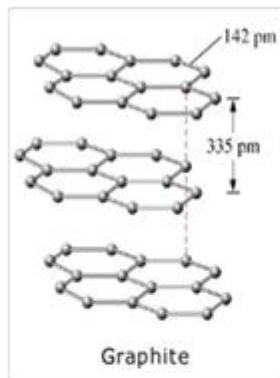
## **II.2.2 Le diamant**

Le diamant est un polymorphe de carbone qui se trouve dans un état métastable à la température ambiante et à la pression atmosphérique normale. Sa structure cristalline est caractérisée par l'atome de carbone qui occupe toutes les positions, en étant lié à quatre autres atomes de carbone et toutes les liaisons sont covalentes (carbone  $sp^3$ ).

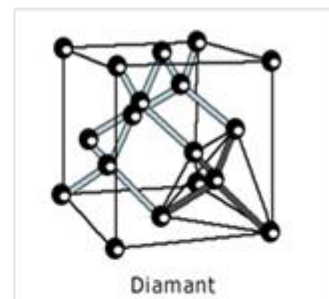
Il est le plus dur de tous les corps connu. Les études sur les domaines d'équilibre thermodynamique du carbone sont très difficiles à suivre car d'une part, certaines transformations sont très lentes et d'autre part, ces transformations se trouvent dans des domaines de températures et de pressions très élevés. Chauffé à l'abri de l'air à une température de 1000°C, le diamant se recouvre d'une fine couche de graphite. Aujourd'hui, la plupart des diamants artificiels sont produits par différentes techniques physiques et chimiques visant à reproduire la structure du diamant naturel.

Les premiers diamants de synthèse étaient fabriqués à partir du carbone traité à très hautes températures et sous forte pression. De nos jours, sa production se fait par croissance d'un film en faisant appel à des réactions chimiques en phase vapeur. La taille du diamant est de l'ordre du millimètre mais ne présente pas une aussi grande régularité que son homologue naturel. Le diamant ainsi produit est polycristallin, peu homogène au niveau de la taille des grains et pouvant contenir du carbone amorphe mais aussi du graphite. Leur propriétés mécaniques, optiques et électriques sont quasiment les mêmes que pour le diamant naturel (CALLISTER, 2001) (HELLALA, 2006).

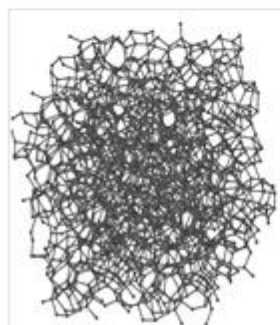
**Structure graphite (hybridation carbone  $sp^2$ )**



**Structure diamant (hybridation carbone  $sp^3$ )**



**Structure graphite amorphe (hybridation carbone  $sp^2$  et  $sp^3$ )**



**Fullerène C60 (hybridation carbone  $sp^3$ )**



*Figure 8 : Les différentes variétés allotropiques du carbone.*

### II.2.3 Les Fullerènes

Ce sont des molécules de structure fermée composées d'hexagones en nombre pair et de douze pentagones isolés : le premier composé stable de la série est constitué de 60 atomes de carbone avec 20 cycles hexagonaux et sa morphologie est représentée par une sorte de ballon. Le deuxième composé est constitué de 70 atomes de carbone. Ce solide cristallin est un bon isolant électrique, mais il est possible de le rendre conducteur par ajout d'impuretés. Récemment, d'autres formes moléculaires ont été découvertes comme celles en nanotubes de carbone qui, du fait de leur propriétés électriques, mécaniques et thermiques, laissent entrevoir de nombreuses applications (électroniques, matériaux, etc...) (CALLISTER, 2001).

## II.3 Le graphite nucléaire polycristallin

### II.3.1 Généralités

Le graphite nucléaire est formé de grains de coke liés entre eux par du carbone. Chaque grain de coke est constitué d'un amas de cristallites qui sont-elles mêmes formées de plans de graphène empilés selon une structure hexagonale formant des monocristaux. Dans ces mêmes plans, les atomes de carbone hybridés  $sp^2$ , distants de 1.42 Å sont liés entre eux par des liaisons covalente fortes à l'origine de la conductivité thermique du graphite. La distance entre deux plans successifs de graphène est de 3.35 Å et ceux-ci sont liés par des liaisons faibles de type Wan der Waals. Il convient de noter que le graphite nucléaire présente deux types de porosités : soit inter-granulaires, soit inter-cristallites (GOSMAIN *et al.*, 2010) (figure 75 en annexe 1) (AMMAR *et al.*, 2010).

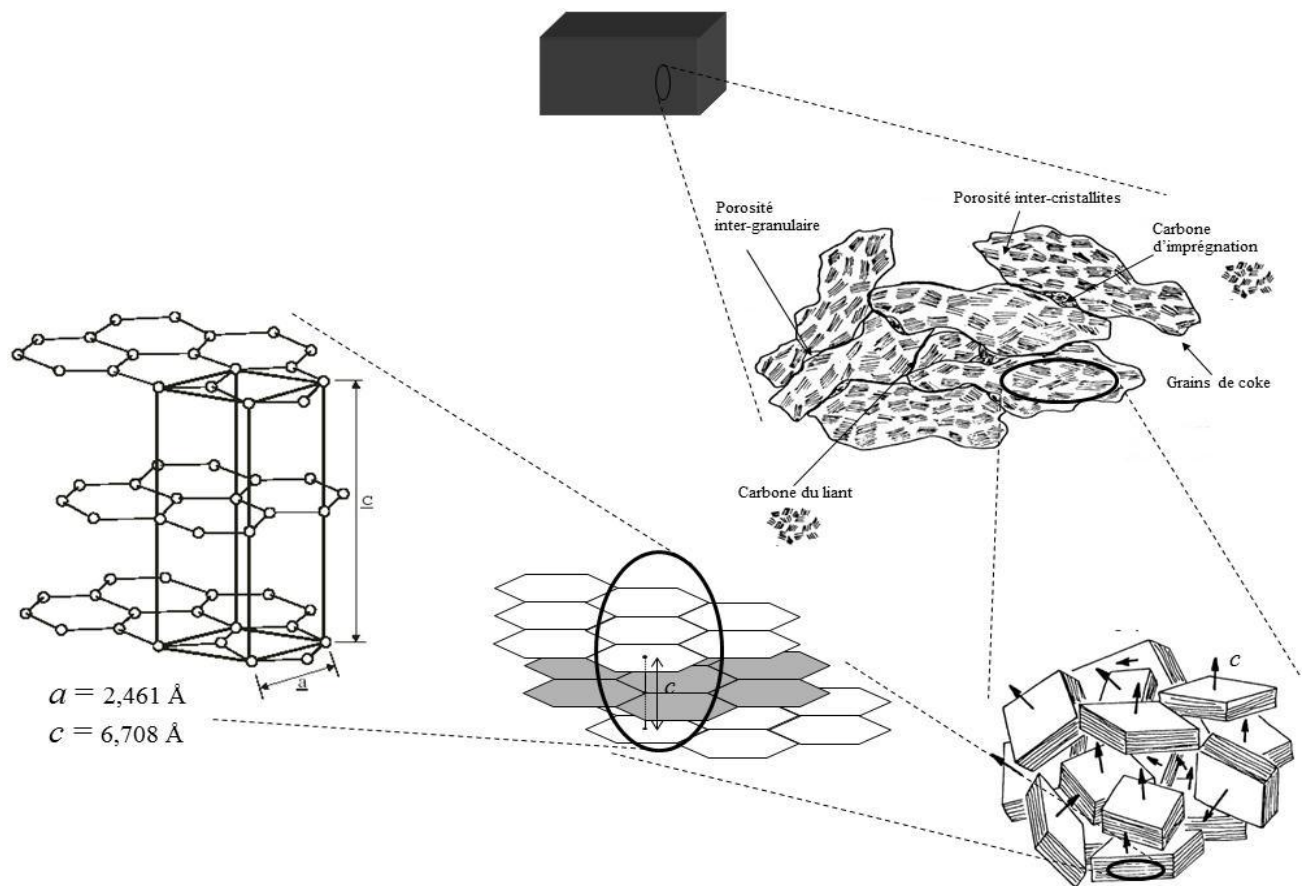


Figure 9 : Microstructure du graphite à différentes échelles (GOSMAIN et al., 2010) (AMMAR et al., 2010).

### II.3.2 Matières premières et synthèse du graphite nucléaire

La synthèse du graphite nucléaire nécessite l'utilisation de différents corps : une poudre qui peut être des cokes de pétrole ou éventuellement des cokes brai de houille, et un liant, le brai de houille ou le brai de pétrole ainsi que divers additifs. La nature du coke est importante dans la mesure où elle détermine en partie l'isotropie du graphite ainsi que son comportement macroscopique sous irradiation neutronique.

**Le coke** de pétrole et de brai de houille sont généralement utilisés pour la fabrication du graphite nucléaire. Ils proviennent du craquage des résidus de distillation du pétrole ou de brai de houille selon un procédé américain appelé "delayed coking" (BERENGER, 2007) (CORNUAULT, 1981) (DUMAS et al., 1995).

Le coke de pétrole, de haute pureté contenant peu de cendres (0.5 %) et de soufre (<1.7 %), est calciné à plus de 1000°C dans un four rotatif afin d'éliminer un maximum de matières volatiles. Il faut que le coke soit de densité apparente élevée avec un aspect spongieux afin de ne pas altérer les caractéristiques mécaniques du produit au final. Sa microstructure dépend principalement des conditions thermodynamiques du procédé de fabrication.

On distingue ainsi deux principaux types de cokes : les cokes à aiguilles et les cokes dits isotropes (sphéroïdales). Ils présentent ainsi des microstructures différentes comme le montre la figure 10. Les cokes à aiguilles sont anisotropes : ils possèdent une plus faible dilatabilité et auront une meilleure organisation avec des pseudos cristallites orientées parallèlement les unes aux autres et une porosité caractéristique. Ils conduisent à un graphite anisotrope, dit à aiguilles. Les cokes isotropes présentent des aiguilles réparties en spirales et forment un graphite isotrope, dit sphéroïdal (CORNUAULT, 1981) (BONAL *et al.*, 2006).

En général, le graphite nucléaire est fabriqué à partir de coke peu anisotrope pour peu que ce coke soit disponible. A noter également que les différentes techniques de fabrication du graphite ont un impact sur le caractère isotrope des propriétés finales du graphite.

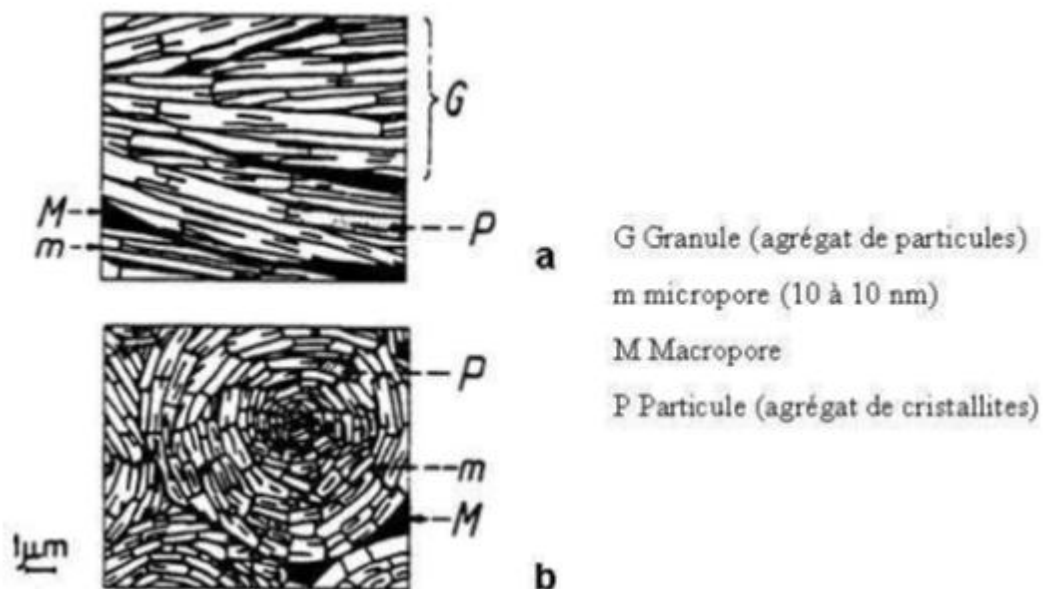


Figure 10 : Microstructures du coke de pétrole, soit à aiguilles, soit sphéroïdale.

Remarque : Le coke de pétrole présente un taux d'impureté plus faible que le coke de brai de houille ce qui est une qualité recherchée dans le domaine nucléaire expliquant en partie pourquoi il a été utilisé à la place du coke de brai de houille. Par contre, on peut souligner que le coke de pétrole présente une anisotropie plus élevée que le brai de houille, donc une plus faible dilatabilité dans le sens du filage et possède une orientation des cristallites marqués (cokes à aiguilles). A l'opposé, les cokes de brai de houille présentent un fort taux de dilatabilité avec une isotropie marquée et une moins bonne organisation cristalline (orientation aléatoires des cristallites).

Le **Brai** constitue la seconde matière première pour la synthèse du graphite nucléaire. Il peut être de deux types, soit issu de la houille soit issu pétrole.

Issu de la distillation du goudron de houille, le brai de houille contient des molécules aromatiques constituant la maille de base du graphène. Sa fonction est double au sein du mélange puisqu'il sert de liant et de produit d'imprégnation. Le rôle du brai liant est d'agglomérer les particules de cokes afin d'obtenir un rendement de cokéfaction élevé (de l'ordre de 65%). Le brai imprégnant est utilisé pour combler la porosité du produit cuit et par-delà, améliorer sa densité apparente et ses caractéristiques mécaniques (BERENGER, 2007) (BONAL *et al.*, 2006).

Le brai de pétrole, provenant de la fraction aromatique du résidu de raffinage du pétrole, est utilisé uniquement comme brai d'imprégnation (CORNUAULT, 1981).

Les **additifs** ayant des fonctions propres à leurs natures peuvent être de deux types, soit minéraux, soit d'huile de filage. La teneur en additifs minéraux (de 0.5 % à 2 %) permet d'éviter le gonflement irréversible du mélange brai-coke, liés au départ du soufre au cours de la graphitisation entre 1400°C et 2200°C.

L'huile de filage, ajoutée à une teneur d'environ 1 %, permet d'améliorer l'écoulement de la pâte lors de la mise en forme par filage du mélange (VAUDEY, 2010) (GOSMAIN *et al.*, 2010) (DUMAS *et al.*, 1995).

La synthèse du graphite nucléaire utilisé pour les réacteurs de types UNGG (fabrication Péchiney 1950) présente différentes étapes détaillées par la figure 11. (BONAL *et al.*, 2006):

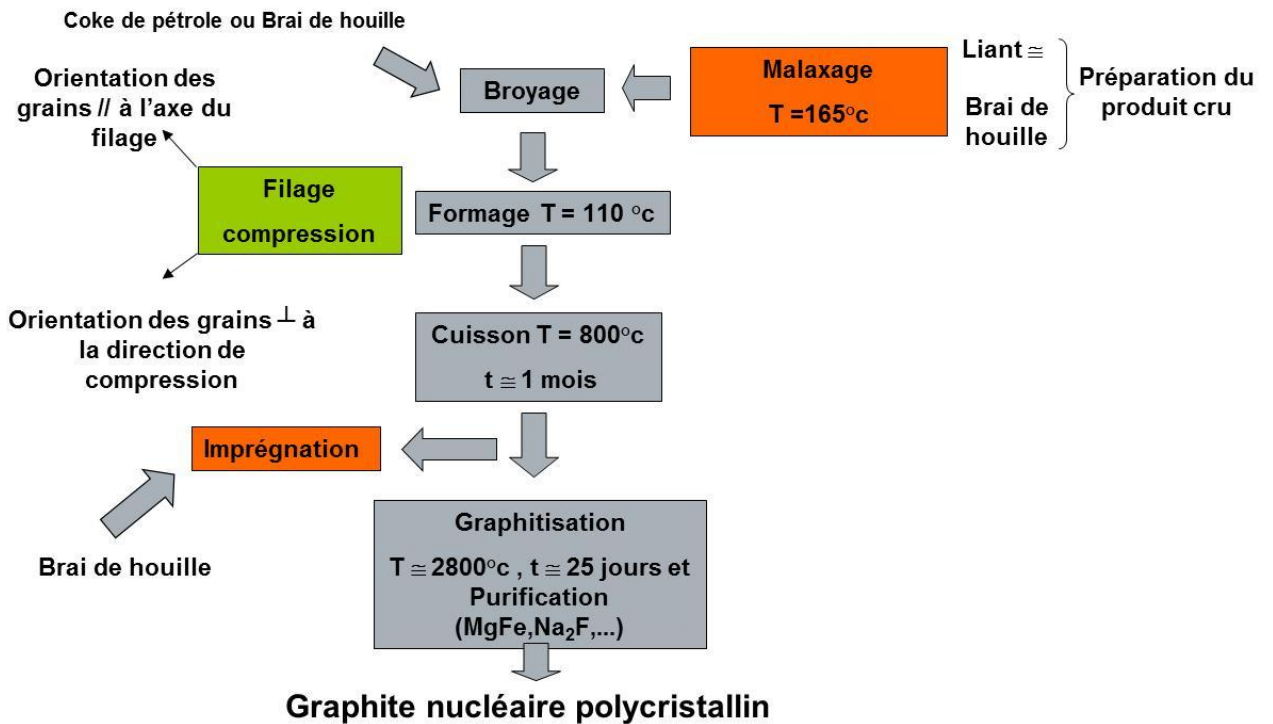


Figure 11 : Synoptique du processus de fabrication du graphite nucléaire (BONAL et al., 2006).

L'opération de broyage et de tamisage des particules de coke calciné permet de sélectionner les grains selon leur granulométrie. Ainsi, on voit apparaître deux tailles de particules, l'une de dimensions comprises entre 1.6 mm et 0.8 mm, l'autre entre 0.8 mm et 0.4 mm. Les plus fines particules peuvent parfois atteindre un diamètre inférieur à 0.1 mm.

Pour la fabrication du graphite d'empilement, on utilise des tailles de particules différentes, alors que pour le graphite de chemise, la synthèse est réalisée avec une taille de grains fins (0.8 mm à 0.4 mm voir moins). Le malaxage, effectué à 165°C, permet de mélanger le mélange brai /coke afin d'obtenir une bonne adhésion des deux produits. Puis, le produit légèrement refroidi à 110°C est mis en forme soit par filage soit par compression. Pendant l'opération, les particules de coke tendent à s'orienter parallèlement au filage ou perpendiculairement à la direction de compression selon la procédure de mise en forme choisie. Cela signifie que les cristallites de graphite déjà préférentiellement orientées parallèlement à la direction longues des grains de cokes, sont orientées dans l'axe de filage du rondin si celui-ci est filé et perpendiculairement à la direction de compression, si le bloc est mis en forme par compression. Le produit est alors cuit en libérant les matières volatiles pour se transformer en coke vers 480°C.

La température finale de cuisson atteint 800°C, libérant des produits volatiles et de l'hydrogène et conduisant à une perte de poids d'environ 10 % (la contraction volumique

atteignant 3 %). Cette étape de cuisson, sous surveillance, permet d'éviter le développement des contraintes lors de la montée en température. Les cycles de cuisson durent de 3 à 5 semaines avant que les blocs ne soient nettoyés et contrôlés.

L'imprégnation a pour objectif d'augmenter la densité apparente (d'environ 0.10) mais aussi d'améliorer les caractéristiques mécaniques (de 50 à 60%) et neutroniques du produit. Cela consiste à placer le produit chaud dans un autoclave sous vide et d'y injecter du brai imprégnant sous une pression de 10 bars, dans le but de combler la porosité accessible de la matière. Cette opération peut être réalisée jusqu'à trois fois: pour le graphite des réacteurs de type UNGG, une seule imprégnation est réalisée pour le graphite d'empilement tandis que le graphite de chemise subit deux imprégnations. Enfin, le produit va subir un dernier traitement thermique final, dit de graphitisation entre 2800°C et 3000°C dans des fours spéciaux durant des périodes de 21 à 27 jours. Il est associé à des traitements chimiques d'épuration à l'aide d'agents halogénés (bi fluorure de magnésium, fluorure de sodium ou du chlore) dans le but d'éliminer les impuretés restantes et ainsi d'acquérir la qualité dite nucléaire. Ainsi, la majeure partie des impuretés métalliques est éliminée comme le Fer, le Vanadium et le Plomb pouvant catalyser des réactions d'oxydation. De même, l'hydrogène et le soufre sont éliminés, ainsi que le bore qui est un absorbant neutronique. Toutes ces impuretés doivent disparaître afin de limiter leur activation sous irradiations et limiter la concentration des radionucléides dans le graphite. Au cours de cette étape de graphitisation, d'importantes modifications structurales apparaissent : le produit initialement constitué de plans de carbone désorientés tend à devenir une structure tri périodique de graphite, la distance interfeuille se rapprochant de 3.35 Å. On constate que la perte de masse approche les 3 à 5% et la densité apparente augmente d'environ 2 %. Concernant les propriétés du matériau graphite, on remarque une diminution de 10 à 15% de la résistance à la rupture tandis que la résistivité électrique est divisée par un facteur 4 à 5 (CORNUAULT, 1981) (VAUDEY, 2010) (BONAL *et al.*, 2006) (DUMAS *et al.*, 1995).

### **II.3.3 Structure du graphite polycristallin:**

Lors de sa fabrication, le graphite va passer par différents stades microstructurales au cours des différents traitements thermiques.



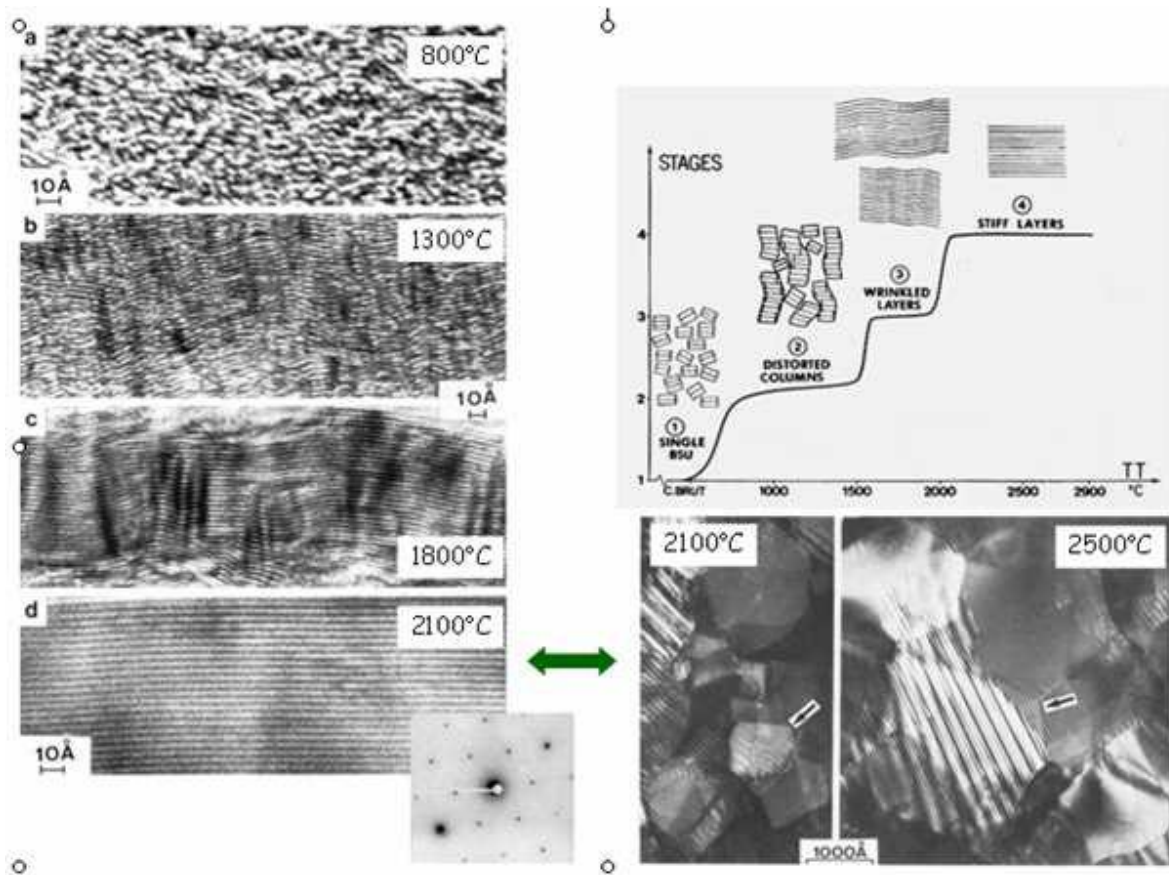


Figure 12 : Evolution de la microstructure du graphite en fonction du traitement de graphitisation (GOSMAIN et al., 2010) (BONAL et al., 2006) : A gauche, images des structures du graphite à différentes température. En haut à droite : Schéma de la graphitisation. En bas à droite : Images MET en mode fond noir montrant l'augmentation de la taille des cristallites avec la température.

Le graphite nucléaire subit deux étapes de traitement thermique : la cuisson et la graphitisation. La première étape à 800°C crée une structure constituée de plans de graphène de faibles dimensions empilés et non orientés appelée Unités Structurales de Base (USB). Le deuxième traitement a pour objectif d'organiser les USB pour créer une structure en plans de grandes dimensions avec une organisation tri-périodique.

Plus la température de graphitisation augmente, mieux les unités structurales sont orientées, et certains défauts structuraux sont éliminés permettant l'obtention de feuillets de plus en plus grands et parfaitement empilés. Les images de la figure 12 construites à partir d'images MET permettent la visualisation directe du profil des plans de graphène (mode haute résolution à gauche) et la croissance des cristallites de graphite (mode fond noir, en bas à droite) (GOSMAIN et al., 2010) (AMMAR et al., 2010).

Les graphites anisotropes, utilisés pour les UNGG, sont composés de grains bien cristallisés de densité élevée, alignés, avec des régions non cristallisées aléatoires mais aussi de grains de plus faibles densité dans lequel les cristallites sont réparties de façon aléatoire (figure 75 en annexe 1) ( $L_c = 350 \text{ \AA}$ ) (GOSMAIN *et al.*, 2011).

Au final, les graphites anisotropes possèdent deux caractéristiques structurales particulières : un large domaine de taille de cristallites  $L_c$  ( $500 \text{ \AA} < L_c < 1500 \text{ \AA}$ ) et une densité apparente des grains corrélée à une taille apparente des cristallites  $L_c$  (figure 76 en annexe 1). A noter que le graphite anisotrope est composé de quelques grains très denses (alignement des cristallites aléatoires) et de grains de plus faible densité.

La taille des cristallites est un paramètre important à contrôler pour la fabrication du graphite : on admet que la taille des cristallites augmente avec la température de graphitisation et que le graphite sera d'autant plus stable dimensionnellement que la taille des cristallites est importante (GOSMAIN *et al.*, 2010) (GOSMAIN *et al.*, 2011).

### II.3.4 Les propriétés du graphite nucléaire

Utilisé dans le domaine « nucléaire », le graphite possède des propriétés intéressantes que l'on peut citer brièvement.

Les principales caractéristiques, sont sa densité apparente, sa porosité, ses coefficients de dilatation thermique, son module d'élasticité ou d'Young, sa résistivité électrique, sa conductivité, ainsi que ces impuretés (qualitative et quantitative).

- La densité du graphite nucléaire (1.68) est plus importante qu'un graphite normal d'aciérie (1.6). La taille maximale des grains pour un graphite nucléaire est d'environ 1.6 mm alors que pour un graphite d'aciérie, elle est plus importante (6 à 13 mm). Le graphite "nucléaire" possède un taux d'impuretés assez bas pour éviter l'activation neutronique et la naissance de radioéléments. Le pourcentage de cendre, c'est-à-dire de résidu issu de la graphitisation est très faible, compris entre 0.01 et 0.02 %. La porosité totale moyenne du graphite est d'environ 26 %. Elle se décompose en une porosité fermée de 5 % en moyenne et d'une porosité ouverte de 21% (GOSMAIN *et al.*, 2010) (HELLALA, 2006).
- Les mesures de coefficients de dilatation thermique pour un graphite varient très fortement selon l'orientation perpendiculaire ou parallèle à l'axe de filage. Cela révèle le caractère anisotrope du graphite. C'est d'ailleurs le rapport  $\alpha (\perp)$  sur  $\alpha (//)$

qui définit le coefficient d'anisotropie d'un graphite (GOSMAIN *et al.*, 2010) (HELLALA., 2006).

- Pour le graphite nucléaire, le module d'élasticité (d'Young) est compris entre 7 et 15 GPa dans la direction parallèle et entre 6.9 et 13 GPa dans la direction perpendiculaire (VAUDEY, 2010).

Caractéristiques	Graphite nucléaire
Densité	1.68 (graphite d'aciérie : 1.6)
Porosité totale moyenne (%)	26-27 (Porosité ouverte: 20-21 et Porosité fermée: 5-7)
Taille maximale des grains (mm)	1.6 (non isotrope: 6 à 13)
Pourcentage de cendres (%)	0.01 à 0.02
Coefficient dilation thermique (//) (K <sup>-1</sup> )	5.3 10 <sup>-6</sup> (isotrope) et 2.5.10 <sup>-6</sup> (non isotrope)
Coefficient dilation thermique (⊥) (K <sup>-1</sup> )	5.6 10 <sup>-6</sup> (isotrope) et 3.5.10 <sup>-6</sup> (non isotrope)
Module d'Young (//) (GPa)	7 < E < 15
Module d'Young (⊥) (GPa)	6.9 < E < 13
Conductivité Thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	≅60

Tableau I: Propriétés du graphite nucléaire (GOSMAIN *et al.*, 2010).

#### II.4 Effets de l'irradiation neutronique sur la structure du graphite

Lors de son utilisation en réacteur, le graphite va subir des dégradations issues de différents phénomènes physico-chimiques. Dans notre étude, le facteur de dégradation qui nous intéresse le plus concerne l'irradiation du graphite par les neutrons présents dans le réacteur. Pour un réacteur type UNGG, la fluence maximale reçue par le graphite pendant sa durée de fonctionnement est d'environ  $7.05.10^{20}$  n.cm<sup>-2</sup> E > 0.1 MeV au plan de flux maximal. La fluence neutronique reçue par le graphite dépend de sa localisation dans le réacteur (modérateur et réflecteur). Cependant, la température d'irradiation doit être également prise en compte pour l'estimation des dommages d'irradiation.

Au cours de son fonctionnement en réacteur, le graphite subit des endommagements par les neutrons rapides issus de la réaction de fission du combustible (figure 77 et 78 en annexe 2). En effet, le rôle du graphite est de modérer les neutrons rapides au cœur du réacteur. Par conséquent, à plus petite échelle, cela signifie qu'il est soumis à de nombreuses collisions

inélastiques avec les neutrons et d'autres atomes de carbone, créant ainsi des défauts ponctuels. Suite à un choc avec un neutron, l'atome de carbone est éjecté de sa position d'équilibre avec une énergie cinétique très importante. Cet atome va lui-même heurter d'autres atomes de carbone en les éjectant de leur site cristallin. Ces atomes vont eux-mêmes créer des dégâts dans le cristal de graphite sous forme d'une cascade de déplacement (figure 13).

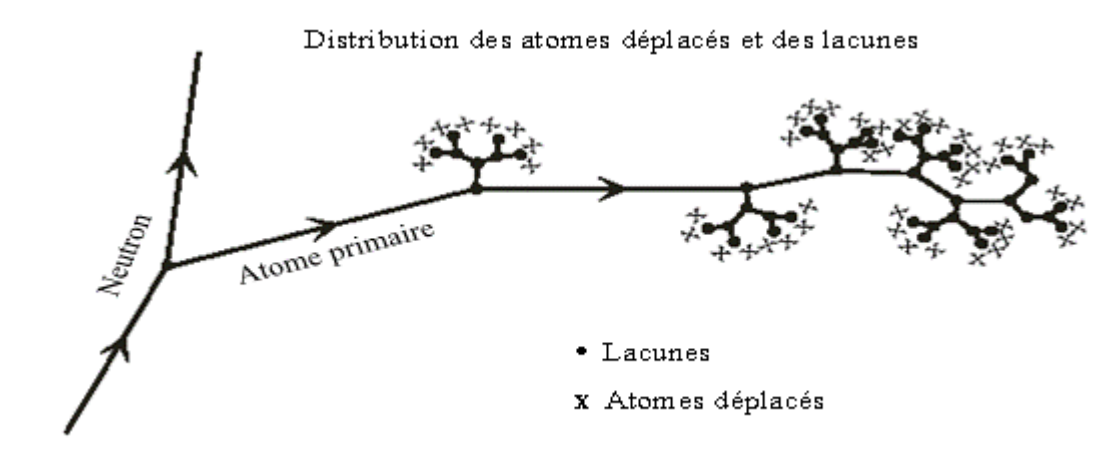


Figure 13 : Schéma du processus en cascade de création des défauts par les neutrons dans un matériau (distribution des atomes déplacés et des lacunes) (BONAL *et al.*, 2005).

Une fois leur énergie cinétique perdue, les atomes de carbone déplacés se retrouvent généralement en position interstitielle tandis qu'ils créent une lacune lors de leur départ. En fonction de la dose et de la température d'irradiation, il est possible de créer de petits amas d'interstitiels et parfois des groupes de lacunes. A priori, le nombre de ces défauts (lacunes et interstitiels) est directement lié à la fluence neutronique à laquelle le graphite est soumis mais aussi à la température d'irradiation (figure 79 et 80 en annexe 3, figure 81 en annexe 4). En réalité, même si ces deux facteurs semblent liés, il semblerait qu'ils peuvent être dissociés. En fait, les défauts créés sont caractérisés par leur nature et leur nombre. Ainsi, le nombre de lacunes et d'interstitiels est proportionnel à la fluence neutronique tandis que la température d'irradiation va plutôt contribuer à modifier leur nature et leur organisation (amas, interstitiels, lignes et boucles de dislocations) ainsi que leur mobilité. Plus la température d'irradiation augmente plus les défauts créés, initialement isolés, vont diffuser et pouvoir se recombinaison (VAUDEY, 2010) (GOSMAIN *et al.*, 2005) (BURCHELL *et al.*, 2007).

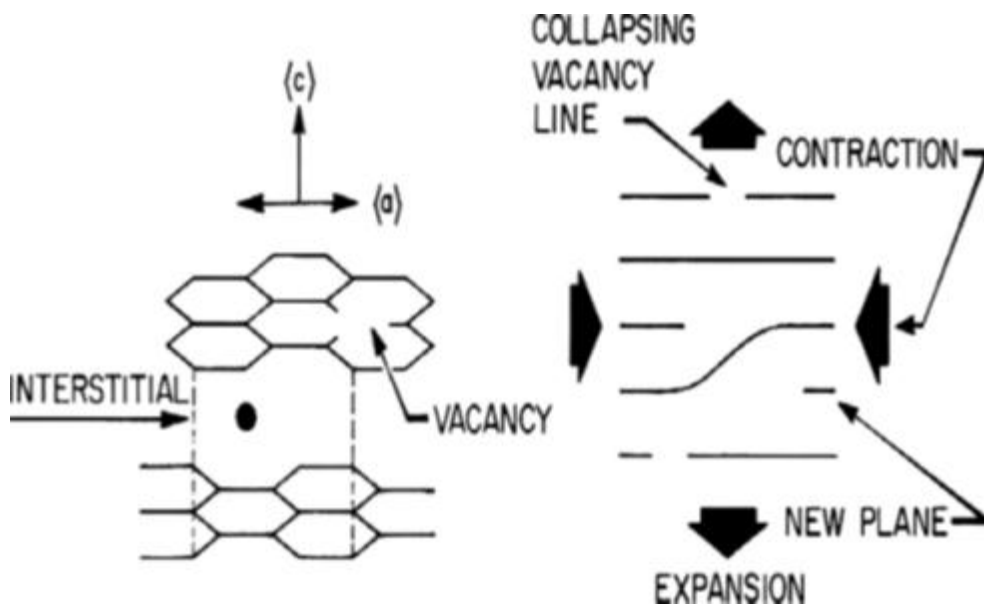


Figure 14 : Dommages d'irradiation des neutrons dans le cristal graphite (BURCHELL et al., 2007).

On peut suivre l'évolution du nombre et de la nature des défauts selon la température d'irradiation (GOSMAIN et al., 2011):

- A une température d'irradiation proche de celle de l'ambiante, les lacunes se présentent sous la forme de défauts isolés et immobiles. Les atomes en position interstitielle apparaissent isolés en formant des amas à mobilité très réduite. Les défauts ponctuels conduisent à une augmentation du paramètre cristallin « c » due à la présence d'interstitiels entre deux plans de graphites et à une diminution du paramètre « a » de la maille cristalline due aux lacunes dans le plan graphitique (figure 15). La figure 14 illustre bien ce phénomène. Ainsi, le nombre de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) est essentiellement proportionnel à la fluence neutronique jusqu'à une certaine valeur au-delà de laquelle on voit apparaître une saturation (figure 81 en annexe 4).
- Pour une température d'irradiation d'environ 200°C, les lacunes demeurent immobiles et isolées. Les interstitiels diffusent dans les plans graphitiques pour former des amas mobiles formant des dislocations dans les cristallites. Une partie de ces interstitiels se recombine avec des lacunes lors de leur diffusion. Le nombre d'amas d'interstitiels augmente avec la fluence reçue jusqu'à une certaine limite où les interstitiels créés ont plus de chance de se recombinaison avec des amas existants

que d'en former des nouveaux. A partir de cette limite, le nombre d'amas reste constant mais leur taille continue de croître avec l'augmentation de la fluence. Des mesures réalisées par DRX permettent de montrer la dépendance du nombre et de la taille de ces défauts en fonction de la fluence et de la température d'irradiation. A fluence constante, on remarque que la concentration de défauts diminue quand la température augmente (figure 79, annexe 3). Tandis qu'à température d'irradiation constante, on note que la taille des défauts croît avec l'augmentation de la fluence (figure 80 en annexe 3) (RAPPENEAU, 1961) (KELLY, 2006) (GOSMAIN *et al.*, 2006).

- Lorsque la température d'irradiation se situe entre 200°C et 500°C, les lacunes deviennent de plus en plus mobiles et diffusent entre les plans graphitiques ce qui augmente les possibilités de recombinaison avec les interstitiels. Les lacunes commencent à former des lignes ou des groupes dont le nombre diminue et la taille augmente avec la fluence. Les amas d'interstitiels augmentent et diffusent sous formes de boucles (proportionnellement à la fluence reçue), pour former des portions de plans graphitiques, ce phénomène est appelé nucléation homogène. A ce moment, le paramètre « c » aurait tendance à revenir à sa valeur initiale du fait de la disparition des déformations locales entre deux plans graphitiques. Par contre la taille des cristallites  $L_c$  dans la direction « c » augmente localement.

En résumé, de nombreux paramètres sont à prendre en compte pour caractériser le comportement du graphite sous irradiation à haute température (GOSMAIN *et al.*, 2006) (KELLY, 2006) :

- L'accumulation de lacunes dans le plan « a » conduit à une contraction de la maille cristalline selon l'axe « a » tandis que celle des interstitiels conduit à une dilation selon l'axe « c » (figure 15). Sous irradiation, la taille des cristallites dans la direction « a » va décroître ( $L_a$ ) tandis que celle selon l'axe « c » ( $L_c$ ) va croître (figures 82 et 83 en annexe 4 et 5).
- La taille des cristallites est un facteur clé pour l'élaboration du graphite : la taille augmente avec la température de graphitisation. Plus la taille des cristallites est importante, plus la stabilité dimensionnelle sera grande sous irradiation.
- L'isotropie du matériau est un facteur clé pour le comportement du matériau sous irradiation. Les vitesses et les variations dimensionnelles seront d'autant plus faibles que le graphite est isotrope.

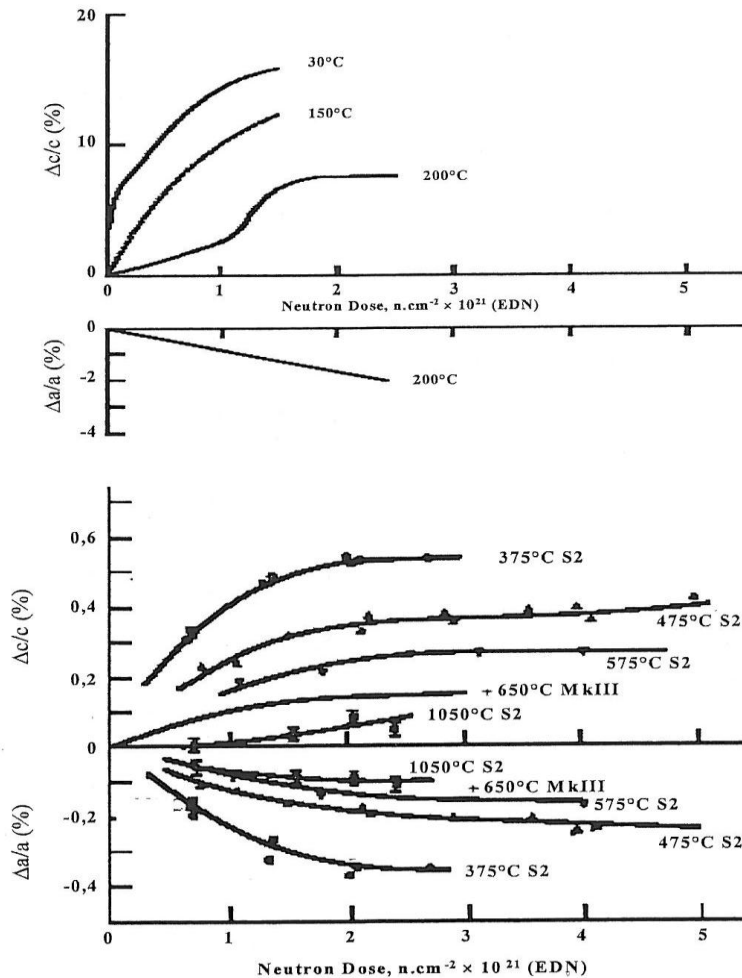


Figure 15 : Evolution des paramètres cristallins  $a$  et  $c$  du graphite sous irradiation pour différentes températures (IAIEA-TECDOC, 2000) (GOSMAIN *et al.*, 2005) (BONAL *et al.*, 2005).

Remarque :

Concernant cette thématique, de nombreuses études ont révélé l'existence d'un phénomène connu sous le nom « *d'effet Wigner* », propre au graphite irradié. Dans le cadre de travaux menés en collaboration avec l'ANDRA, GOSMAIN, BONAL, *et al* (2011, 2006) ont étudié le phénomène qui se traduit par un relâchement spontané d'énergie (jusqu'à  $2000 \text{ J.g}^{-1}$ ) et une forte élévation de température (jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ ). Il convient de noter qu'il peut se produire uniquement sous irradiation (fluence neutronique supérieure à  $1.6 \cdot 10^{20} \text{ n.cm}^{-2}$ ) et seulement pour des températures d'irradiations inférieures à  $120^\circ\text{C}$ . Il est donc primordial, pour des raisons de sécurité d'estimer les risques qu'un tel phénomène se produise en réacteur.

Pour une température d'irradiation inférieure à 120°C et une fluence neutronique égale ou supérieure à  $1.6 \times 10^{20}$  n.cm<sup>-2</sup>, les atomes de carbone éjectés de leur position d'équilibre se recombinent peu (TELLING *et al.*, 2003). Ils restent en positions interstitielles et sont peu mobiles, en conservant donc leur énergie potentielle (celle nécessaire à les arracher au réseau cristallin). Si la température augmente, les atomes en position interstitielles vibrent et peuvent en partie se recombiner en libérant leur énergie potentielle. Un graphite irradié est énergétiquement stable si, pour toute température, l'enthalpie différentielle est inférieure à la chaleur spécifique du graphite non irradié. Si le graphite est chauffé jusqu'à un certain seuil, le phénomène de vibration et recombinaison des atomes est possible. Au-delà d'une certaine température de déclenchement, la recombinaison des atomes crée plus d'énergie qu'il n'en faut pour élever la température du graphite de un degré Celsius (Chaleur spécifique du graphite). Il s'ensuit une libération d'*énergie Wigner*, associée à une très forte élévation de température (figure 84 en annexe 6). On conçoit qu'un faible échauffement d'un graphite irradié puisse se produire à basse température pouvant initier une forte augmentation de l'énergie emmagasinée. Néanmoins, de nombreuses mesures réalisées sur des carottes en graphites prélevées lors du fonctionnement des réacteurs ont montré qu'il n'existait pas de risque de relâchement spontané d'*énergie Wigner*. En pratique, on s'attache à réaliser des recuits à hautes températures contrôlées sur le graphite pour libérer l'énergie emmagasinée de manière contrôlée. A noter qu'au-delà d'une certaine température d'irradiation (> 170°C), le pic d'*énergie Wigner* disparaît. Plus la température sera élevée, moins les défauts s'accumuleront et plus ils se recombineront au fur et à mesure qu'ils se forment. Ainsi, le risque de relâchement spontané d'*énergie Wigner* pour les graphites irradiés est nul pour les températures au-delà de 170°C (BONAL *et al.*, 2006) (TELLING *et al.*, 2003).

En résumé, l'apparition de défauts liés à l'irradiation neutronique entraîne une augmentation du paramètre cristallin « c » due à la présence d'interstitiels entre deux plans de graphène et à une diminution du paramètre « a » de la maille cristalline due aux lacunes dans le plan graphitique. L'utilisation d'outils d'analyse et d'observation permet l'étude de ces défauts à plus ou moins grande échelle : Ainsi, la spectroscopie RAMAN apparaît comme un moyen de caractérisation complémentaire à la DRX puisqu'elle permet d'estimer les défauts de structure, notamment liés à l'irradiation neutronique.



### III LA SPECTROSCOPIE RAMAN

#### III.1 Introduction

Littéralement, la spectroscopie a pour définition la mesure de la fréquence. Cette technique étudie l'absorption, l'émission ou la diffusion élastique ou inélastique de la lumière d'un rayonnement par la matière (un gaz, un solide ou un liquide). Les domaines d'énergies des ondes sont très variés (RX, électrons, IR,...), de même que les techniques et les domaines d'application. Dans notre étude, la technique optique d'analyse utilisée est la spectrométrie RAMAN : elle est basée sur l'étude des vibrations d'une liaison moléculaire lorsque celle-ci est soumise à un rayonnement monochromatique. Après un bref rappel historique, ce chapitre décrit les principes de l'interaction lumière-matière puis le phénomène de diffusion RAMAN avec les notions de la théorie de vibrations moléculaires. La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux informations physico-chimiques recueillies au cours d'une analyse RAMAN ainsi que les avantages et les inconvénients de la technique.

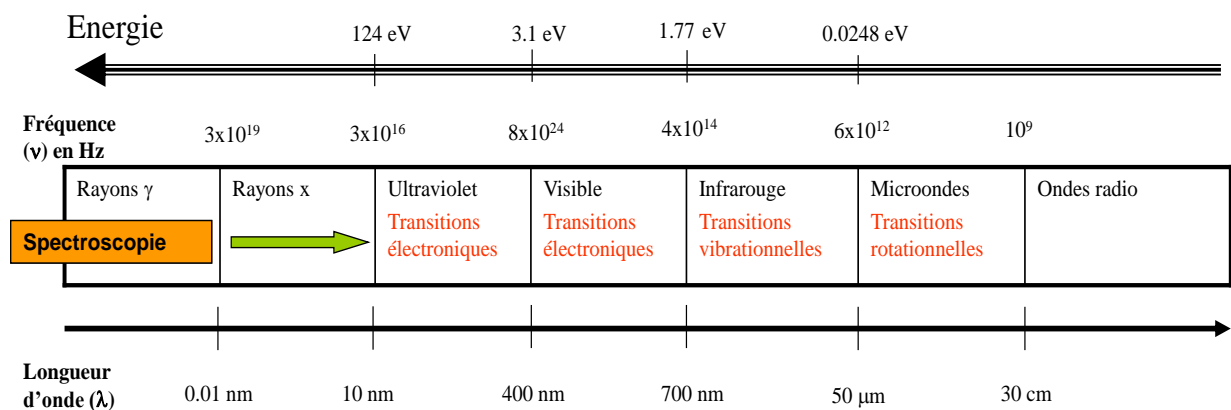


Figure 16 : Domaine du spectre électromagnétique (POILBLANC et al.,2006).

#### III.2 Rappel historique

En 1928, Sir C.V Raman, physicien indien (1888-1970), fut le premier à s'intéresser au phénomène de diffusion de la lumière dans les liquides. Ces travaux ont révélé l'existence de faibles raies secondaires, de longueurs d'ondes décalées dans le spectre de diffusion par

un échantillon soumis à un éclairage monochromatique. Il remporta le prix Nobel de Physique en 1930 pour ses travaux sur la diffusion de la lumière et la découverte de l'effet qui porte son nom.

Il a été ensuite établi que le décalage des raies était indépendant de la longueur d'onde de la radiation excitatrice et que le rayonnement était fortement polarisé. De plus, on a découvert que le spectre obtenu était caractéristique de l'échantillon étudié et lié aux vibrations des édifices atomiques propres à la matière. Quelques années plus tard, des travaux sur les solides, réalisés par *Landsberg* et *Mandelstam* ont confirmé ce phénomène.

Pendant les années 30, cette technique fut de plus en plus utilisée bien qu'elle soit plus difficile à mettre en œuvre que la spectroscopie infrarouge. Malgré le développement technologique des années 50, elle resta une méthode d'analyse nécessitant des compétences techniques, humaines ainsi qu'un important niveau de connaissances analytiques (calibration de l'appareil et de la source lumineuse). Au fil des années, avec la multitude de spectres accumulés, on s'est aperçu qu'il n'y avait pas de raies communes entre les spectres infrarouge et ceux obtenus en spectroscopie RAMAN pour un même échantillon. De plus, l'effet RAMAN a longtemps souffert d'un phénomène appelé fluorescence, qui est constitué d'une forte émission lumineuse issue de l'échantillon et interférant avec l'effet Raman. Ce n'est que vers les années 60 et avec l'apparition et le développement des sources de lumières laser que la spectroscopie Raman a profondément évolué. Au fil du temps, les progrès réalisés en optique, électronique et informatique ont permis d'améliorer ses performances pour s'orienter vers des appareils de haute résolution (POILBLANC *et al.*, 2006) (MIGNONI, 2010).

### **III.3 Onde et Matière**

#### **III.3.1 La lumière, une onde électromagnétique**

La lumière peut être assimilée soit à un faisceau de photons, soit à la superposition d'un champ électrique  $E$  et d'un champ magnétique  $B$  perpendiculaires se propageant dans l'espace sous forme d'onde (figure 17) (POILBLANC *et al.*, 2006) (MIGNONI, 2010) (BARBILLAT *et al.*, 1999) (MENTZEN, 1973) :

$$E = E_0 \cos 2\pi (vt - x/\lambda)$$

$$B = B_0 \cos 2\pi (vt - x/\lambda)$$

Les fonctions ci-dessus font intervenir la fréquence  $\nu$  (hertz) du rayonnement et la longueur d'onde  $\lambda$  (nm). Si l'on tient compte du temps et de la fonction trigonométrique, le champ électrique s'exprime alors par  $E = E_0 \cos (\omega t - kx)$  avec  $\omega = 2\pi\nu$  et  $k = 2\pi/\lambda$ .

$\omega$  : Pulsation ( $s^{-1}$ )

$t$  : Temps (s)

$k$  : Vecteur d'onde ( $cm^{-1}$ )

$\lambda$  : Longueur d'onde ( $\mu m$  ou nm)

Les ondes électromagnétiques suivent les équations de Maxwell et leurs solutions sont des équations qui s'expriment sous la forme d'ondes planes et sphériques (POILBLANC *et al*, 2006).

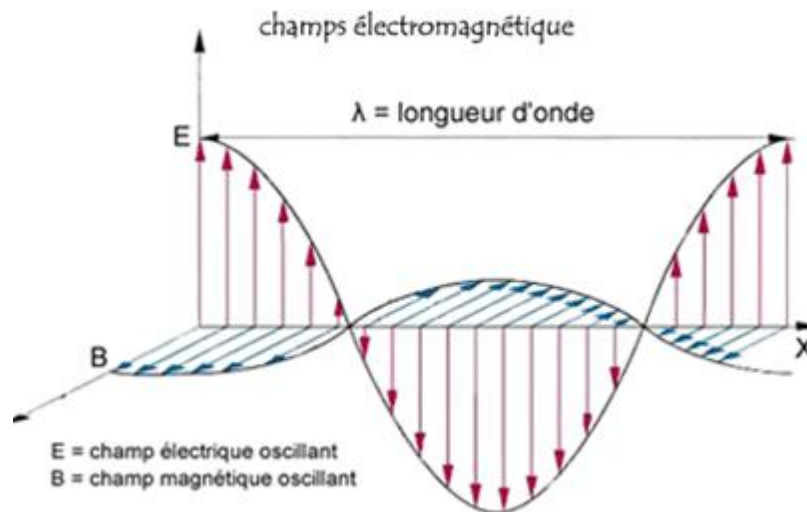


Figure 17 : Champs électrique et magnétique de l'onde électromagnétique (POILBLANC *et al.*, 2006).

A partir de la description des ondes E et B constituant la lumière, il s'est avéré qu'il existait une autre hypothèse soutenue par Planck pour décrire l'onde lumineuse : elle peut être décrite par un flux de corpuscules, appelés photons dont l'énergie est quantifiée.

L'énergie d'un quantum de photon est donnée par la relation suivante :

$$E = h \nu = h c / \lambda$$

$h$  : Constante de Planck ( $6.626029 \cdot 10^{-34}$  J.s)

$\nu$  : Fréquence du rayonnement ( $s^{-1}$ )

$c$  : Vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^8$  m.s $^{-1}$ )

La constante de Planck peut aussi être notée sous la forme :  $\hbar = h/2\pi$  ce qui conduit à écrire l'énergie sous la forme :  $E = \hbar\omega$

### III.3.2 L'interaction lumière-matière

Les photons issus d'une source de lumière monochromatique peuvent interagir avec les molécules d'un échantillon de trois façons différentes (figure 18) (BARBILLAT *et al.*, 1999) (POILBLANC *et al.*, 2006) :

- Ils peuvent être réfléchis, c'est-à-dire que le faisceau incident "repart" de la matière en sens inverse.
- Ils peuvent aussi être absorbés par la matière. Une quantité d'énergie (ou une quantité de photons) est alors capturée par les électrons de la matière qui passent alors dans un état excité, puis reviennent à leur état fondamental en émettant un ou plusieurs photons dont l'énergie est proportionnelle à la transition. Ce phénomène, aussi appelé fluorescence a lieu quand l'énergie du faisceau incident est de l'ordre de grandeur de celle de l'électron.
- Ils peuvent aussi être diffusés. Ce phénomène de diffusion est typiquement corpusculaire : la lumière incidente diffuse dans celui-ci dans toutes les directions de l'espace puis ressort du matériau avec ou sans changement de fréquence selon la direction incidente. Ainsi, lorsque les photons diffusés ont la même énergie (même fréquence, même longueur d'onde) que les photons incidents, le phénomène est appelé « diffusion Rayleigh » ou diffusion élastique. Mais, lorsqu'une petite partie de la lumière est diffusée avec des fréquences optiques différentes que celle des photons incidents, le phénomène s'appelle « l'effet Raman ou diffusion inélastique ». Ce dernier phénomène représente une infime quantité de photons mis en jeu (1 sur  $10^9$  photons).

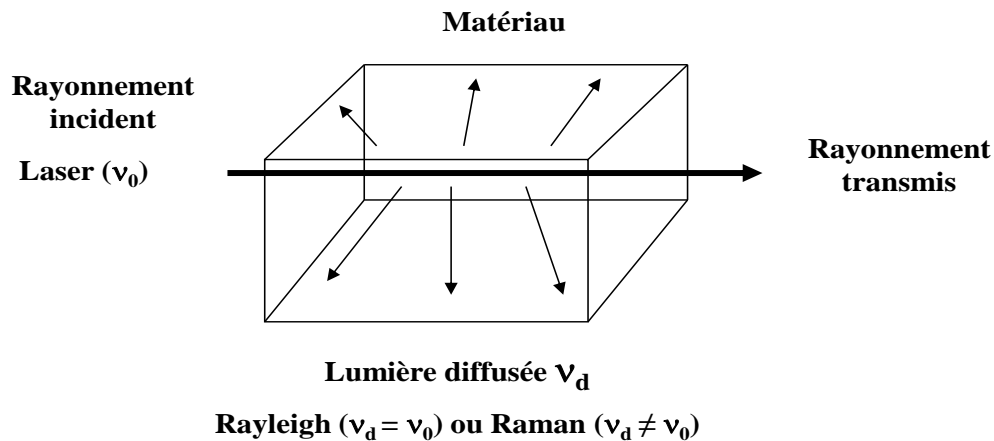


Figure 18 : L'interaction lumière-matière.

### III.4 Principe de l'effet RAMAN

L'effet RAMAN est un phénomène physique de diffusion d'une radiation monochromatique par des molécules mono ou poly-atomiques entraînant l'apparition de radiations de très faible intensité dont la fréquence est différente de celle de la radiation incidente. La différence de fréquence entre le photon exciteur et le photon diffusé correspondant à une transition vibrationnelle, et est caractéristique de la nature chimique de la molécule excitée et par extension du matériau analysé (BARBILLAT *et al.*, 1999) (POILBLANC *et al.*, 2006) :

Sous l'effet de l'excitation des photons, la molécule diffuse la lumière qui est composée de deux types de rayonnement :

- un rayonnement diffusé élastique : la diffusion Rayleigh. Les photons incidents et diffusés ont la même énergie.
- un rayonnement diffusé inélastique : ce dernier se compose de deux types de contributions constituant l'effet Raman : la fréquence des photons diffusés est décalée vers les basses fréquences par rapport à la fréquence de la lumière excitatrice de  $(-\nu_v)$  pour la diffusion Raman Stokes et vers les hautes fréquences  $(\pm\nu_v)$  pour la diffusion Raman Anti-Stokes.

### III.4.1 L'approche classique de la diffusion RAMAN

L'approche classique permet de trouver une justification sur l'existence ou non des raies RAMAN de part et d'autre de la raie de diffusion élastique (Rayleigh).

Un rayonnement électromagnétique est constitué d'un champ magnétique et électrique de même fréquence ( $\nu_0$ ). Il peut donc se coupler avec tout mouvement moléculaire faisant intervenir une variation de l'état de polarisation de la molécule considérée. Cette notion de polarisabilité qui traduit la capacité du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire induit est à la base de l'effet RAMAN. Autrement dit, la polarisabilité traduit la variation de la vibration moléculaire, c'est-à-dire l'oscillation des dipôles induits.

Si l'on considère une onde monochromatique de fréquence  $\nu_0$  incidente sur un matériau (ayant une fréquence de vibration très supérieure de celle de la molécule pour obtenir le phénomène de diffusion) et avec une amplitude d'onde incidente  $E_0$ , son champ électrique est donné par la relation suivante (POILBLANC et al., 2006) :

$$E = E_0 \cos (2\pi \nu_0 t) = E_0 \cos (\omega_0 t) \quad (1)$$

L'interaction entre l'onde incidente et le champ électronique  $E$  de la molécule va créer un moment dipolaire électrique induit  $P$  défini par la relation précédemment vue (POILBLANC et al., 2006) (BARBILLAT et al., 1999) (MENTZEN, 1973) :

$$\mathbf{P} = [\alpha] \cdot \mathbf{E}$$

$P$  : Moment dipolaire électrique (c.m)

$[\alpha]$  : Tenseur de polarisabilité (\*)

$E$  : champ électrique

(\*) La polarisabilité est une propriété tensorielle ou  $\alpha$  est un tenseur de rang 2, représentée par une matrice.

En tenant compte de l'équation (1) c'est-à-dire du caractère oscillant du champ électrique  $E$  ( $E = E_0 \cos (2\pi \nu_0 t)$ ), le moment induit  $P$  s'exprime par :

$$P = [\alpha]. E_0 (\cos 2\pi\nu_0 t) \quad (2)$$

Par ailleurs, étant donné les mouvements de vibrations de fréquence  $\nu_v$  de la molécule, le tenseur de polarisabilité est lui aussi modulé dans le temps de manière sinusoïdale de la façon suivante :

$$[\alpha] = [\alpha]_0 + [\alpha'] \cos 2\pi\nu_v t \quad (3)$$

$[\alpha']$  : Expression du tenseur au 1<sup>er</sup> ordre.

En exprimant  $\alpha$  dans l'équation (2) avec (3), on obtient l'équation globale:

$$P = [\alpha]. E_0 (\cos 2\pi\nu_0 t) = E_0 ([\alpha]_0 + [\alpha'] \cos 2\pi\nu_v t) (\cos 2\pi\nu_0 t)$$

$$D'où P = E_0 ([\alpha]_0 \cdot \cos 2\pi\nu_0 t + 1/2[\alpha'] \cos 2\pi (\nu_0 + \nu_v)t + 1/2 [\alpha'] \cos 2\pi (\nu_0 - \nu_v)t) \quad (4)$$

L'expression (4) montre que le dipôle peut émettre trois fréquences différentes  $\nu_0$ ,  $\nu_0 - \nu_v$ ,  $\nu_0 + \nu_v$ .

Le moment dipolaire induit se trouve doublement modulé se traduisant respectivement par trois termes d'émission différents (BARBILLAT *et al.*, 1999) (POILBLANC *et al.*, 2006) :

- une émission de fréquences  $\nu_0$ , concernant les raies de type Raleigh (diffusion élastique).
- une émission résultant de la diffusion inélastique de fréquence  $(\nu_0 + \nu_v)$ , les raies Anti-Stokes.
- une émission résultant de la diffusion inélastique de fréquence  $(\nu_0 - \nu_v)$ , les raies Stokes.

La diffusion Raman n'a lieu que si  $[\alpha']$  n'est pas nul ce qui veut dire que la vibration moléculaire entraîne une variation de la polarisabilité. L'intensité du rayonnement diffusé est proportionnelle à  $[\alpha']^2$  et donc à  $\nu^4$  (BARBILLAT *et al.*, 1999) (POILBLANC *et al.*, 2006) (GOUADEC, 2011) (MENTZEN, 1973).

Le modèle classique montre bien l'existence ou non des raies due au phénomène de diffusion inélastique (Stokes et Anti-Stokes) de part et d'autre d'un pic de diffusion élastique (Rayleigh). Par contre, le modèle ne donne aucune information sur l'intensité relative des différentes raies de type Stokes et Anti-Stokes.

Remarque :

La spectroscopie Raman est la mesure de fréquences de vibrations d'un réseau cristallin ou d'une molécule (phonons). La théorie des groupes est nécessaire pour analyser ce phénomène puisque chaque vibration peut se décrire comme une représentation du groupe de symétrie de la molécule (Annexe 7). Les modes de vibrations qu'il est possible de mesurer par spectroscopie Raman sont :

- les modes de vibrations dont le vecteur d'onde est nul (ou la longueur d'onde quasi-infinie). Ceci est imposé par la conservation de la quantité de mouvement dans le processus de diffusion.

- les modes de vibration qui provoquent une variation de la polarisabilité du milieu. Ces modes de vibration sont dits *actifs*. Le nombre et le type de symétries de tous les modes normaux d'une molécule de symétrie donnée sont déterminables à l'aide de la théorie des groupes. Il existe certaines règles de sélection décrites dans l'annexe 7 de ce mémoire.

### III.4.2 L'approche quantique de la diffusion RAMAN

Dans ce formalisme, la diffusion est décrite comme l'excitation d'un état virtuel, plus bas en énergie qu'une transition électronique réelle et sa « désexcitation » vers un état vibrationnel réel de l'état fondamental : l'énergie de vibration est alors quantifiée en « paquet d'énergie » et l'interaction lumière-matière peut engendrer différents phénomènes. Dans cette approche, il est donc nécessaire de prendre en considération la théorie de Maxwell-Boltzmann qui concerne la distribution de population concernée en niveau d'énergie.

Lorsque  $\nu_0$  est très supérieur à  $\nu_v$  (fréquences de vibration de la molécule), alors le phénomène le plus probable est la diffusion pour laquelle le mécanisme peut être décrit de façon schématique, de la manière suivante : lors de l'excitation par le photon d'énergie ( $h\nu_0$ ), la molécule transite vers un état virtuel et redescend sur un niveau dit réel. On montre que seuls les niveaux  $\nu_0 - \nu_v$ ,  $\nu_0 + \nu_v$  sont possibles ce qui amène à une diffusion de photons d'énergie  $h\nu_0$  (diffusion de type Raleigh),  $h(\nu_0 - \nu_v)$  (Diffusion Raman Stokes) et  $h(\nu_0 + \nu_v)$  (Diffusion Raman Anti Stokes) (figure 20).



Remarque :

Le phénomène de diffusion Rayleigh est le plus probable tandis que la diffusion inélastique (diffusion RAMAN) représente une infime quantité du faisceau incident soit environ  $10^{-6}$  à  $10^{-9}$ . La probabilité de désexcitation d'un état à un autre peut être classée de la façon suivante :  $P_{\text{Rayleigh}} > P_{\text{Stokes}} > P_{\text{anti-Stokes}}$ . (BARBILLAT *et al.*, 1999) (POILBLANC *et al.*, 2006) (MENTZEN, 1973).

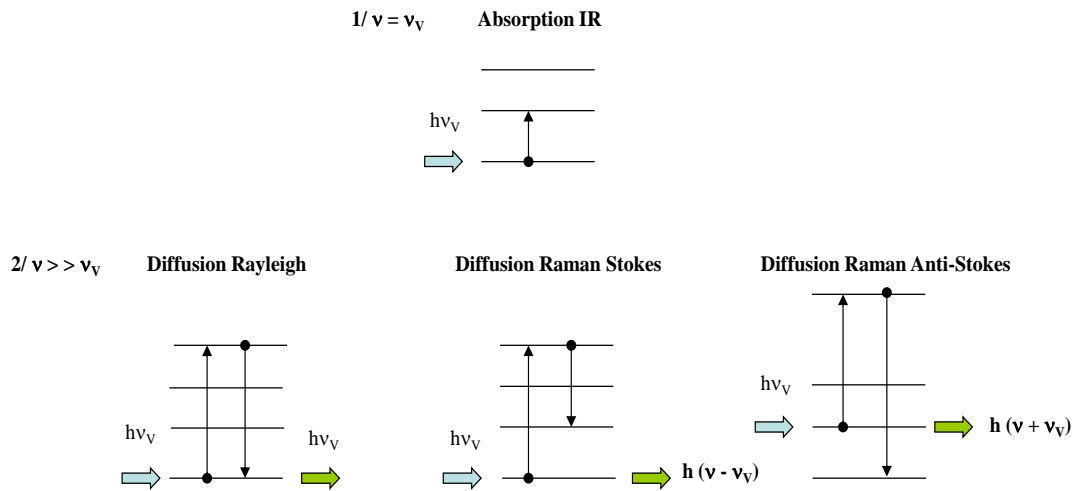


Figure 19 : Les mécanismes de diffusion en spectroscopie RAMAN.

La répartition en niveaux d'énergie des molécules obéit à une distribution Maxwell-Boltzmann à une température donnée.

Seules les molécules se trouvant dans un état excité pourront donner une transition anti Stokes en passant d'une fréquence  $\nu_0$  à  $\nu_0 - \nu_v$ . Etant donné que les modes vibrationnels de basses énergies sont naturellement les plus peuplés, les raies Stokes sont donc plus intenses que les raies Anti-Stokes.

Le rapport des raies Stokes et Anti-Stokes est déterminé par la relation suivante (BARBILLAT *et al.*, 1999) (POILBLANC *et al.*, 2006) :

$$I_{AS}/I_S = (\nu_0 + \nu_v) / \nu_0 - \nu_v)^4 \exp(-h\nu_v/kT)$$

K : Constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K)

T : Température thermodynamique (K)

$\nu_0$ : Fréquence de l'onde excitatrice ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_v$ : Fréquence de vibration de la molécule ( $\text{cm}^{-1}$ )

Remarque :

Il convient de noter que ce rapport permet en pratique de déterminer la température (T) du matériau sous le faisceau du laser pendant l'acquisition RAMAN.

### III.4.3 La diffusion RAMAN dans les solides cristallins

L'onde vibrationnelle peut être décrite comme une particule appelée phonon, en analogie avec le photon de l'onde électromagnétique. Les phonons, qui représentent le quantum des vibrations de la molécule, sont caractérisés par leurs énergies ( $E = \hbar\omega$ ) et leur vecteur d'onde ( $k$ ). Les modes normaux de vibration du cristal sont quantifiés et sont caractéristiques de la nature (éléments, formule) et de la phase (symétrie et arrangement des atomes) du matériau étudié. Dans l'effet Raman, la diffusion d'un photon par le cristal est inélastique avec la création ou l'annihilation d'un phonon : un photon diffusé, d'énergie inférieure au photon incident ( $k_0, \omega_0$ ) est qualifié de processus Stokes (figure 20a). Dans ce cas, il y a création d'un phonon ( $q_j, \omega_j$ ) accompagné d'un photon de pulsation  $\omega_d = \omega_0 - \omega_j$ . Le cristal acquiert une énergie  $\hbar\omega_j$  et passe d'un niveau vibrationnel  $n$  à  $n + 1$ . De la même façon, un processus au cours duquel le phonon est annihilé est dit Anti-Stokes. Le cristal passe d'un niveau vibrationnel  $n$  à  $n-1$  en cédant un quantum d'énergie  $\hbar\omega_j$  (figure 20b) (GOUADEC, 2011) (MIGNONI, 2010).

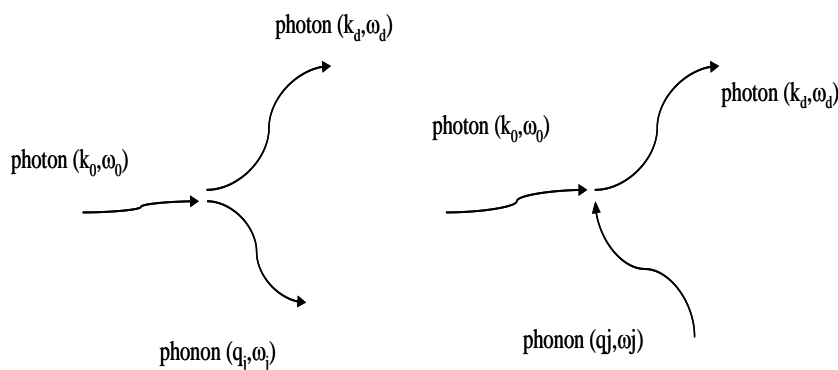


Figure 20 : Création (à gauche - Stokes) ou annihilation (à droite - anti-Stokes) d'un phonon lors du processus de diffusion RAMAN.

Dans le domaine visible, les vecteurs d'onde des photons ont une norme comprise dans l'intervalle suivant (GOUADEC, 2011) (MIGNONI, 2010) (BARBILLAT *et al.*, 1999) (POILBLANC *et al.*, 2006) :

$$0.8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} < k_0 < 1.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

Comme la zone de Brillouin (figure 21) possède une dimension proche de  $\pi/a$  au point K (a étant le paramètre de maille), on obtient une valeur voisine de  $10^{-8}$  cm ou 0.1 nm. Par conséquent, on note que seuls les phonons de la première zone de Brillouin ( $q = \pi/a$ ) sont concernés via la règle de sélection  $|k_0 - k_d| = |\pm q_j|$ .

$k_0$  : Vecteurs d'onde des photons incidents.

$k_d$  : Vecteurs d'onde des photons diffusés.

$q_j$  : Vecteur d'onde des phonons.

On exprime alors le vecteur d'onde de la lumière diffusé par  $k_d = k_i \pm q_j$  et sa fréquence par  $\nu_d = \nu \pm \nu_v$ .

$\nu, k_i$  : Fréquence et vecteur d'onde des photons incidents.

$\nu_d, k_d$  : Fréquence et vecteur d'onde du photon diffusé.

$\nu_v, q$  : Fréquence de la vibration du réseau et vecteur d'onde de phonons dans la première zone de Brillouin.

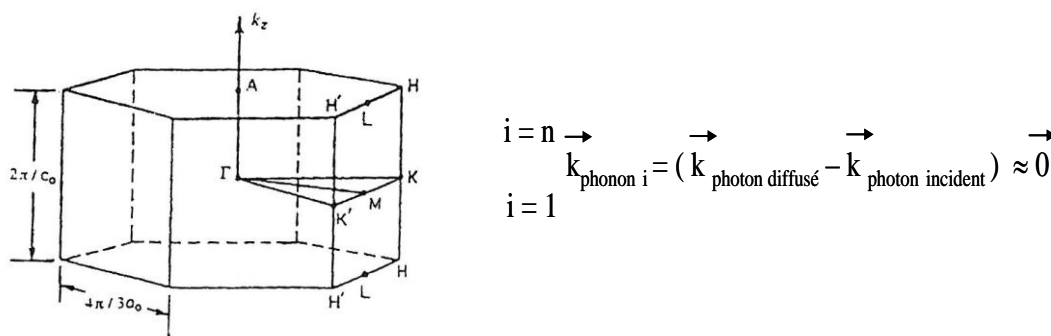


Figure 21 : Zone de Brillouin du graphite comprenant les points de symétries  $\Gamma$ , K et M et la règle de sélection des vecteurs d'onde des phonons (diffusion RAMAN).

La représentation des phonons mis en jeu lors de la diffusion RAMAN en fonction de leur position dans la zone Brillouin (entre  $\Gamma$  et K, M) est donnée généralement par la courbe de dispersion (figure 22) (fréquence des phonons en fonction de leur position dans la zone de

Brillouin) : elle montre l'existence de deux branches représentant deux types de phonons, l'une acoustique (A), l'autre optique (O) pour deux atomes différents ou non-équivalents dans la maille élémentaire. Si l'on prend comme modèle une chaîne linéaire, on introduit la notion de branche acoustique longitudinale (LA) et transversale (TA). Pour des cristaux, les vibrations peuvent être orthogonales au vecteur d'onde, d'où l'existence de branches optiques transversales (TO) et longitudinales (LO). Les branches acoustiques (A) sont caractérisées par une très faible fréquence ( $<10 \text{ cm}^{-1}$ ) et donne lieu à la diffusion Brillouin (TA et LA). Les branches optiques (O) possèdent une fréquence plus importante comprise entre  $10 \text{ cm}^{-1}$  et  $5000 \text{ cm}^{-1}$  et représente la diffusion RAMAN (TO et LO) (BURCHELL *et al.*, 2007). Si le solide possède N atomes, la courbe de dispersion comportera 3N branches de phonons. Lorsque la diffusion n'implique qu'un phonon (premier ordre), celui-ci se trouve nécessairement au centre de la zone de Brillouin (point de symétrie  $\Gamma$ ) sur la branche optique conformément à la règle de sélection pour laquelle  $k = 0$  ( $\pm \pi/a$  bord de la zone de Brillouin). Les spectres d'ordre supérieur permettent d'explorer toute la zone Brillouin (points de symétrie en K et M) lié à la création d'harmoniques (deux phonons). La courbe de dispersion permet de montrer qu'il existe une densité de phonons ayant des fréquences spécifiques présentes sur certaines branches à différents points de symétrie dans la zone de Brillouin. Le spectre RAMAN d'un matériau est donc une projection de la densité de phonons sur un axe des énergies en fonction de leur fréquence (figure 22).

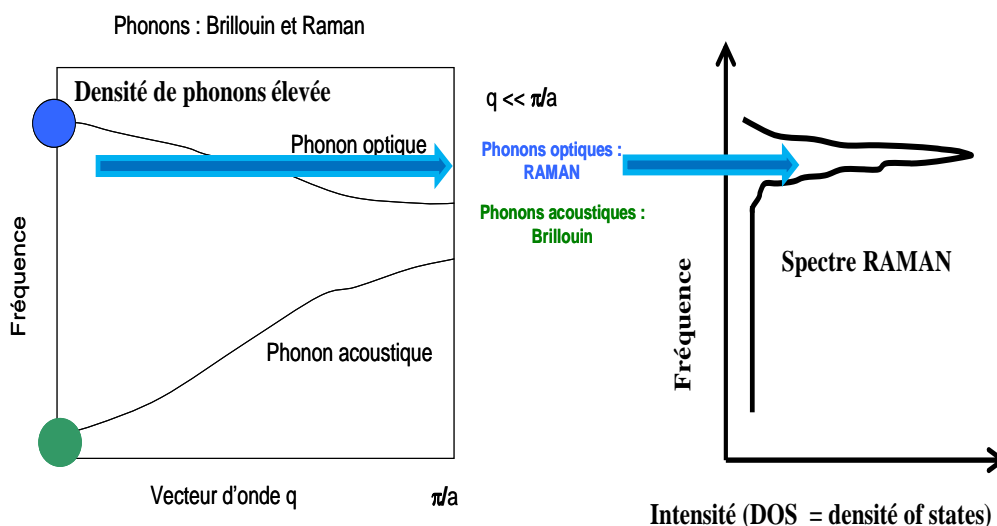


Figure 22 : Courbe de dispersion : domaine des phonons optiques et acoustiques et projection de la densité de phonons sur un axe d'intensité (DOS) en fonction de leur fréquence.

Par analogie avec le traitement quantique de l'effet RAMAN, il est possible de symboliser avec la notion de phonons les mécanismes de diffusion Stokes et Anti-Stokes. Une infime quantité de photons diffusée de pulsations  $\omega_d$  est réémise de la matière avec un changement de pulsation par rapport au faisceau incident  $\omega_0$ . Ainsi, le processus de diffusion va soit créer un phonon dans le cas des raies RAMAN Stokes, soit annihiler un phonon dans le cas des raies Anti-Stokes (figure 23).

Deux cas peuvent se produire.

Si  $\omega_d < \omega_0$  alors  $\omega_d = \omega_0 - \omega_j$  **Diffusion Raman Stokes**

Si  $\omega_d > \omega_0$  alors  $\omega_d = \omega_0 + \omega_j$  **Diffusion Raman Anti-Stokes**

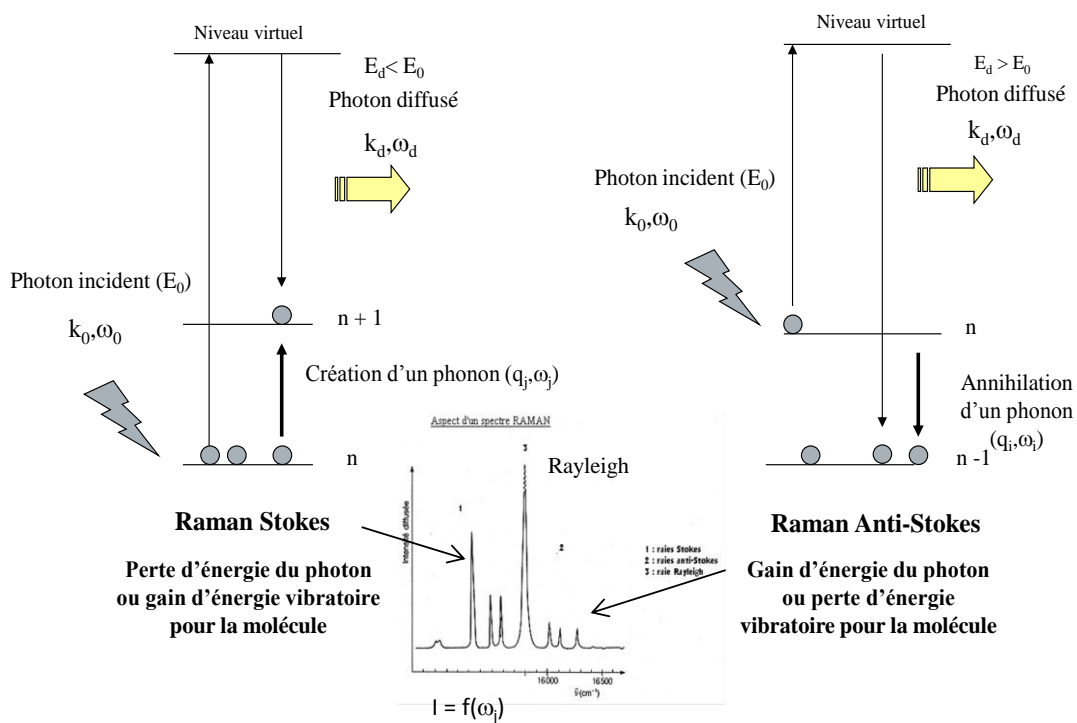


Figure 23 : Mécanismes de diffusion Raman Stokes et Anti-Stokes.

La figure 23 montre les deux transitions possibles entre les niveaux d'énergie de la molécule étudiée. La réponse du matériau de type Raman Stokes ou Anti-Stokes montre qu'elle dépend des niveaux d'énergie de la molécule. Par conséquent, un spectre RAMAN est caractéristique de l'échantillon analysé et constitue « une signature propre ».

### III.5 Analyse d'un spectre RAMAN

Après avoir détaillé la théorie de l'effet RAMAN, il est intéressant d'expliquer la représentation schématique de ce phénomène et les informations que l'on peut extraire de l'analyse d'un spectre. Nous avons précédemment vu que les spectres RAMAN étaient considérés comme une carte d'identité moléculaire du matériau étudié et que des informations importantes pouvaient être obtenues sur son environnement moléculaire.

Par définition, les règles de sélection des raies RAMAN découlent de l'existence d'éléments de symétrie structuraux de la molécule. Dans un matériau parfaitement cristallisé, sans défaut, les phonons se propagent virtuellement à l'infini et les bandes de « vibration » sont infiniment fines et lorentziennes. Le désordre, va donc créer un relâchement des règles de sélection : l'augmentation du paramètre de maille provoque un repliement progressif de la zone de Brillouin qui amène des modes en centre de zone et les rend actifs en spectroscopie RAMAN. Ainsi, la perte des règles de sélection liée à la création de défauts provoque un élargissement de l'espace des vecteurs d'onde  $k$  : la raie initialement présente va s'élargir et, parallèlement, on remarque l'apparition de nouvelles bandes autour de la raie fondamentale (MIGNONI, 2010) (GOUADEC, 2011).

#### III.5.1 Conventions et notations

En spectroscopie de vibration, les nombres d'onde sont utilisés par conventions. La relation qui relie la longueur d'onde  $\lambda$ , la fréquence  $\nu$ , la pulsation  $\omega$ , et le nombre d'onde se présente sous la forme :

$$\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{\nu \text{ (s}^{-1}\text{)}}{c \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}} = \frac{\omega \text{ (s}^{-1}\text{)}}{2\pi c \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}} = \frac{1}{\lambda \text{ (cm)}}$$

$c$  : vitesse de la lumière ( $3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ )

Il convient de noter qu'au lieu de repérer les raies RAMAN par leur nombre d'onde absolu  $\nu_d = \nu_0 \pm \nu_v$ , on préfère mettre en évidence la grandeur propre  $\nu_v$  à la molécule et indépendante de la raie excitatrice  $\nu_0$  (MIGNONI, 2010) (BARBILLAT *et al.*, 1999) (POILBLANC *et al.*, 2006).

Cette grandeur propre appelée nombre d'onde relatif ( $\text{cm}^{-1}$ ) mesure l'écart entre la raie centrale Rayleigh et la raie RAMAN. Elle apparait en abscisse sur un spectre.

De manière pratique, l'acquisition d'un spectre Raman concerne uniquement les raies de type Stokes. L'ordonnée d'un spectre représente une intensité, c'est-à-dire un nombre de coups ou un nombre de coups/seconde. (BARBILLAT *et al.*, 1999) (POILBLANC *et al.*, 2006).

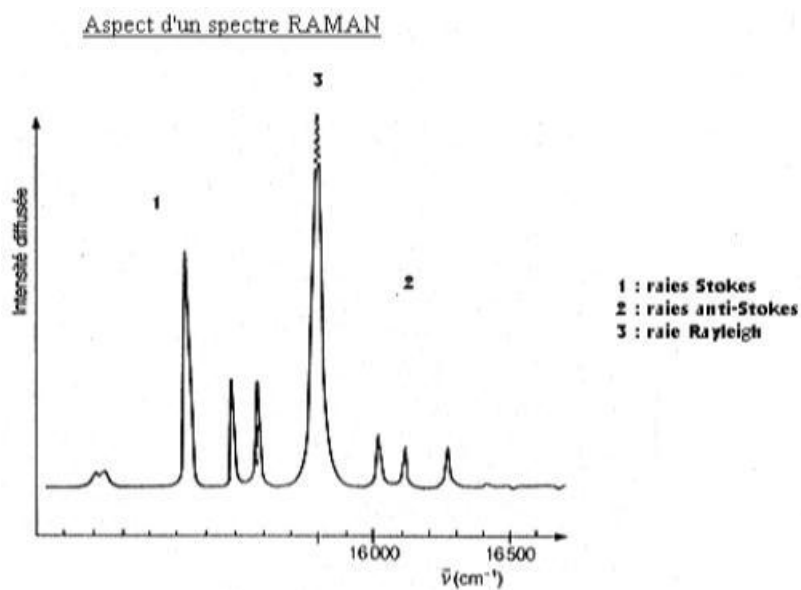


Figure 24 : Spectre RAMAN avec les raies Stokes, Anti-Stokes et Rayleigh.

### III.5.2 Traitement mathématique des données

Le pilotage du spectromètre RAMAN et le traitement mathématique des spectres sont réalisés par le logiciel *LABSPEC 5.0*.

Une fois l'acquisition réalisée, les spectres sont traités mathématiquement à l'aide de nombreuses fonctions mathématiques présentes dans le module "*Treatment of data*" du logiciel *LABSPEC*.

La procédure d'analyse des spectres appliquée dans cette étude est la suivante:

- Suppression des rayons cosmiques (interférences liées à la présence de particules présentes dans l'atmosphère)
- Traitement des lignes de base, extraction des pics

- Suppression du bruit de fond
- Correction et indexation des pics
- Décomposition des pics et intégration des pics par approximation Gaussienne.
- Calcul des paramètres des pics selon la notation suivante :
  - position du pic ou de la raie ( $p$  ou  $\omega$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )
  - amplitude ( $a$ )
  - largeur à mi-hauteur ( $w$  ou FWHM)
  - coefficient gaussien (% de Gaussienne) ( $g$ )
  - surface du pic ou intensité intégrée ( $s$ ).

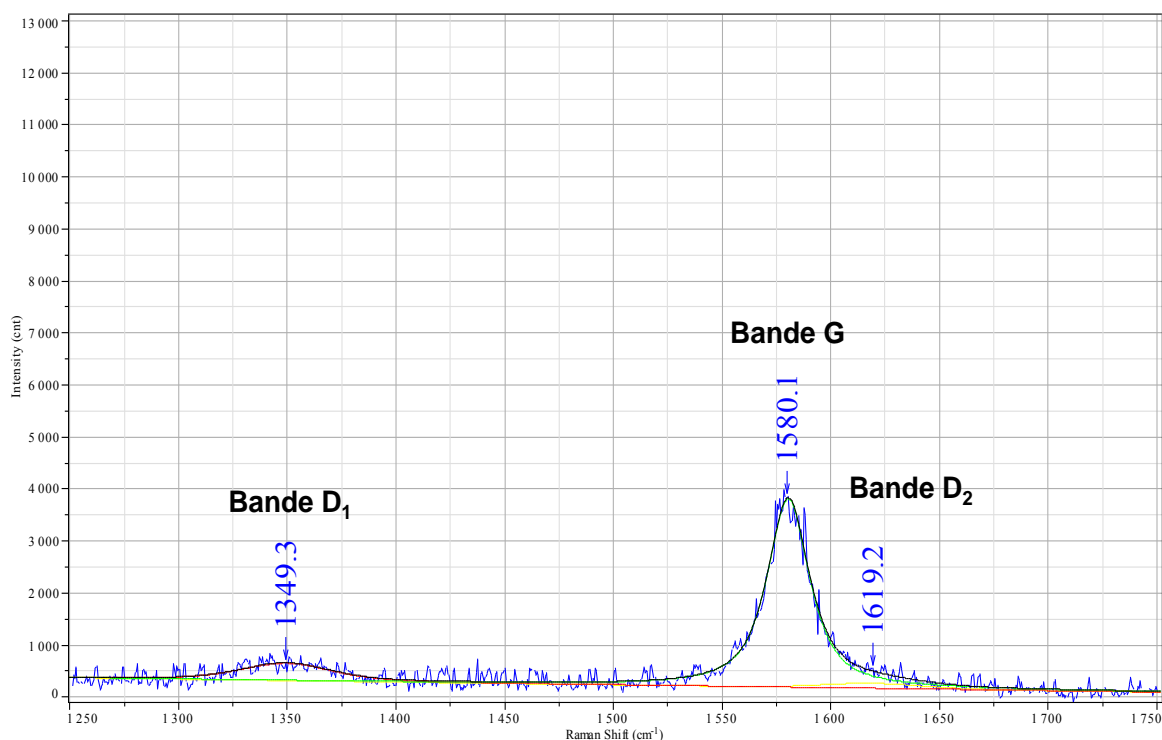


Figure 25 : Exemple d'un traitement de décomposition d'un spectre RAMAN d'un graphite "nucléaire", contenant trois bandes caractéristiques.

### III.5.3 Informations physico-chimiques accessibles

#### Généralités

La spectroscopie RAMAN est une technique d'analyse qui s'applique à tous les corps solides (cristallin-amorphe), gaz ou liquide et qui ne nécessite aucune préparation préalable du matériau. C'est une technique non destructive qui se satisfait d'échantillons de petite taille



( $\mu\text{m}^3$ ) et qui est utilisable dans des milieux inaccessibles, et parfois même hostiles comme cela peut être le cas pour notre utilisation en cellule blindée.

L'analyse d'un spectre RAMAN permet d'identifier la nature des phases cristallines en présence ainsi que la mise en évidence des liaisons chimiques non structurées ou distordues (phases amorphes et phases cristallines déformées) dans un matériau. Par contre, il convient de souligner qu'une matrice métallique n'apporte pas de contribution à la réponse RAMAN (pas de branche optique dans les métaux), les échantillons caractérisés devant présenter des liaisons chimiques polarisables (covalentes, ioniques ou iono-covalentes).

L'acquisition d'un spectre RAMAN permet de recueillir différents types d'informations d'ordre qualitatif détaillé ci-dessous (BARBILLAT *et al.*, 1999) (POILBLANC *et al.*, 2006) (MIGNONI, 2010) (figure 26):

- Le nombre de raies permet de définir la symétrie du solide considéré.
- La position des raies ( $p$  ou  $\omega$ ) nous renseigne sur les énergies des modes de vibrations (fonction de la force de la liaison) et par extension sur le type d'espèces chimiques en présence dans l'échantillon.
- La largeur des pics à mi-hauteur (FWHM) donne des informations sur la structure locale de l'échantillon c'est-à-dire sur le désordre structural de la zone analysée, et est directement liée au temps de vie des phonons. La largeur d'un pic est un paramètre sensible à la nature des liaisons et à leur arrangement autour de la liaison sondée. Le désordre instauré va créer une distribution de l'énergie de vibration autour d'un point fixe de référence, correspondant à un matériau ordonné. Il convient de noter que le désordre n'influe pas toujours sur les mêmes modes de vibration : les modes d'élongation (stretching) sont sensibles au désordre de substitution à courte échelle autour d'un atome (lacunes) tandis que les modes de déformation (bending) sont sensibles au désordre d'orientation. Quant aux modes basse fréquence, ils sont surtout influencés par le désordre à longue distance.
- L'intensité des pics (amplitude  $a$ ) peut être reliée à la concentration de l'espèce dans le matériau mais nécessite la connaissance de données supplémentaires (sections efficaces, volume sondé, etc...). De manière générale, l'intensité est d'autant plus forte que la liaison chimique est fortement covalente.
- Le décalage d'un pic (déplacement) sur l'échelle de nombre d'onde peut être relié à l'état de contrainte ou à la température du matériau.

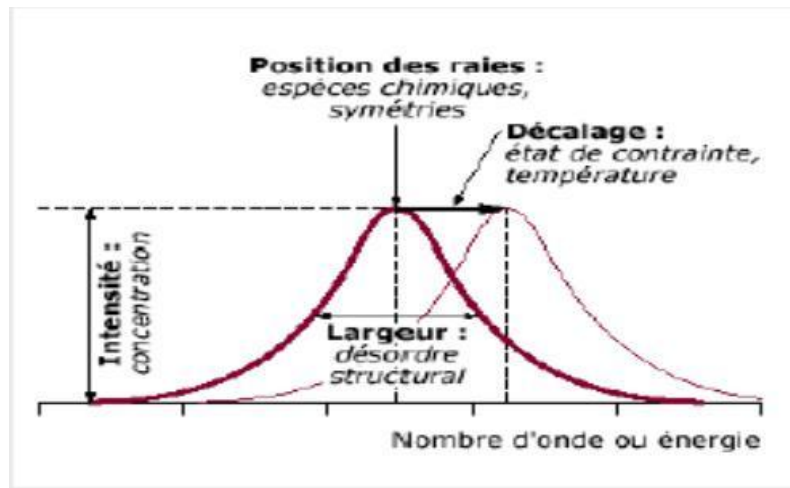


Figure 26 : Nature des informations accessibles à partir de l'étude d'une bande de diffusion RAMAN.

Remarque :

L'analyse quantitative, via la mesure de l'intensité des pics, doit être prise avec beaucoup de précaution. En effet, des différences de transparence, des inhomogénéités des épaisseurs des couches ainsi que le réglage spécifique à chaque spectromètre peuvent entraîner des écarts de mesures. Aussi, l'utilisateur devra garder un sens critique sur les résultats obtenus.

Dans notre étude sur le graphite, les données recueillies les plus intéressantes seront la position des bandes caractéristiques (G, D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> et D<sub>3</sub> situées respectivement à 1580 cm<sup>-1</sup>, 1360 cm<sup>-1</sup>, 1620 cm<sup>-1</sup> et 1540 cm<sup>-1</sup>), le rapport d'intensité des deux bandes principales D<sub>1</sub> et G (intensité de la bande issue du désordre de la structure sur l'intensité de la bande issue de l'ordre soit le rapport I<sub>D1</sub>/I<sub>G</sub>) ainsi que la largeur à mi-hauteur (FWHM<sub>G</sub>) de la bande principale G.

### **Application : Influence de la création de défauts du graphite sur le spectre RAMAN**

La spectroscopie RAMAN apparaît comme une technique sensible à toute modification de structure interne dans un matériau. Dans notre étude, cela concerne la création de défauts dans le graphite liée à l'irradiation neutronique. Véritable empreinte du matériau, le spectre RAMAN d'un graphite est caractérisé par une bande G comme « graphite », associée à une ou plusieurs bandes de désordre appelées D (D<sub>1</sub> et/ou D<sub>2</sub>). L'augmentation des défauts dans un matériau entraîne l'augmentation significative des bandes D parallèlement à la

diminution relative en intensité de la bande G et à son élargissement. Il est intéressant d'expliquer un tel comportement. Dans un matériau bien cristallisé, sans défaut, les phonons se propagent à l'infini (temps de vie et libre parcours moyens importants) et les bandes de vibration sont fines et lorentziennes. Lorsque les défauts apparaissent, les plans présentent des distorsions de réseau (apparition d'ordre à courte distance) d'où la diminution du libre parcours moyen des phonons et de leur temps de vie ce qui conduit à un élargissement de la bande G. On observe des bandes supplémentaires de désordre ( $D_1$  à  $1360\text{ cm}^{-1}$ ,  $D_2$  à  $1620\text{ cm}^{-1}$  et  $D_3$  à  $1540\text{ cm}^{-1}$ ) caractéristiques d'un ordre à courte distance, et liées à l'excitation de phonons non situés au centre de la zone de Brillouin (figure 21) (GOSMAIN *et al.*, 2010). Dans le cas de notre étude, les informations essentielles déterminées à partir des spectres RAMAN sont le rapport d'intensité des bandes  $D_1$  sur G ( $I_{D1}/I_G$  permet de remonter à la taille des cristallites selon TUINSTA *et al.*, (1970)) et les positions en  $\text{cm}^{-1}$  des bandes  $D_1, D_2$  et G.

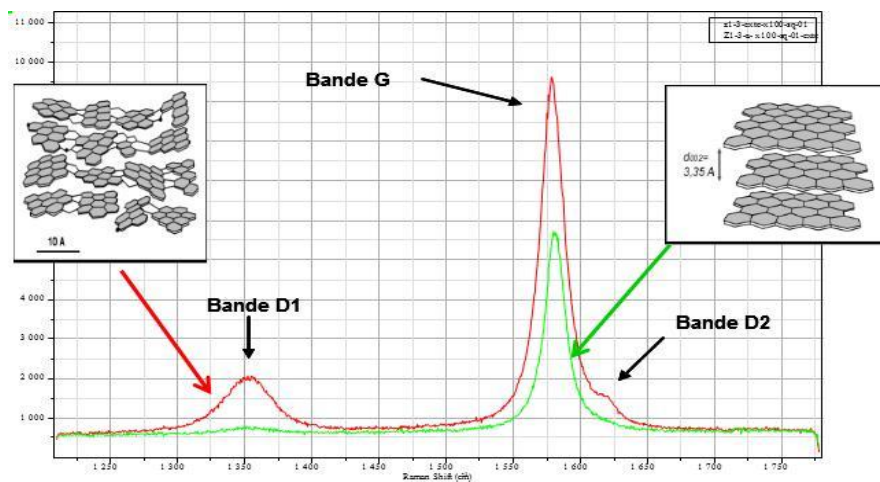


Figure 27 : Spectre RAMAN d'un graphite présentant peu de défauts (bande G) dans les plans de graphène (spectre vert) et d'un graphite dont les plans discontinus sont liés à la présence de défauts (bandes G et D) (spectre rouge).

## III.6 Bilan

### III.6.1 Les avantages de la spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive et non intrusive. L'échantillon n'est pas dégradé au cours de l'analyse, mais l'utilisateur devra faire attention à ne pas choisir une puissance de laser élevée afin de ne pas trop échauffer l'échantillon en surface. D'autre part, il s'agit d'une technique d'analyse optique facile à mettre en œuvre avec un

signal collecté appartenant au domaine du visible. Le temps de préparation est très bref pour un échantillon car celui-ci doit être simplement plan, de petite taille et de rugosité normale. Il s'agit d'une technique d'analyse qui s'applique à tout type de matériaux cristallins comme par exemple des oxydes métalliques, des céramiques mais aussi aux liquides et au gaz, à l'exception des métaux purs. Elle permet de travailler en milieu hostile notamment à haute température et sous pression mais aussi sous atmosphère contrôlée, radioactive ou non, ou encore en milieu aqueux au travers d'un hublot (pour une excitation dans le domaine visible). Du point de vue analytique, la spectroscopie RAMAN se présente comme une technique d'analyse très intéressante pour la caractérisation d'une structure cristalline, car elle permet de définir la nature des phases cristallines dans un matériau, de mettre en évidence les liaisons chimiques distordues (phase amorphes et phases cristallines déformées), d'estimer le taux de désordre, les effets de contraintes, le tout dans un volume d'analyse locale d'environ 2 à 3  $\mu\text{m}^3$ . Les mesures à l'échelle du micromètre sont très utiles lorsque l'on étudie des coupes ou des échantillons présentant des hétérogénéités de surface, ce que ne permet pas par exemple la DRX classique. Cet avantage, couplé avec une platine motorisée, permet également d'obtenir des cartographies en trois dimensions des zones analysées (BARBILLAT *et al.*, 1999) (POILBLANC *et al.*, 2006) (MIGNONI, 2010).

### **III.6.2 Les inconvénients de la spectroscopie Raman**

C'est une méthode qui peut, de façon vraiment exceptionnelle, détériorer l'échantillon en l'échauffant à la surface si l'on utilise une puissance laser trop élevée. Cela peut être un handicap lorsque l'on veut préserver une surface qui est fragile. De plus, elle ne s'applique pas à tous les matériaux : ainsi, elle est à proscrire pour l'analyse des matériaux métalliques (voir explication chapitre II.I 5.3). En outre, l'intensité des pics dépendra de la nature des liaisons entre atomes. Par exemple, l'intensité du signal RAMAN issu d'un matériau contenant des liaisons purement ioniques sera faible tandis qu'avec des liaisons covalentes, le signal sera plus élevé. En fait, le signal RAMAN sera d'autant plus élevé que le nombre d'électrons mis en jeu sera élevé. Du point de vue analytique, les limitations sont liées à la très faible intensité du signal nécessitant un système de détection performant mais aussi, des temps d'accumulation souvent longs. De plus, le signal peut être masqué par des phénomènes tels que la fluorescence nécessitant alors un changement de longueur d'onde.

Selon la nature de l'échantillon, on peut signaler également la possibilité d'avoir des réactions photochimiques pouvant perturber l'analyse.

Concernant le principe du traitement des spectres, la méthode basée sur la comparaison de spectres obtenus sur un échantillon avec un spectre d'un matériau témoin, nécessite une base de données étoffée sur les matériaux. Des outils performants pour le traitement numérique des spectres (logiciel adaptés, comme par exemple LABSPEC) sont également nécessaires (BARBILLAT *et al.*, 1999) (POILBLANC *et al.*, 2006) (MIGNONI, 2010).

### **III.6.3 Comparaison de la technique d'analyse par spectroscopie RAMAN avec d'autres techniques d'analyses**

La technique d'analyse par spectroscopie RAMAN présente des avantages mais aussi quelques inconvénients. Les données recueillies par spectroscopie RAMAN doivent être traitées de manière mathématique ce qui engendre forcément des aléas et un filtrage des informations recueillies. En pratique, l'utilisateur peut s'appuyer sur d'autres techniques complémentaires à la spectroscopie RAMAN telles que la DRX, et parfois le MET afin de confirmer les résultats obtenus. En effet, la DRX permet de caractériser la structure d'un matériau à plus grande échelle (diffraction sur plusieurs plans) tandis que la spectroscopie RAMAN met en exergue le désordre dans une structure à l'échelle des liaisons chimiques. L'annexe 8 du mémoire présente un tableau comparatif de ces deux techniques d'analyses complémentaires avec leurs avantages et inconvénients afin que l'utilisateur puisse choisir, en fonction de ses besoins, l'outil le mieux adapté.

## IV DISPOSITIFS ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

### IV.1 Généralités

Le laboratoire LPCMI dispose depuis juin 2004 d'un spectromètre Raman Jobin-Yvon T64000. Une partie de cet équipement (laser, spectromètre, microscope BX40 en "froid") est installée en pièce 25 du bâtiment 625 du LECI afin de conduire des caractérisations sur des matériaux non activés. Une seconde partie de l'équipement (microscope BX50 nucléarisé) est installée à l'intérieur d'une cellule blindée (M16) afin de permettre des analyses sur matériaux radioactifs. La liaison entre le microscope de la cellule M16, le laser et le spectromètre (tous deux situés en pièce 25) est réalisée à l'aide de deux fibres optiques : l'une, pour le transport du signal laser excitateur vers le microscope de la cellule M16, la seconde pour l'envoi du signal Raman diffusé par le matériau de la cellule M16 vers le spectromètre.

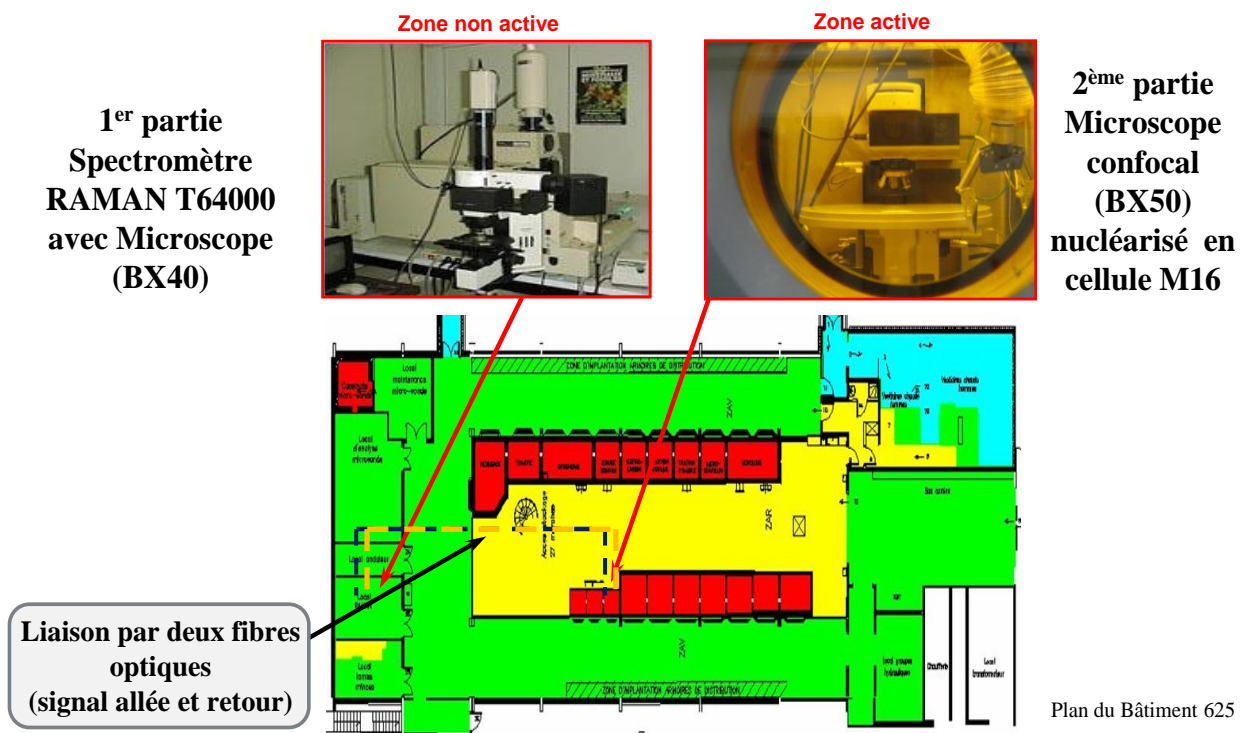


Figure 28 : Localisation de la salle RAMAN et de la cellule M16 dans le bâtiment du LECI.

## IV.2 Le spectromètre RAMAN du LECI

### IV.2.1 Caractéristiques techniques du spectromètre pour l'analyse d'échantillons non irradiés

Le spectromètre RAMAN situé en pièce 25, est un modèle T64000 de marque HORIBA-JOBIN-YVON. L'appareil est constitué de différents éléments : un laser, un spectromètre, un détecteur multi canal, des filtres et un microscope optique (figure 29).

L'objet à analyser est illuminé par une lumière monochromatique générée par un laser de type argon (classe IV de marque Spectra-Physics) possédant une puissance modulable jusqu'à 4 watts et une longueur d'onde de 514.5 nm modulable jusqu'à 457,9 nm.

Le spectromètre, à triple monochromateur, est constitué de fentes (F) et de réseaux (R) que l'on peut coupler de manière à obtenir une luminosité et une résolution spectrale optimale. On peut donc travailler selon différents modes en utilisant un ou trois monochromateurs. Ceux-ci sont constitués d'un miroir sphérique qui défocalise la lumière pour l'envoyer sur un réseau holographique qui diffracte la lumière et l'envoie sur une fente, excluant la diffusion Rayleigh (élastique). Le premier étage, basé sur deux monochromateurs avec réseaux 1800 traits, peut être "court-circuité". Le second étage, constitué d'un réseau unique (1800 traits ou 600 traits selon modèle) permet la projection et l'étalement du spectre sur le détecteur. L'acquisition de la réponse RAMAN se fait à l'aide d'un détecteur CCD multi canal *Symphony* (256x1024) refroidi à l'azote liquide avec une bande spectrale de 400 à 1000 nm (soit  $5564 \text{ cm}^{-1}$  à  $-9436 \text{ cm}^{-1}$  en nombre d'onde relatif).

Le système est muni de filtres interférentiels qui permettent d'éliminer les longueurs d'onde parasites. De plus, une lame quart-d'onde a été ajouté sur le trajet optique du laser afin de s'affranchir de l'orientation et de la taille des grains, en polarisant l'onde lumineuse.

Le microscope optique, à transmission ou réflexion, est muni de 3 objectifs x 10, x 50 et x 100 (grossissement 100, 500 et 1000).

Le pilotage du spectromètre, l'acquisition des données ainsi que le traitement numérique des spectres se font à l'aide d'un ordinateur équipé du logiciel LABSPEC 5.0.

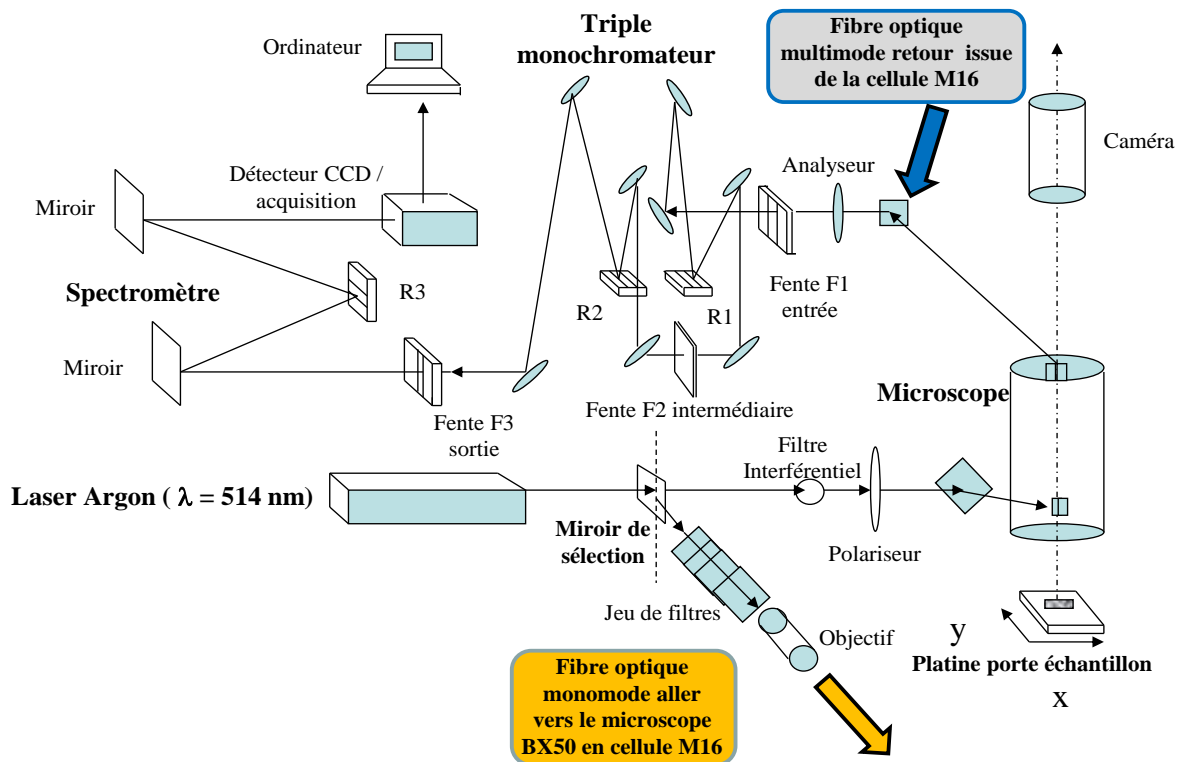


Figure 29 : Schéma du spectromètre RAMAN Jobin-Yvon T64000.

Remarque:

Au cours du stage, de nombreuses améliorations techniques ont été réalisées sur l'ensemble du spectromètre RAMAN. Sur la partie en "froid" du spectromètre, le capteur CCD *Symphony* a été changé et étalonné dans le but d'améliorer le rapport signal/bruit et sa sensibilité. Le changement de diode CCD a nécessité l'adaptation de nouveaux shutters (diaphragme) en entrée de détecteur pour l'analyse en salle RAMAN et en cellule M16. De plus, le pilotage, l'acquisition et le traitement des spectres ont été améliorés par l'acquisition d'un ordinateur muni du logiciel *LABSPEC 5.0*. Sur la partie en "chaud", la platine du microscope en cellule M16 a été connectée à un nouveau contrôleur de type *Tango* permettant son pilotage à distance via un joystick et le logiciel de commande.

Ainsi équipé, il est possible d'établir des cartographies de spectres RAMAN sur une surface d'échantillon. L'annexe 9 du mémoire présente en détails les caractéristiques techniques du spectromètre T6400.



#### IV.2.2 Caractéristiques techniques du microscope en cellule M16 pour l'analyse d'échantillons irradiés

La liaison entre le microscope de la cellule M16, le laser et le spectromètre RAMAN en "froid" (tous deux situés en pièce 25) est réalisée à l'aide de deux fibres optiques : l'une, de type monomode, sert de transport du signal optique directement en sortie du laser jusqu'au microscope de la cellule M16. L'autre, de type multimode, sert à l'envoi du signal diffusé issu du matériau vers l'entrée du spectromètre pour l'analyse du signal RAMAN. Pour l'excitation du matériau, le choix s'est porté sur une fibre de type monomode de diamètre 10  $\mu\text{m}$ , plus facilement injectable au centre des optiques dans le but de garder l'effet de polarisation du laser. Pour la fibre de collecte, l'utilisation d'une fibre multimode, de diamètre plus élevé (62.5  $\mu\text{m}$ ) s'impose pour faciliter la collecte du faisceau focalisé dans le cœur de la fibre. Il convient de préciser que le dispositif est muni d'un filtre interférentiel sur le trajet aller et retour de façon à éliminer le bruit de résonance engendré par la fibre optique dont la longueur atteint presque 40 m pour chaque fibre.

Le microscope, placé en cellule M16 se compose de deux parties : une partie constituée par le microscope situé dans la cellule M16, accessible physiquement en cas de problème par la zone arrière (ZAR), et une partie pilotage (pupitre de commande), située en zone avant de la cellule M16 (figure 30).

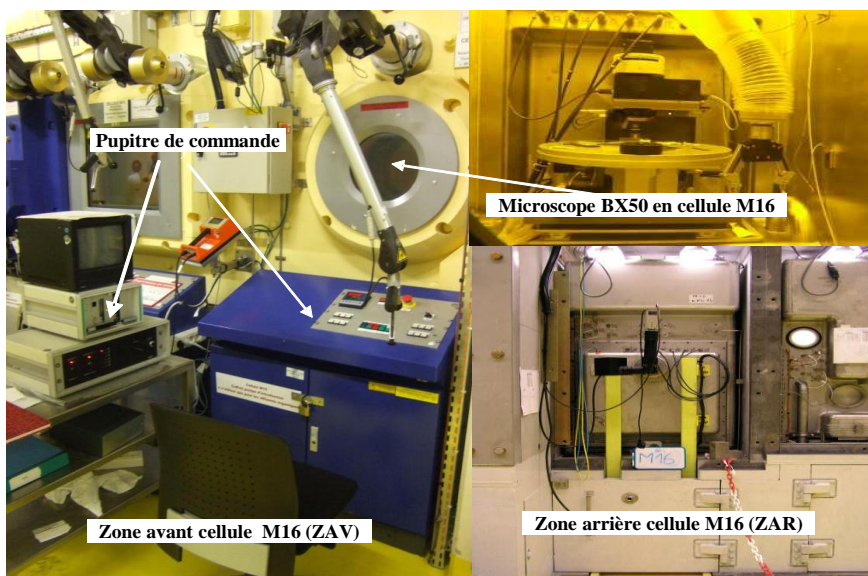


Figure 30 : Photo montage de la cellule M16 : à gauche, le pupitre de commande de la cellule M16 situé en zone avant (ZAV); en haut à droite, le microscope optique en cellule M16 au travers du verre au plomb du hublot; en bas à droite, le dos de la cellule depuis la zone arrière (ZAR) lors de la phase de démontage des protections au plomb.

L'intérieur de la cellule M16 est composé d'un microscope optique confocal (figure 31) de type BX50 et de marque OLYMPUS, nucléarisé par la société Optique PETER. Il est doté d'une platine motorisée (Marzhauser) munie d'un joystick piloté par un contrôleur Tango et permettant le déplacement en x et y. Le déplacement en hauteur (z) du plateau porte échantillon, qui sert également pour la focalisation, est assuré par le boîtier de commande situé sur le pupitre de la zone avant. Le microscope comporte trois objectifs standards x 10, x 50 et x 100 et l'image formée est visualisée grâce à une caméra sur un écran cathodique en zone avant. Le schéma complet du microscope BX50 est présenté en annexe 11. La particularité de ce dernier est qu'il dispose d'un système à objectifs confocaux présenté en figure 31 permettant l'amélioration de la résolution spatiale (distinction de deux parties d'un échantillon situé à des hauteurs différentes). Ainsi, la focalisation de l'échantillon pour les forts grossissements se fait à des distances importantes de l'échantillon permettant une meilleure souplesse d'utilisation et l'observation d'échantillon non plan. Le principe du microscope confocal consiste à éclairer l'échantillon à partir d'une source laser et à effectuer un filtrage spatial du signal provenant de l'échantillon par un diaphragme de très petit diamètre placé dans le plan image du microscope où se forme l'image agrandie de l'échantillon (figure 86 en annexe 9). Le choix de l'ouverture numérique se fait par compromis entre la perte d'information locale et la meilleure résolution spatiale (figure 31 et 86 en annexe 9).

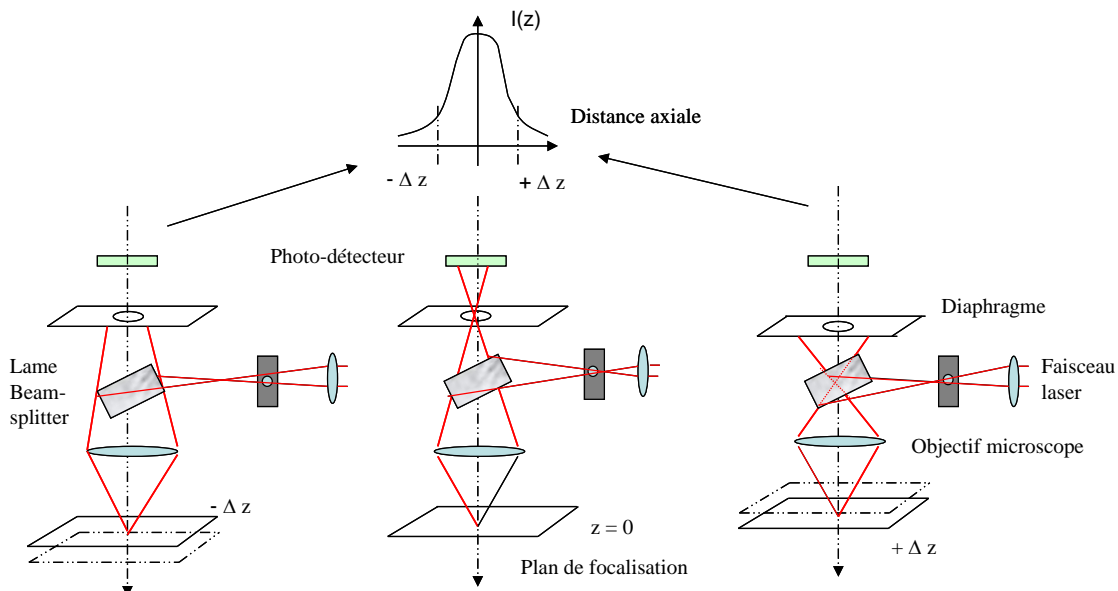


Figure 31 : Schéma d'un microscope confocal. Influence de la position de l'échantillon sur le signal du photo-détecteur

De plus, cette technique permet d'éliminer une grande partie de la lumière indésirable comme le fond continu et la fluorescence provenant de régions situées en dehors du volume focal.

Remarque : Il convient de préciser que le microscope travaille en "pseudo-réflexion", c'est à dire que le faisceau incident est diffusé dans toutes les directions par l'échantillon (effet RAMAN et Rayleigh), mais l'on ne récupère que la partie du signal RAMAN (et Rayleigh) qui est diffusée dans la direction de l'objectif du microscope. Ce signal collecté par l'objectif du microscope est ensuite injecté dans la fibre « retour ».

### **IV.3 Résolution des problèmes techniques du microscope en cellule M16**

Implanté en cellule M16 depuis 2005, le microscope optique a subi de nombreuses défaillances techniques qui ont engendré de longues périodes d'inactivités.

Le premier objectif de ce stage a été de diagnostiquer les problèmes existants, de les résoudre dans un délai respectable et de vérifier le bon fonctionnement du système via des échantillons connus, toute en respectant les contraintes liées à la sécurité dans la cellule. Le second objectif de ce mémoire concerne l'utilisation de la spectroscopie RAMAN comme moyen de caractérisation du graphite nucléaire irradié ou non irradié.

#### **IV.3.1 Mise en sécurité et intervention sur le microscope**

Après accord du personnel de la SEL (Service d'exploitation du LECI), et le contrôle du SPR (Service de Protections contre les Rayonnements), l'ouverture de la cellule M16 a été réalisée en zone arrière. Les plaques de plomb assurant la barrière aux rayonnements radioactifs ont été démontées et un sas en vinyle a été placé sur la face arrière de la cellule M16 (figure 32).

Le microscope, placé sur un chariot, a été extrait du caisson de la cellule à l'aide d'un rail dans le sas vinyle assurant le confinement d'éventuelles poussières radioactives. Les interventions sur le microscope dans le sas vinyle sont réalisées avec une tenue spéciale étanche (combinaison Tyvek intégrale, gants, et masque avec cartouche) assurant une barrière de protection aux poussières radioactives susceptibles de contaminer l'intervenant.

Les interventions dans le sas vinyle, en combinaison intégrale et en masque sur le microscope extrait de la cellule présentent de nombreux désagréments : le microscope optique est placé dans un espace confiné, peu accessible, et l'utilisation de plusieurs couches de gants de protection diminue considérablement l'agilité des doigts pour le réglage des vis micrométriques permettant l'ajustement des éléments d'optiques dans les trois dimensions de l'espace. Par conséquent, et du fait de la pénibilité du travail, la durée des interventions est limitée à 2 ou 3 heures de travail au maximum par journée.

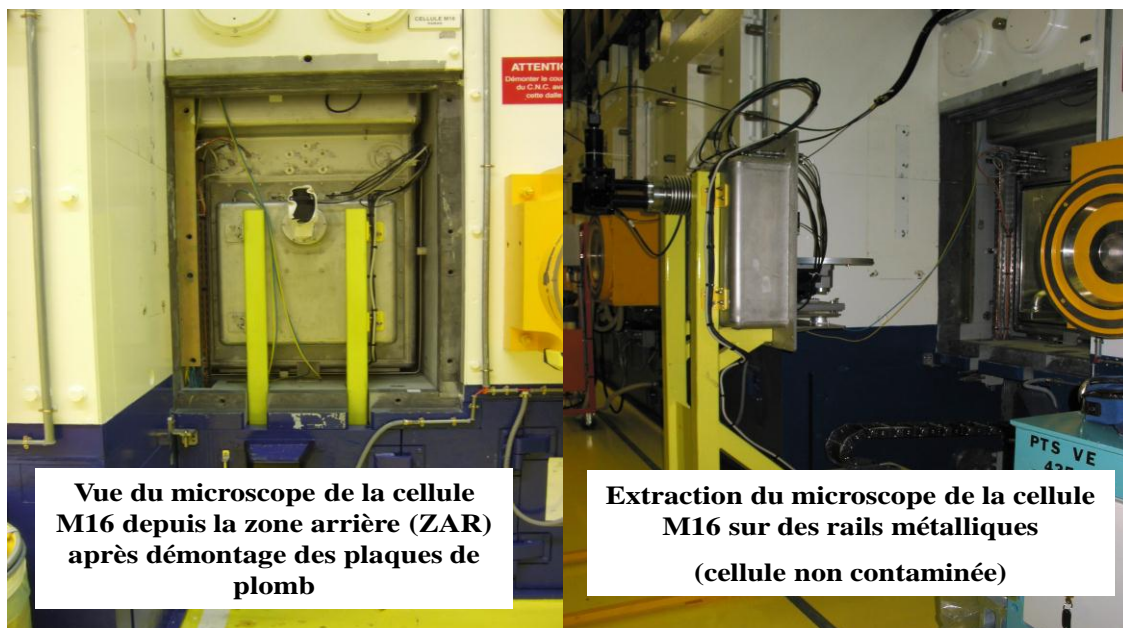


Figure 32 : Vues depuis la zone arrière (ZAR) du microscope de la cellule M16.

#### IV.3.2 Diagnostique des problèmes techniques

Des problèmes de pertes de signal en retour de fibre optique ou à l'entrée du spectromètre pour l'analyse ont été constatés, problèmes probablement dus à un mauvais alignement de la fibre optique retour avec le faisceau collecté. Ensuite, un problème de réglage des optiques à l'intérieur du boîtier du microscope BX50 engendrant une mauvaise focalisation du spot laser sur l'échantillon, a été décelé. Enfin, il semblerait que les performances optiques de certains composants se soient détériorées au cours du temps. Dans le but de résoudre ces problèmes techniques, il est donc nécessaire d'agir sur les réglages des différents

composants optiques installés dans le microscope optique BX50, ainsi que sur les positionneurs de fibres optiques assurant le couplage fibre-faisceau laser.

Remarques : Par définition, une fibre optique possède un coefficient d'atténuation linéique correspondant à l'affaiblissement du signal au cours de la propagation. Cette valeur est estimée à environ 30 dB/km. Compte tenu de l'échelle logarithmique, il est donc tout à logique d'obtenir une valeur de puissance nettement plus faible après passage du signal laser dans une fibre optique.

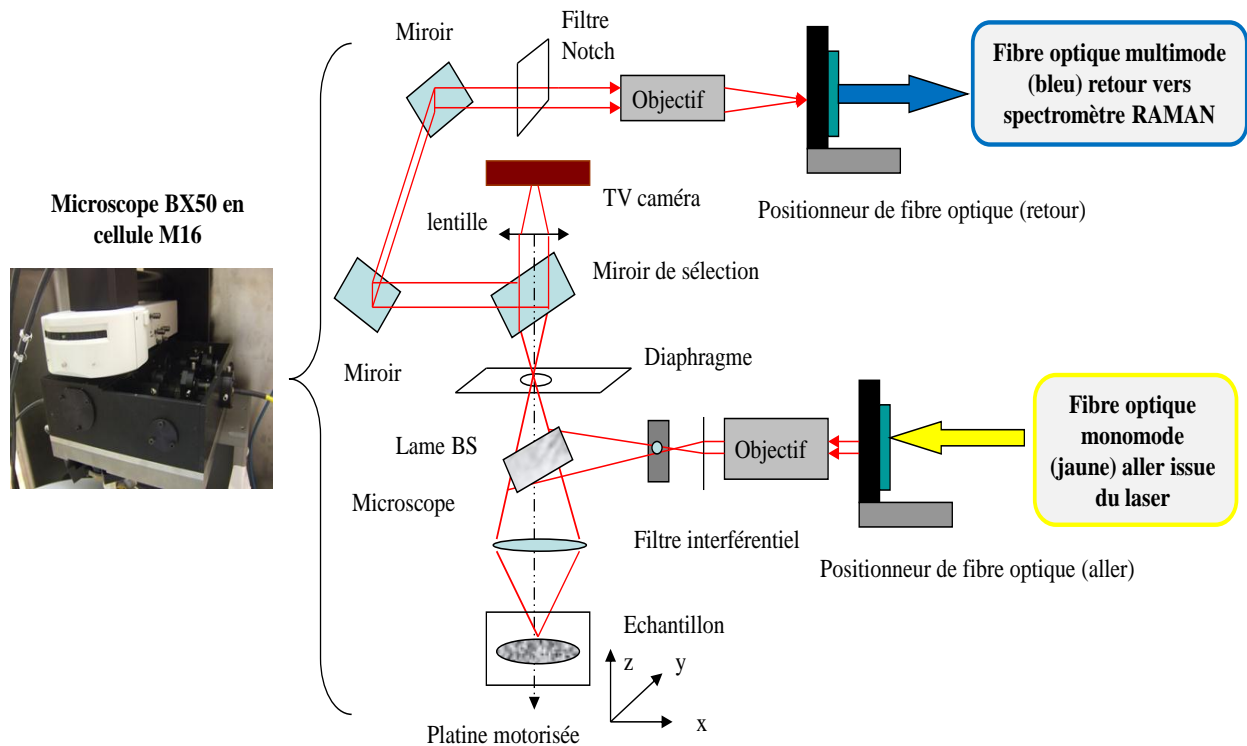


Figure 33 : Schéma du microscope BX50 placé en cellule M16.

### IV.3.3 Couplage des fibres optiques entre le microscope en cellule blindée et le spectromètre en "froid "

Un des problèmes constaté concerne la perte du signal diffusé issu du matériau et focalisé dans la fibre optique retour. Ce problème est probablement dû à un mauvais centrage du positionneur de fibre retour.

Pour rappel, le couplage du microscope M16 aux fibres optiques se fait en deux étapes :

- une fibre optique monomode assure l'acheminement du signal laser en pièce 25 vers le microscope placé à l'intérieur de la cellule M16.

- une fibre optique multimode assure l'acheminement du signal diffusé par le matériau du microscope BX50 en cellule vers la pièce 25 où se situe le spectromètre.

Le branchement des fibres optiques aller et retour sur la paroi du caisson du microscope est assuré par deux systèmes mécaniques identiques (figure 34) constitués de vis placées à  $120^\circ$  et permettant le déplacement de la fibre en x et y. En fait, le positionneur de la fibre aller monomode (à gauche sur la photo) demeure opérationnel et son système relativement basique suffit amplement pour introduire un faisceau issu d'une fibre optique monomode de diamètre 10 micron environ dans les optiques d'un microscope. Le problème concernerait plutôt le second positionneur (à droite sur la figure 34), chargé de positionner la fibre optique retour dans l'axe du faisceau RAMAN collecté : en effet, le positionneur de la fibre multimode retour n'est plus opérationnel dans la mesure où les vis de réglage (x et y) sont grippées.



*Figure 34 : Photographie des deux anciens positionneurs de fibre (à gauche, celui de la fibre optique aller, à droite celui de la fibre optique retour) situés sur la paroi latérale du microscope BX50 en cellule.*

Le signal collecté issu du matériau est focalisé par un objectif avant d'être injecté dans la fibre optique multimode retour. En fait, l'objectif possède un faible grossissement (x10) et

une ouverture numérique faible d'environ 0.25 : si l'on calcule le diamètre de la tache émise par l'objectif au point de focalisation, elle est inférieure à 3 micron d'où la nécessité d'avoir un alignement quasi parfait entre le faisceau et la fibre optique. Néanmoins, le diamètre d'environ 65 microns de la fibre optique multimode doit faciliter l'entrée du faisceau optique dans celle-ci. A noter qu'aucune perte de signal ne pourra être tolérée puisque le rapport du signal émis sur le signal RAMAN diffusé est de l'ordre de  $1/10^9$  ce qui constitue un signal extrêmement faible à collecter.

Pour y remédier, l'ancien positionneur de fibre optique retour connecté à la fibre multimode a été démonté et remplacé par un système plus complet. Deux alternatives s'offrent à nous pour régler le problème : soit, envisager l'acquisition d'un positionneur de fibre mécanique permettant le réglage manuel d'une fibre optique via des vis micrométriques, soit d'envisager un système motorisé éventuellement débrayable permettant l'ajustement de la position de la fibre via une télécommande. Après consultation de sociétés spécialisées dans l'optique, le choix s'est porté sur un positionneur de fibre optique manuel permettant son ajustement dans les cinq directions de l'espace avec une grande précision (voir fiche technique en annexe 10). En effet, un système motorisé présentait d'une part un surcoût important (facteur 50) par rapport à un système manuel et d'autre part, une grande complexité pour sa mise en œuvre en cellule blindée.

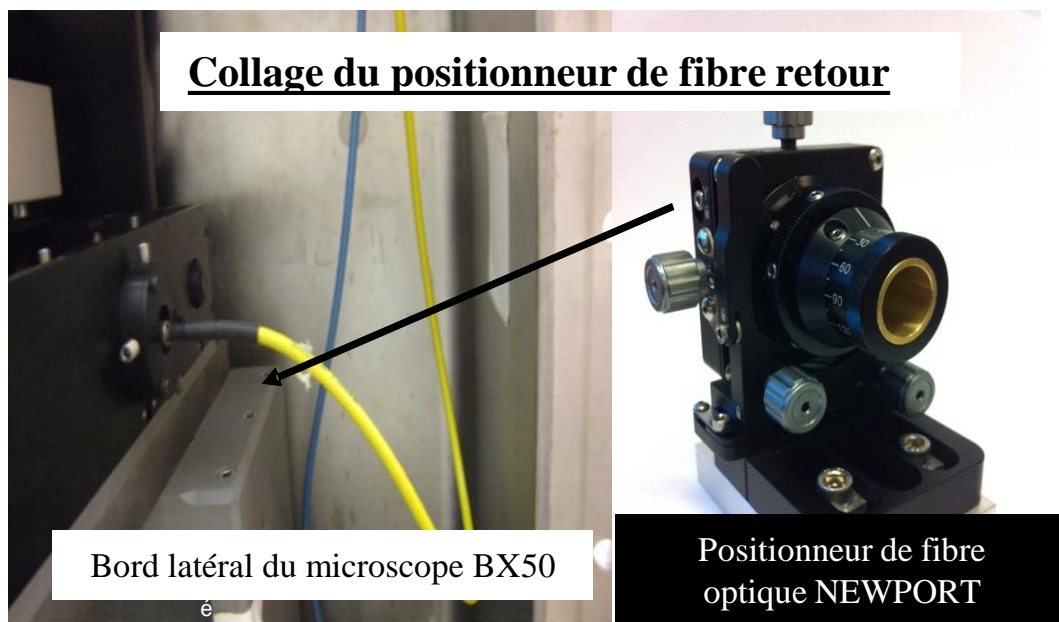


Figure 35 : Fixation du positionneur de fibre optique retour sur le côté droit du microscope BX50 en cellule M16.

Le positionneur de fibre optique sélectionné a été fourni par la société Newport spécialisée dans le domaine de l'optique-laser. Il possède des caractéristiques intéressantes pour notre utilisation *in situ* (Annexe 10) : il permet de réaliser des positionnements de précision avec cinq degrés de liberté ( $X, Y, Z, \theta_X, \theta_Y$ ) pour une fibre optique munie d'un connecteur de type SMA avec l'utilisation d'un mandrin spécifique.

De plus, il dispose de vis de réglage à pas fin (0.25 mm) pour les axes X, Y, et Z avec vis BTR de blocage sans jeu et des vis de réglage à pas de 0.32 mm pour les réglages en azimuth. Il est équipé d'un dispositif de positionnement doté d'une grande stabilité sur le long terme et sous dérives thermiques. Enfin, il s'agit d'un système mécanique réalisé en aluminium et en acier inoxydable peint et ne possédant aucune pièce en plastique. De plus, il possède un pied permettant sa fixation via des vis traversant une glissière, ce qui permet de le positionner correctement par rapport au faisceau laser.

Le nouveau positionneur de fibre a été fixé au microscope par l'intermédiaire d'un support en aluminium. De nombreuses interventions en ZAR sur la cellule M16 ont permis la validation du plan du support du positionneur de fibre optique. Le schéma du support est donné en annexe du mémoire. Celui-ci possède deux trous en parallèle de façon à pouvoir fixer le positionneur à deux endroits différents donc à avoir une course de réglage en z la plus large possible. En effet, lors des interventions en ZAR, il s'est avéré que l'objectif retour, chargé de focaliser le faisceau collecté du matériau dépassait légèrement de la paroi latérale du microscope ce qui ne nous permettait pas de coller le positionneur près de celui-ci. De plus, l'objectif étant un x 10, d'ouverture numérique 0.25, sa distance focale (distance entre l'objectif et le bout de la fibre optique) se situe à environ 9 mm. Cette information est précieuse pour placer le support à une distance adéquate du bord de la paroi du microscope.

La fixation du support sur le bord du microscope se fait par collage à l'aide d'une colle de type cyanoacrylate (Figure 36). Cette solution de collage a été choisie car la plaque inférieure du microscope est en dénal, alliage de tungstène et d'aluminium très difficile à usiner surtout dans un espace très confiné. Le support de fibre collé ne sera pas sollicité en cisaillement. De plus, une cale en aluminium en forme d'équerre a été usinée pour permettre une parfaite position du support par rapport à l'axe de l'objectif.



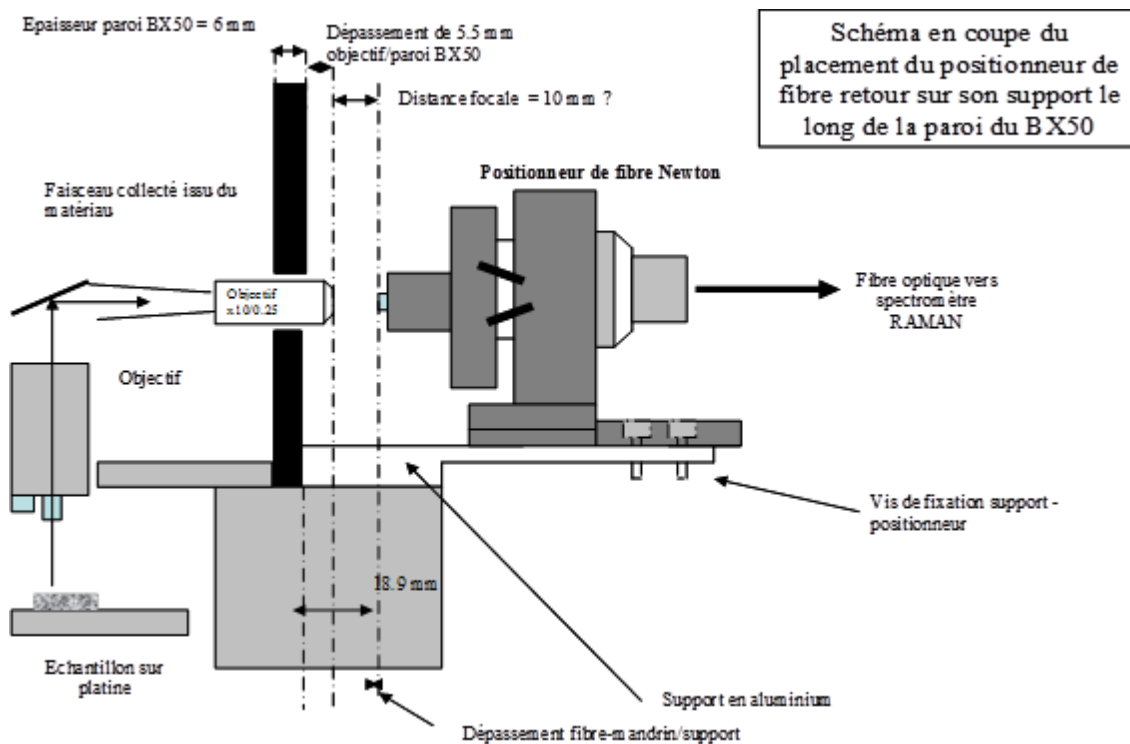


Figure 36 : Schéma du positionneur de fibre collé sur le rebord du microscope BX50.

Une fois le positionneur installé, il est nécessaire de procéder au centrage de la fibre optique retour afin de faire pénétrer le faisceau diffusé issu du matériau dans la fibre optique retour. Malgré un centrage qui semble correct, le spot laser émis au bout de la fibre retour est peu intense. De plus, la tache laser, observable à l'écran sur l'échantillon n'est pas très centrée. Il est donc nécessaire de procéder à un ajustement du positionneur de fibre aller afin de faire coïncider le spot laser aller avec l'axe de la fibre retour.

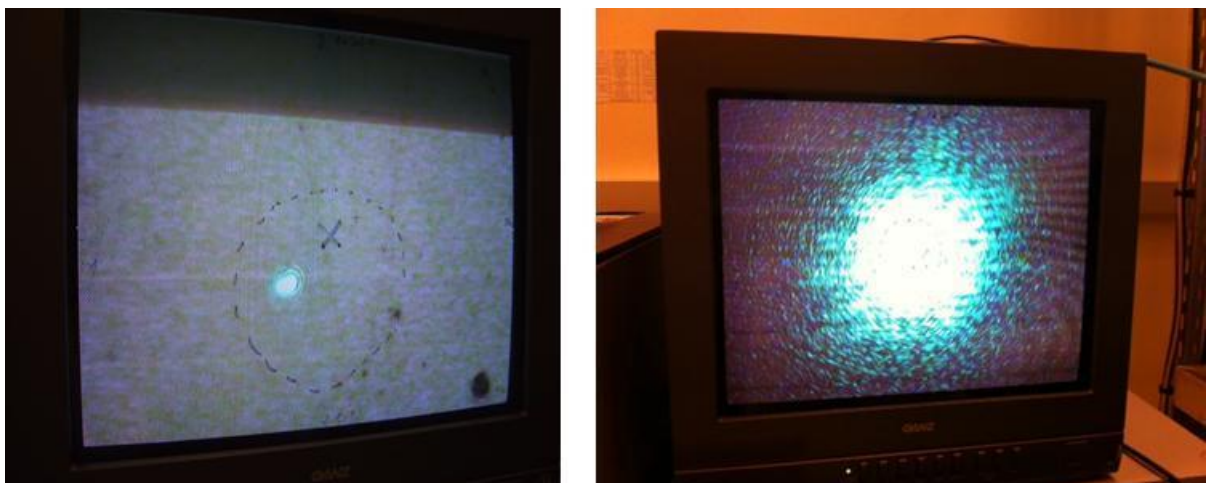
Dans un premier temps, en sortie du laser, nous avons vérifié le centrage et la focalisation du faisceau laser qui rentre dans la fibre jaune monomode en pièce 25 : pour cela nous avons mesuré, avant et après l'objectif, les puissances délivrées et l'intensité du spot. Puis, nous avons connecté une fibre monomode identique à celle présente en cellule (même longueur de 40 mètres) sur le positionneur de fibre optique aller en pièce 25 afin de mesurer la puissance en sortie, et d'optimiser le réglage des axes (x, y et z) du positionneur de fibre et de l'objectif pour obtenir un spot en bout de fibre optique le plus lumineux possible et concentrique.

Après la mise en fonctionnement de l'appareil en cellule et en "froid", nous observons directement le spot laser à la surface de l'échantillon sur un écran de visualisation branché à la caméra du microscope (figure 37). L'objectif consiste à centrer le spot laser au milieu de

l'écran, d'avoir une tache laser de diamètre important, concentrique et homogène en agissant sur différents éléments optiques tels que le positionneur de fibre aller ou les objectifs.

Pour vérifier le positionnement en x, y, z de la fibre optique retour multi-mode, nous avons procédé de la même façon : pour avoir une grande tache à l'écran (figure 37), nous avons déconnecté la fibre retour arrivant au spectromètre pour lui injecter une lumière blanche qui sera visible sur l'écran de contrôle. Nous avons ainsi superposé les deux taches sur l'écran de visualisation, l'une issue de la fibre optique aller transportant le faisceau laser et l'autre issue de la fibre retour, dont la source est une simple lumière blanche.

De nouvelles tentatives d'acquisitions de spectres RAMAN sur un matériau de référence tel que le silicium placé en cellule M16, n'ont malheureusement pas donné d'amélioration puisque le spectre RAMAN se résume à une ligne de bruit de fond. De nouveaux réglages sont donc nécessaires sur d'autres composants optiques du microscope.



*Figure 37 : Ecran de visualisation du spot laser issu de la fibre aller sur l'échantillon. A gauche, visualisation du spot laser sur la surface de l'échantillon dans le cas d'un mauvais réglage de fibre optique retour, à droite, le cas d'un bon réglage de fibre*

#### **IV.3.4 Réglage des éléments optiques du microscope en cellule**

La précédente tentative, qui s'est soldée par un échec, a montré qu'il est nécessaire de pousser le réglage à l'ensemble des composants optiques constituant le microscope BX50 tel que les objectifs, les filtres et les positionneurs dans le but de réaligner l'ensemble des composants, et ce afin d'obtenir un spot laser intense tout au long du trajet optique (figure 87 en annexe 11).

Nous avons donc procédé méthodiquement en réglant chaque élément optique les uns après les autres et en vérifiant les puissances du spot laser (mesureur Lasercheck) à chaque étape du trajet optique ainsi que les caractéristiques (intensité, forme, homogénéité) du spot laser à l'aide d'un carton blanc gradué.

En résumé, la procédure de réglage a été réalisée de la façon suivante :

- Vérification et ajustement du centrage de la fibre optique aller à l'aide des réglages des vis de centrage du positionneur de fibre aller (mesure de puissance et observation du spot laser)
- Positionnement et centrage de l'objectif d'entrée (mesure de puissance et observation spot laser en sortie)
- Mesure de puissance sur échantillon avec objectif x10
- Mesure de puissance en retour (sans le filtre Notch \*)
- Positionnement et centrage de l'objectif retour (mesure de puissance et observation du spot laser)
- Vérification et ajustement du centrage de la fibre optique retour à l'aide des vis de réglages du positionneur de fibre optique retour
- Mesure de puissance laser en sortie de fibre retour/collecte (sans le filtre Notch\*)

Remarque :

(\*) Les mesures *in situ* de puissance laser ont été réalisées sans le filtre Notch. Pour en comprendre la raison, il convient de mettre en évidence le rôle d'un tel filtre dans un système optique de couplage laser-fibre (figure 87 en annexe 11). Le filtre Notch transmet uniquement les longueurs d'onde issues des raies Stokes et Anti-Stokes en éliminant la raie de résonance (raie Raleigh). Par conséquent, le signal qui arrive au spectromètre est épuré de toutes raies parasites. L'utilisation d'un filtre Notch ne permet pas de faire des réglages *de visu* lors d'une opération de maintenance du microscope en cellule car les intensités transmises sont très faibles (élimination de la raie Rayleigh) et aucun signal n'est visible pour l'opérateur. Il est donc nécessaire, lors de l'opération de réglage, de l'enlever temporairement.

Par extension, il convient de noter la présence sur le chemin optique aller, d'un filtre dit interférentiel qui a simplement pour rôle d'éliminer les bruits parasites (résonance de la

fibres optiques) liés à l'utilisation d'une fibre optique pour transporter la lumière jusqu'au matériau.

De nombreux essais ont donc été réalisés afin d'obtenir un réglage optimisé de l'intensité laser, de la forme et de la consistance de la tache laser visualisable à l'écran lors des mouvements de focalisation-défocalisation sur l'échantillon.

Au final, un spot laser suffisamment intense et large a été retrouvé, permettant d'obtenir un spectre Raman caractéristique du matériau de référence (silicium).

Les mesures de puissance ont été réalisées à l'intérieur du microscope placé en cellule M16 à l'aide d'un appareil de mesure de puissance "LaserCheck" dédié aux longueurs d'onde visible (514 nm), pouvant mesurer des puissances comprises entre 0.5µW et 1W. Pour des raisons de sécurité, la puissance du laser incident est limitée à 500 mW au cours des interventions.

<b>Puissance en sortie de fibre jaune</b>	<b>Puissance après objectif d'entrée</b>	<b>Puissance après le filtre interférentiel</b>	<b>Puissance du laser sur échantillon</b>	<b>Puissance en sortie de filtre Notch</b>	<b>Puissance sortie d'objectif retour (avant entrée fibre retour)</b>	<b>Puissance en sortie de fibre retour (entrée spectromètre)</b>
<b>110 mW</b>	<b>72 mW</b>	<b>40 mW</b>	<b>18 mW</b>	<b>1.9 mW</b>	<b>≅ 1.7 mW</b>	<b>≅ 0.1 mW</b>

*Tableau II : Mesures de puissance le long du trajet optique du microscope en cellule M16 pour une puissance en sortie du laser de 500 mW.*

Le tableau II montre les valeurs des puissances relevées à différents endroits du trajet optique. On remarque qu'elles sont tout à fait correctes jusqu'à la valeur mesurée sur l'échantillon. En effet, en spectroscopie RAMAN, on estime qu'une puissance d'environ 18 mW suffit pour obtenir un signal. A l'inverse, une puissance sur l'échantillon trop élevée engendrerait une détérioration due à l'échauffement du matériau et notamment un possible recuit local des défauts d'irradiation. Il faut donc réaliser un compromis entre l'intensité du signal Raman (notamment avec le rapport signal/bruit) et la préservation de la surface de l'échantillon.

Par contre, les mesures réalisées sur le trajet retour après diffusion dans le matériau sont inférieures à celles auxquelles on pouvait s'attendre mais restent peu fiables compte tenu de la difficulté de réalisation des mesures dans un espace confiné. Le "problème" semblerait donc provenir des éléments optiques placés sur le trajet du signal retour.

De nombreux essais préliminaires sur des matériaux de référence ont été réalisés. Les spectres obtenus sont satisfaisants sur le silicium dans le cas d'acquisition de courte durée.

En parallèle, quelques essais ont été réalisés sur du graphite vierge placé en cellule, essais qui se sont avérés relativement satisfaisants. Compte tenu du matériau, les essais ont permis d'optimiser la durée d'acquisition "idéale" en réalisant un compromis entre l'intensité du ou des pics sur le bruit de fond et un temps raisonnable d'acquisition. Au final, un temps d'acquisition moyen de plusieurs heures apparaît comme nécessaire pour obtenir un rapport signal sur bruit correct.

Après de nombreux essais, la décision de refermer définitivement la cellule a été prise en concertation avec la hiérarchie et les personnes de la SEL au sein de l'INB. Afin de ne pas perdre de temps, j'ai réalisé l'opération de fermeture de la cellule M16 en zone arrière de la ligne M. Cette opération, réalisée dans le sas vinyle qui confine la M16 en ZAR, a été réalisée en combinaison étanche avec gants et masques à cartouche. Elle consiste à serrer quelques dizaines de boulons de façon à plaquer la paroi du microscope extractible à la cellule, l'étanchéité étant réalisée à l'aide d'un joint élastomère. Pour vérifier l'étanchéité de la cellule M16, un test est réalisé : il consiste à mettre en dépression (250 mbar) la cellule par l'intermédiaire du système de ventilation interne des cellules et de voir sur une période de quelques minutes si la pression demeure dans une norme acceptable ( $> 100$  mbar). Après validation du test, le sas en vinyle peut être démonté pour laisser place à la manutention des plaques de plomb pour refermer totalement la cellule en zone arrière.

La fermeture de la cellule M16 a engendré à nouveau quelques problèmes sur la manipulation en cellule M16 : en effet, après fermeture, le spot laser a subi un décalage par rapport aux réglages précédents. Le fait de fermer la cellule engendrerait une déformation de la structure du microscope et par extension, un léger déplacement du faisceau laser. Par conséquent, cela a entraîné une légère perte d'intensité du signal amont d'où la perte du signal RAMAN. Pour retrouver suffisamment d'intensité laser sur l'échantillon, il a fallu régler à nouveau la fibre d'entrée en sortie du laser. Un spot suffisamment intense et large a été retrouvé même si ce dernier n'est pas égal à celui détecté initialement. Il sera donc nécessaire d'optimiser le réglage afin de retrouver un signal plus intense et un rapport signal sur bruit de meilleure qualité.

#### IV.3.5 Etat des composants optiques du microscope BX50 en cellule

Les mesures de puissance du laser réalisées tout au long du chemin optique à l'intérieur du microscope BX50 en cellule, ont montré que certains composants optiques (comme la lame *Beam Splitter*) avaient subi un vieillissement naturel au cours de leur utilisation.

Après diffusion dans le matériau, le signal Raman collecté repart au travers de l'objectif puis passe dans une lame dite *Beam Splitter*, comme le montre le schéma du microscope BX50.

Cette lame qui travaille selon deux modes, en transmission et en réflexion, devrait avoir des performances homogènes dans les deux cas, de l'ordre de 50% pour chaque mode. Or, dans notre cas, nous avons tenté de mesurer les puissances avant la lame, après la lame en réflexion, après la lame en transmission. Mais, l'opération a été délicate par le manque d'espace disponible et par la difficulté d'y introduire, sans pouvoir voir ce que l'on fait, un instrument de mesure de puissance sous l'illuminateur du microscope. Nous avons seulement pu relever environ 10 mW avant la lame, et seulement 1.17 mW après la lame en transmission, mais ces valeurs devront être confirmées par d'autres mesures. La lame laisserait passer environ 80 % de la lumière en réflexion et 20 % en transmission. Les performances de la lame *Beam Splitter* ne seraient donc plus en accord avec ce que l'on peut attendre, à savoir un pourcentage de lumière transmise égale à celle qui est réfléchi. Dans la perspective d'améliorer les performances du signal RAMAN retour, il semblerait nécessaire d'envisager son remplacement lors d'une nouvelle intervention et en conséquence, un réglage des composants optiques complet à l'intérieur du microscope optique placé en cellule. Néanmoins, les essais réalisés jusqu'à présent et présentés dans ce mémoire, permettent d'obtenir des résultats exploitables et satisfaisants sur le graphite irradié étudié en cellule.

De plus, comme pour le microscope BX40 en froid, il est question d'installer dans le microscope BX50 en cellule blindée, une lame quart d'onde permettant ainsi de s'affranchir de l'orientation des grains dans certaines configurations délicates. Néanmoins, cette hypothèse reste en pratique assez difficile à mettre en œuvre (manque de place *in situ*) et l'adjonction d'une telle lame aurait pour conséquence de modifier l'orientation du signal qui sera transporté dans la fibre optique. A l'heure actuelle, le fabricant n'a pas suffisamment d'expérience dans ce domaine spécifique sur les conséquences de l'ajout d'une lame sur le signal RAMAN, d'où la nécessité de poursuivre un développement technique à ce sujet.

#### **IV.3.6 Résultats obtenus lors des dernières interventions sur le microscope BX50 en cellule.**

Après une période d'exploitation de l'équipement RAMAN pour les besoins de ce mémoire (voir résultats en chapitre V), deux autres interventions distinctes ont eu lieu courant mars et mai 2012. Compte tenu des résultats très satisfaisants obtenus, la rédaction de cette partie supplémentaire nous est apparue nécessaire.

La première intervention a consisté à ré-ouvrir la cellule M16 pour réaliser une opération de nettoyage des optiques du boîtier du microscope. Lors de son ouverture, les agents du Service de Protection des Rayonnements (SPR) ont constaté que le plateau porte échantillon du microscope avait été contaminé, probablement à cause des poussières de graphite déposées au cours des précédents essais. L'opération de décontamination a consisté à nettoyer les parties contaminées du microscope à l'aide de lingettes imbibées de solvant de façon à retrouver un taux de contamination acceptable pour une intervention.

Ensuite, le nettoyage des optiques à l'aide de coton tige a pu avoir lieu. Cette opération, délicate à l'aide de gants, habillé en tenue étanche avec le masque, a nécessité le démontage complet de l'illuminateur et du boîtier de la caméra pour accéder au boîtier où se trouve tout le système optique. Le nettoyage de certains composants a permis de montrer que certains composants optiques étaient sales et poussiéreux. Ensuite, un réglage dans les trois dimensions de l'espace des optiques nettoyées a été fait de façon à réaligner grossièrement le système à l'aide d'une faible puissance du faisceau laser.

Parallèlement, un dispositif optique permettant le réglage de l'alignement du faisceau laser dans la fibre optique aller (en pièce 25) a été réalisé. En effet, les nombreux essais accumulés au cours du temps ont montré la nécessité d'avoir un faisceau laser parfaitement aligné (surtout en inclinaison) pour l'injection dans la fibre optique aller (fibre jaune). Ce dispositif, très simple, est composé d'un tube fixé sur l'entrée de l'objectif, solidaire de son réglage en x, y et z (figure 38). La procédure à suivre pour aligner le laser avec le positionneur de fibre optique aller se fait en deux étapes : d'abord, on glisse dans le tube un miroir circulaire spécialement usiné. Ensuite, on place devant le laser un carton muni d'un trou laissant passer le faisceau incident. Le faisceau laser incident passe au travers du trou du carton pour être ensuite réfléchi dans le miroir circulaire et le faisceau retour est, au final, visualisé sur le papier carton. L'opération consiste à l'aide de lunette de réglage laser, à faire confondre (sur le carton) la tâche réfléchi du laser sur le faisceau incident du laser, en jouant sur la position du laser (x, y et z avec pieds réglables du laser). Ensuite, à la place du

miroir, on glisse dans le tube, un cylindre percé d'un trou en son centre, de diamètre légèrement supérieur à celui du faisceau laser (diamètre de 1,4 mm). L'opération consiste à faire entrer le faisceau dans ce trou en jouant sur les axes de réglages de l'objectif (x, y et z) solidaire du tube. Ensuite, une fibre optique similaire à celle placée en cellule, est fixée sur le positionneur de fibre placé derrière l'objectif. Tout en agissant sur ce dernier, l'observateur visualise le spot laser sortant à l'autre extrémité de la fibre sur un papier blanc jusqu'à ce que la tâche soit intense et circulaire. Au final, la procédure suivie a permis d'optimiser l'injection du laser dans la fibre.

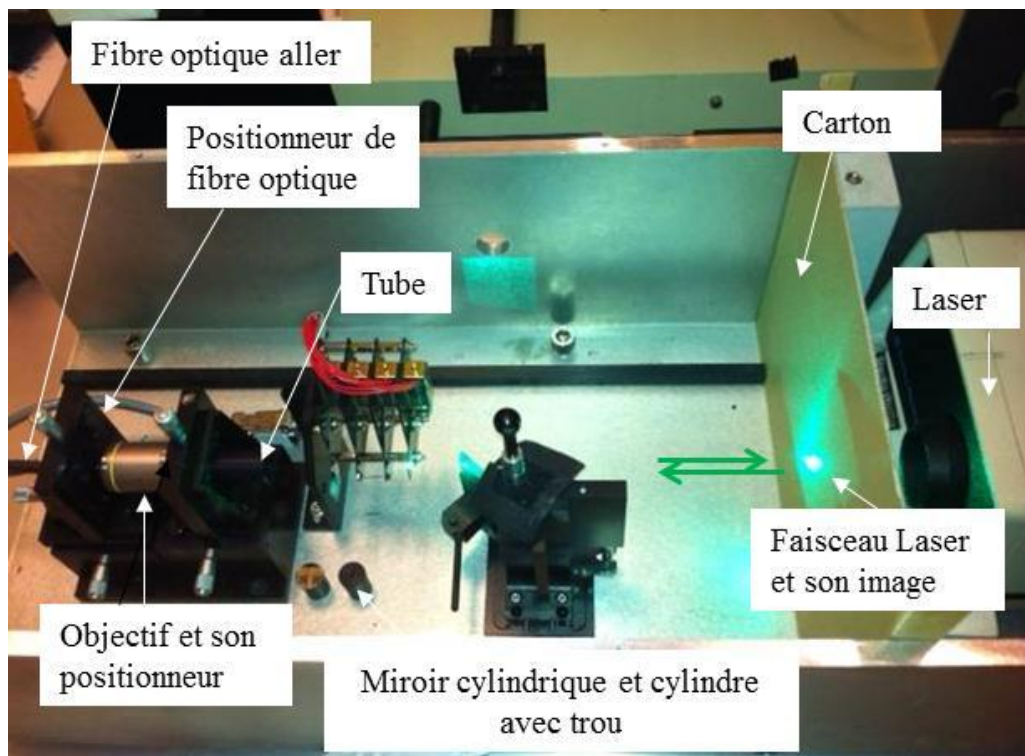


Figure 38 : Vue de dessus du système d'injection du laser dans la fibre: de gauche à droite : la fibre optique, le positionneur de fibre, l'objectif et son positionneur, le tube, le carton et le laser.

La deuxième intervention qui a eu lieu en mai 2012, à consisté à régler les éléments optiques du microscope de façon méthodique et précise afin d'obtenir un signal RAMAN le plus intense possible.

Le premier constat réalisé (après le nettoyage des optiques et leur remontage) a montré que le spot laser sur l'échantillon visualisé à l'écran n'était pas centré et que la focalisation de ce



dernier ne correspondait pas à la focalisation du matériau (netteté). Nous avons donc procédé par étapes de la façon suivante :

- Réglage de l'objectif (x, y et z) d'entrée du boîtier du microscope en M16 en vue d'obtenir un spot laser centré et homogène à l'écran depuis la zone avant (ZAV).
- Réglage du miroir de la lame coulissante dans le boîtier du microscope en M16 tout en observant le spot laser à l'écran depuis la zone avant (ZAV).
- Visualisation du laser sous l'objectif (X10) du microscope en cellule sur un papier blanc tout en focalisant-défocalisant.
- Réglage de l'objectif (x, y et z) de sortie du boîtier du microscope en M16 tout en observant le spot laser à l'écran depuis la zone avant (ZAV).
- Injection d'une source de lumière au bout de la fibre optique retour (bleue) depuis la pièce 25, parallèlement à l'injection du laser dans la fibre optique aller (jaune) et vérification de la superposition des deux tâches lumineuses à l'écran de visualisation. Un décalage entre ces deux tâches peut être corrigé par un ajustement des réglages des axes des optiques (objectifs d'entrée et/ou sortie et positionneur de fibre optique retour).
- Réglage du positionneur de fibre optique retour du microscope en M16 (axe x, y et z). Ce réglage de la focalisation (axe z du positionneur de fibre optique retour) a été réalisé depuis la cellule afin d'obtenir un spot laser puissant en sortie de fibre optique retour (bleue) en salle RAMAN (pièce 25). Cette opération a bien évidemment été réalisé sans le filtre Notch.

Des mesures de puissances laser ont été réalisées au cours de cette intervention à différents endroits du trajet optique à l'intérieur du boîtier du microscope. A titre d'exemple, pour une puissance du laser théorique d'environ 400 mW soit 360 mW réelle, la puissance mesurée sous l'objectif c'est-à-dire la puissance reçue par l'échantillon, est d'environ 13 mW. Cette valeur semble tout à fait correcte, et amplement suffisante pour obtenir du signal Raman. Ensuite, les valeurs mesurées sur le signal au niveau de l'objectif retour sont d'environ 1,3 mW ce qui semble une valeur correcte par rapport à celles obtenues lors des précédentes interventions (chapitre IV.3.4).

L'ensemble des réglages successifs dans les trois dimensions de l'espace (des objectifs, miroirs, positionneurs de fibre) permet d'obtenir au final une tâche laser centrée à l'écran avec une densité lumineuse uniforme. Après quelques réglages en salle 25 au niveau des

fentes d'entrée et de sortie (spectromètre), des essais ont été menés sur le matériau de référence, le silicium.

Les résultats obtenus par le microscope en cellule M16 ont été significativement améliorés puisque nous avons obtenu un peu plus de 300 coups pour une seconde d'acquisition (à comparer aux 20/30 coups/s des premiers essais). A titre d'exemple, auparavant nous étions entre 300 et 500 coups pour 10 secondes d'acquisition et maintenant, nous sommes entre 3000 et 3800 coups pour ce même temps d'acquisition (figure 39). En résumé, les performances d'analyse RAMAN en cellule ont été améliorées d'un facteur 10 ce qui constitue un excellent résultat.

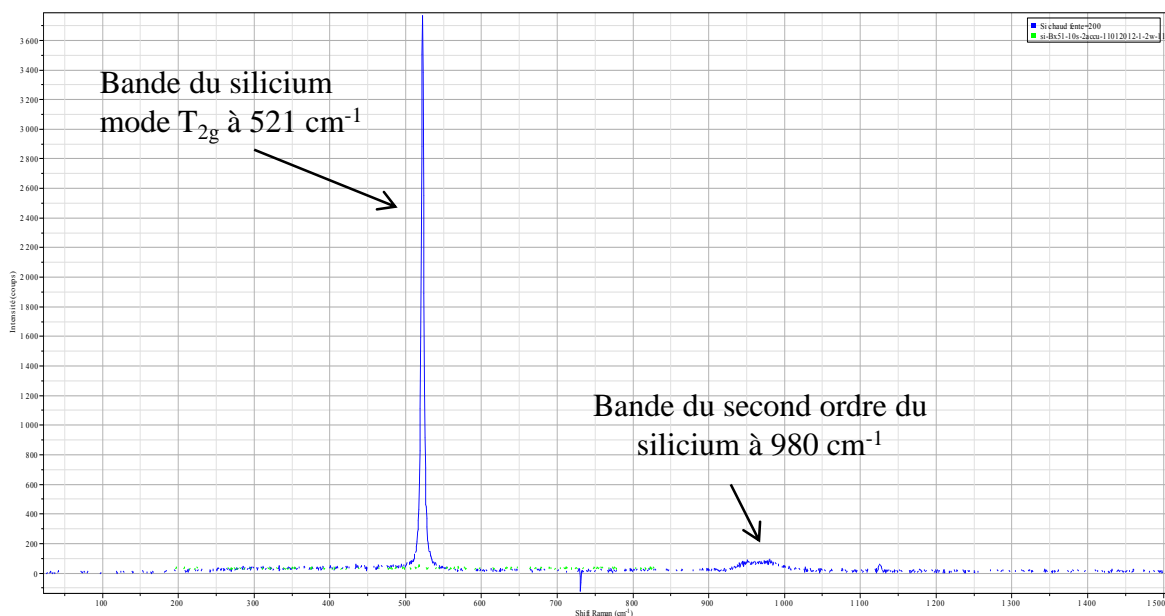


Figure 39 : Evolution du Spectre Raman du silicium pour un temps d'acquisition de 10s (spectre bleu réalisé en 2012, spectre vert en 2011).

De plus, il convient de remarquer que maintenant, nous pouvons distinguer sur le spectre du silicium réalisé en cellule (figure 39), la bande de second ordre assez large située à environ 980 cm<sup>-1</sup>. Cette bande, invisible auparavant, prouve que la résolution de l'analyse RAMAN en cellule a été nettement améliorée.

Au vue des performances de l'analyse quelques essais ont été menés sur un graphite irradié (échantillon G2-27) pour montrer l'évolution du spectre, par rapport aux essais menés il y a quelques mois.

La figure 40 montre l'évolution significative du spectre RAMAN obtenu sur un grain clivé de graphite irradié (échantillon G2-27). Compte tenu de l'amélioration des performances du

système, la puissance laser a été diminuée pour passer de 1.2W à 0.4 mW ainsi que le temps d'acquisition (10800s à 120s). Malgré cela, le spectre obtenu est caractérisé par une intensité relative de bande plus grande et un rapport signal/bruit largement amélioré.

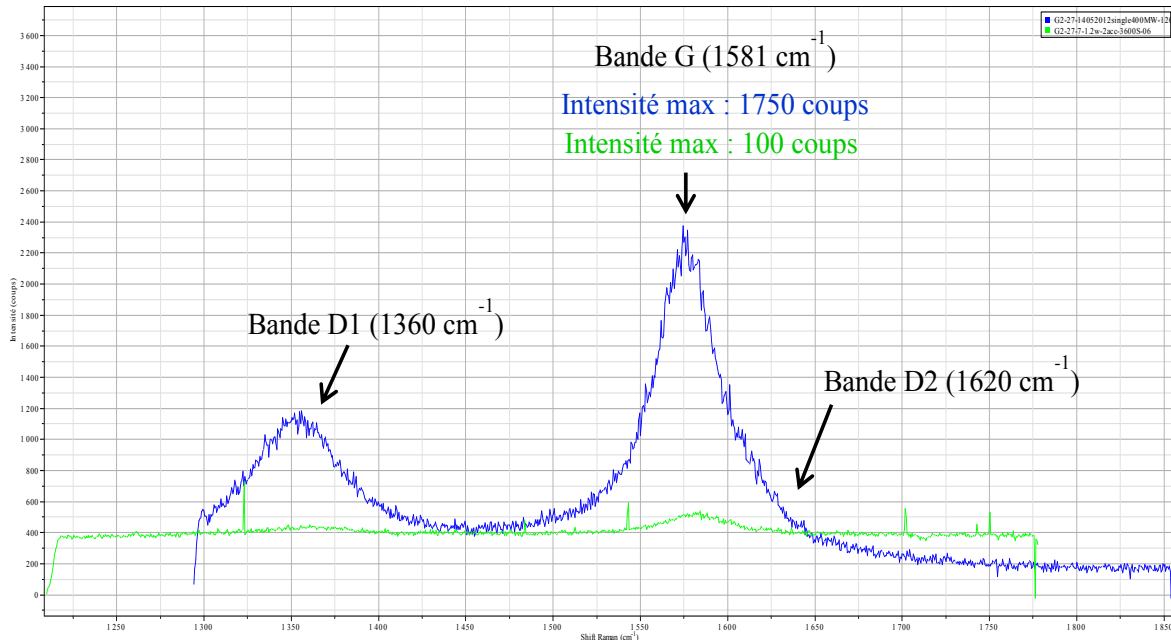


Figure 40 : Evolution du spectre RAMAN sur le graphite irradié G2-27- 4 après les dernières interventions (mai 2012). Courbe en vert (2011) : temps acquisition 10800s, 2 accu,  $P_{laser}$  : 1,2 W. Courbe en bleue (mai 2012) : temps acquisition 120s, 2 acc.,  $P_{laser}$  : 0.4W.

La dernière intervention sur le microscope de la cellule M16 a permis d'améliorer nettement les performances de l'analyse RAMAN par rapport aux essais présentés dans le chapitre IV et V. Les raisons de cette amélioration sont multiples : d'abord, le résultat final est le fruit d'un travail de plusieurs mois durant lequel le système a subi de nombreuses améliorations techniques (changement diode CCD, changement du positionneur de fibre optique retour en cellule, dispositif d'injection en entrée de fibre amélioré). Ensuite, le nettoyage de certains composants optiques a été bénéfique en diminuant les pertes du signal liées aux poussières déposées sur les optiques (lames, objectifs, etc...). Enfin, les nombreuses interventions échelonnées aux cours de ces derniers mois nous ont permis d'acquérir de plus en plus d'expérience dans les réglages optiques et au final d'identifier les problèmes et les résoudre un par un. Il convient de préciser que la complexité et la spécificité de notre système d'analyse en cellule a rendu les réglages difficiles et extrêmement délicats et, a par conséquent nécessité de nombreuses interventions.

Dans les prochaines semaines, de nouveaux essais sur le graphite irradié pourront être menés afin de confirmer les résultats présentés dans ce mémoire. Il sera notamment intéressant de vérifier si les rapports d'intensité des bandes D<sub>1</sub> et G ainsi que la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM<sub>G</sub>) restent constants ou évolus pour les différents échantillons irradiés issus de G2 et SLA2.

#### **IV.4 Validation des mesures par spectromètre RAMAN en cellule sur un échantillon de référence**

##### **IV.4.1 Le silicium, matériau de référence**

Afin de valider le réglage du spectromètre et des optiques de l'appareil, un matériau de référence, connu et sensible à la diffusion Raman, est utilisé.

Dans notre étude, le matériau utilisé pour la calibration est le silicium : il fournit un spectre caractéristique avec une raie intense située à 521 cm<sup>-1</sup>. De part la nature même du silicium cristallin, le pic du silicium possède une forme bien définie, fine, intense et facilement identifiable.

##### **IV.4.2 Intensité, profondeur de pénétration, confocalité et résolution du microscope**

La lumière incidente, excitatrice, issue du laser diffuse dans toutes les directions du matériau. Une partie du signal diffusé repart dans les mêmes objectifs qui assurent la transmission de la lumière incidente, pour être analysé et enregistré par le spectromètre et le détecteur. Nous avons vu que l'intensité RAMAN dépendait de la polarisabilité du système considéré et qu'elle était inversement proportionnelle au carré de la longueur d'onde de la lumière excitatrice. Par conséquent, elle va dépendre de la nature même du matériau à analyser. Ainsi, de nombreuses études ont montré que l'intensité du signal dépendait des propriétés intrinsèques du matériau tel que le coefficient d'absorption ou la section efficace de diffusion.

WADA *et al.* (1981) se sont ainsi intéressés aux mesures de section efficace de diffusion des matériaux comme le graphite et le diamant. Il en résulte que l'intensité diffusée I du signal Raman dépend de l'intensité du rayonnement I<sub>0</sub> du laser, de la section efficace de diffusion S, de l'épaisseur L de la couche analysée et des coefficients d'absorption  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  des rayonnements incidents et réfléchis (WADA *et al.*, 1981).

$$I = [(I_0 S) / (S + \alpha_1 + \alpha_2)] (1 - \exp(-(S + \alpha_1 + \alpha_2) L))$$

On peut constater qu'un grand nombre de facteurs sont à prendre en compte pour l'acquisition d'un spectre de bonne qualité. Il convient de rappeler que le facteur  $I$  est aussi dépendant des optiques de collection : en effet, une fois la lumière diffusée dans le matériau, celle-ci repassera au travers un objectif qui devra avoir un grand angle solide d'ouverture afin de récupérer le maximum de lumière.

De plus, la profondeur de pénétration du laser dans le matériau est un facteur important à connaître. Elle dépend du degré de transparence du matériau, du coefficient d'absorption linéique du matériau mais aussi de la longueur d'onde du faisceau laser incident : plus la longueur d'onde est grande, plus elle pénètre en profondeur dans le matériau. Néanmoins, le choix de la longueur d'onde est un facteur important à prendre en compte pour ne pas endommager la surface du matériau (due à l'élévation de température) et également dans le cas d'analyse sur matériaux multicouches (HELLALA, 2006).

La spectroscopie RAMAN est donc, dans le cas d'un matériau absorbant (graphite), une analyse de surface puisque sa profondeur de pénétration est faible (30 nm environ) tandis que pour un matériau transparent ( $\alpha = 0$  et  $I = I_0 SL$ ), elle devient plus une analyse en "volume", à l'échelle du  $\mu\text{m}^3$ .

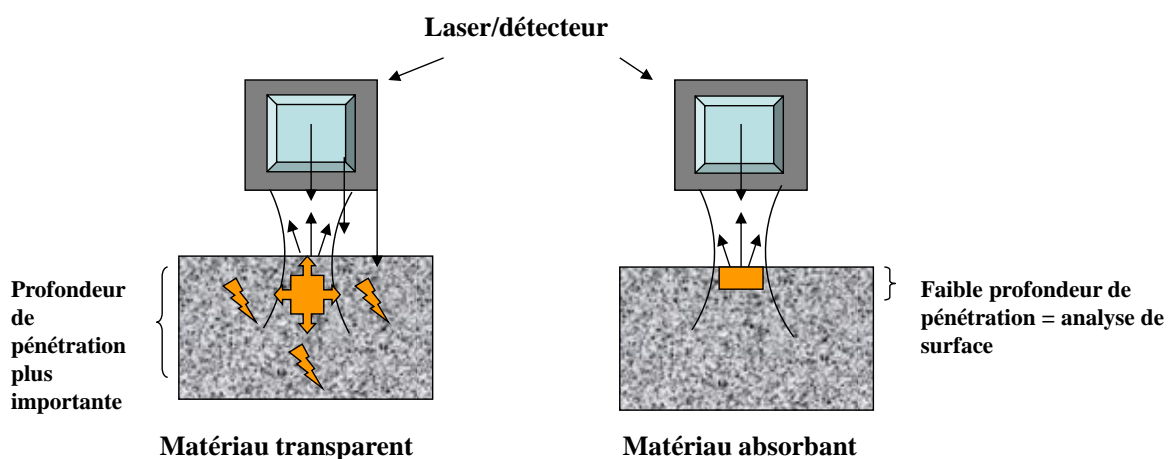


Figure 41 : Profondeur de pénétration du laser dans un matériau transparent et absorbant (HELLALA, 2006).

## La profondeur de pénétration (application au silicium)

En pratique, le laser utilisé possède une longueur d'onde de 514 nm et le domaine d'analyse correspond à un volume d'environ  $1 \mu\text{m}^3$ . La profondeur de pénétration  $d_p$  peut se calculer de façon simplifiée à partir de la loi de *Beer-Lambert* :

$$I = I_0 \exp(-2\alpha x)$$

I : Intensité

$I_0$  : Intensité incidente

$\alpha$  : Coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )

x : épaisseur (cm)

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  et la profondeur de pénétration  $d_p$  dépendent de la longueur d'onde d'excitation.

DE WOLF (1995) a montré que l'on pouvait déterminer à partir de la loi de *Beer-Lambert*,  $I = I_0 \exp(-2\alpha x)$  et  $I/I_0 = 0.1$ , l'expression donnant la profondeur de pénétration en fonction du coefficient d'absorption massique du silicium pour une valeur de longueur d'onde donnée. On obtient ainsi l'expression suivante :

$$D_p = -\ln 0.1 / 2\alpha = 2.3 / 2\alpha$$

Remarque : Il est parfois difficile de trouver le coefficient d'absorption pour un matériau donné dans la gamme d'énergie ou de longueur d'onde situées dans le visible.

Dans le cas du silicium, ASPNES *et al.* (1983) ont pu déterminer les valeurs des coefficients d'absorption du silicium pour une gamme de longueur d'onde étendue (données sous forme de graphique ci-dessous). Pour notre longueur d'onde de 514 nm, DE WOLF a estimé la valeur du coefficient d'absorption linéique du silicium à  $14,96 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Il a déterminé l'évolution de la profondeur de pénétration en fonction de la longueur d'onde du faisceau laser incident pour le silicium. Pour une longueur d'onde du laser de 514 nm, la profondeur de pénétration du laser dans le silicium est d'environ 770 nm comme le montre la figure 42.

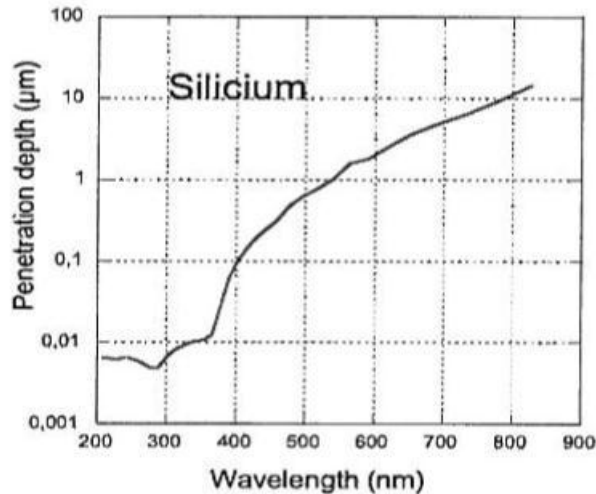


Figure 42 : Evolution de la profondeur de pénétration de l'onde laser dans le silicium en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident (DE WOLF, 1995).

Remarque : La profondeur de pénétration est un facteur important à connaître pour avoir un ordre de grandeur du volume de matière analysé. Pour certains matériaux, tel que le silicium, la profondeur de pénétration peut être calculée car des tables des valeurs des coefficients d'absorption linéique en fonction des longueurs d'onde sont disponibles (ASPINES *et al.*, 1983).

Par contre, pour un matériau poreux, absorbant, très hétérogène tel que le graphite nucléaire, il est difficile de calculer cette profondeur de pénétration.

Néanmoins, on peut estimer que pour un graphite dit nucléaire, la profondeur de pénétration est estimée à la centaine de nanomètres pour ce genre de matériau absorbant, hétérogène et poreux.

### Confocalité

Le microscope confocal a la propriété de réaliser des images de très faible profondeur de champs en positionnant le plan focal de l'objectif à différents niveaux de profondeur de champs dans l'échantillon.

Les avantages de ce dispositif, présenté en annexe 8 du mémoire, résident sur deux points essentiels: l'amélioration de la résolution latérale et axiale associée à un faible bruit de fond. Utilisé avec des optiques de collection à grands angles, ce dispositif permet de récupérer le maximum de signal indispensable pour le transport du signal RAMAN.

## La résolution latérale

La résolution latérale d'un microscope optique est donnée par la relation d'*E. Abbe* suivante :

$$RL = 1.22\lambda / ON$$

ON : Ouverture numérique de l'objectif

$\lambda$  : Longueur d'onde de la radiation incidente

La résolution latérale correspond au plus petit diamètre du spot lumineux du laser sur l'échantillon, et elle est d'autant plus petite que l'ON est grande et que la longueur d'onde est petite.

Le tableau III montre quelques valeurs de résolution latérale obtenue avec les trois objectifs du microscope.

	<b>Objectif x 10 ON = 0.25</b>	<b>Objectif x 50 ON = 0.75</b>	<b>Objectif x 100 ON = 0.9</b>
<b><math>\lambda = 514 \text{ nm}</math></b>	<b>2.511 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>0.837 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>0.697 <math>\mu\text{m}</math></b>

*Tableau III : Résolution latérale de différents objectifs pour une longueur d'onde de 514 nm.*

En général, la surface analysée est de l'ordre du  $\mu\text{m}^2$ . Plus la surface analysée est grande, moins le laser est focalisé sur le solide et plus l'intensité de réponse est faible. De manière générale, on recherche un compromis idéal entre réponse et puissance du laser de façon à ne pas endommager la surface du solide.

## La résolution axiale

La résolution axiale, dans le cas d'un système confocal est couramment exprimée par :

$$L = 4 \lambda / ON^2$$

L : Profondeur de focalisation

$\lambda$  : Longueur d'onde



ON : Ouverture numérique

La résolution axiale décrit l'habilité du système optique à distinguer deux épaisseurs de sections adjacentes dans un volume d'échantillon donné.

Si l'on veut obtenir de bonne performance en terme de résolution spatiale, une optique à grande ouverture numérique est requise. Pour notre longueur d'onde 514 nm et un objectif x100 d'ouverture numérique de 0.9, la résolution axiale est d'environ 2.5  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, le volume sondé, dépendant de RL et L, est de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$  et correspond en fait à la précision limite de l'appareil. Le volume réellement sondé dépend également du matériau analysé via son coefficient d'absorption linéique à la longueur d'onde en question.

#### IV.4.3 Résultat obtenu avec un échantillon de silicium à partir du microscope BX40 en "froid"

L'échantillon de silicium monocristallin est excité par un faisceau laser argon de longueur d'onde 514 nm. La surface analysée représente seulement quelques microns (environ 1.5 à 2  $\mu\text{m}$ ) tandis que la profondeur de pénétration est estimée à environ 0.750 microns. Cette dernière dépend du coefficient d'absorption linéique du silicium et de l'énergie incidente du faisceau laser.

Le spectre RAMAN obtenu ci-dessous (figure 43) pour le silicium a été réalisé avec une puissance laser de 0.2 W, avec 2 accumulations de 20 secondes. Nous observons une bande à 521  $\text{cm}^{-1}$  présentant une forme bien défini facilement exploitable et présentant un bruit de fond très faible.

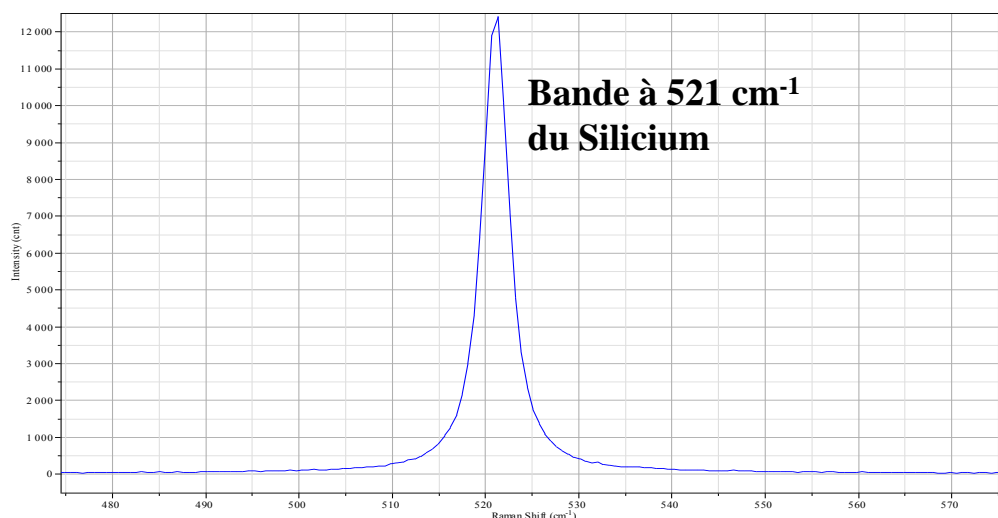


Figure 43 : Spectre RAMAN du silicium à l'aide du microscope BX40.

Après traitement du spectre sous *LASBSPEC 5.0*, nous obtenons les caractéristiques suivantes pour la bande principale caractéristique du silicium.

Position du pic (cm <sup>-1</sup> )	Amplitude du pic (a)	Surface du pic (s)	Largeur à mi-hauteur (FWHM)	Coefficient Gaussien (g)
520.73	14192	74723	3.520	0.138

*Tableau IV: Caractéristiques principales de la bande RAMAN du silicium obtenue à l'aide du microscope BX40.*

#### **IV.4.4 Résultat obtenu avec un échantillon de Silicium à partir du microscope BX50 en cellule blindée**

La puissance du laser a été fixée par rapport à des essais préliminaires réalisés sur différents échantillons. Il en résulte qu'il est nécessaire de réaliser un compromis entre une puissance suffisamment grande pour obtenir un signal RAMAN et la préservation de la surface de l'échantillon (risques de brûlures). Dans notre cas, la puissance du laser est fixée à 1.2 W.

Les résultats obtenus à l'aide du microscope placé en cellule blindée (BX50) diffèrent de ceux réalisés en "froid" à l'aide du microscope BX40. L'intensité du signal RAMAN est fortement diminuée lorsqu'on réalise des essais en cellule. Cette forte diminution des performances du système en cellule peut s'expliquer par deux raisons : D'une part, le signal issu du microscope placé en cellule M16 subit d'importantes pertes à cause de la liaison fibre optique aller-retour entre la cellule et la salle du spectromètre. Les fibres optiques mesurent chacune 40 mètres de longueur ce qui peut engendrer des pertes de signal importantes. Cette perte de signal en dB/km, bien connue des spécialistes d'optique, est couramment appelée perte d'atténuation linéique. On atteint facilement des valeurs d'environ -30dB/km ce qui n'est pas négligeable au niveau d'un signal RAMAN qui est à l'origine très faible par rapport à l'intensité initiale diffusée dans le matériau. D'autre part, le signal pourrait également subir des pertes liées au vieillissement de certains composants optiques (lames, filtres). Par exemple, un simple filtre interférentiel possède un coefficient de transmission d'environ 80 % en sortie d'usine. Cette valeur tend à diminuer au cours du temps à cause de son vieillissement naturel ou de son utilisation prolongée. Cette forte diminution du signal entre les deux systèmes entraîne une augmentation significative du temps d'acquisition pour des essais en cellule blindée sur des échantillons radioactifs afin d'obtenir un rapport signal/bruit correct, et un spectre RAMAN exploitable.

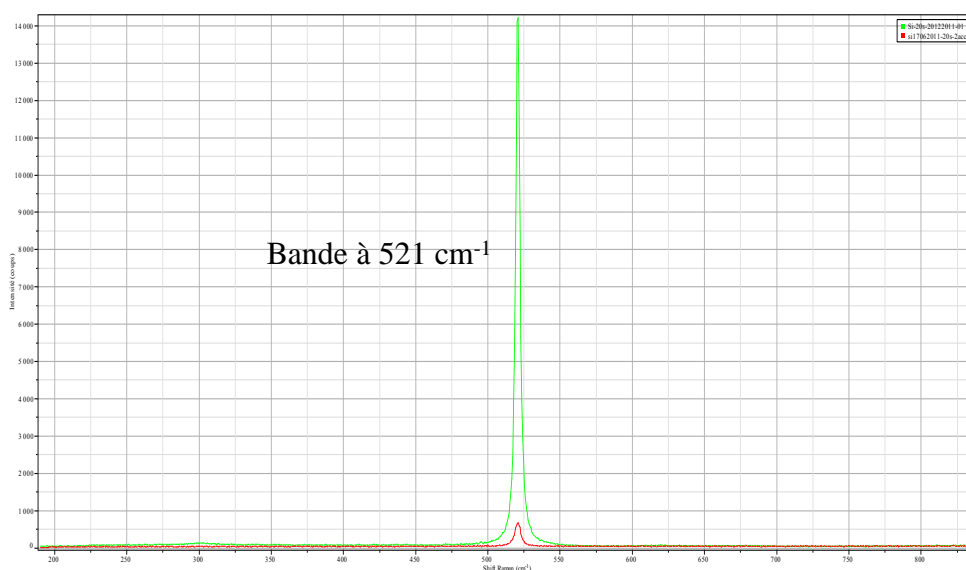


Figure 44 : Comparaisons des spectres RAMAN du silicium pour un même temps d'acquisition (20s) obtenue à l'aide du microscope BX50 (cellule M16) (spectre rouge,  $I_{max}$  : 600 coups) et du microscope BX40 en froid (spectre vert,  $I_{max}$  : 14000 coups).

La figure 44 montre la juxtaposition de deux spectres issus du même matériau de référence, le silicium, pour une analyse RAMAN effectuée en froid (microscope BX40, spectre vert) et en cellule blindée (microscope BX50, spectre rouge). A temps d'acquisition identique (20s), l'intensité (amplitude) du pic de silicium passe de plus de 14000 coups avec le microscope BX40 à environ 600 coups pour le microscope BX50. Après traitement mathématique du spectre par LABSPEC 5.0, la bande principale du silicium présente une amplitude et une surface beaucoup plus faibles par rapport aux précédents résultats obtenus avec le microscope BX40. En pratique, cette perte de signal entraîne l'augmentation du temps d'acquisition pour l'analyse des échantillons en cellule blindée. Il convient de noter également que la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande principale augmente de façon significative en passant de 3.52 à 4.96 soit + 35%.

Position du pic ( $\text{cm}^{-1}$ )	Amplitude du pic (a)	Surface du pic (s)	Largeur à mi- hauteur (FWHM)	Coefficient Gaussien (g)
520.6	630.2	4524.5	4.960	0.289

Tableau V: Caractéristiques principales de la bande du silicium obtenues par spectroscopie RAMAN en cellule (BX50).

#### IV.4.5 Interprétation du spectre RAMAN du silicium

Dans le cas du silicium pur cristallin étudié en tant que matériau étalon, il apparaît que le seul mode de vibration actif est un mode optique de symétrie  $T_{2g}$ . On observe une composante de la lumière diffractée, c'est-à-dire une bande à  $\nu = 521 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'émission d'un phonon optique (TO) transversal centrée dans la zone de Brillouin ( $k = 0$ ) (ROMAIN-LATU, 2006).

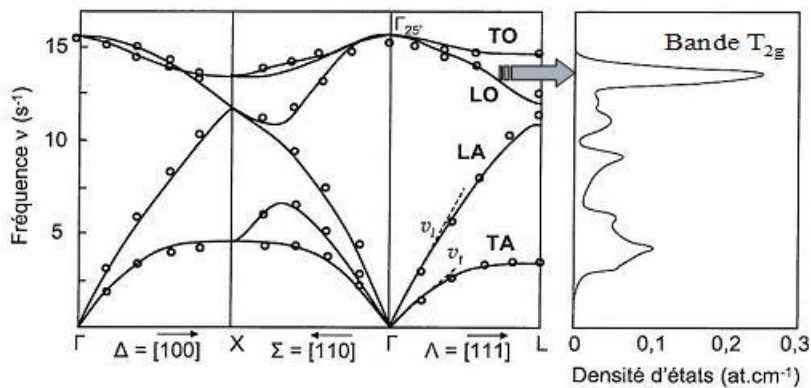


Figure 45 : Courbe de dispersion des phonons et courbe de densité d'états pour le silicium. Visualisation de la bande  $T_{2g}$  correspondant au maximum de densités d'états des phonons actifs.

#### IV.4.6 Mode opératoire des analyses RAMAN sur des matériaux non irradiés et irradiés

L'analyse des échantillons en "froid" est réalisée en pièce 25 du bâtiment du LECI, selon un mode opératoire établi au préalable.

L'étalonnage du spectromètre est réalisé systématiquement au début de chaque campagne d'essai (en "chaud" ou en "froid") à l'aide d'un échantillon de silicium monocristallin pur. Le spectre du silicium est bien connu et présente un seul et unique pic situé à  $521 \text{ cm}^{-1}$ . Par comparaison avec la valeur théorique, nous procédons à l'ajustement du pic afin de vérifier la bonne calibration de l'appareil.

Concernant les analyses sur matériaux non irradiés, l'échantillon à analyser, de forme plane et de dimension raisonnable (quelques mm à quelques cm) est placé sur la platine x, y et sous l'objectif du microscope. Ensuite, la mise en route du spectromètre RAMAN se fait selon la procédure établie dans le mode opératoire.

Le passage d'une analyse sur un échantillon en "froid" à une analyse sur un échantillon irradié se fait à l'aide d'un miroir de sélection placé en sortie du laser. Ainsi, le faisceau laser pénètre soit dans les optiques du microscope pour être diffusé dans le matériau non irradié, soit est injecté dans la fibre monomode pour être acheminé jusqu'à la cellule M16, où se trouve l'échantillon irradié à analyser.

A l'aide du bras télémanipulateur de la cellule M16, l'échantillon sera placé sur la platine motorisé du microscope BX50 afin de procéder à la mise au point, puis à l'analyse par spectroscopie RAMAN. L'analyse par spectroscopie RAMAN se fait selon le même mode opératoire qu'en "froid" puisque la partie analyse/spectromètre est commune aux deux microscopes en "froid" et en "chaud". Les paramètres d'acquisition des spectres sont ajustés après avoir réalisé de nombreux essais préliminaires sur un échantillon de graphite vierge de la même nuance que ceux irradiés. Le but est de déterminer un temps d'acquisition optimal (temps d'accumulation) de façon à obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant permettant le traitement mathématique des spectres. Ainsi, pour un matériau graphite absorbant et présentant une structure non homogène, le temps d'acquisition sera un peu plus long que pour un matériau monocristallin tel que le silicium. Pour les essais réalisés en cellule blindée, le temps d'acquisition sera bien plus long qu'en "froid" (6 heures par échantillon à comparer avec quelques dizaines de secondes en froid) pour obtenir sur le graphite irradié, un signal RAMAN suffisant.

#### **IV.4.7 Optimisation des paramètres d'acquisition du spectromètre pour l'analyse du graphite irradié en cellule blindée**

Après avoir réalisé des essais sur un matériau de référence (le silicium), un morceau non actif de graphite nucléaire de l'empilement du réacteur G2 est placé sous le microscope de la cellule M16 de façon à valider le réglage du système avant le démarrage des essais sur graphite irradié.

Les premiers essais en cellule M16 sur graphite vierge ont été réalisés avec des temps d'acquisition courts de façon à obtenir un résultat rapide en faisant varier quelques paramètres de réglage optique. Une fois les paramètres optimisés, nous avons déterminé le temps d'acquisition optimal pour le graphite étudié. Il convient de préciser que le graphite polycristallin observé est composé de grains de coke bien cristallisés et de brai d'imprégnation et de liant moins bien cristallisés. C'est l'intérieur des grains de cokes bien cristallisés qui nous intéresse dans notre étude d'où le choix de faire des analyses sur des

grains de coke « clivés ». La figure 46 montre l'évolution du spectre RAMAN du graphite vierge en fonction du temps d'acquisition.

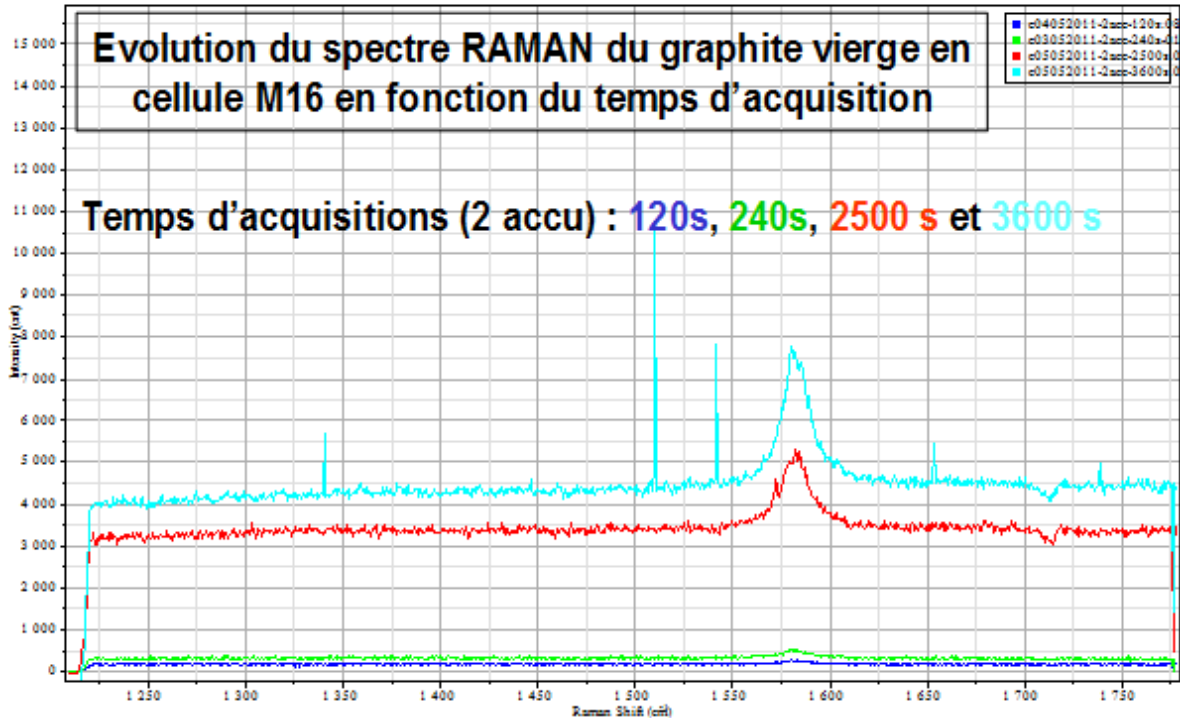


Figure 46 : Spectres RAMAN obtenus sur du graphite nucléaire (grain de coke clivé) à l'aide du microscope (BX50) en cellule M16 avec différents temps d'acquisition.

On constate, en premier lieu, que les temps d'acquisition n'ont plus rien à voir avec ceux pratiqués en "froid" sur matériau vierge : nous passons d'un temps de l'ordre d'une dizaine de secondes à plusieurs heures. Pour obtenir un spectre exploitable, il est donc nécessaire d'avoir un temps d'acquisition optimal (supérieur à 2500 s car en dessous le spectre est "plat") permettant de mettre en évidence les bandes G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) et D ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ). A noter que l'augmentation du temps d'acquisition entraîne une augmentation inévitable du bruit de fond détecté. Pour un temps d'acquisition de 3600 secondes, le bruit de fond monte à 4000 coups, l'intensité de la bande G s'élève à 7500 coups, soit 3500 coups nets. Au final, un temps d'acquisition de six heures, soit deux accumulations de 10800 secondes, apparaît comme un compromis idéal entre l'intensité du signal et le bruit de fond engendré par les fibres optiques et les diverses optiques.

Remarque : Le temps d'acquisition de 6 heures, choisi pour l'ensemble des essais en cellule, peut paraître excessivement long : l'explication provient du fait que le signal RAMAN issu

du matériau subit une perte de puissance lié à l'utilisation d'une fibre optique (perte de signal égale à 30 dB/km) au fur et à mesure qu'il est transmis du laser jusqu'au microscope optique placé en cellule. De plus, le vieillissement de certains composants optiques du microscope entraînerait des pertes non négligeables au niveau du signal collecté. Pour compenser les pertes de signal, il est donc nécessaire d'augmenter le temps d'acquisition tout en réalisant un compromis entre le signal émis et le bruit de fond qui a tendance à être amplifié au fur à mesure de l'augmentation du temps d'acquisition. De plus, de nombreux essais ont montré qu'un faible décalage de focalisation du faisceau laser sur l'échantillon permettait d'obtenir au final un spectre dont l'intensité est plus importante. Ce petit "défaut", lié à un mauvais réglage optique de composants du microscope BX50, a été pris en compte sur l'ensemble des essais réalisés dans ce mémoire afin d'optimiser les résultats obtenus.

Les essais réalisés sur l'ensemble des matériaux (silicium, graphite vierge et irradié) et présentés dans ce mémoire dans le chapitre V ont été menés sur une période d'environ six mois suite aux interventions menées courant 2011 sur le microscope en cellule. Les deux dernières interventions sur le microscope en cellule (courant mars et mai 2012) ont permis une nette amélioration des performances présentées dans le chapitre IV 3.6.

## V ETUDE DU GRAPHITE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

### V.1 Caractérisation de graphites non actifs par spectroscopie RAMAN

#### V.1.1 Introduction

Les caractérisations ont été réalisées à l'aide du microscope optique en froid (BX40) couplé au spectromètre RAMAN dédié à l'étude de matériaux non irradiés. La réalisation d'essais en froid sur des matériaux carbonés nous permet de vérifier rapidement les performances de la réponse RAMAN du système, mais également de caractériser la structure interne de différents graphites plus ou moins ordonnés.

#### V.1.2 Sélection des échantillons : le graphite type HOPG et le graphite vierge

Parmi de nombreux matériaux carbonés existants sur le marché, le choix s'est porté sur deux types de graphites différents, l'un se rapprochant d'un graphite "parfait", l'autre présentant une structure plus désordonnée.

Nous avons donc sélectionné un graphite hautement ordonné (monocristallin) de type HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) et un graphite "nucléaire" présentant un certain désordre et similaire à celui employé dans le réacteur G2. L'échantillon de graphite nucléaire, composé d'un coke spécial Grade A, se présente sous la forme d'un cylindre de diamètre 18 mm et de hauteur 10 mm. Au cours de son élaboration, il a subi une seule imprégnation au brai de pétrole et a été purifié. Il possède au final une densité d'environ 1.7 et la taille des grains de coke qui le constitue varie entre quelques microns et quelques centaines de microns.

Le graphite HOPG de marque *SPI* est un graphite monocristallin pur présentant une structure lamellaire parfaitement orientée comparable à celle d'un mica, composé de plans parallèles empilés les uns sur les autres. Pour obtenir des plans clivés au sein de cette structure lamellaire, un film polymère doit être décollé de la surface de l'échantillon.

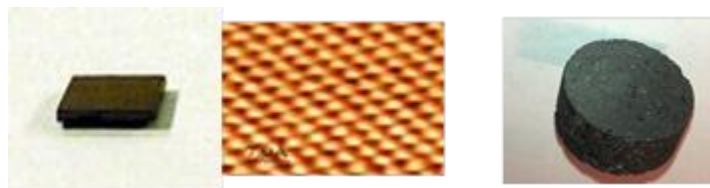


Figure 47 : A gauche : un carbone type HOPG et sa structure ordonnée. A droite : un graphite dit "nucléaire" sous forme de pastille cylindrique.



### V.1.3 Conditions expérimentales d'analyses

L'acquisition des spectres RAMAN sur les deux graphites précédemment cités a été réalisée avec le microscope BX40 pour une puissance laser en sortie de 0.2 mW ( $\lambda = 514$  nm), un objectif x100 et un temps d'acquisition optimisé à 20 s (2 accumulations). Le domaine spectral balayé est compris entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$ .

### V.1.4 Résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie RAMAN sur le carbone HOPG et le graphite vierge

Le spectre RAMAN obtenu sur le carbone de type HOPG montre une bande principale caractéristique appelée bande G comme « graphite », situé à  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Pour le graphite dit vierge, on constate l'apparition de deux bandes supplémentaires à la bande principale G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ), situées respectivement à  $1360\text{ cm}^{-1}$  et  $1620\text{ cm}^{-1}$ , et nommées respectivement  $D_1$  et  $D_2$ .

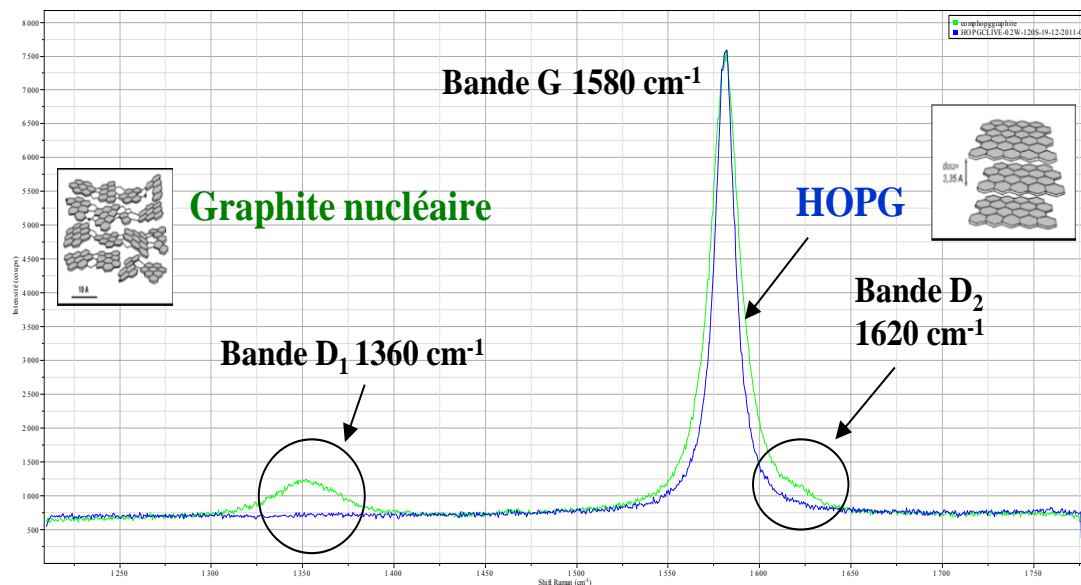


Figure 48 : Spectres RAMAN obtenus sur un graphite de type HOPG et un graphite vierge.

### Le graphite HOPG

Le graphite monocristallin de type HOPG appartient au groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . Les propriétés de symétrie des modes normaux optiques élémentaires (4 atomes, symétrie  $D46h$ )

au centre de la zone de Brillouin sont décrits, selon TUINSTRAN *et al.*, (1970) par la relation suivante :

$$\mathbf{T}_{\text{vib}} = 2\mathbf{B}_g + 2\mathbf{E}_g + \mathbf{A}_{2u} + \mathbf{E}_{1u}$$

Les seuls modes fondamentaux actifs en RAMAN sont les deux modes  $E_{2g}$ , les autres modes  $A_{2u}$  et  $E_{1u}$  étant actifs en infrarouge (TUINSTRAN *et al.*, 1970).

Le premier mode actif en RAMAN qui apparait à une fréquence très basse ( $42 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond à la vibration relative des atomes perpendiculairement aux plans de graphène et donc parallèlement à l'axe c. Etant de basse énergie, ce mode est en pratique difficilement observable du fait de sa position et de sa fréquence proche de la raie Rayleigh. Le deuxième mode actif plus intense ( $E_{2g2}$ ), situé à environ  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , et appelé bande G, correspond au mode de vibration des atomes C-C au sein des feuillets de graphène. Cette bande G étroite constitue l'unique bande du premier ordre d'un graphite "parfait". A noter qu'il convient de signaler que d'autres bandes ( $2690\text{-}2725$  et  $3240 \text{ cm}^{-1}$ ) peuvent apparaitre au second ordre et représentent les harmoniques des modes au bord de la zone de Brillouin (TUINSTRAN *et al.*, 1970) (MATTHEWS *et al.*, 1999).

### Le graphite "nucléaire"

L'observation d'un graphite "nucléaire" au microscope optique montre clairement l'existence de deux zones distinctes (figure 49) : une première zone bien graphitée, constituée de grains de coke clivés, de formes planes, parfois striés et une seconde zone représentant l'extérieur de grains de coke (avec le liant et le brai d'imprégnation) formant des agrégats caractéristiques d'une structure moins bien graphitée.

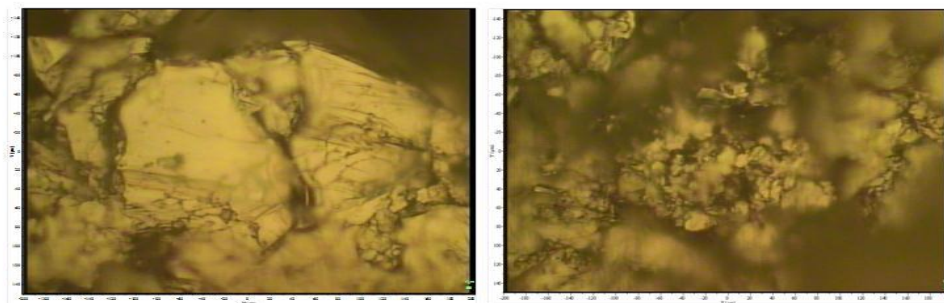


Figure 49 : Images réalisées par le microscope optique BX50 (objectif x100) du système RAMAN sur un échantillon de graphite nucléaire G2 : à gauche, la partie clivée d'un grain de coke et à droite, la partie extérieure d'un grain de coke.

Du point de vue de l'intérêt de l'étude, la zone clivée constitue la zone la plus intéressante pour nous car elle est la plus représentative du traitement thermique de graphitisation initié lors de l'élaboration du graphite nucléaire. La partie clivée d'un grain de coke présente un spectre RAMAN constitué d'une bande G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) et d'une bande  $D_1$  peu intense, située à  $1360\text{ cm}^{-1}$ . On remarque que la bande  $D_2$  située à  $1620\text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire au pied de la bande G, commence à se distinguer tandis que la bande  $D_3$  ( $1520\text{ cm}^{-1}$ ) demeure invisible. Par contre, le spectre RAMAN réalisé à la surface d'un grain de coke (présence de liant et de brai d'imprégnation) met clairement en évidence la présence des bandes de défauts  $D_1$  ( $1680\text{ cm}^{-1}$ ) et  $D_2$  ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ), la bande  $D_3$  restant néanmoins difficilement observable ( $1520\text{ cm}^{-1}$ ) (figure 50) (GOSMAIN *et al.*, 2010) (QUIRICO, 2006) (BONAL *et al.*, 2006).

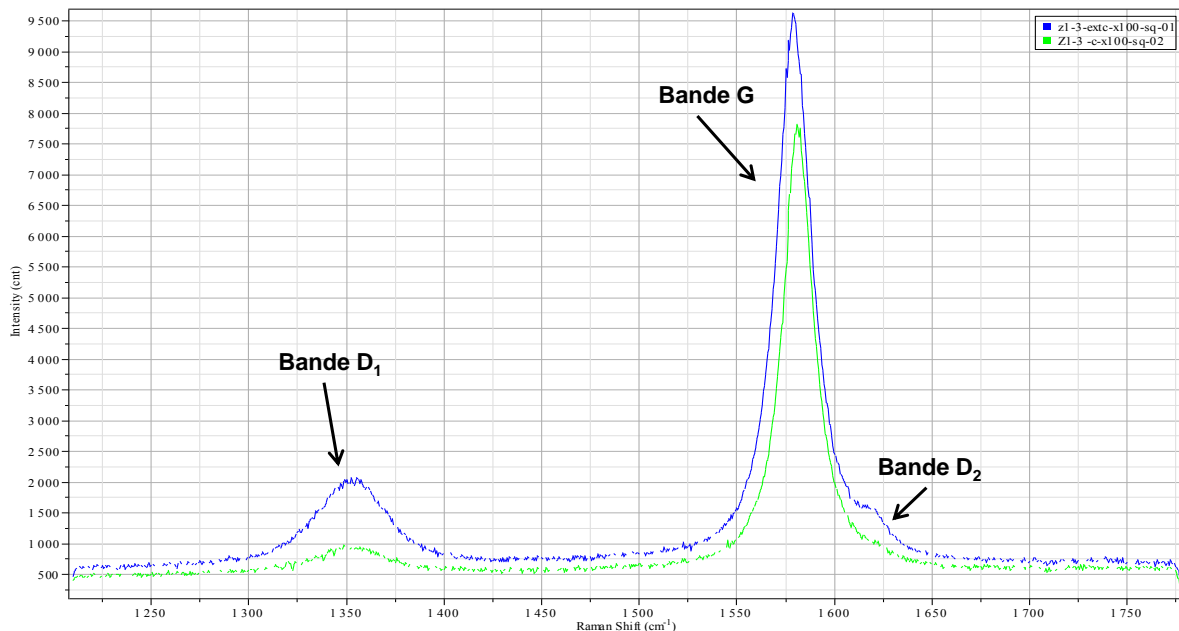


Figure 50 : Spectres RAMAN du graphite nucléaire obtenus sur un grain de coke clivé (spectre vert) et à l'extérieur d'un grain de coke (spectre bleu).

L'évolution de la structure cristalline au sein du graphite (apparition de défauts structuraux ou défauts d'empilement) conduit donc à une évolution notable de son spectre RAMAN. La comparaison des spectres issus de deux zones différentes (grain clivé et extérieur de coke) montre clairement l'importance du degré de graphitisation sur l'ordre de la structure interne au sein du graphite.

Concernant l'interprétation de ces bandes, le graphite polycristallin présente les mêmes modes normaux optiques que la maille élémentaire (4 atomes D46h) au centre de la zone de Brillouin, modes décrits par la relation suivante (TUINSTRAN *et al.*, 1970) :

$$2B_{2g} + 2E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$$

Le mode le plus intense qui correspond à la vibration des atomes dans les feuillets du plan de base est  $E_{2g}$  (figure 51). Il est caractérisé par une bande G à  $1580\text{ cm}^{-1}$ , et est lié au mouvement des atomes de carbone de type  $sp^2$  dans le plan basal (TUINSTRAN *et al.*, 1970).

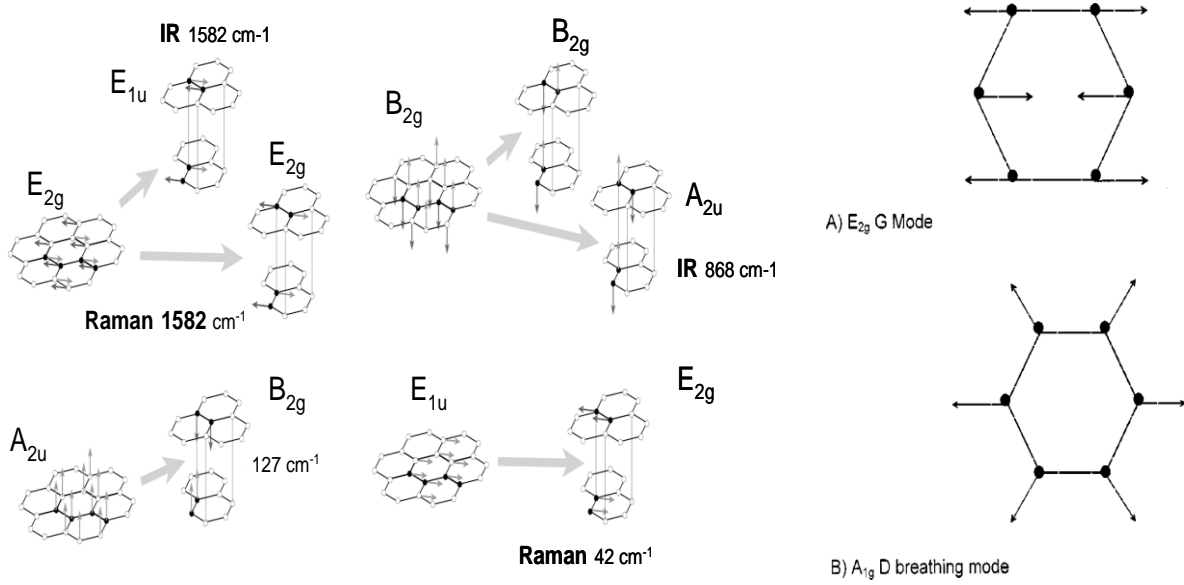


Figure 51 : Modes et fréquences de vibration du graphite au centre de la zone de Brillouin. A droite, vue moléculaire des deux modes de vibration ( $E_{2G}$  et  $A_{1G}$ ) des phonons correspondant aux bandes G et D.

Plusieurs auteurs ont montré que les bandes supplémentaires ( $D_1$ ,  $D_2$  et  $D_3$ ), qui apparaissent pour le graphite sont directement liées à la création de défauts de structure (TUINSTRAN *et al.*, 1970) (FERRARI *et al.*, 2000, 2001 ).

La bande  $D_1$  constitue la bande de défauts par référence, caractéristique de défauts présents dans l'organisation aromatique du carbone. En effet, elle est associée au caractère asymétrique local de la structure du ou des plan(s) de graphène contenant des défauts. Elle permet d'évaluer le désordre du matériau carboné. Son interprétation en mécanique quantique demeure difficile à expliquer puisqu'elle doit satisfaire à trois conditions expérimentales : il s'agit d'une bande dispersive (variation de position avec l'énergie incidente) (POCSIK *et al.*, 1998) ; il existe une relation entre la dimension du domaine cohérent  $L_a$  et les intensités relatives de la bande de défauts (TUINSTRAN *et al.*, 1970) et

enfin, les fréquences de ces bandes ne sont pas les mêmes pour les raies Stokes et Anti - Stokes.

Initialement, la bande  $D_1$  a d'abord été interprétée comme étant la résultante d'un mode de symétrie  $A_{1g}$  qui deviendrait actif sous l'effet de la taille de cristallites (TUINSTRAN *et al.*, 1970). Cependant, cette hypothèse est en désaccord avec le fait que la bande  $D_1$  possède un caractère dispersif et que son intensité dépend de l'énergie d'excitation. Par la suite, de nombreux modèles (POCSIK *et al.*, 1998) ont été développés et certains travaux ont montré que les phonons situés entre les points K et M de la zone de Brillouin étaient les principaux responsables de la bande D du fait de maxima dans leur densité d'états. Cette propriété a été interprétée par le caractère raisonnant des bandes, et de la mise en place d'une règle de quasi-sélection  $k = q$ , où  $k$  est le vecteur d'onde électronique et  $q$ , le vecteur d'onde du phonon, qui se substitue à la règle de sélection classique ( $k = 0$ ) valable dans le cas d'un cristal parfait. Cependant, cette dernière hypothèse ne satisfait pas le troisième critère, à savoir les différences de fréquences entre les raies Stokes et Anti-stokes (WADA *et al.*, 1981) (DE WOLF, 1996).

Un nouveau concept, appelé double résonance et satisfaisant aux trois conditions expérimentales citées précédemment, a été introduit par REICH *et al.*, 2004 : une première résonance a lieu lors de l'absorption du photon incident et la seconde lors de la collision inélastique entre l'électron et le phonon.

D'autres travaux menés par CANCEADO *et al.*, (2002) ont montré qu'il existait deux types de double résonance, intra vallée (autour de  $\Gamma$ ) ou bien inter-vallée (autour de K). En plus des modes de centre de zone de premier ordre, la double résonance permet la mise en évidence d'autres modes situés à  $2k$  de  $\Gamma$  ainsi qu'en K et à  $2k$  de K. Ainsi, lorsque l'on fait varier l'intensité du rayon laser incident, on fait varier le paramètre  $k$ . Les variations de fréquences observées sur une bande D dispersive décrivent en réalité les variations de dispersions des phonons autour de  $\Gamma$  et K.

Remarque : Concernant la bande  $D_2$  qui est un épaulement de la bande G, son origine n'est toujours pas bien comprise, mais elle pourrait être due à un mode actif résultant de la respiration des atomes du plan de graphène. Quant à la bande  $D_3$ , invisible dans notre étude, elle serait la résultante de carbone de type  $sp^3$  caractéristique d'une structure amorphe.

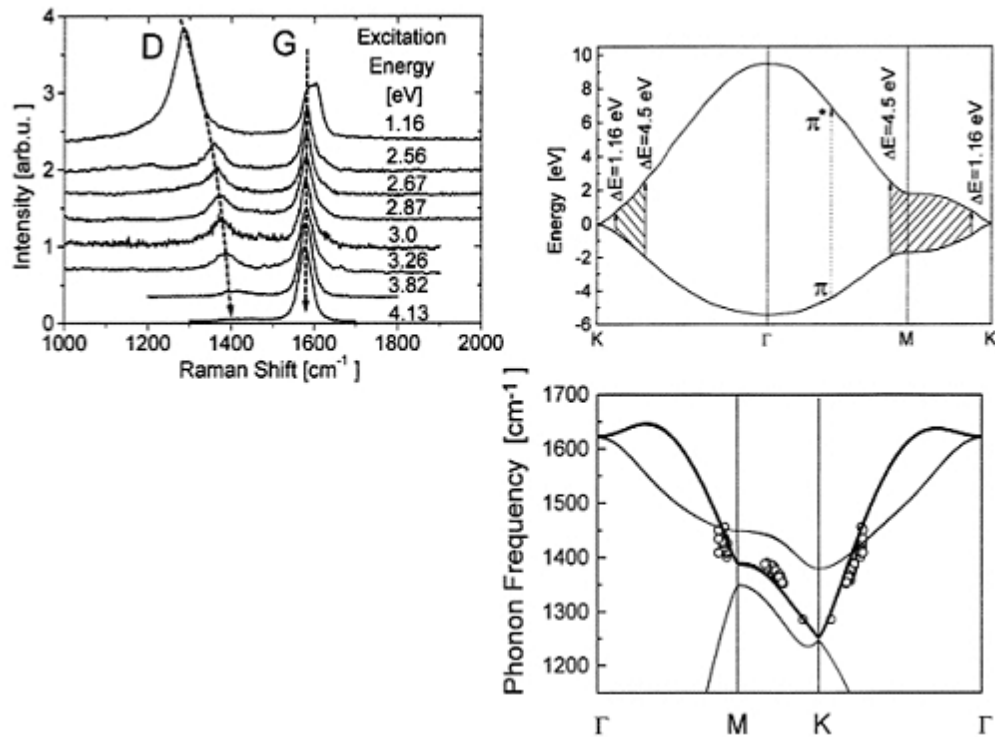


Figure 52 : En haut à gauche, dispersion de la bande D des spectres RAMAN d'un graphite désordonné selon l'énergie d'excitation. En haut à droite, densité d'états électroniques et régions d'absorption des photons excitateurs. En bas à droite, localisation des branches de phonons (modes vibrationnels contribuant à la bande D, règle  $k = q$ , (POCSIK et al., 1998))

### V.1.5 Comparaison des résultats d'analyse obtenus en cellule M16 et en froid sur un matériau de référence type graphite HOPG.

Dans le but d'estimer les performances du système d'analyse RAMAN en cellule, il est intéressant de comparer les résultats obtenus avec ceux réalisés à l'aide du microscope BX40 en froid. Pour cela, un graphite type HOPG de référence constitue un choix judicieux pour la comparaison des deux systèmes.

Auparavant, nous avons pu constater que le système d'analyse en cellule était beaucoup moins performant en termes d'intensité et de rapport signal/bruit que le système en "froid". Dans le cas du graphite HOPG, pour comparer les deux systèmes d'analyse en "froid" et en cellule, il est nécessaire de réaliser des essais d'analyse RAMAN à temps d'acquisition identique sur un même échantillon d'HOPG, placé en froid puis introduit en cellule M16.

Nous avons donc déterminé un temps d'acquisition optimale de 600 secondes qui permet d'obtenir un spectre exploitable dans les deux systèmes d'analyse RAMAN en "froid" et en "chaud". Dans le premier cas, il fallait ne pas saturer la diode tandis qu'en "chaud", il était nécessaire d'avoir une réponse minimale suffisamment exploitable en terme de rapport signal/bruit des bandes RAMAN. A temps d'acquisition constant, les essais sur les deux systèmes ont montré qu'il existait un facteur 100 en terme d'intensité relative de la bande principale G sur le matériau HOPG entre le système en "froid" (BX40) et celui en cellule (BX50).

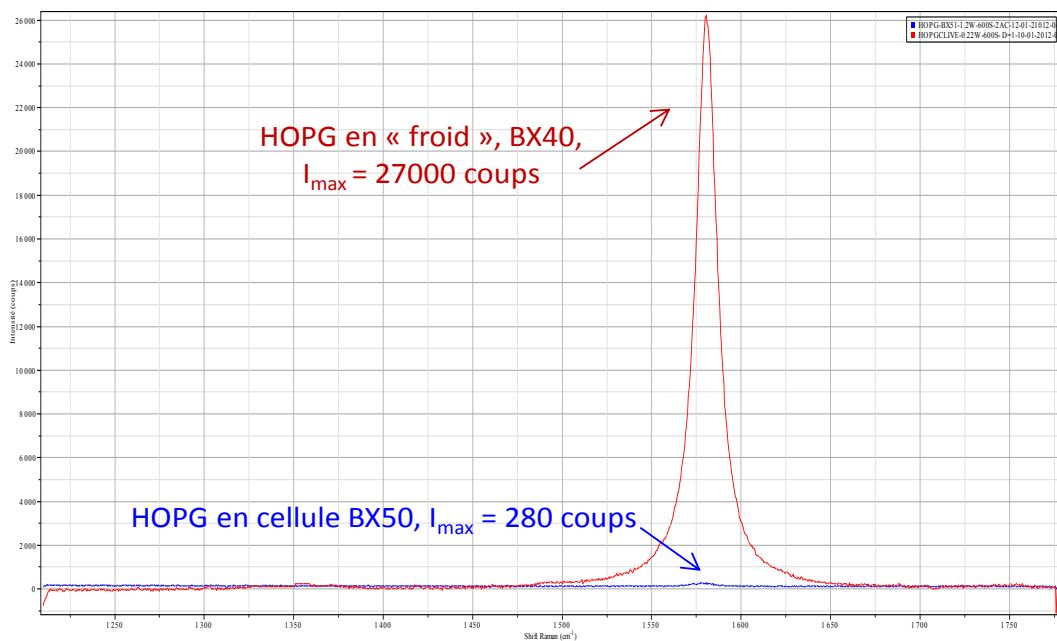


Figure 53 : Comparaison des spectres RAMAN du graphite HOPG obtenus à l'aide du microscope BX40 ("froid") (spectre rouge) et du microscope BX50 (cellule) (spectre bleu) pour un même temps d'acquisition (600s).

### V.1.6 Influence du traitement de graphitisation sur les spectres RAMAN

Lors de l'élaboration du graphite, le traitement thermique dit de graphitisation conduit à un réarrangement de la structure cristalline qui devient d'autant plus ordonnée que la température de graphitisation augmente. La spectroscopie RAMAN permet parfaitement de mettre en évidence l'évolution du « désordre » dans un matériau tel que le graphite. La figure 53 montre l'évolution des spectres RAMAN du graphite nucléaire en fonction de la température de recuit pour des valeurs comprises entre 450°C et 2900°C (GOSMAIN et al., 2010).

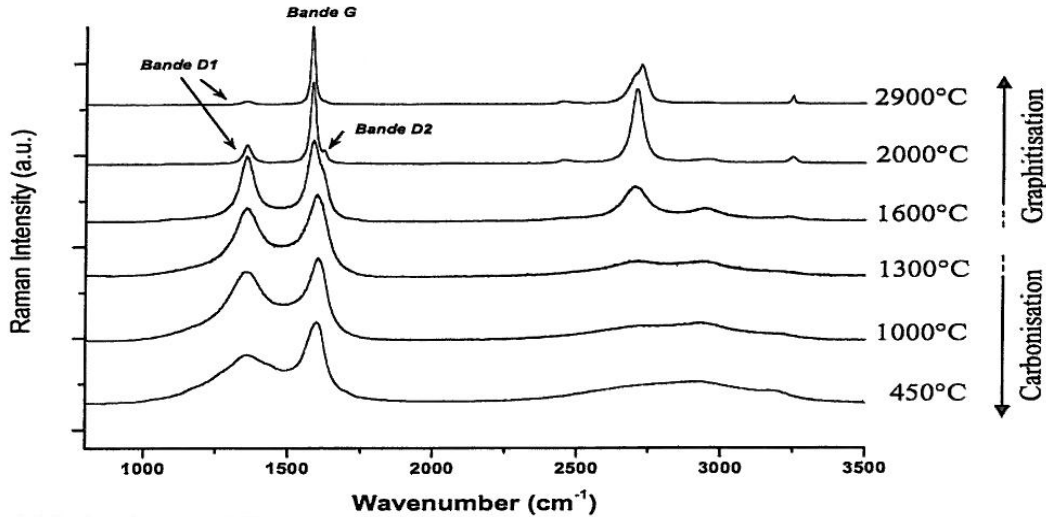


Figure 54 : Evolution des spectres RAMAN d'un graphite pour différentes températures de traitement thermique lors de l'élaboration. (Bandes G, D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>).

Pour des températures de recuits croissantes, nous observons d'abord un affinement des bandes G et D<sub>1</sub> jusqu'à 1600°C, température à laquelle la bande D<sub>2</sub> commence à apparaître (la bande D<sub>2</sub> n'est plus masquée par le pied de la bande G élargie). Puis, l'intensité des bandes D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> diminue progressivement par rapport à celle de la bande G. Plus la température de graphitisation est importante, plus la structure va s'ordonner selon un ordre tri périodique et moins les défauts sont importants dans la structure. Le graphite se rapproche d'un cristal « parfait » et les bandes de défauts (D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> et D<sub>3</sub>) sont de moins de moins visibles (FERRARI *et al.*, 2001). Dans le cas de ce mémoire, les deux familles de graphites nucléaires étudiées G2 et SLA2 ont subi des traitements de graphitisation assez similaires (G2 à 2900°C et SLA2 à 2800°C) (GOSMAIN *et al.*, 2010) (AMMAR *et al.*, 2010). Même si les températures de graphitisation sont assez proches entre G2 et SLA2, on voit apparaître des différences sur les rapports d'intensité des bandes RAMAN ( $I_{D1}/I_G = 0.1$  pour G2 vierge et 0.2 pour SLA2 vierge) présentés dans le chapitre V.1.4 (GOSMAIN *et al.*, 2010) (AMMAR *et al.* 2010).

### V.1.7 Relation entre la taille des cristallites et les intensités des bandes RAMAN

Pour un matériau polycristallin, le libre parcours moyen des phonons est lié au désordre structural du matériau. Si le désordre structural augmente, la durée de vie des phonons va diminuer ce qui provoque l'élargissement des bandes RAMAN.



Pour un cristal de type infini, le spectre RAMAN représente donc le ou les modes de vibration propres situés au centre de la zone de Brillouin conformément aux règles de sélection évoquées au chapitre III.4. En l'absence de défaut, la durée de vie est limitée par l'anharmonicité des vibrations du réseau qui provoque la décomposition des phonons optiques de plus faible énergie. D'un point de vue quantitatif, pour les matériaux carbonés, la relation de TUINSTRA et KEONIG permet de relier à partir du rapport de l'intensité des bandes D et G ( $I_{D1}/I_G$ ), la taille des cristallites  $L_a$  (AMMAR *et al.*, 2010) (TUINSTRA *et al.*, 1970) (ZICKLER *et al.*, 2006).

$$1/L_a \propto I_{1355}/I_{1575} = I_{D1}/I_G$$

$$L_a (\text{\AA}) = C(\lambda)/I_{1355}/I_{1575} \text{ avec } C(\lambda) = 4.4 \text{ \AA si } \lambda = 514.5 \text{ nm}$$

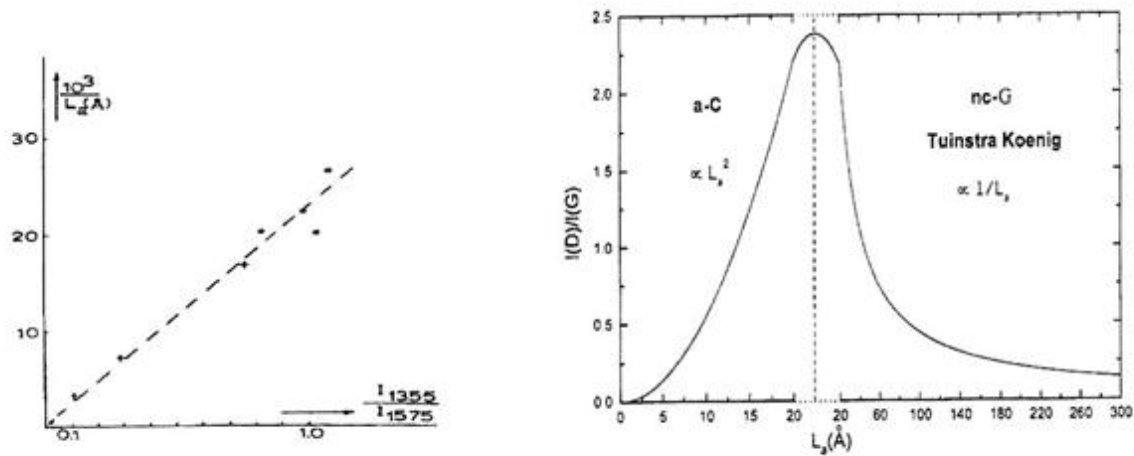


Figure 55 : Relation de Tuinstra et Koenig : relation entre la taille des cristallites  $L_a$  et le rapport d'intensité des bandes  $I_{D1}/I_G$  (TUINSTRA *et al.*, 1970).

La figure 54 montre clairement que le rapport d'intensité des bandes  $D_1$  sur G est inversement proportionnel à la taille des cristallites (déterminée par DRX). Le domaine d'utilisation de cette relation est assez limité. Elle est valable uniquement pour un matériau carboné relativement ordonné possédant une grande proportion de fractions d'hybridation  $sp^2$  mais ne peut être utilisée pour un carbone amorphe dont la proportion d'hybridation  $sp^3$

domine. Ce type de graphite amorphe présente un spectre RAMAN profondément modifié et caractérisé par l'élargissement des bandes qui deviennent difficilement exploitables.

De plus, cette relation ne fonctionne pas en dessous d'une certaine taille de cristallite, soit 2 nm d'après les travaux de ZICKLER *et al.*, (2006). Au-delà de cette taille, la relation permet d'estimer la dimension des plans de graphène constituant les cristallites dans les directions cristallines « a » : dimension notée  $L_a$ . Plus les défauts dans les plans de graphène sont nombreux (liés à l'irradiation), plus la taille des cristallites diminue (TANABE *et al.*, 1990). La spectroscopie RAMAN s'attache essentiellement aux vibrations dans les directions cristallines « a » et non « c ». Elle est donc plus sensible aux défauts présents dans les plans de base et moins aux fautes d'empilement des plans graphènes (direction « c »).

D'après la relation de TUINSTRA *et al.*, (1970), l'évolution de la structure cristalline est donc reliée à l'évolution du rapport d'intensité de bandes  $I_{D1}/I_G$ . Ce rapport est d'autant plus petit que la taille des cristallites augmente, ou en d'autres termes que le taux de graphitisation augmente. De plus, ce ratio d'intensité de bandes est souvent mis en corrélation avec la largeur à mi-hauteur de la bande G, directement lié à l'évolution de densité de défauts dans la structure. Il existe donc deux relations linéaires entre la largeur à mi-hauteur de la bande G,  $FWMH_G$ , le rapport d'intensité de bandes  $I_{D1}/I_G$  et le désordre présent dans la structure.

La figure 55, extraite des travaux de TANABE *et al.*, (1996) montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande G ( $FWMH_G$ ) et du rapport d'intensité des bandes D<sub>1</sub> et G ( $I_{D1}/I_G$ ) au cours d'un traitement thermique, ainsi que l'évolution du nombre de défauts dans la structure d'un graphite. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur ( $FWMH_G$ ) de la bande G est la conséquence d'une augmentation notable du désordre de structure. Quant au rapport d'intensité de bandes  $I_{D1}/I_G$ , son augmentation résulte de l'accroissement de la densité de défauts au sein de la structure.

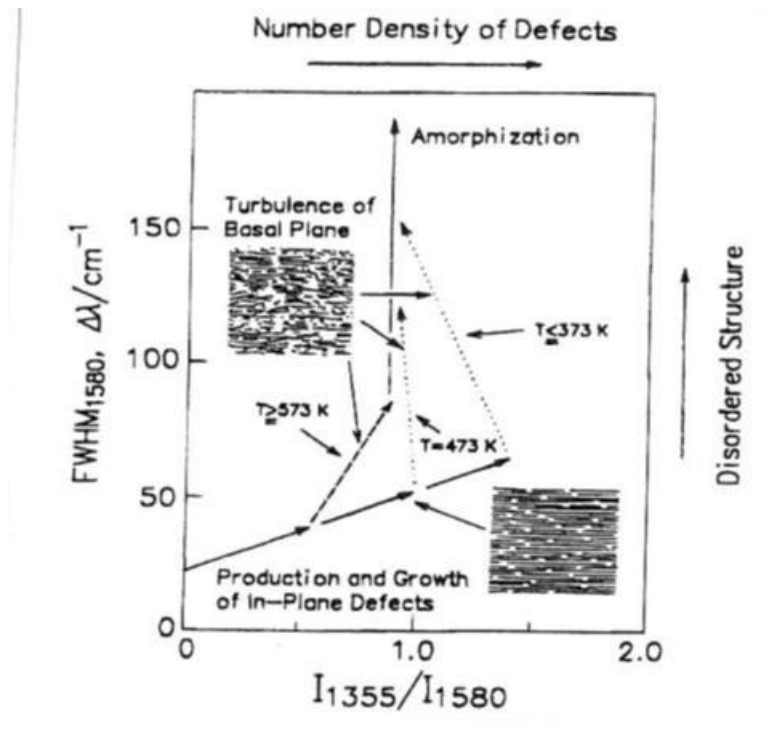


Figure 56 : Evolution du rapport à mi-hauteur de la bande G (FWMHG) en fonction du rapport d'intensité de bandes  $D_{1355}/D_{1580}$  lors d'un traitement thermique, ainsi que l'évolution des défauts de structure (TANABE, 1996).

### V.1.8 Caractérisation de la structure cristalline du graphite nucléaire non irradié

Avant de caractériser les graphites irradiés issus des réacteurs G2 et SLA2, il est nécessaire de réaliser des essais de référence sur ces deux graphites non irradiés (acquisition en cellule blindée M16 quand bien même ces échantillons ne sont pas radioactifs). Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que pour les essais sur matériaux irradiés. La puissance laser est fixée à 1.2 W, le domaine spectral est compris entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$  et les temps d'acquisition fixés à six heures (2 accumulation de 3 heures). Dans un premier temps, les deux échantillons issus de G2 et SLA2, et placés sous le microscope BX50 en cellule M16, ont été observés afin de trouver des grains clivés pour procéder à l'analyse RAMAN (figure 56). En pratique, il est un peu plus difficile de repérer une zone bien clivée sur l'échantillon SLA2 que sur G2. Il semblerait donc que le graphite issu de SLA2 soit, à l'origine, moins bien graphité que les échantillons issus de G2. A l'issue des analyses RAMAN, cette hypothèse peut être vérifiée simplement par comparaison des valeurs d' $I_{D1}/I_G$  entre G2 et SLA2.

Les spectres obtenus par le dispositif en cellule blindée sont tout à fait similaires à ceux obtenus par l'intermédiaire du microscope optique BX40 pour matériaux non irradiés, à l'exception d'un bruit de fond un peu plus important et d'une intensité relative des bandes (nombre de coups) plus faible.

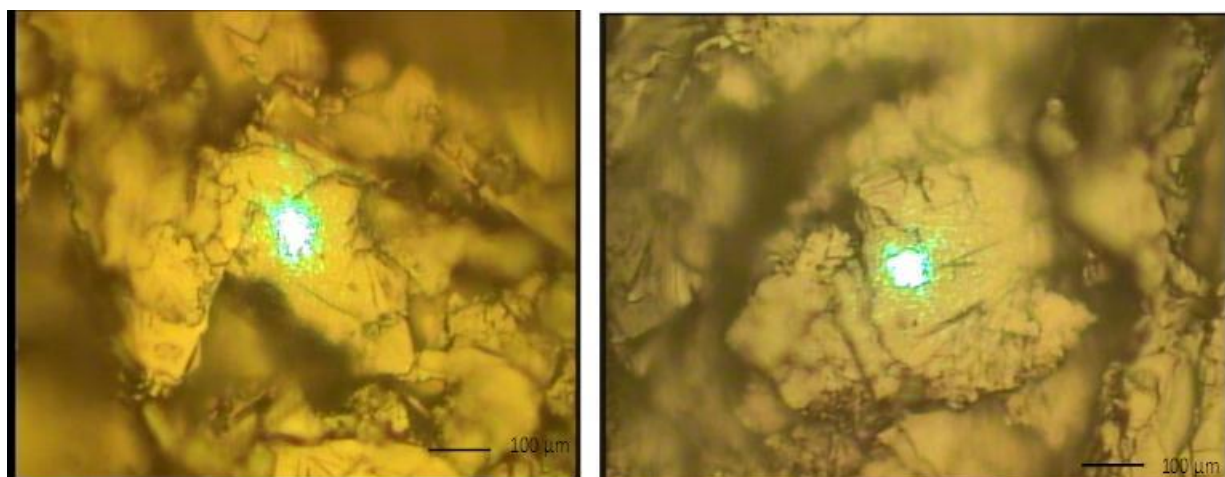


Figure 57 : Analyse par spectroscopie RAMAN. Visualisation du spot laser sur un grain de coke clivé de SLA2 (à gauche) et de G2 (à droite). Objectif  $\times 100$ , échelle  $100\mu\text{m}$ .

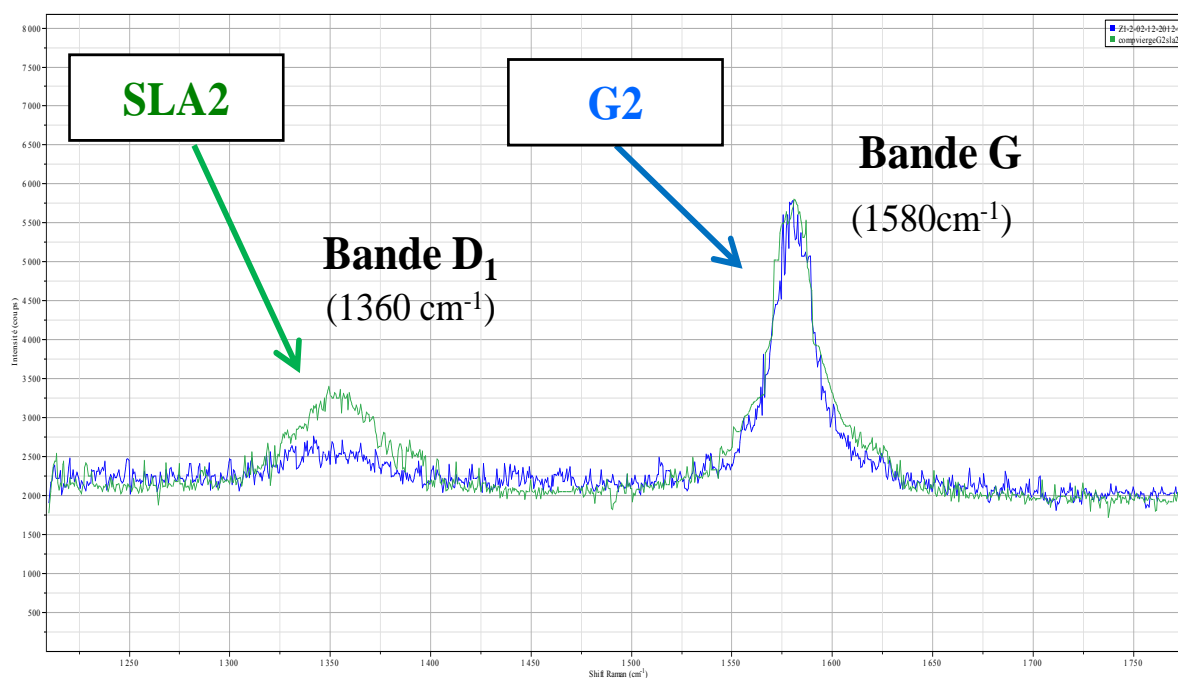


Figure 58 : Spectres RAMAN des échantillons de graphite vierges issus de G2 (bleu) et SLA2 (vert).

La figure 57 présente les spectres RAMAN obtenus pour les deux graphites vierges G2 et SLA2 : on remarque la domination de la bande G du graphite située à  $1580\text{ cm}^{-1}$  pour les deux types de graphite par rapport aux autres bandes de défauts D. A noter que la bande  $D_1$  ( $1354\text{ cm}^{-1}$ ) apparaît plus intense pour le graphite issu de SLA2 que pour celui issu de G2, et que la bande  $D_2$  ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) est quasiment inexistante dans les deux cas. En résumé, l'observation des deux spectres RAMAN des graphites issus de G2 et SLA2 montre clairement que les deux graphites présentent une réponse RAMAN quasi similaire à l'exception d'une bande de défauts  $D_1$ , plus intense pour SLA2. Ce résultat permet de supposer que le graphite issu de G2 présente moins de défauts que celui de SLA2, ce qui est cohérent avec les températures de graphitisation (G2 à  $2900^\circ\text{C}$  et SLA2 à  $2800^\circ\text{C}$ ).

Le traitement mathématique des spectres de la figure 58 permet de remonter aux données qui nous intéressent le plus : soit le rapport  $I_{D1}/I_G$  et la largeur à mi-hauteur de la bande G ( $\text{FWMH}_G$ ) (voir tableau VI). De plus, il est également possible d'estimer la taille des cristallites  $L_a$  à l'aide du rapport  $I_{D1}/I_G$  en utilisant la relation de TRUINSTRA et KOENIG (1970) présentée dans le chapitre IV 1.7. Le principe de calcul de l'incertitude sur la taille des cristallites est détaillé en annexe 12.

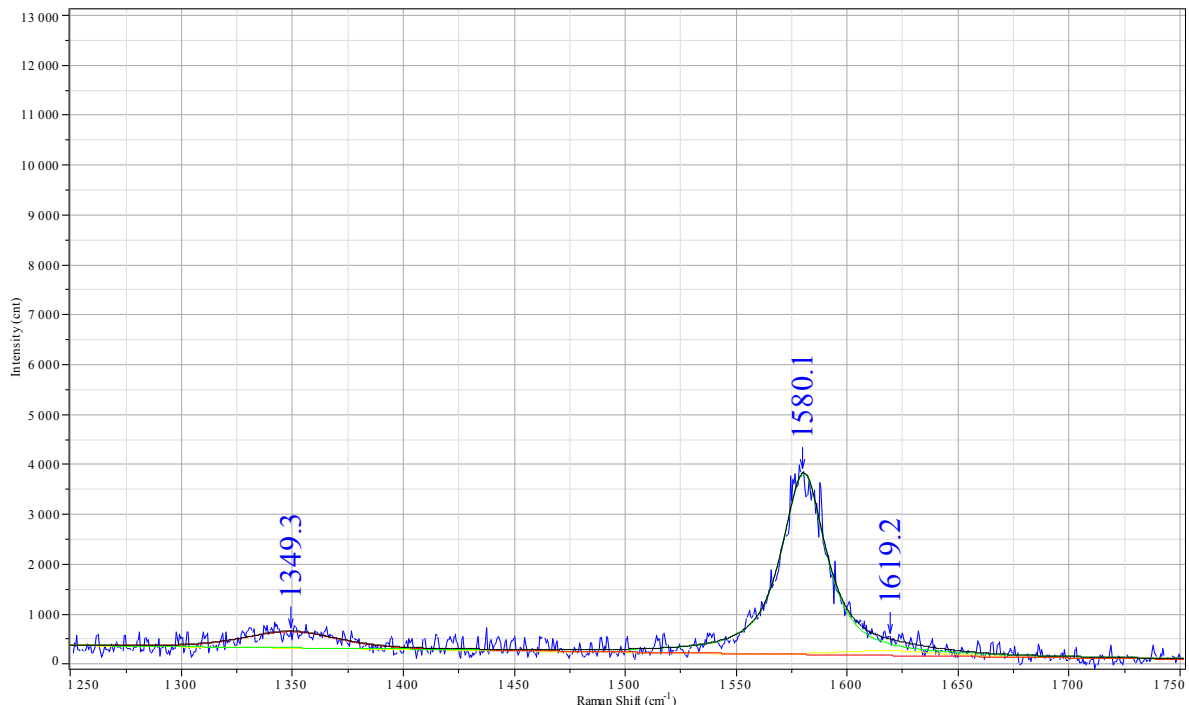


Figure 59 : Exemple d'une déconvolution d'un spectre RAMAN d'un échantillon de graphite type G2 vierge (Z1-2) à l'aide du logiciel LABSPEC 5.0

<b>Echantillons vierges</b>	<b>Rapport d'intensité <math>I_{D1}/I_G</math></b>	<b>Largeur à mi-hauteur bande G (FWHMG) (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Taille des cristallites <math>L_a</math> (nm)</b>
<b>Graphite vierge type G2</b>	$0.10 \pm 0.03$	$18.3 \pm 1.0$	$25.4 \pm 0.76$
<b>Graphite vierge type SLA2</b>	$0.2 \pm 0.074$	$19.13 \pm 2.13$	$17.67 \pm 1.3$

*Tableau VI : Moyennes des données RAMAN relatives au graphite non irradié des réacteurs G2 et SLA2, issues de la déconvolution et du fittage des spectres par LABPSEC 5.0. (Moyenne sur 4 grains clivés de SLA2 et G2, erreur calculée à partir des écarts types des mesures).*

D'après les résultats présentés dans le tableau VI, on constate que le rapport  $I_{D1}/I_G$  est plus élevé pour SLA2 que pour G2. De plus, la largeur à mi-hauteur de la bande G ( $\text{FWHM}_G$ ) pour le graphite G2 est plus petite que celle du graphite SLA2. Deux hypothèses permettent d'expliquer cette différence en terme de structure au sein des deux graphites. D'une part, le graphite issu de G2 semble avoir subi une température de graphitisation légèrement plus importante que pour SLA2, d'où une structure mieux ordonnée. D'autre part, les deux graphites G2 et SLA2 ne sont pas issus du même coke précurseur (coke plus ou moins graphitisable) ce qui, au final, peut engendrer des différences après traitement thermique de graphitisation. Concernant la taille des cristallites  $L_a$ , elle est nettement plus importante pour G2 que pour SLA2 ce qui est caractéristique d'une structure bien mieux ordonnée dans les plans de graphène pour G2.

Les données de référence du graphite de G2 et SLA2 vierge ainsi obtenues, seront comparées à celles obtenues avec les échantillons de graphite irradié.

## V.2 Caractérisation des graphites irradiés issus des réacteurs G2 et SLA2

### V.2.1 Introduction

Dans le cadre de notre étude, les échantillons de graphite irradié issus des centrales UNGG proviennent des réacteurs G2 à Marcoule (CEA) et SLA2 à Saint Laurent des Eaux (EDF).



Figure 60 : Photos des réacteurs nucléaires graphite-gaz situés à Marcoule, G1 et G2 (à gauche) et à Saint-Laurent des Eaux, SLA1 et SAL2 (à droite).

L'intérêt de l'étude est justifié par les caractéristiques intrinsèques différentes des graphites issus des empilements de G2 et SLA2, ainsi que par les conditions d'irradiation également différentes (fluence neutronique, température d'irradiation). De plus, les échantillons dont dispose le CEA possèdent une bonne traçabilité du point de vue de leur historique thermique et neutronique.

Le tableau VII résume les principales caractéristiques techniques des deux réacteurs G2 et SLA2 (GOSMAIN et al. 2010).

Réacteur	G2	SLA2
Date de divergence	Juillet 1958	Juin 1971
Date d'arrêt	Février 1980	Mai 1992
Puissance thermique (MW)	260	1700
Pression du CO <sub>2</sub> (Bar)	15	28.5
Masse d'empilement du graphite (t)	1500	2200
Température du graphite en fonctionnement (°c)	140-380°c	240-470°c
Nature du graphite (cœur)	Coke « spécial » grade A	Coke Lima épuré MgF <sub>2</sub>
Densité du graphite	1.71	1.68

Tableau VII : Comparaison technique des réacteurs G2 et SLA2 (GOSMAIN et al., 2010).

## **Le réacteur G2**

Construit en 1958, le réacteur G2 fait parti des trois prototypes (G1, G2 et G3) situés à Marcoule et destinés à produire du plutonium de qualité militaire. Le réacteur G2, arrêté en 1980, est constitué de deux parties en graphite : le modérateur et le réflecteur.

Le modérateur se présente sous la forme d'un prisme horizontal en graphite dont la longueur atteint 9.05 m et les largeurs 9.53 m. La section droite de ce prisme est un hexagone obtenu à partir d'un rectangle en abattant des deux angles supérieurs. L'intérieur de ce bloc est constitué d'un empilement de barres prismatiques de section 200 mm de côté (figures 88 et 89 en annexe 13 et 14). Il est percé de 1200 canaux horizontaux de diamètre 70 mm dans lesquels vient se loger le combustible. Au total, le réacteur G2 est constitué de 14092 briques parallélépipédiques de section carrée (200 mm de côté et 1500 mm de longueur) formées à partir de coke spéciale "grade" A et de coke Lockport L. La répartition des différentes natures de coke dans le réacteur est la suivante : le coke A se situe au centre du réacteur et le coke Lockport L, placé en périphérie du cœur, forme le réflecteur (figure 88 et 89 en annexe 13 et 14). Proche du cœur, le graphite spécial A est imprégné une seule fois et possède une densité légèrement plus élevée ( $d = 1.7$ ) que le réflecteur à base de coke Lockport L ( $d=1.68$ ). Enfin, sous l'empilement de graphite se trouve une aire de support en graphite dont la fonction est d'assurer une protection biologique (GOSMAIN *et al.*, 2010).

## **Le réacteur SLA2**

Situés à Saint Laurent des Eaux dans le Loir et Cher, les deux réacteurs UNGG nommé A1 et A2 ont été arrêtés en 1990 et 1992. Les échantillons étudiés dans ce mémoire proviennent tous du réacteur A2 (SLA2).

L'empilement du réacteur SLA2 est lui aussi constitué de graphite dont le rôle est d'être un modérateur et un réflecteur neutronique. L'empilement de SLA2 se présente sous la forme d'un cylindre droit à axe vertical de 15.73 m de diamètre (13.43 m de modérateur entouré d'un réflecteur de 1.15 m d'épaisseur) et de 10.2 mètres de hauteur (figure 90 et 91 en annexe 15 et 16). Au final, la masse de graphite dans le réacteur s'élève à 2440 tonnes de modérateur et 860 tonnes de réflecteur. Le graphite utilisé, fabriqué par la société Péchiney/SERS, est à base de coke de Lima. Il a subi une imprégnation de densification puis a été purifié par un traitement à  $MgF_2$  au cours de la graphitisation (GOSMAIN *et al.*, 2010, 2011).



## V.2.2 Sélection et préparation des échantillons de graphite issu du réacteur G2

Pour étudier le graphite issu du réacteur G2, le SEMI dispose d'un certain nombre d'échantillons irradiés prélevés à différents endroits dans le réacteur.

Les échantillons de graphite sélectionnés pour notre étude proviennent d'un carottage radial vertical (il existe aussi un autre carottage radial horizontal) qui a eu lieu en septembre 1989 sur une hauteur de 9.4 m. Comme le montre la figure 60, les échantillons sont tous issus de la même carotte et se répartissent de la façon suivante : trois échantillons prélevés dans la moitié inférieure du modérateur (n° 27,32 et 42) et un échantillon prélevé dans le réflecteur (n°46).

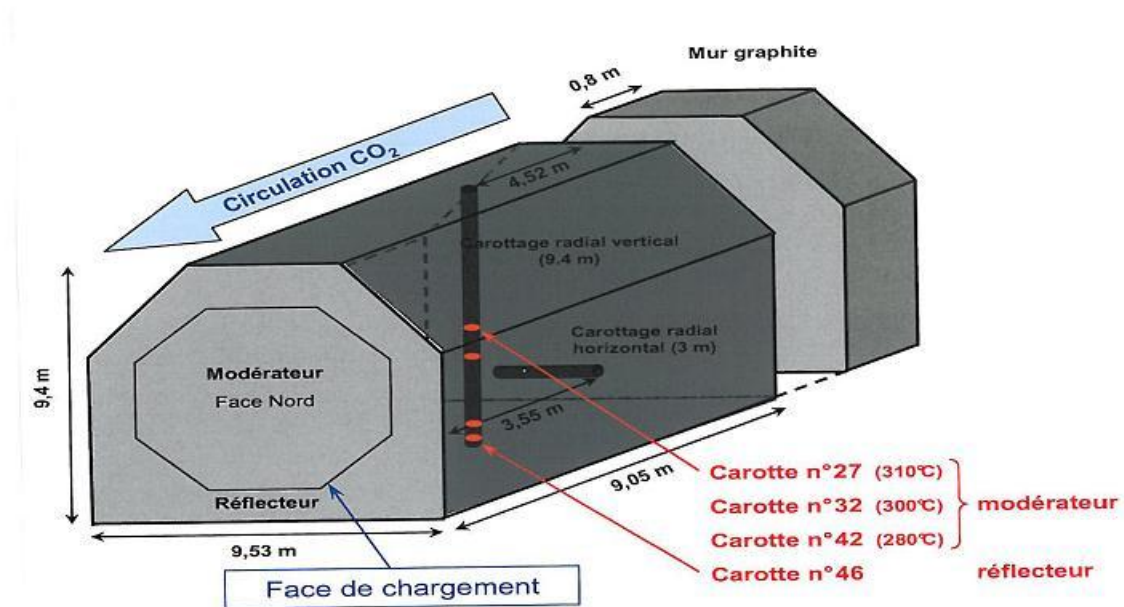


Figure 61 : Localisation des échantillons de graphite issu du réacteur G2.

Le gaz caloporteur circulant horizontalement dans le réacteur, la température d'irradiation est pratiquement similaire pour les quatre échantillons étudiés et se situe dans une fourchette de 250°C à 310°C. Cette petite différence de température s'explique par le fait que certains échantillons prélevés étaient situés proche du cœur dans un environnement plus chaud que ceux prélevés en périphérie.

A noter que l'axe de prélèvement de type radial permet d'obtenir un gradient de fluence neutronique sur les échantillons étudiés selon leur altimétrie de prélèvement dans la carotte. Les échantillons n°27 et n°32 (modérateur) sont situés près du cœur. Au contraire, l'échantillon n°42, modérateur, se trouve un peu plus éloigné du cœur, alors que l'échantillon 46 se situe dans le réflecteur.

Le tableau VIII présente une synthèse des différents échantillons étudiés avec leur lieu et cote de prélèvement ainsi que leur historique thermique et neutronique (GOSMAIN *et al.*, 2010, 2011).

N°Carotte	Position	Nature du coke	Cote de prélèvement (m)	Historique thermique (°c)	Fluence neutronique E>0,1 MeV (n.cm-2)
G2-27	Modérateur	Coke spécial A	13.60	310	$4.7.10^{21}$
G2-32	Modérateur	Coke spécial A	14.60	300	$4.7.10^{21}$
G2-42	Modérateur	Coke spécial A	16.60	280	$4.0.10^{21}$
G2-46	Réflecteur	Coke Lockport L	17.40	< 250	$2.7.10^{21}$

*Tableau VIII : Caractéristiques des échantillons étudiés issus de G2.*

Les carottes prélevées dans le réacteur G2 font 6.3 cm de diamètre pour une longueur de 20 cm (épaisseurs de briques). Pour étudier le graphite via différentes techniques de caractérisation, les carottes ont été découpées et usinées (figure 92, annexe 17). Au final, les échantillons de G2 utilisés pour notre étude se présentent sous la forme de disques d'environ 20 mm de diamètre par 8 mm de hauteur.

### **V.2.3 Sélection et préparation des échantillons de graphite issus du réacteur SLA2**

Le réacteur SLA2 possède une géométrie différente de celle du réacteur G2 puisque son empilement de graphite est un cylindre vertical au sein duquel le gaz caloporteur circule de haut en bas. De ce fait, plus les échantillons seront placés en haut du réacteur, plus leur température d'irradiation sera faible.

Les échantillons étudiés ont été prélevés sur deux puits différents notés F10M16-C20 et F7M15-C19 et situés respectivement à des rayons de 5 m et 2.95 m du centre du réacteur. Dans chacun des puits, des carottages ont été réalisés à différentes altimétries de façon à obtenir des échantillons ayant vue des historiques thermiques et neutroniques différents. Les informations relatives aux échantillons issus de SLA2 sont résumées dans le tableau IX (GOSMAIN *et al.* 2011).

Canal	Altimétrie (mm)	N° Echantillon	Historique thermique (°c)	Fluence Rapide E>0.1 MeV (n.cm-2)
F10M16-C20	1680	SLA2 - 43	402	$\sim 2.0.10^{21}$
F10M16-C20	6500	SLA2 - 53	282	$\sim 3.0.10^{21}$
F10M16-C20	9260	SLA2 - 60	236	$\sim 1.4.10^{21}$
F7M15-C19	1080	SLA2 - 122	412	$\sim 1.5.10^{21}$
F7M15-C19	4480	SLA2 - 129	337	$\sim 3.3.10^{21}$
F7M15-C19	9260	SLA2 - 139	236	$\sim 1.4.10^{21}$

Tableau IX : Caractéristiques techniques des échantillons issus de SLA2.

Les échantillons sont de forme cylindrique dont une extrémité est biseautée et l'autre présente une légère concavité du fait du prélèvement radial dans la brique hexagonale de SLA2 (figure 92, annexe 17) (longueur 50 mm, diamètre 19 mm). Pour réaliser les caractérisations de ces éprouvettes en cellule blindée, notamment les caractérisations par spectroscopie RAMAN, il a été nécessaire de ré-usiner les carottes afin d'obtenir de petits échantillons plus facile à manipuler (cylindre 19 mm de diamètre par 10 mm de haut). (Figure 92, annexe 17 : Image d'une carotte de G2 et SLA2) (GOSMAIN *et al.*, 2010, 2011).

#### V.2.4 Les paramètres expérimentaux et mode opératoire des analyses RAMAN pour le graphite nucléaire vierge et irradié en cellule blindée.

L'ensemble des analyses RAMAN sur le graphite irradié a été réalisé avec un laser de longueur d'onde 514 nm et un domaine spectral d'acquisition compris entre  $1200 \text{ cm}^{-1}$  et

1800  $\text{cm}^{-1}$ . La puissance en sortie du laser a été fixée de façon optimale à 1.2 W pour les essais réalisés en cellule M16 pour deux raisons essentielles. D'une part, il est nécessaire d'augmenter la puissance initiale pour remédier aux pertes de puissance liée à l'utilisation d'une fibre optique. D'autre part, cette puissance volontairement limitée à un seuil optimal pour obtenir une réponse RAMAN exploitable ne doit pas endommager la surface du matériau et recuire les défauts d'irradiation. Les mesures réalisées en cellule M16 lors du réglage du microscope montrent que la puissance optimale reçue par l'échantillon est de l'ordre de quelques dizaines de mW (pour une puissance laser incidente de 1.2 W). La puissance du signal en sortie de fibre optique retour, c'est-à-dire à l'entrée du spectromètre pour l'analyse du signal, est estimée à quelques  $\mu\text{W}$ .

Le temps d'acquisition pour les essais en cellule M16 a été fixé à 6 heures (2 accumulations de 3 heures) afin d'obtenir un rapport signal-bruit satisfaisant. Les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales pour tous les échantillons issus de G2 et SLA2 afin de pouvoir comparer les résultats entre eux.

Le graphite étant un matériau non homogène, deux zones ont pu être mises en évidence lors de l'observation optique du graphite "nucléaire": la première zone est constituée de grains de coke clivés tandis que la seconde se présente comme l'extérieur d'un grain de coke (agrégats de coke où se trouve le liant et le brai d'imprégnation). La zone clivée a été choisie préférentiellement pour l'ensemble des essais RAMAN car elle correspond à la structure la mieux cristallisée. Pour chaque échantillon, nous avons réalisé quatre analyses RAMAN sur quatre grains clivés différents afin d'obtenir les résultats les plus représentatifs de la structure graphitée et une incertitude correcte sur les mesures.

L'analyse mathématique par déconvolution et fittage des spectres RAMAN obtenus sur l'ensemble des échantillons a été réalisée à l'aide du logiciel LABSPEC 5.0. Pour chaque échantillon, nous avons donc suivi l'évolution des paramètres suivants : le rapport d'intensité des bandes  $D_1$  et G ( $I_{D_1}/I_G$ ) et la largeur à mi-hauteur de la bande vibrationnelle G (FWMH<sub>G</sub>).

Remarque : Les essais présentés dans ce mémoire sur le graphite vierge et irradié en cellule M16 ont été réalisés fin 2011. Aussi, il n'a pas été possible de bénéficier des derniers réglages réalisés au cours des deux interventions qui ont eu lieu en mars et mai 2012 (chapitre IV.3.6) et qui ont abouti à l'amélioration significative des performances de l'appareillage en terme de résolution et de rapport signal sur bruit.

### V.2.5 Effet de l'irradiation sur un spectre RAMAN du graphite

La spectroscopie RAMAN apparait comme un outil parfaitement adapté pour l'étude de ce type de matériau dans la mesure où il permet d'estimer le désordre dans une structure cristalline. Dans notre étude, nous avons vu que l'irradiation neutronique provoquait de nombreux défauts liés notamment aux déplacements de certains atomes. Les travaux menés par TANABE *et al.*, (1996) ont montré l'effet de l'irradiation sur un spectre RAMAN d'un graphite nucléaire. Pour un graphite vierge, le spectre RAMAN est caractérisé par une bande G dominante ( $1580 \text{ cm}^{-1}$ ), associée à une bande de défaut,  $D_1$  ( $1360 \text{ cm}^{-1}$ ). A température constante, plus la fluence neutronique ( $\text{n/cm}^2$ ) est importante, plus l'intensité de la bande de défaut  $D_1$  augmente au détriment de la bande G. De plus, on remarque également que ces deux bandes ont tendance à s'élargir proportionnellement à la fluence neutronique du fait de l'augmentation du désordre. De plus, TANABE (1996) a également montré qu'au-delà d'une certaine fluence, la bande cristalline G disparaît et la bande de défaut D s'élargit pour se fondre dans un fond continu caractéristique de l'amorphisation de la structure (figure 61). A noter que la position du pic G peut légèrement évoluer dans le cas d'un graphite amorphe tandis que pour un graphite désordonné, irradié aux neutrons, la position de G semblerait plus stable (FERRARI *et al.*, 2000, 2001).

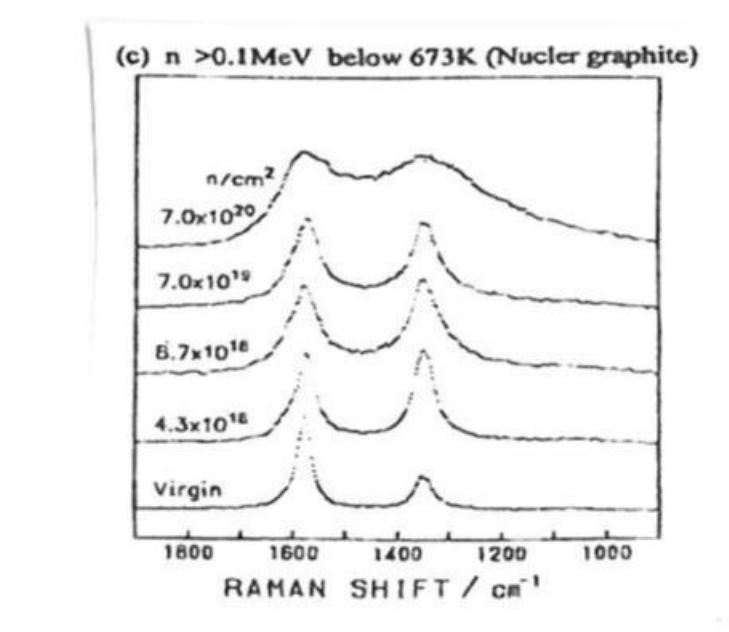


Figure 62 : Evolution d'un spectre RAMAN d'un graphite nucléaire selon la fluence neutronique (TANABE, 1996).

Plus récemment des études menées par GOSMAIN *et al.*, (2010) en collaboration avec le laboratoire de géologie de l'ENS (Ecole Normale Supérieure) ont montré l'évolution significative du spectre RAMAN (figure 62) d'un graphite irradié aux neutrons (GOSMAIN *et al.*, 2010) (BONAL *et al.*, 2006).

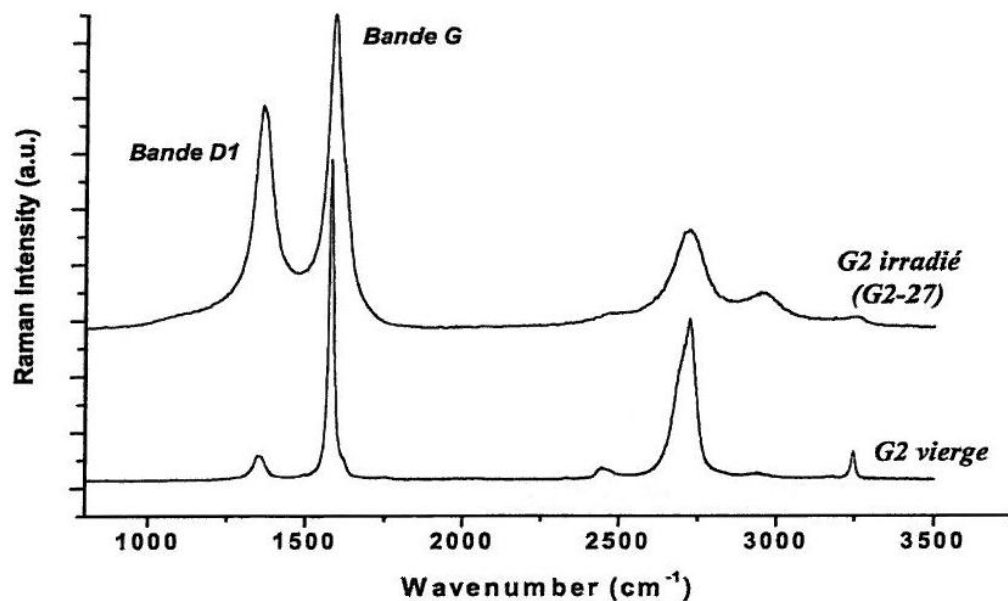


Figure 63 : Spectres RAMAN réalisés sur un échantillon de graphite vierge (G2) et irradié (G2-27-4) (GOSMAIN *et al.*, 2010).

Les deux facteurs clés pour estimer les dommages du graphite irradié sont la fluence neutronique associée à la température d'irradiation.

Concernant l'explication scientifique de l'évolution des spectres, il est nécessaire de se pencher à nouveau sur la théorie de l'effet RAMAN. Dans un matériau sans défaut, le phonon se déplace à l'infini dans une structure se traduisant par un temps de vie long des phonons (longueur d'onde grande par rapport à l'échelle des phonons), d'où l'apparition d'une unique bande G intense et fine. Les défauts causés par l'irradiation neutronique ont pour conséquence de perturber le trajet des phonons qui vont rester confinés au centre de la zone de Brillouin. Cela conduit à l'augmentation de densité des états de vibration dans ces points et à l'apparition de nouvelles bandes de défaut. Dès lors, la bande principale G s'élargit et devient de moins en moins intense, au profit d'une nouvelle bande de défaut D, véritable traceur du désordre structural (distorsions des angles et de longueurs des liaisons).

Il convient de noter que l'évolution des spectres dépend de l'état initial du matériau. Si l'on part d'un graphite monocristallin, caractérisé par une unique bande G, l'effet de l'irradiation entraînera l'apparition d'une bande de défaut D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>. A l'inverse, si l'on part d'un graphite dit nucléaire polycristallin, c'est-à-dire déjà désordonné à l'état initial et caractérisé par deux bandes G et D<sub>1</sub>, l'irradiation prolongée aux neutrons entraînera des évolutions sur les intensités et les largeurs de ces deux bandes masquant ainsi la faible bande D<sub>2</sub>.

En résumé, on peut noter trois conséquences importantes de l'irradiation aux neutrons sur les spectres RAMAN (GOSMAIN *et al.*, 2010, 2011) (BONAL *et al.*, 2006) :

- Apparition/disparition de bandes de vibration liée à un changement de phase ou la précipitation sous irradiation de nouvelles phases.
- Evolution de l'intensité liée à l'amorphisation induite sous irradiation : on constate la diminution de l'intensité des bandes quand la fluence augmente jusqu'à un seuil entraînant l'amorphisation. Cela se traduit par l'élargissement des bandes.
- Déplacement des bandes lié au gonflement sous irradiation et parfois à la contrainte interne (modification des paramètres de maille).

#### **V.2.6 Résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons de graphite irradiés issus de G2**

Les analyses RAMAN sur des échantillons irradiés issus de G2 ont été réalisées sur des grains de coke clivés représentant une zone relativement bien graphitée.

Nous avons pu comparer les résultats obtenus sur le graphite G2 irradié avec ceux réalisés précédemment sur un échantillon de graphite vierge.

La figure 63 montre les résultats d'analyse RAMAN obtenus pour les échantillons irradiés et vierges issus de G2. L'analyse qualitative des spectres RAMAN issue de G2 (27, 32,42 et 46) permet de montrer l'évolution globale des spectres en fonction des conditions d'irradiation de chaque échantillon et plus particulièrement au niveau des fluences et des températures d'irradiation. Il convient de rappeler que les échantillons prélevés dans G2 sont issus d'un carottage radial vertical permettant d'étudier le gradient de fluence neutronique reçu lors de l'utilisation en réacteur.

L'ensemble des résultats bruts sur les échantillons irradiés est résumé en annexe 18 du mémoire (tableau XVIII).

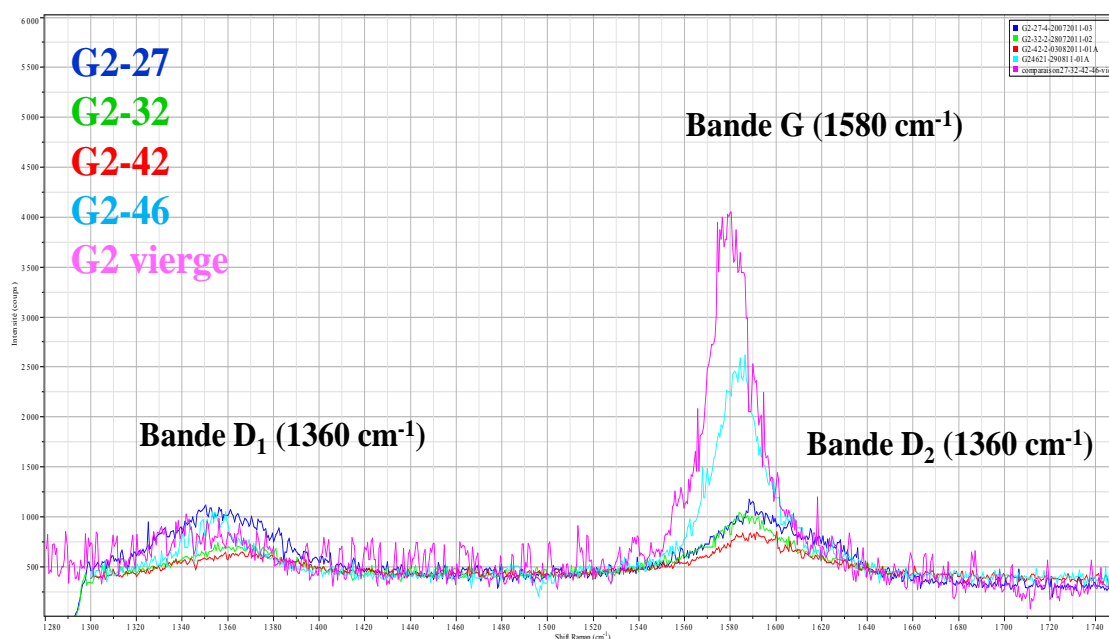


Figure 64 : Spectres RAMAN des échantillons irradiés issus de G2 (G2-27 en bleu, G2-32 en vert, G2-42 en rouge et G2-46 en bleue turquoise) et d'un graphite vierge (Z1-2 en rose).

Le spectre RAMAN du graphite vierge de référence présente une bande G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) intense (Intensité relative = 4000 coups) et relativement étroite associée à une bande de défaut  $D_1$  ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) peu intense ( $< 100$  coups). En ce qui concerne les spectres des échantillons irradiés, les résultats sont assez variables selon les échantillons. On constate que le spectre RAMAN du G2-27, présente une bande de défaut  $D_1$  plus intense (Intensité relative plus importante) que G2-32 et G2-42, ce qui traduit le fait que cet échantillon semblerait avoir subi plus de défauts d'irradiation que ces homologues. Enfin, le spectre RAMAN de l'échantillon G2-46 semble se rapprocher du spectre obtenu sur graphite vierge puisque l'intensité relative de la bande G est relativement importante ( $I = 2700$  coups), à mi-chemin entre celle de G2-42 ( $I = 1000$  coups) et de G2 vierge ( $I = 4000$  coups). Cette bande G est associée à une bande de défaut  $D_1$  un peu plus marquée que pour le graphite vierge (Intensité  $< 300$  coups).

Ces résultats confirment bien la présence d'un gradient de fluence neutronique entre les différents échantillons, gradient présumé du fait de l'emplacement des carottages dans l'empilement de graphite (figure 64).



L'augmentation de la fluence neutronique au sein d'un matériau entraîne d'une part, la diminution de l'intensité de la bande G, associée à une augmentation de sa largeur à mi-hauteur et d'autre part, l'augmentation d'intensité relative de la bande de défauts D<sub>1</sub> (intensité et largeur).

L'analyse mathématiques de chaque spectre RAMAN issu de G2 permet de déterminer le rapport d'intensité I<sub>D1</sub>/I<sub>G</sub> et la largeur à mi-hauteur de la bande vibrationnelle G (FWHM<sub>G</sub>) qui constituent les deux paramètres intéressants pour notre étude. Les moyennes des résultats obtenus, présentées dans le tableau X, permettent de montrer l'évolution de ces paramètres en fonction de la dose d'irradiation et de la température d'irradiation du matériau (voir tableau VIII).

<b>Echantillon</b>	<b>G2 vierge</b>	<b>G2-27</b>	<b>G2-32</b>	<b>G2-42</b>	<b>G2-46</b>
Fluence neutronique (n.cm <sup>-2</sup> )		4,7.10 <sup>21</sup>	4,7.10 <sup>21</sup>	4,0.10 <sup>21</sup>	2,7.10 <sup>21</sup>
Température d'irradiation (°C)		310	300	280	< 250
<b>I<sub>D1</sub>/I<sub>G</sub></b>	0.10 ± 0.03	0.82 ± 0.052	0.69 ± 0.11	0.68 ± 0.09	0.27 ± 0.079
<b>FWHM<sub>G</sub></b>	18.30 ± 1.0	46.00 ± 5.42	44.94 ± 3.09	45.26 ± 2.55	20.36 ± 0.080

*Tableau X : Résultats des données RAMAN pour les échantillons de G2.*

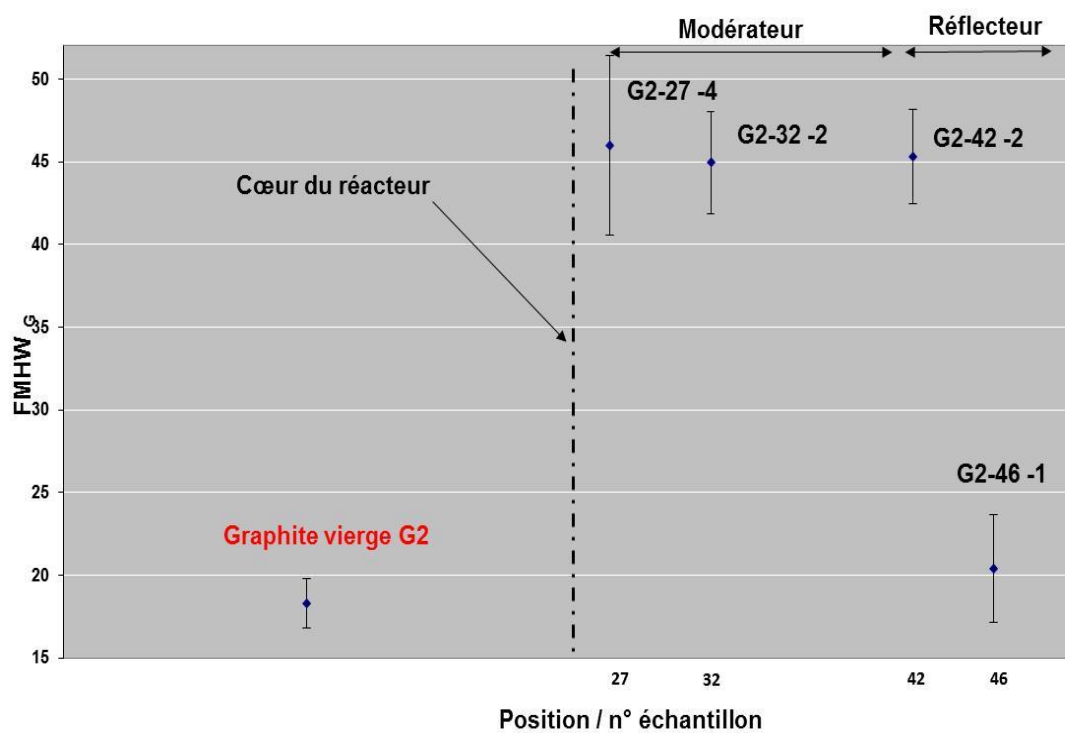
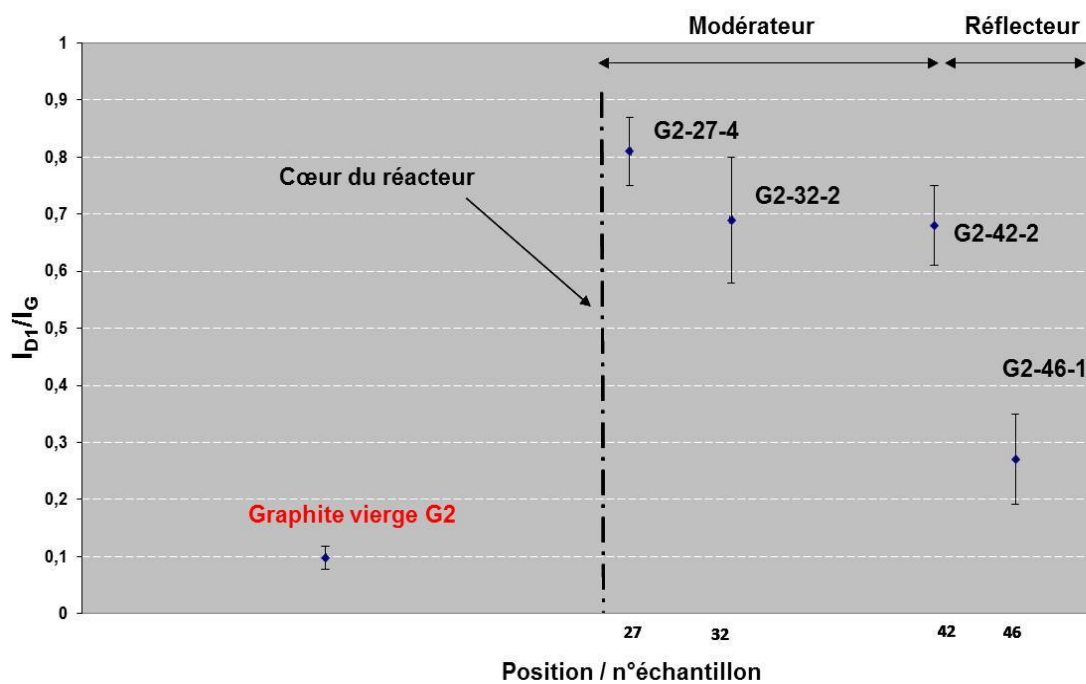


Figure 65 : Evolution du rapport d'intensité  $D_1/G$  ainsi que de la largeur à mi-hauteur de la bande G des échantillons irradiés issus de l'empilement du réacteur G2.

- En ce qui concerne les échantillons de graphite issus du modérateur, il semble que l'échantillon G2-27 aurait subi d'avantage de dommages structuraux (valeurs de  $FWHM_G$  et  $I_{D1}/I_G$  plus élevées) que les échantillons G2-32 et G2-42.
- Les échantillons G2-32 et G2-42 présenteraient tous les deux des dommages structuraux quasi identiques : leur largeur à mi-hauteur de bande  $FWHM_G$  sont très proches ( $45 < FWHM_G < 46$ ) et leur rapport d'intensité de bandes  $I_{D1}/I_G$  relativement similaires. ( $0.7 < I_{D1}/I_G < 0.8$ ). Cela montre que les deux échantillons G2-32 et G2-42 de graphite issus du modérateur présentent des dommages structuraux similaires bien que leur position dans l'empilement soit différente. Cela est certainement dû à l'équilibre entre fluence et température d'irradiation. En effet, l'échantillon G2-32 a vu une température d'irradiation de  $300^\circ\text{C}$  associé à une fluence de  $4.7 \cdot 10^{21} \text{ n.cm}^{-2}$  tandis que l'échantillon G2-42 a subit une fluence plus faible ( $4.0 \cdot 10^{21} \text{ n.cm}^{-2}$ ) mais à une température d'irradiation plus faible également (moins de recuit et au final un endommagement similaire).
- L'échantillon G2-46, issu du réflecteur présente des dommages structuraux beaucoup moins importants ( $I_{D1}/I_G = 0.27$  et  $FWMH_G = 20.36$ ), puisque les valeurs  $I_{D1}/I_G$  et  $FWMH_G$  sont proches d'un graphite vierge de référence ( $I_{D1}/I_G = 0.2$  et  $FWMH_G = 20$ ). Par conséquent, l'échantillon G2-46 issu réflecteur semble n'avoir subi quasiment aucun dommage structural. Ces résultats expérimentaux et notamment la mise en évidence d'un gradient neutronique entre les échantillons, seront comparés ultérieurement à des analyses DRX afin de confronter deux visions de l'endommagement structural du graphite sous irradiation.

### **V.2.7 Résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons de graphite irradiés issus de SLA2**

Les analyses (quatre analyses par échantillons) réalisées sur six échantillons provenant de deux puits différents permettent de mettre en évidence l'impact de la température d'irradiation sur l'évolution des défauts d'irradiation. En effet, du fait de la géométrie verticale de l'empilement graphite de SLA2, les échantillons ont été prélevés sur deux puits plus ou moins proches du cœur et à des altimétries différentes. Il convient de rappeler que le flux de refroidissement est vertical (du haut vers le bas du réacteur) ce qui entraîne un gradient de température axial, à flux de neutron constant.

Les figures 65 et 66 présentent les spectres RAMAN obtenus sur les échantillons de graphite issus de deux puits différents de SLA2 : la première concerne le puits F7M15

correspondant aux échantillons n°122, 129 et 139 et la seconde, le puits F10M16 avec les échantillons n°43,53 et 60.

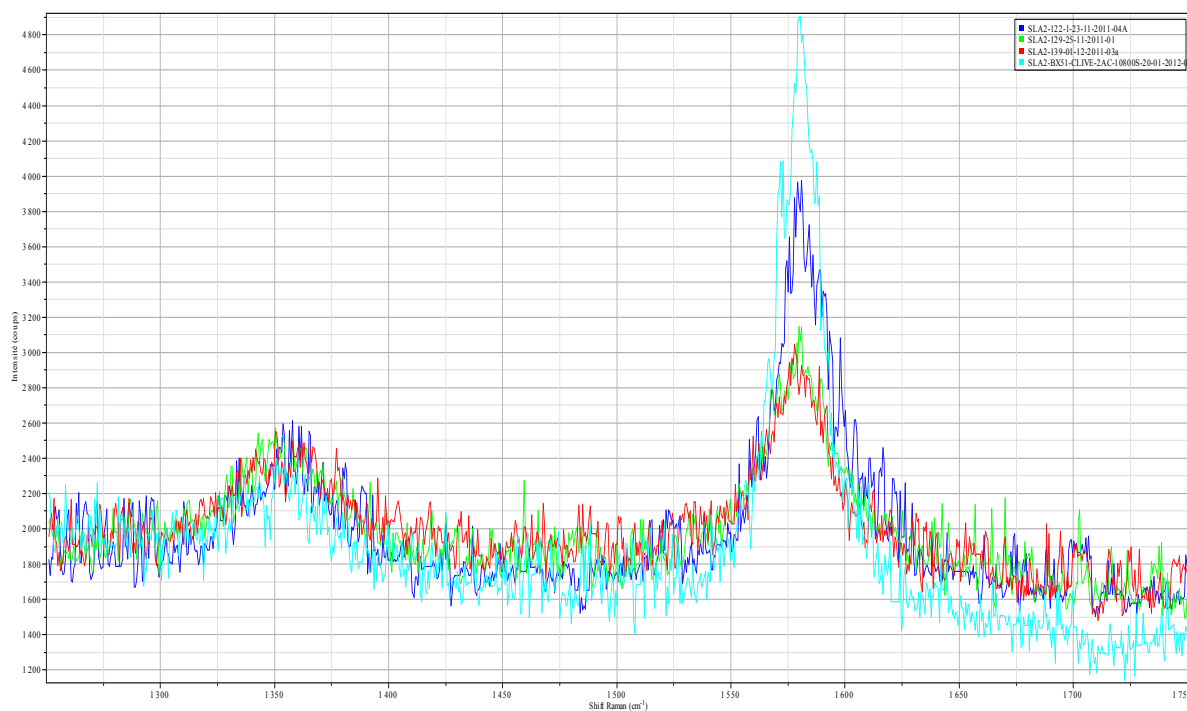


Figure 66 : Spectres RAMAN des échantillons de graphite SLA2 issus du puits F7M15 (SLA2-VIERGE en bleu turquoise, SLA2-122 en bleu foncé, SLA2-129 en vert, et SLA2-139 en rouge).

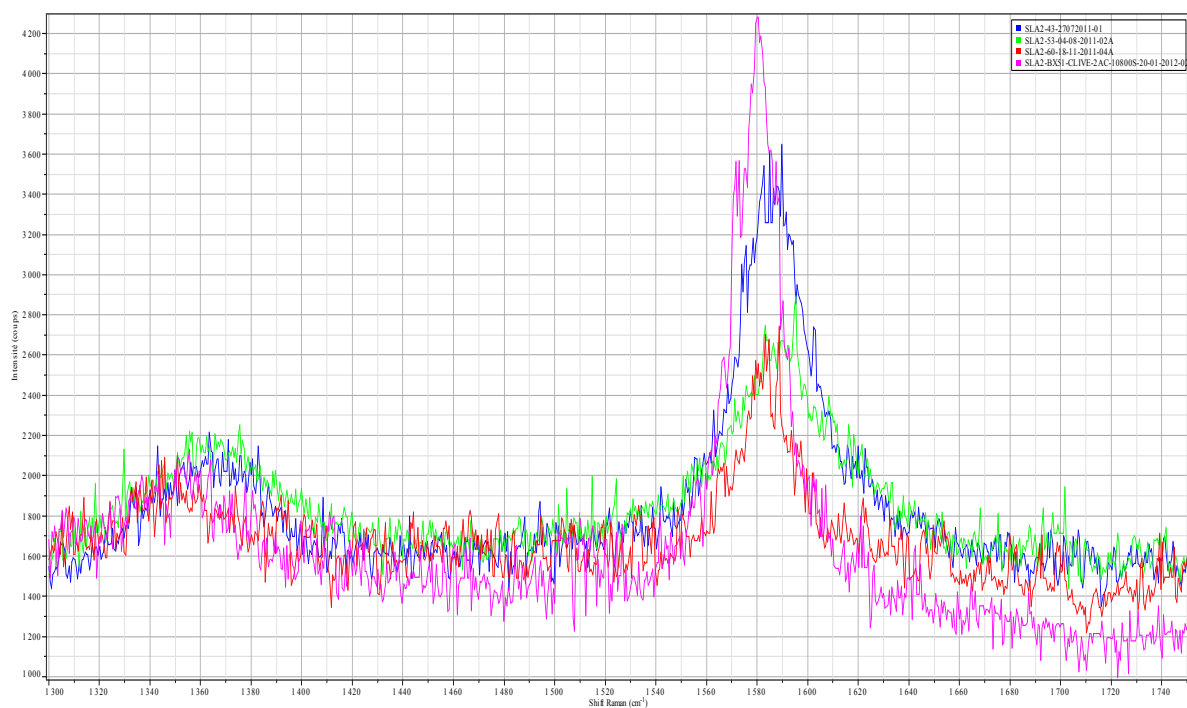


Figure 67 : Spectres RAMAN des échantillons de graphite SLA2 issus du puits F10M16 (SLA2-43 en bleu, SLA2-53 en vert, SLA2-60 en rouge et SLA2 vierge en rose).

L'analyse qualitative des spectres RAMAN obtenus sur les échantillons de graphite issus de deux puits différents de SLA2 (puits F10M16 : échantillon n°43-53-60 et puits F7M15 : échantillon n°122-129-139) permet de montrer l'évolution globale des spectres en fonction des conditions d'irradiation de chaque échantillon. Les échantillons qui ont été prélevés dans deux puits différents à des altimétries différentes dont l'un est plus proche du cœur du réacteur (puits F7M15), ont vu des températures d'irradiation différentes. L'ensemble des spectres issus de SLA2 a été traité à l'aide du logiciel Labspec 5.0 afin d'extraire des certaines données comme le rapport d'intensité  $I_{D1}/I_G$  et la largeur à mi-hauteur de la bande vibrationnelle G ( $FWHM_G$ ). L'ensemble des données recueillies sont données dans le tableau XIX de l'annexe 19. Le tableau XI présente les principaux résultats obtenus pour les échantillons SLA2 issu des deux puits.

Echantillon	SLA2 Vierge	Puits F10M16			Puits F7M15		
		SLA2-43	SLA2-53	SLA2-60	SLA2-122	SLA2-129	SLA2-139
Fluence neutronique (n.cm <sup>-2</sup> )		2,0. 10 <sup>21</sup>	3,0. 10 <sup>21</sup>	1,4. 10 <sup>21</sup>	1,5. 10 <sup>21</sup>	3,3. 10 <sup>21</sup>	1,4. 10 <sup>21</sup>
Température d'irradiation (°C)		402	282	236	412	337	236
$I_{D1}/I_G$	0.20 ± 0.07	0.56 ± 0.05	0.51 ± 0.12	0.29 ± 0.05	0.32 ± 0.05	0.623 ± 0.12	0.73 ± 0.10
$FWHM_G$	19.13 ± 2.13	30.83 ± 2.97	51.42 ± 7.50	23.14 ± 0.92	25.25 ± 1.93	36.36 ± 2.25	37.32 ± 2.18

Tableau XI : Résultats des données RAMAN pour les échantillons de SLA2.

### Puits F7M15

Les échantillons SLA-122, SLA2-129 et SLA2-139 présentent a priori un gradient d'endommagement puisque les valeurs de  $FWHM_G$  et  $I_{D1}/I_G$  augmentent (figure 65). Cela peut s'expliquer par le fait que les échantillons ont été prélevés à des altimétries différentes (température d'irradiation différentes) d'où un recuit *in situ* des défauts d'irradiation plus important pour l'échantillon SLA2 -122 que pour le SLA2-139.

La largeur à mi-hauteur de la bande G croît pour les échantillons SLA-122, SLA2-129 et SLA2-139, ceci étant associé à l'augmentation du rapport d'intensité des bandes  $I_{D1}/I_G$ . Plus les défauts sont importants dans le matériau, plus la bande  $D_1$  croît en intensité relative, avec une baisse d'intensité et de largeur de la bande G. Ainsi, les dommages structuraux sont

d'autant plus importants que le rapport  $I_{D1}/I_G$  est grand : les échantillons qui ont subi le plus de dommages structuraux sont SLA2-129 ( $I_{D1}/I_G = 0.63$ ) et SLA139 ( $I_{D1}/I_G = 0.735$ ).

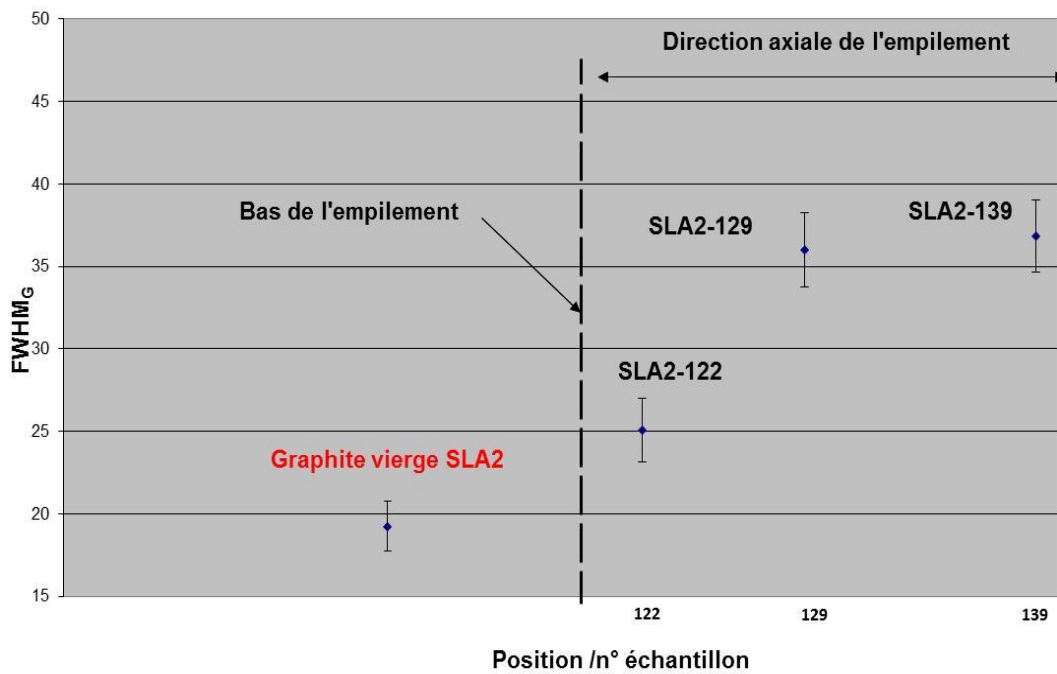
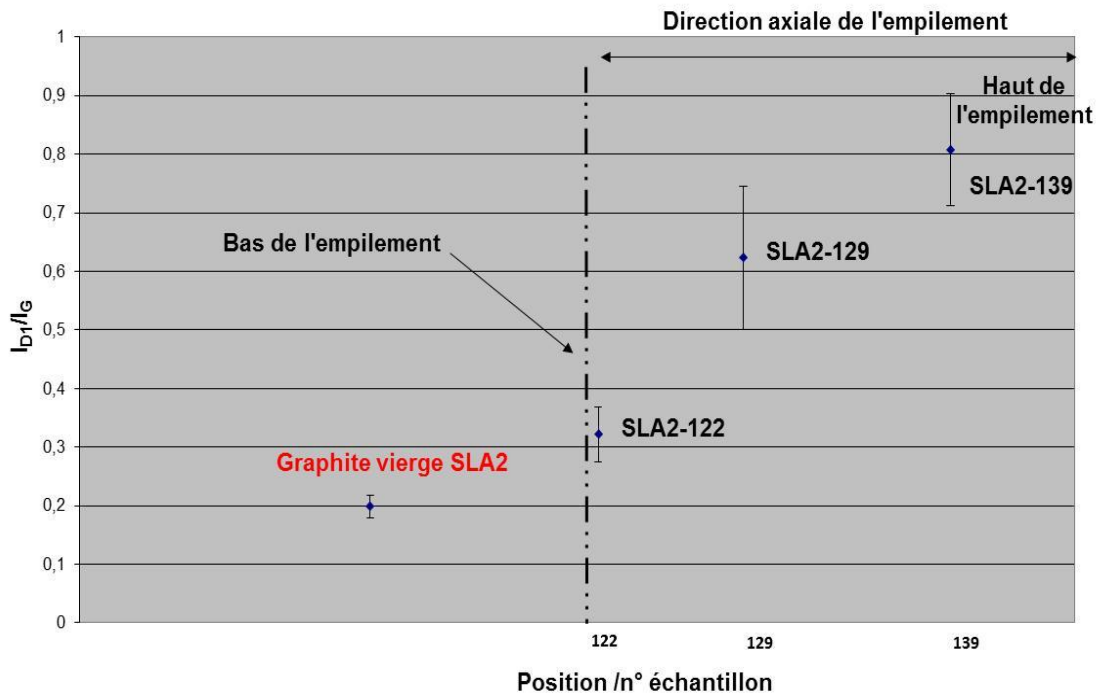


Figure 68 : Evolution du rapport d'intensité  $D_1/G$  ainsi que de la largeur à mi-hauteur de la bande G des échantillons irradiés issus du puits F7M15 de l'empilement du réacteur SLA2.

## Puits F10M16

Si l'échantillon SLA2-53 présente comme attendu une largeur à mi-hauteur plus importante que l'échantillon SLA2-43 (ce dernier étant prélevé en bas du réacteur, il a vu une température d'irradiation plus importante et comporte moins de défauts), ce n'est pas le cas du rapport  $I_{D1}/I_G$  (Tableau XI). En effet, comme dans le cas des échantillons issus du puits F7M15, nous nous attendions à ce que ce rapport soit plus grand pour l'échantillon SLA2-53 que pour l'échantillon SLA2-43. Le graphite étant un matériau hétérogène, il est possible que l'échantillon SLA2-53 ait été prélevé dans une zone comportant des cristallites particulièrement grandes ( $L_a$ ) ce qui conduit à une bande  $D_1$  plus faible que la normale. De telles hétérogénéités locales ont déjà été mise en évidence notamment au niveau de la densité du graphite (GOSMAIN et al., 2010). En conséquence, le rapport  $I_{D1}/I_G$  serait localement sous-estimé par rapport au reste du graphite de SLA2, l'élargissement de la bande G étant par ailleurs, bien représentative de l'endommagement neutronique.

Les résultats obtenus sur l'échantillon SLA2-60 sont par contre assez déroutants, ce dernier se comportant comme un échantillon présentant très peu de défauts, puisqu'il possède une largeur à mi-hauteur de la bande G, et un rapport de bandes  $I_{D1}/I_G$  proche des résultats obtenus pour un graphite non irradié. Deux hypothèses permettent d'expliquer ce résultat. Soit l'échantillon n'a pas été prélevé dans la zone spécifiée et a été bien moins endommagé par les neutrons que ce qui est supposé (zone hors flux par exemple). Soit l'échantillon a subi des températures d'irradiation très élevées entraînant le recuit de ses défauts. Sans certitude sur la provenance de cet échantillon, il a été choisi dans un premier temps de l'écarter des analyses spectrales. A noter que des examens complémentaires ultérieurs (DRX, densité,...) ont pu confirmer que l'échantillon 60 ne provenait pas de la zone de carottage supposée et qu'il n'était pas représentatif du modérateur du réacteur SLA2.

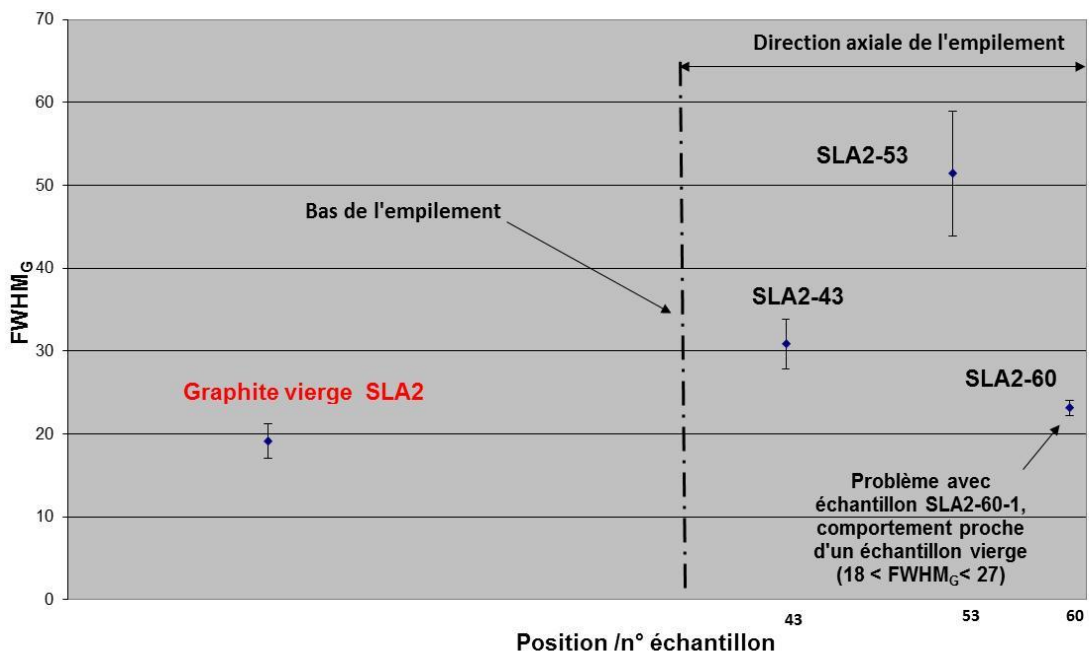
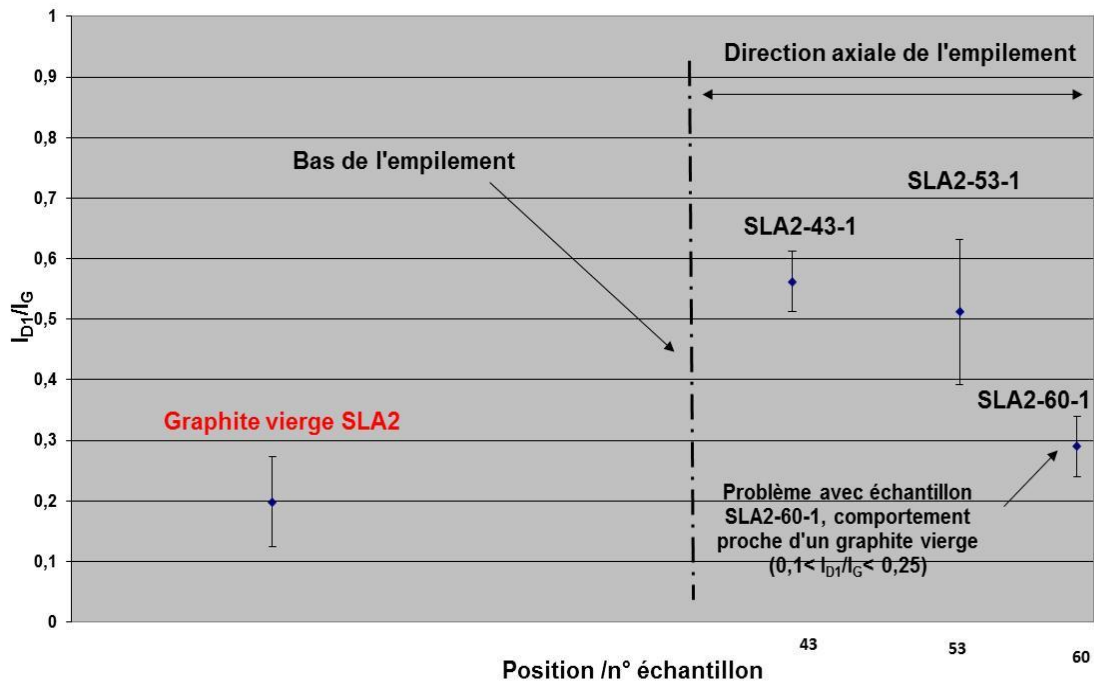


Figure 69 : Evolution du rapport d'intensité  $D_1/G$  ainsi que de la largeur à mi-hauteur de la bande G des échantillons irradiés issus du puits F10M16 de l'empilement du réacteur SLA2.



## V.2.8 Synthèse des résultats obtenus sur les graphites issus de G2 et SLA2

Les graphiques présentés précédemment (figure 64, 67 et 68) montrent l'évolution des différents paramètres caractéristiques ( $I_{D1}/I_G$  et  $FWHM_G$ ) des échantillons de graphite vierges et irradiés issus des réacteurs G2 et SLA2 en fonction de leur position dans le réacteur.

L'analyse des spectres permet de constater les points suivants :

- Les échantillons irradiés présentent une structure locale modifiée par rapport aux échantillons vierges de référence. Ce désordre plus ou moins important s'explique par la position des échantillons dans le réacteur, à savoir leur historique thermique et neutronique.
- A température constante, la largeur à mi-hauteur ( $FWHM_G$ ) augmente de façon significative lorsque la fluence augmente. Ce phénomène a été mis en évidence dans de nombreuses études dont celle de TANABE *et al.*, (1996) dans laquelle l'augmentation de la fluence entraîne notamment une augmentation de la largeur à mi-hauteur de la bande G.
- Le rapport d'intensité  $I_{D1}/I_G$  est d'autant plus élevé que la fluence est importante et que la température d'irradiation est basse. Ce phénomène s'explique par le fait qu'à fluence constante une température d'irradiation importante permet de recuire *in situ* une partie des défauts et par conséquent, de diminuer leur nombre (les bandes  $D_1$  et  $D_2$  sont moins intenses). À l'inverse, une température d'irradiation constante entraîne une augmentation des défauts avec la fluence neutronique reçue par l'échantillon (bandes de défauts  $D_1$  et  $D_2$  plus marquées).

A partir de la relation de TUINSTRAN et KEONIG, il est possible de déterminer les valeurs de  $L_a$  pour les graphites issus G2 et SLA2. Les tableaux XII et XIII, présentent les valeurs de  $L_a$  calculées pour l'ensemble des échantillons issus de G2 et SLA2 (annexe 12).

## Réacteur G2

N° Echantillon	G2 vierge	G2-27	G2-32	G2-42	G2-46
Fluence rapide $E > 0.1 \text{ MeV (n.cm}^{-2}\text{)}$		$4.7 \cdot 10^{21}$	$4.7 \cdot 10^{21}$	$4.0 \cdot 10^{21}$	$2.7 \cdot 10^{21}$
$I_{D1}/I_G$	$0.10 \pm 0.03$	$0.82 \pm 0.052$	$0.69 \pm 0.11$	$0.68 \pm 0.09$	$0.27 \pm 0.08$
$L_a$ (nm)	$25.40 \pm 0.76$	$5.36 \pm 0.28$	$6.38 \pm 0.7$	$6.47 \pm 0.58$	$16.30 \pm 1.3$

Tableau XII : Taille des cristallites ( $L_a$ ) du graphite vierge et irradié issu de G2.

## Réacteur SLA2

N° Echantillon	Vierge	Puits F10M16			Puits F7M15		
		SLA2-43	SLA2-53	SLA2-60	SLA2-122	SLA2-129	SLA2-139
Température d'irradiation (°C)		400	290	240	410	340	240
$I_{D1}/I_G$	$0.20 \pm 0.07$	$0.56 \pm 0.05$	$0.51 \pm 0.12$	$0.29 \pm 0.05$	$0.32 \pm 0.046$	$0.62 \pm 0.12$	$0.73 \pm 0.10$
$L_a$ (nm)	$17.67 \pm 1.30$	$7.83 \pm 0.4$	$8.60 \pm 1.00$	$15.17 \pm 0.75$	$13.66 \pm 0.60$	$7.06 \pm 0.80$	$6 \pm 0.55$

Tableau XIII: Taille des cristallites ( $L_a$ ) du graphite vierge et irradié issu de SLA2.

Les valeurs de  $L_a$  pour les échantillons G2-27, G2-32, G2-42 et G2-46 sont croissantes en passant de 5.36 nm à 16 nm. Cette évolution montre clairement une diminution de la taille  $L_a$  des domaines cohérents (cristallites) pour les échantillons ayant subi une fluence neutronique forte. On remarque que la valeur de  $L_a$  correspondant à l'échantillon G2-46 se rapproche de la valeur théorique de référence correspondant au graphite vierge ( $L_a = 25$  nm). Cela confirme l'hypothèse que l'échantillon G2-46 présente peu de défauts par rapport aux échantillons G2-27, G2-32 et G2-42. De plus, si l'on compare les deux valeurs de  $L_a$  de référence pour G2 et SLA2 non irradiés, on note que celle de G2 est plus importante (25 nm contre 17 nm) que SLA2, d'où la confirmation de l'hypothèse que G2 possède une structure plus graphitée que SLA2 à l'état initial.

Concernant le puits F7M16, on pouvait s'attendre à une évolution normale des rapport d'intensité de bandes en fonction de la température d'irradiation ( $I_D/I_G$  croit quand  $T_{irr}$  diminue). Mais, on remarque que les valeurs pour SLA2-53 s'en écarte et SLA2-60 également. Pour SLA2-60, nous avons vu que cela pouvaient être lié à un problème de prélèvement. Par contre, en ce qui concerne l'échantillon SLA2-53, ce comportement particulier est peut être dû au fait que, localement le graphite est mieux cristallisé qu'ailleurs (le graphite est un matériau très hétérogène).

Pour le puits F7M15, l'échantillon SLA2-139 présente une faible valeur de  $L_a$  liée au fait que l'échantillon a été irradié à faible température (placé en haut du réacteur) d'où peu de recuit de défauts possible. On remarque une différence dans les valeurs de  $L_a$  entre SLA2-122 et SLA2-129 due au fait que l'échantillon SLA2-122 a subi une température d'irradiation plus importante, d'où un recuit des défauts plus important, sa valeur de  $L_a$  se rapprochant d'un graphite SLA2 vierge. La valeur de  $L_a$  pour SLA2-129 se situe à mi-chemin entre celle de SLA2-122 et SLA2-139, puisque cet échantillon se situe au milieu du carottage, et a subi une température et une fluence moyennes. En résumé, l'évolution des valeurs de  $L_a$  est cohérente avec la présence d'un gradient thermique dans le réacteur. On note un recuit important des défauts pour SLA2-122 d'où un  $L_a$  proche d'un graphite vierge et un faible recuit des défauts pour SLA2-139 qui entraîne un fort endommagement et une valeur de  $L_a$  faible.

Si l'on compare les valeurs de  $L_a$  pour G2 et SLA2 vierges, on remarque qu'elles sont plus importantes pour G2 que pour SLA2 (25 nm contre 17 nm). Cela s'explique par le fait que le graphite G2 est probablement mieux graphité au départ que SLA2 (température de graphitisation supérieure et nature de coke différente). En raison du sens de circulation du gaz caloporteur du haut vers le bas, les échantillons SLA2 situés en partie haute de l'empilement (SLA2-43 et SLA2-139) subissent plus de dégâts structuraux que ceux se trouvant en partie basse. Les résultats obtenus par spectroscopie RAMAN sur des graphites nucléaires peuvent être confirmés à l'aide d'un outil d'analyse tel que la DRX, voir chapitre IV. Cette technique d'analyse sonde un volume d'échantillon plus grand ( $\text{mm}^3$ ) et permet d'obtenir des informations complémentaires à la spectroscopie RAMAN. La comparaison de ces deux outils d'analyse est présentée en annexe 8 du mémoire.

### V.3 Analyse complémentaire par DRX des échantillons de graphites G2 et SLA2

#### V.3.1 Définition

L'analyse par DRX permet de fournir des informations complémentaires sur la structure du matériau graphite étudié, notamment sur la taille des cristallites dans la direction cristalline « c » et sur les valeurs du paramètre de maille. Ces informations sont donc intéressantes et peuvent être corrélées aux données recueillies par spectroscopie RAMAN.

Par définition, l'état cristallin est caractérisé par un arrangement tridimensionnel d'un motif atomique qui se répète à l'infini. Cette répartition ordonnée forme des plans parallèles et équidistants, nommés plans réticulaires. Les distances inter-réticulaires sont de l'ordre de quelques Å et dépendent de la taille des atomes présents dans le réseau cristallin. Par DRX, il est possible de déterminer le diamètre des atomes.

La diffraction des rayons X est liée au phénomène de diffusion élastique des photons X par un très grand nombre d'atomes. Ces atomes étant arrangés de façon périodique en un réseau cristallin, les rayons X diffusés peuvent avoir entre eux des relations de phases constructives ou destructives. Les directions constructives sont celles donnant lieu à la diffraction et sont définies par la relation de Bragg (figure 69). Ainsi, si l'on connaît la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement X, il est possible grâce à la valeur de  $\theta_{(hkl)}$  d'en déduire la distance  $d_{(hkl)}$  qui sépare deux plans réticulaires (hkl).

$$n\lambda = 2 d_{(hkl)} \sin \theta_{(hkl)}$$

n : l'ordre de la diffraction

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident de rayon X

$d_{(hkl)}$  : la distance des deux plans réticulaires successifs

$\theta_{(hkl)}$  : l'angle d'incidence des rayons X par rapport aux plans réticulaires

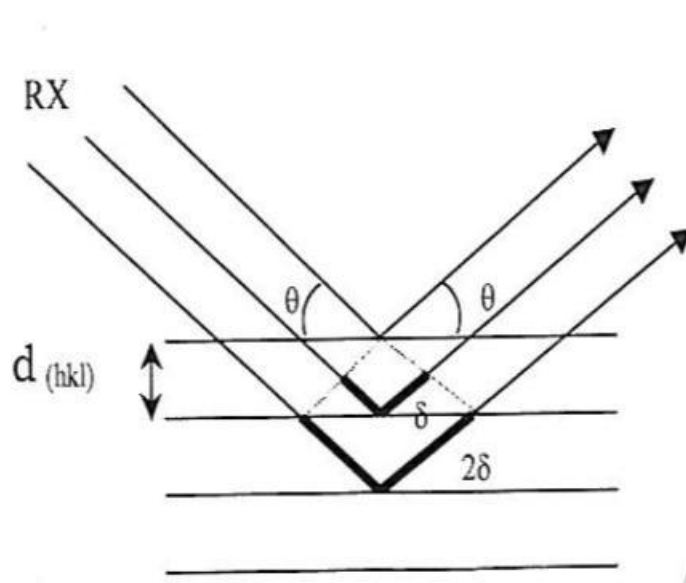


Figure 70 : Schéma de diffraction de rayon X sur une famille de plans réticulaires.

En pratique, la taille des cristallites  $L_c$  et  $L_a$  est déterminé respectivement à partir des largeurs à mi-hauteurs des pics de diffraction (002) et (110), grâce à la relation de *Debye-Scherrer* (GOSMAIN et al, 2010) (BONAL et al, 2006] (ZICKLER et al, 2006).

$$L_{a,c} = K\lambda/\beta\cos\theta$$

K : Facteur de structure (K = 0.89  $L_c$  (002) et 1.84 pour  $L_a$  (110))

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction

$\theta$  : Angle de Bragg

$\lambda$  : Longueur d'onde

Le paramètre  $\beta$  est corrigé afin de soustraire l'élargissement instrumental.

### V.3.2 Caractéristiques techniques de l'appareil de DRX

Le LECI dispose d'un diffractomètre de marque Siemens D500 " $\theta/2\theta$ " à anticathode de cuivre, placé en cellule blindée pour la caractérisation de matériaux irradiés.

Les acquisitions ont été réalisées en mode " $\theta/2\theta$ " sur une plage angulaire de  $20^\circ$  à  $90^\circ$ . La tension issue du générateur de rayon X est fixé à 40kV et le courant à 30 mA. Le pas d'acquisition utilisé est de  $0.02^\circ$  et le temps de comptage de 10 secondes par pas.

Les analyses ont été réalisées sur les deux graphites issus de G2 et SLA2, vierges et irradiés. Les diffractogrammes enregistrés permettent de remonter aux paramètres de maille a et c et aux largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction.

### **V.3.3 Résultats de DRX obtenus sur les graphites G2 et SLA2 vierges**

La détermination des différents paramètres de maille a et c et la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction ont pour but de donner des valeurs qui seront comparées aux valeurs obtenues sur des échantillons irradiés et pouvoir ainsi statuer sur l'évolution cristalline du graphite sous irradiation (gonflement - déformation éventuelle de la maille cristalline et évolution de la taille des cristallites). Les résultats obtenus et présentés dans le tableau XIV montrent que le paramètre a est identique pour les deux graphites G2 et SLA2 et quasi-équivalent à celui du monocristal de graphite. Par contre, on remarque une valeur significativement différente pour le paramètre c : le paramètre de maille c est plus important pour les deux graphites issus de G2 et SLA2 que pour le graphite de référence. Ce paramètre de maille est un bon indicateur du degré de graphitisation au sein d'une structure graphitable. Il semble donc que les deux graphites G2 et SLA2 ne soient pas parfaitement graphitisés, la différence la plus marquée concernant l'échantillon SLA2. En fait, l'arrangement d'une structure quasi-parfaite nécessite des températures très importantes ( $>3000^\circ\text{C}$ ) mais dans la plupart des procédés de mis en œuvre, on se contente d'une température de  $2800^\circ\text{C}$ . Le fait que le paramètre c du graphite issu de G2 soit plus proche du monocristal que celui issu de SLA2 est liée à une température de graphitisation plus faible ( $2800^\circ\text{C}$ ) de ce dernier par rapport au graphite de G2 ( $2900^\circ\text{C}$ ). Cette différence provient certainement de la différence de graphitabilité des coques précurseurs utilisés lors de l'élaboration des graphites, les coques utilisés pour G2 et SLA2 étant différents (coke spécial A pour G2 plus graphitable que le coke Lima pour SLA2). Quoiqu'il en soit, il semble que le graphite issu de G2 soit mieux organisé que celui issu de SLA2.

Graphite	Paramètre c (Å)	Paramètre a (Å)	Largeur à mi-hauteur (°)
Paramètres théoriques du Graphite	6.707	2.461	
G2 (Y3-2)	6.725 (⊥)	2.460 (⊥)	(002) 0.31 (110) 0.61
SLA2	6.736 (⊥)	2.460 (⊥)	(002) 0.33 (110) 0.371

Tableau XIV : Résultats de DRX (paramètres de maille) pour les graphites vierges G2 et SLA2.

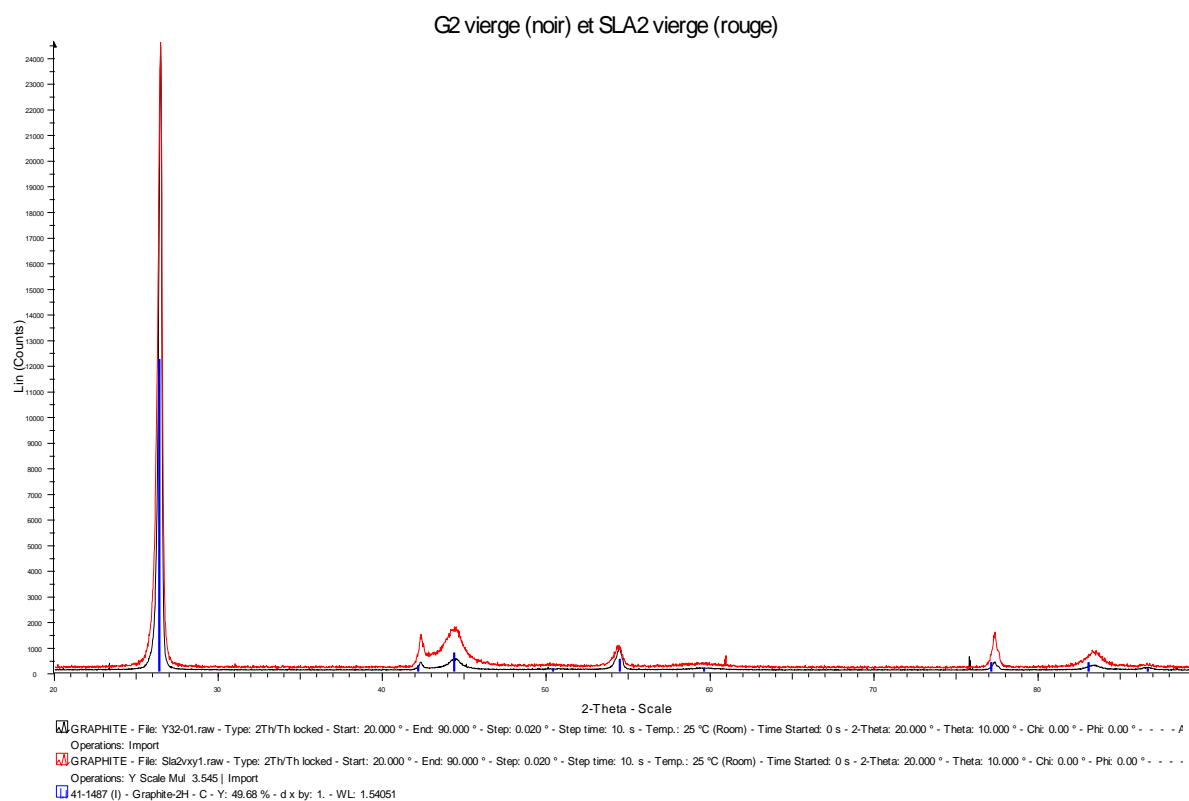
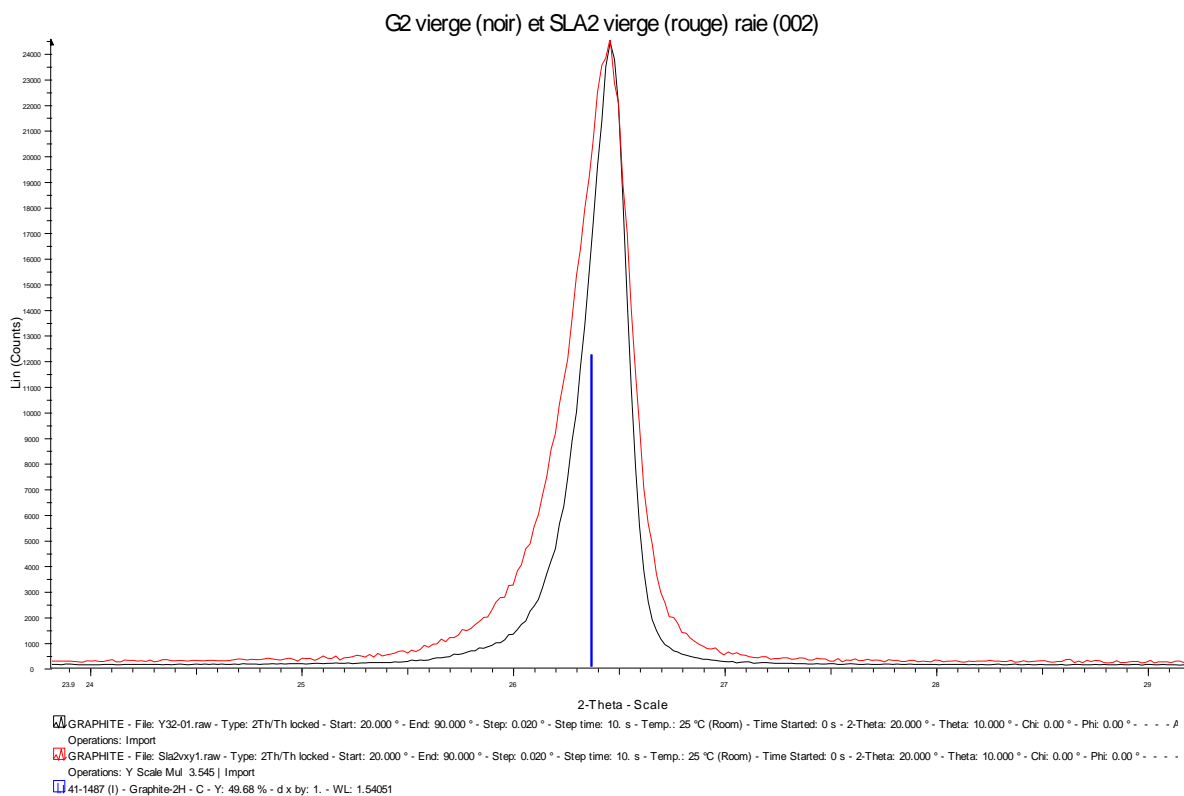


Figure 71 : Diffractogrammes du graphite vierge de G2 et SLA2.



*Figure 72 : Diffractogrammes de la raie (002) vierge de G2 et SLA2.*

### V.3.4 Résultats de DRX obtenus sur le graphite irradié issu de G2 et SLA2

Comme précédemment, les paramètres  $a$  et  $c$  ainsi que la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction ont été déterminés pour les échantillons de graphite irradié issus de G2 et SLA2. L'analyse des diffractogrammes permet de recueillir différentes informations. En plus de la détermination des paramètres cristallins  $a$  et  $c$ , le déplacement vers les faibles valeurs de  $2\theta$  des raies des plans de base (002) illustre l'augmentation du paramètre  $c$  tandis que le déplacement des raies (100) et (110) donnera des informations sur l'évolution du paramètre  $a$ .

De plus, la largeur à mi-hauteur des raies (appelée FWHM) renseigne sur la concentration en défauts cristallins présents.

L'ensemble des résultats de DRX pour les échantillons issus de G2 et SLA2 irradiés sont présentés dans les tableaux XV et XVI.



Graphites	Température d'irradiation (°C)	Paramètre c (Å)	$\Delta c/c$ (%)	Paramètre a (Å)	$\Delta a/a$ (%)
G2-27-3	310	6.805 +/- 0.002	1.19 +/-0.06	2.454 +/- 0.002	-0.24 +/- 0.16
G2-32-3	300	6.777 +/- 0.002	0.77 +/-0.06	2.454 +/- 0.002	-0.24 +/- 0.16
G2-42-3	280	6.775 +/- 0.002	0.74 +/- 0.06	2.454 +/- 0.002	-0.24 +/- 0.16
G2-46-2	<250	6.745 +/- 0.002	0.29 +/-0.07	2.463 +/- 0.002	0.12 +/- 0.16
SLA2-43	402	6.755 +/- 0.002	0.28 +/- 0.06	2.457 +/- 0.002	-0.13 +/-0.16
SLA2-53	288	6.779 +/- 0.002	0.64 +/- 0.06	2.454 +/- 0.002	- 0.26 +/- 0.16
SLA2-60	236	6.743 +/- 0.002	0.10 +/- 0.06	2.461 +/- 0.002	0.02 +/- 0.16
SLA2-122	412	6.746 +/- 0.002	0.15 +/- 0.06	2.458 +/- 0.002	-0.09 +/- 0.16
SLA2-129	337	6.762 +/- 0.002	0.38 +/- 0.06	2.456 +/- 0.002	-0.18 +/- 0.16
SLA2-139	236	6.782 +/- 0.002	0.69 +/- 0.06	2.459 +/- 0.002	-0.03 +/- 0.16

Tableau XV : Résultats de DRX (paramètres a et c) sur les échantillons de graphite irradié issus de G2 et SLA2.

Graphites	Altimétrie (mm)	Raies	FWHM	$\Delta$ FWHMG (%)
G2-27		(002)	0.60	93.40
		(110)	0.82	117.78
G2-32		(002)	0.58	86.96
		(110)	0.79	139.39
G2-42		(002)	0.46	48.28
		(110)	0.78	136.36
G2-46		(002)	0.29	-6.52
		(110)	0.33	0.00
SLA2-43	1680	(002)	0.452	47.71
		(101)	1.793	40.30
		(110)	0.635	71.16
SLA2-53	6500	(002)	0.543	77.45
		(101)	1.919	50.16
		(110)	0.811	118.60
SLA2-60	9260	(002)	0.353	15.36
		(101)	1.467	14.79
		(110)	0.399	7.55
SLA2-122	1080	(002)	0.397	29.74
		(101)	1.54	20.50
		(110)	0.543	46.36
SLA2-129	4480	(002)	0.512	67.32
		(101)	1.648	28.95
		(110)	0.655	76.55
SLA2-139	9260	(002)	0.492	60.78
		(101)	1.653	29.34
		(110)	0.645	73.85

Tableau XVI : Evolution de la largeur à mi-hauteur des raies sur les échantillons de graphite irradié issus de G2 et SLA2.

## Résultats pour G2

Au vu des résultats de G2, on peut dire que la modification du paramètre cristallin est d'autant plus importante que la fluence de l'échantillon augmente. Ainsi, les échantillons proches du cœur comme G2-27-3 et G2-32-3, et qui ont subi une fluence plus importante, montrent des paramètres  $c$  plus grand que les autres échantillons placés plus en périphérie du cœur (tableau XV). Pour le paramètre  $a$ , les valeurs sont presque identiques à la référence (non irradié, tableau XIV), il n'est donc pas possible d'étudier l'effet de l'irradiation sur ce paramètre sauf pour l'échantillon G2-46 qui a une valeur proche du graphite vierge. A noter que cette faible dépendance du paramètre cristallin  $a$  est très certainement liée au fait que les liaisons chimiques au sein des plans de graphène sont très fortes et finalement, relativisent sa sensibilité à la présence de lacunes (sauf à forte concentration).

Si l'on examine l'évolution des diffractogrammes (figure 72), on remarque que la raie (002) associée aux plans basaux du monocristal pour les échantillons G2-46 à G2-27 se décale vers les faibles angles de diffraction ce qui traduit une augmentation du paramètre  $c$ . Inversement, les raies de diffraction associées aux plans prismatiques du cristal graphité (110) se décalent vers les grands angles de diffraction ce qui traduit une baisse du paramètre  $a$ . L'évolution des paramètres  $a$  et  $c$  est cohérente avec les données de la littérature présentées dans le chapitre II.4. Elle est liée à la création de défaut du fait de l'irradiation neutronique : des atomes de carbone sont déplacés de leur position atomique initiale en laissant des lacunes au sein des plans de graphène (diminution du paramètre  $a$ ) et viennent se loger en position interstitiel entre deux plans de graphène (augmentation du paramètre  $c$ ) (figure 82, 83 en annexe 4 et 5). Les forces des liaisons chimiques étant plus fortes dans les plans de graphène, il en résulte une moins grande sensibilité à la présence de défauts dans ce plan d'où une valeur de  $a$  peu dépendante de ce paramètre. A contrario, les liaisons dans la direction  $c$  sont faibles (force de Van der Waals) et donc plus sujettes à modification en cas de présence d'atomes de carbone en position interstitielle entre les plans graphène.

L'évolution des paramètres cristallins via la quantité de défauts créés, est contrôlée par deux facteurs essentiels, la fluence et la température. Plus la fluence augmente, plus les paramètres sont modifiés et ce, jusqu'à un certain seuil au-delà duquel les défauts vont se recombinaisonner et ne plus participer à la modification du paramètre cristallin (figure 79 en annexe 3). De même, plus la température d'irradiation sera élevée, plus les défauts seront

mobiles et enclins à se recombinaient d'où l'effet moindre sur la variation des paramètres (figure 80, annexe 3).

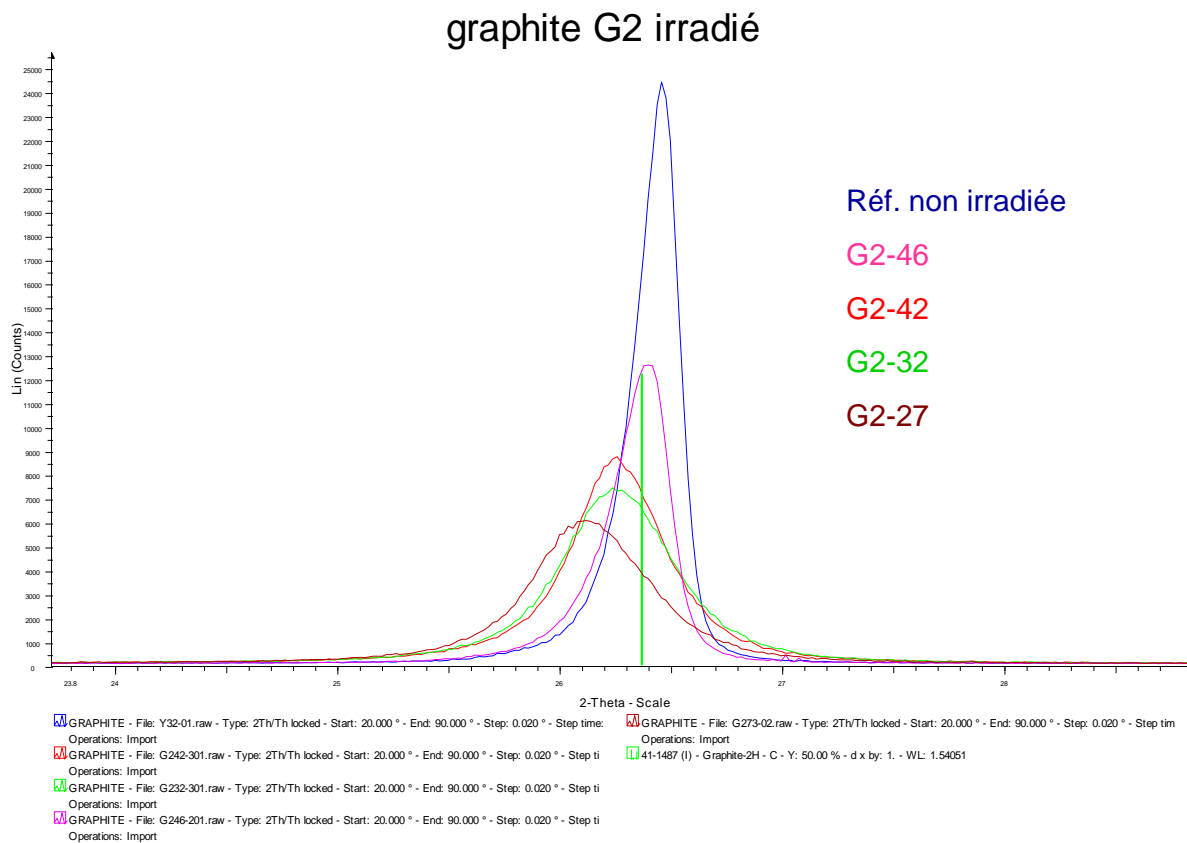


Figure 73 : Diffractogrammes réalisés sur les échantillons G2 irradiés (002).

## Résultats pour SLA2

Les résultats obtenus sur les puits F10M16 (SLA2-43, SLA2-53 et SLA2-60) et F7M15 (SLA2-122, SLA2-129 et SLA2-139) montrent de manière générale l'augmentation du paramètre  $c$  quand la température d'irradiation décroît (tableau XV). Concernant l'évolution des raies des diffractogrammes, elle se traduit par un décalage vers les faibles angles (raies 002) traduisant l'augmentation du paramètre  $c$  (figure 73 et 74). Au contraire, les autres raies de diffraction telles que (110), représentatives des plans prismatiques, montrent clairement la diminution du paramètre  $a$  (figure 93 en annexe 20). Il apparaît que l'échantillon n°60 présente un comportement particulier par rapport à ce qui était attendu.

Ainsi, le diffractogramme de l'échantillon n°60 de la figure 73 donne l'image d'un graphite ne comportant que très peu de défauts, comme s'il n'avait été que très faiblement irradié, ou alors à des températures suffisamment importantes pour recuire une grande partie des défauts. De plus, il convient de préciser que cet échantillon présente curieusement deux faces parallèles, caractéristiques d'un échantillon provenant du réflecteur. Compte tenu des doutes qui pèsent sur sa localisation et/ou sa provenance réelle au sein de l'empilement de SLA2, il paraît plus raisonnable de l'exclure des analyses comparatives avec les autres échantillons, irradiés ou vierges.

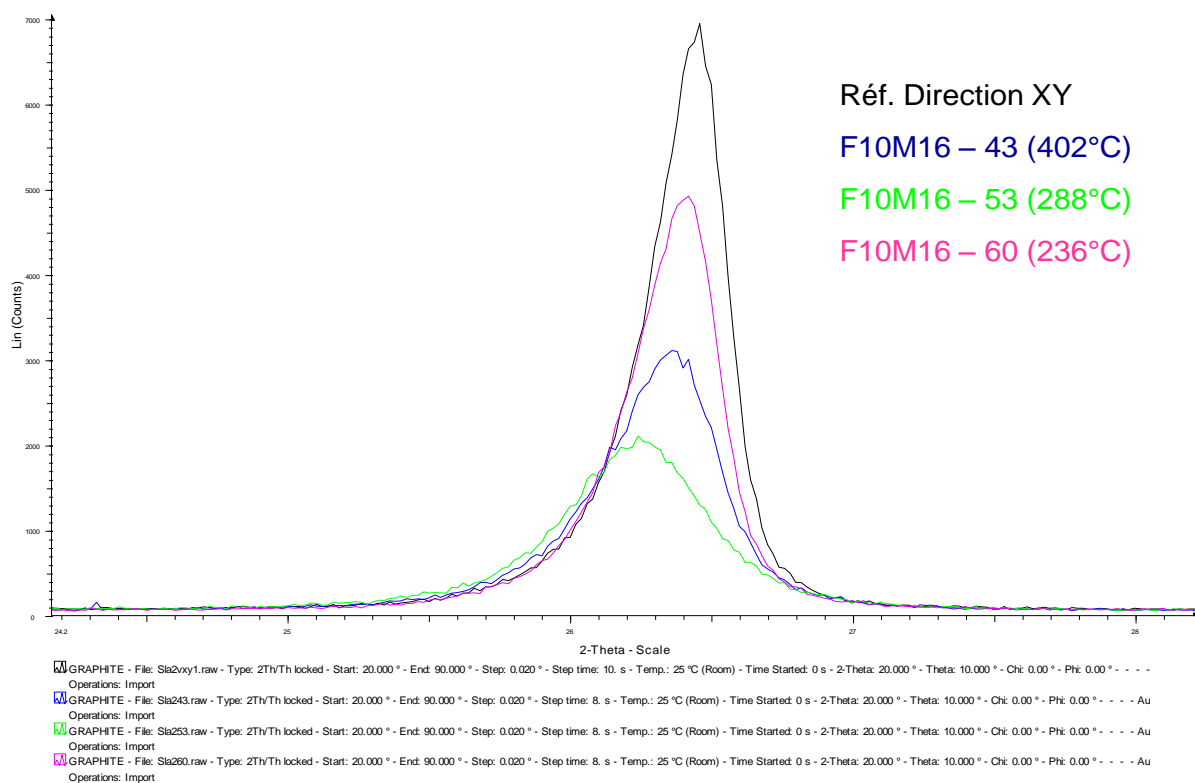


Figure 74 : Diffractogrammes réalisés sur les échantillons SLA2 puits F10M16 irradiés (SLA2-43, SLA2-53 et SLA2-60).

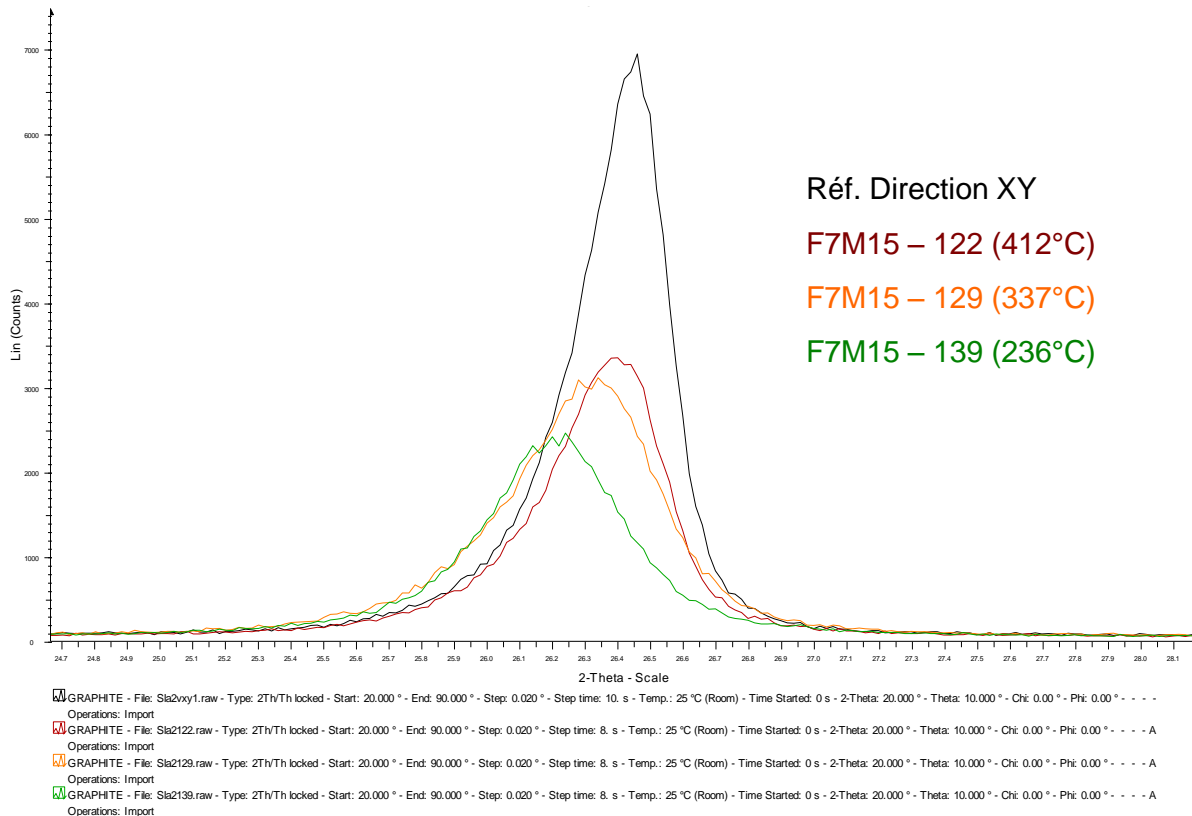


Figure 75: : Diffractogrammes réalisés sur les échantillons SLA2 puits F7M15 irradiés (SLA2-122, SLA2-129 et SLA2-139).

On note enfin en comparant l'évolution des largeurs des raies de diffraction relatives aux différents échantillons irradiés, que la microstructure du graphite du réacteur SLA2 semble moins évoluer sous irradiation que celle du graphite de G2. Ceci peut s'expliquer par deux hypothèses qui ne s'excluent pas mutuellement :

- Les réacteurs ayant fonctionnés à des températures d'irradiations différentes (140°C/380°C pour G2 contre 240°C/470°C pour SLA2), il est probable que les défauts d'irradiations créés ont eu plus de difficultés à se recuire dans le cas de G2, d'où un impact plus important sur la microstructure du graphite.
- Le graphite du réacteur G2 étant à priori mieux cristallisé que celui de SLA2, il est sujet à une destructuration relative sous irradiation plus importante. En effet, pour un graphite « mal cristallisé » comportant déjà un certain nombre de défauts, les nouveaux défauts créés par l'irradiation auront plus de chance d'interagir avec ceux

existants pour former des défauts étendus, et par conséquent, contribuent moins à la diminution de la taille des domaines cohérents caractérisés par DRX.

### V.3.5 Synthèse des résultats et discussion

L'étude réalisée sur le graphite vierge et irradié visait à mettre en évidence l'évolution de la microstructure du graphite sous irradiation neutronique. La spectroscopie RAMAN a permis de mettre clairement en évidence l'évolution de la structure cristalline du graphite en liaison avec la création de défauts sous irradiation. Il apparaît clairement une modification des spectres sur l'ensemble des matériaux irradiés par rapport à ceux obtenus sur du graphite non actif. Expérimentalement, les effets de l'irradiation sur les spectres RAMAN se traduisent par une augmentation significative de la bande de défaut  $D_1$ , l'apparition de la bande de défaut  $D_2$  et un élargissement de la bande principale G associée à une baisse significative de son intensité.

En ce qui concerne les échantillons de graphite vierge, on peut remarquer d'après les résultats des analyses RAMAN que le graphite vierge G2 possède un degré de graphitisation plus élevé que SLA2. Il semblerait être à l'état initial mieux ordonné.

Concernant les échantillons irradiés issus de G2, les résultats RAMAN montrent clairement une différence d'endommagement entre les échantillons du modérateur et du réflecteur de l'empilement du réacteur. Elle est d'autant plus marquée que la fluence neutronique reçue par l'échantillon est élevée. Les modifications du spectre RAMAN suggèrent fortement une diminution de la taille des cristallites  $L_a$  due aux flux de neutrons dans le réacteur. D'ailleurs, les résultats sont cohérents avec ceux obtenus par DRX. Les défauts engendrés par l'irradiation entraîne une augmentation du paramètre c et une diminution du paramètre a. L'augmentation des largeurs de raies de diffraction liée à la concentration de défauts montre bien qu'il existe un gradient de microstructure entre le modérateur et le réflecteur en fonction de la position des échantillons.

Pour SLA2, on constate que l'endommagement cristallin est d'autant plus important que la température d'irradiation est faible puisqu'elle conduit à un recuit limité des défauts. Ainsi, les échantillons prélevés en haut du cœur seront plus froids que ceux placés en bas et présenteront donc plus de défauts d'irradiation. Concernant les résultats de DRX, on remarque également la présence d'un gradient de propriétés microstructurales selon la position de l'échantillon dans le cœur du réacteur (modérateur ou réflecteur). Dans ce cas, le

paramètre environnemental prépondérant est la température d'irradiation (effet de recuit des défauts) et non la fluence neutronique.

D'après les résultats des analyses RAMAN et DRX, on constate que les échantillons de graphite irradié issus de SLA2 semblent moins évoluer sous irradiation que les échantillons issus de G2 car ce dernier est mieux graphité et ordonné et donc, plus sensible à toute création/migration de défaut dans le matériau.

Concernant la complémentarité entre le RAMAN et la DRX, on constate que les diffractogrammes de DRX (par exemple (110) ou (100)) pour déterminer les paramètres  $a$  ( $L_a$ ) sont difficiles à exploiter (petites tailles) en comparaison des raies (002). Il apparait que ces deux techniques sont complémentaires non seulement en ce qui concerne le volume de matière caractérisée (qq  $\mu\text{m}^3$  à qq  $\text{mm}^3$ ), mais également en ce qui concerne les données microstructurales qui en sont retirées. Si la DRX est parfaite pour estimer la dimension des cristallites dans la direction  $c$  ( $L_c$ ) et s'attache particulièrement à mettre en évidence les zones bien cristallisées de la matière, le RAMAN apparait comme la technique de choix pour la détermination de la dimension des cristallites dans la direction  $a$  ( $L_a$ ) et s'attache plus spécifiquement à mettre en évidence les zones perturbées et mal cristallisées du graphite.

## VI Conclusion et Perspectives

Les études relatives à la gestion des déchets de « graphite » liés à l'arrêt des réacteurs graphite-gaz (UNGG) en France, ont permis de mettre en œuvre d'importants programmes de recherche et de développement afin de mieux comprendre l'évolution structurale du graphite sous irradiation. En vue de cet objectif, l'utilisation de la spectroscopie RAMAN, associée à d'autres techniques d'analyse, apparaît comme un outil incontournable pour caractériser les défauts structuraux liés à l'irradiation neutronique subie par les échantillons tout au long du fonctionnement du réacteur.

Le travail réalisé durant plus de 18 mois, au sein du LECI a permis non seulement de remettre à niveau un outil de caractérisation microstructurale mais également d'ouvrir les portes sur l'utilisation de ce moyen d'analyse pour caractériser différents types de matériaux irradiés en cellule blindée.

Le premier objectif de ce mémoire visait la remise à niveau du spectromètre RAMAN en froid et à la résolution de problèmes techniques liés à l'utilisation d'une liaison fibre optique entre le microscope en cellule et le spectromètre. Au final, les essais sur le graphite irradié ont pu être réalisés avec succès malgré de nombreux problèmes récurrents et un équipement non optimal. Les dernières interventions qui se sont déroulées en mars et mai 2012 ont permis d'améliorer de façon très significative les performances du système d'analyse Raman en cellule blindée. L'objectif technique de ce mémoire a donc été atteint puisque le système en cellule est désormais pleinement opérationnel. A l'avenir, de petites améliorations pourront être réalisées à partir du matériel de base actuel, aussi bien au niveau de la partie en "froid" qu'au niveau de la partie en "chaud" dans le but d'améliorer les fonctions et l'ergonomie du système. Le second objectif était basé sur la caractérisation de graphite vierge et irradié par spectroscopie RAMAN. Cette technique d'analyse locale non destructive est basée sur des phénomènes complexes de polarisabilité de la molécule lorsqu'une source de lumière monochromatique diffuse dans le matériau.. Elle permet d'obtenir une réponse spécifique à un matériau lié à son propre mode de vibration actif. Cette réponse RAMAN, proportionnelle à la densité d'états des phonons dans la zone de Brillouin, demeure très sensible à toute évolution structurale au sein du matériau. Par conséquent, elle constitue un choix judicieux pour l'étude des défauts liés à l'irradiation neutronique puisque cette dernière entraîne la création/migration de défauts dans la structure (lacunes et interstitiels). L'analyse qualitative des spectres RAMAN sur échantillons vierges et irradiés a permis d'extraire des données essentielles ( $I_{D1}/I_G$  et  $FWMH_G$ ) permettant la



comparaison des échantillons entre eux, et ainsi pouvoir estimer les défauts causés par l'irradiation neutronique tout en tenant compte de l'effet de la température d'irradiation.

Tout d'abord, les résultats des analyses RAMAN sur matériaux vierges ont montré que le graphite vierge issu de G2 présentait une meilleure organisation structurale que celle de SLA2. Cette différence peut s'expliquer par l'hypothèse que G2 a été graphité à des températures plus importantes que SLA 2 et que le coke spécial A est plus graphitable que le coke Lima. Ces observations ont d'ailleurs été confirmées par les analyses DRX.

Sur matériaux irradiés, les défauts d'irradiation entraînent d'importantes modifications sur les spectres RAMAN en comparaison à ceux obtenus sur matériaux vierges. En effet, on constate l'apparition de nouvelles bandes de défaut ( $D_1$  et  $D_2$ ) liés à l'accroissement du nombre de défauts dans la structure. Ce phénomène est directement relié à la fluence neutronique et associé à la température d'irradiation subie par les échantillons au cours du fonctionnement en réacteur.

Concernant les échantillons de G2, il a été montré que certains échantillons irradiés avaient subi plus d'endommagement que d'autres du fait de leur position de prélèvement dans le réacteur. En effet, les échantillons prélevés dans un puits à des altimétries différentes ont permis de montrer l'existence d'un gradient radial d'endommagement, via l'utilisation de la spectroscopie RAMAN. On constate l'apparition de nouvelles bandes de défaut D ( $D_1$  et  $D_2$ ) lorsque la fluence augmente. Ainsi, un gradient neutronique a pu être mis en évidence sur les différents échantillons prélevés dans le réacteur G2. De plus, la détermination de la taille des cristallites a pu être estimée ainsi que son évolution en fonction de la fluence neutronique.

En ce qui concerne les données recueillies sur SLA2, elles ont permis de mettre en évidence le rôle du gradient de température d'irradiation en fonction de l'altimétrie des échantillons prélevés. Néanmoins, les résultats ont montré que les échantillons SLA2 avaient subi un endommagement relatif moins important que les échantillons issus de G2. Ceci pourrait provenir de leur moins bonne organisation structurale à l'état initial (température, graphitation, nature du coke), mais également de la différence de température de fonctionnement entre le réacteur de SLA2 (240°C/470°C) et de G2 (140°C/380°C).

Les analyses complémentaires réalisées par DRX ont confirmé les résultats RAMAN, notamment sur l'évolution des paramètres cristallins (diminution du paramètre  $a$  et augmentation du paramètre  $c$ ) quand l'irradiation neutronique augmente. Le rôle de la température d'irradiation sur le recuit des défauts (notamment dans SLA2) a pu également être confirmé.

La spectroscopie RAMAN est un outil de caractérisation physico-chimique complémentaire à la DRX : en effet, si la spectroscopie RAMAN donne des informations basées sur le désordre dans une structure (rapport d'intensité des bandes, largeur à mi-hauteur), la DRX s'attache plus à mettre en évidence l'ordre dans une structure (paramètre de maille cristalline  $a$  et  $c$ ). De plus, la spectroscopie RAMAN apparait plus sensible aux défauts dans les plans de graphène et grâce à la relation de *Tuinstra et Koenig*, elle permet d'estimer la largeur moyenne des cristallites  $L_a$  dans le plan de base. A l'inverse, la DRX permet d'estimer préférentiellement les défauts dans le plan  $c$  (la raie 002 apparait la plus intense dans un diffractogramme en comparaison des raies (100) et (110)), avec notamment la taille moyenne (hauteur) des cristallites  $L_c$ . A la suite de cette étude, des essais complémentaires devront être menés dans les prochains mois afin de confirmer les résultats expérimentaux d'analyse RAMAN sur le graphite irradié notamment sur les échantillons issus du puits F7M16. Les perspectives offertes sur cet équipement concernent l'approfondissement des caractérisations sur le graphite irradié, mais aussi de pouvoir utiliser pleinement cet outil sur des nouveaux matériaux irradiés tels que des oxydes de zirconium et aciers ODS en complément d'autres techniques d'analyses déjà présentes au LECI.

## BIBLIOGRAPHIE

**AMMAR et al., 2010** : AMMAR R., ROUZAUD J.N., *Contrat ANDRA-ENS, Rapport final des travaux -25 octobre 2010*, 2010.

**ASPNES et al., 1983**: ASPNES D. E., STUDNA A., *Phys. Rev. 27 B*, 1983, p. 985-1008.

**BARBILLAT et al., 1999** : BARBILLAT J., BOUGEARD D., BUNTINX G., DELAYE M., DHAMELINCOURT P., FILLAUX F., *Spectroscopie RAMAN*. Techniques de l'Ingénieur, Référence P4, 1999, p. 2865-2866.

**BERENGER, 2007** : BERENGER F. , *Projet graphite-Document de base-Connaissance générale des réacteurs*. Note de synthèse *EDF/CIDEN*, ELIER0700644/A/BPE, 2007, p. 1-37.

**BONAL et al., 2006** : BONAL J.-P., ROBIN J.-C., *Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz*. CEA, Paris, 2006, p. 27-32.

**BURCHELL et al., 2007**: BURCHELL T.D. SNEAD L.L., *The effect of neutron irradiation damage on the properties of grade NBG-10 graphite*. Journal of Nuclear Material, 37, 2007, p. 18-27.

**CALLISTER, 2001** : CALLISTER Jr. W.D., *Science et génie des matériaux*. Mont Royal : Modulo Editeur, 2001, Chapitre 13. ISBN 978-2891136877.

**CANCADO et al., 2002** : CANCADO L., PIMENTA M., SAITO R., JORIO A., LADEIRA L., GRUENEIS A., SOUZA-FILHO G., DRESSELHAUS M. , *Stokes and Anti-Stokes double resonance Raman scattering in two dimensional graphite*. *Phys. Rev. 2002, B*, 66:035415, p.1-5.

**CORNUAULT, 1981** : CORNUAULT P., *Génie nucléaire. Modérateurs. Graphite*. Sciences et techniques de l'ingénieur, B 3680, 1981.

**DE WOLF, 1996**: DE WOLF I., *Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits*". *Semicond.Sic.Technol.*11, 1996, p. 139-154.

**DUMAS et al., 1995** : DUMAS D., PARISOT C., BUSCAILHON A., Les techniques de l'ingénieur, *Carbone et Graphite*. A7400, 1995.

**FERRARI et al., 2000**: FERRARI A.C., ROBERSTON J., *Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon*. Physical review B, volume 64, 075414, 2000, p. 1-13.

**FERRARI et al., 2001**: FERRARI A.C., ROBERSTON J., *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. *Physical Review B* 64. Volume 61, number 20, 2001, p. 14095-14107.

**GOBINET, 2006** : GOBINET. C., *Application de techniques de séparation de sources à la spectroscopie RAMAN et à la spectroscopie de fluorescence*. Thèse Université de Reims. 2006.

**GOSMAIN et al., 2010** : GOSMAIN L., COMTE J. , AMMAR R., *Synthèse des caractérisations microstructurales réalisées sur les graphites vierges et irradiés des réacteurs G2 et SLA2*. Note technique CEA/DEN, SEMI/LPCMI/NT/10-014/A. 2010.

**GOSMAIN et al., 2011** : GOSMAIN L., COMTE J., ROUZAUD J.N., AMMAR R., Note technique DEN. *Contribution au référentiel scientifique ANDRA : Caractérisation multi-échelle et évolution de la structure des graphites nucléaires en réacteur*. 2011.

**GOSMAIN et al., 2005** : GOSMAIN L., BONAL J-P., *Le graphite dans les réacteurs à haute température : comportement du graphite sous irradiation*.. Note technique CEA-DEN/DMN/SEMI/LM2E/NT/03, 2005.

**GOSMAIN et al., 2006** : GOSMAIN L., BONAL J-P., *Contribution au référentiel scientifique ANDRA : Effet Wigner dans les graphites nucléaires*". Note technique DEN. SEMI /LPCMI/NT/11-013A, 2006.

**GOUADEC, 2011 :** GOUADEC G., *Analyse (Micro)-mécanique et (nano)-particules structurales de solides hétérogènes par spectroscopie Raman*. Thèse Universités de Rennes, 2001.

**HELLALA, 2006 :** HELLALA N., *Synthèse et caractérisation chimique de cristaux et films de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes*. Thèse Institut Polytechnique de Lorraine. Nancy. 2006. p. 46- 54.

**IAIEA-TECDOC, 2000:** IAIEA-TECDOC., *Irradiation damage in graphite due to fast neutron in fission and fusion systems*.1154. 2000.

**KELLY, 2006 :** KELLY B. T., *Phil.Mag.* Volume 14. 1966. p. 343.

**LE DOUSSAL, 1986 :** LE DOUSSAL H., *Céramiques réfractaires*. Techniques de l'ingénieur. A7300. 1986. 18 p.

**MATTHEWS et al., 1999:** MATTHEWS M., PIMENTA M., DRESSELHAUS G., DRESSELHAUSS M., ENDO M., *Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials*. *Phys. Rev. B*, volume 59. 1999. p 6585-6588.

**MENTZEN, 1973 :** MENTZEN B.F., *Spectroscopies Infrarouge et Raman*. Monographies du centre d'actualisation scientifique et technique de l'INSA, Edition Masson .1973.

**MIGNONI, 2010 :** MIGNONI S. *Investigation par spectroscopie Raman des propriétés microstructurales et photoréfractives de  $LiNbO_3$  dopé*. Thèse université de Metz, laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Synthèse. 2010. 190 p.

**NIWASE et al., 1990:** NIWASE K., NAKAMURA K., SHIKAMA T., TANABE T., *On the amorphization of neutron-irradiated graphite*. *Journal of nuclear materials* 170. 1990, North Holland. p. 106-108.

**POCSIK et al., 1998:** POCSIK I., HUNHAUSEN M., KOOS M., LEY L., *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. p. 227-230.

**POILBLANC et al., 2006 :** POILBLANC R., CRASNIER F. *Spectroscopies Infrarouge et Raman.*, Collection Grenoble Sciences, EDP Sciences, 2006.

**PORTABLES, 2001 :** PORTABLES H. *Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrices diélectriques amorphes.* Thèse Université Claude Bernard de Lyon, 2001.

**QUIRICO, 2006 :** QUIRICO E. *Spectroscopie Raman de matériaux carbonés désordonnés d'intérêt astrophysique. Matière organique et processus astéroïdaux.* Mémoire de thèse Université Joseph Fourier, 2006, p. 5- 13.

**RAPPENEAU, 1961 :** RAPPENEAU J. *Carbon*, volume 1, 1961.

**REICH et al., 2004:** REICH S., THOMSEN C. *Raman spectroscopy of graphite.* Phil. Trans. R. Soc. Lond, A 2004 362, 2004, p. 2271-2288.

**ROMAIN-LATU, 2006 :** ROMAIN-LATU E. *Mesures de contraintes par spectroscopie et imagerie RAMAN dans des dispositifs micro-électroniques.* Thèse Institut National Polytechnique de Grenoble, 2006.

**TANABE et al., 1990 :** TANABE T., MUTO S., GOTOH Y., NIWASE K., *Reduction of crystalline size of graphite by neutron irradiation.* Journal of nuclear Materials 175, 1990, North Holland, p. 258-261.

**TANABE, 1996 :** TANABE T. *Radiation Damage of graphite – Degradation of material parameters and defect structures,* Physica Scripta, Volume T64, 1996, p. 7-16.

**TELLING, 2003 :** TELLING R., H., EWELS C.,P, EL-BARARY A., HEGGIE M.,I. *Wigner defects bridge the graphite gap.* Nature Materials 2, 2003, p. 333-337.

**TUINSTRA et al., 1970 :** .TUINSTRA F., KOENIG J., L., *Raman Spectrum of Graphite.* Journal of Chemical Physics. Volume 53, Number 3, 1970, p. 1126 - 1130.

**VAUDEY, 2010 :** VAUDEY C. E., *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 doctorale. Université Claude Bernard Lyon I, Ecole Doctorale de Physique et d'Astrophysique, 2010.

**WADA et al., 1981:** WADA N., SOLIN S. A ., *Raman efficiency measurements of graphite*, Physica B. Vol. 105, issues 1-3, 1981, p. 353-356.

**ZICKLER et al., 2006:** ZICKLER G., SMARSLY B., GIERLINGER N., PETERLIK H., PARIS O., *A reconsideration of the relationship between the crystallite size  $L_a$  determined by X-Ray diffraction and Raman spectroscopy*. Carbon 44, 2006, p. 3239-3246.

## Table des ANNEXES

ANNEXE 1 : Microstructure du graphite nucléaire et Images MET des cristallites .....	152
ANNEXE 2 : Les dommages d'irradiation neutronique .....	153
ANNEXE 3 : Les défauts d'irradiation dans le graphite.....	154
ANNEXE 4 : Evolution de la concentration de défauts d'irradiation dans le graphite en fonction de la fluence neutronique. Evolution des paramètres a et La , c et Lc lors du développement de défauts étendus .....	155
ANNEXE 5 : Modification des paramètres cristallins .....	156
ANNEXE 6 : L'effet « Wigner » dans le graphite .....	157
ANNEXE 7 : Règles de sélection et théorie des groupes en spectroscopie RAMAN .....	158
ANNEXE 8 : Comparaison DRX -RAMAN .....	160
ANNEXE 9 : Caractéristiques techniques du spectromètre RAMAN JOBYN-YVON T64000 .....	161
ANNEXE 10 : Positionneur de fibre optique NEWPORT .....	164
ANNEXE 11 : Schéma du microscope BX50 en cellule M16.....	165
ANNEXE 12 : Calcul des incertitudes sur la taille des cristallites .....	166
ANNEXE 13 : Empilement de graphite du réacteur G2 .....	167
ANNEXE 14 : Vues schématiques de l'empilement de graphite du réacteur G2.....	168
ANNEXE 15 : Vue schématique de l'empilement de graphite du réacteur SLA2 .....	169
ANNEXE 16 : Schéma d'une cellule hexagonale et lieu de prélèvement d'un échantillon de graphite sur le réacteur SLA2.....	170
ANNEXE 17 : Echantillons de graphite irradié G2 et SLA2.....	171
ANNEXE 18 : Données RAMAN issues de G2 .....	172
ANNEXE 19 : Données RAMAN issues de SLA2.....	173
ANNEXE 20 : Diffractogrammes obtenus sur les échantillons G2 et SLA2 vierges et irradiés.....	174



**ANNEXE 1 : Microstructure du graphite nucléaire et Images MET des cristallites**

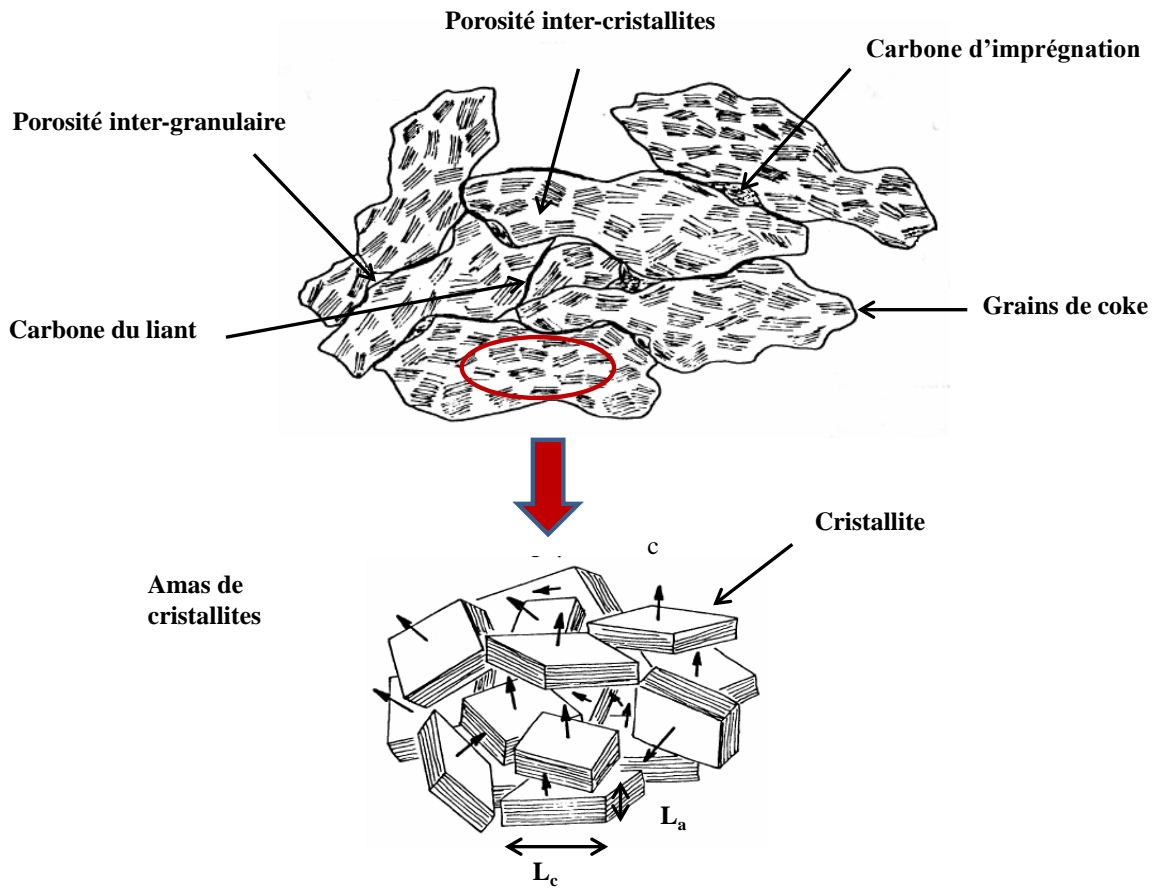


Figure 76 : Structure schématique d'un graphite nucléaire anisotrope (GOSMAIN et al., 2010, 2011).

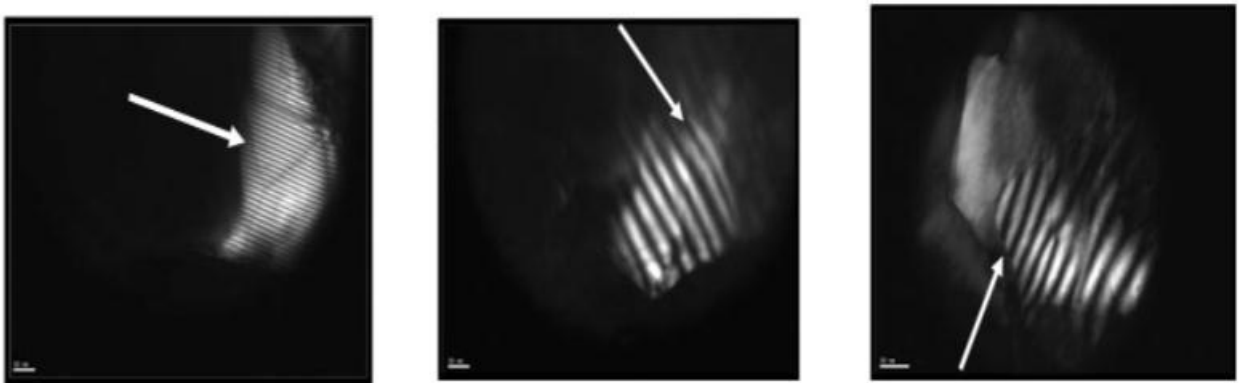


Figure 77 : Visualisation des cristallites par MET (la barre d'échelle correspond à 10 nm) (GOSMAIN et al., 2010).

## ANNEXE 2 : Les dommages d'irradiation neutronique

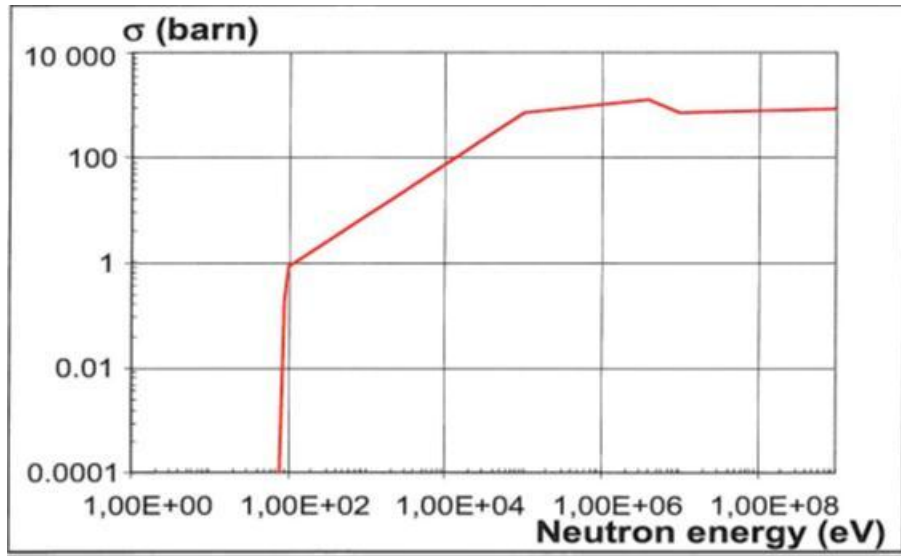


Figure 78 : : Section efficace de dommage dans le graphite en fonction de l'énergie du neutron incident (TELLING et al., 2003).

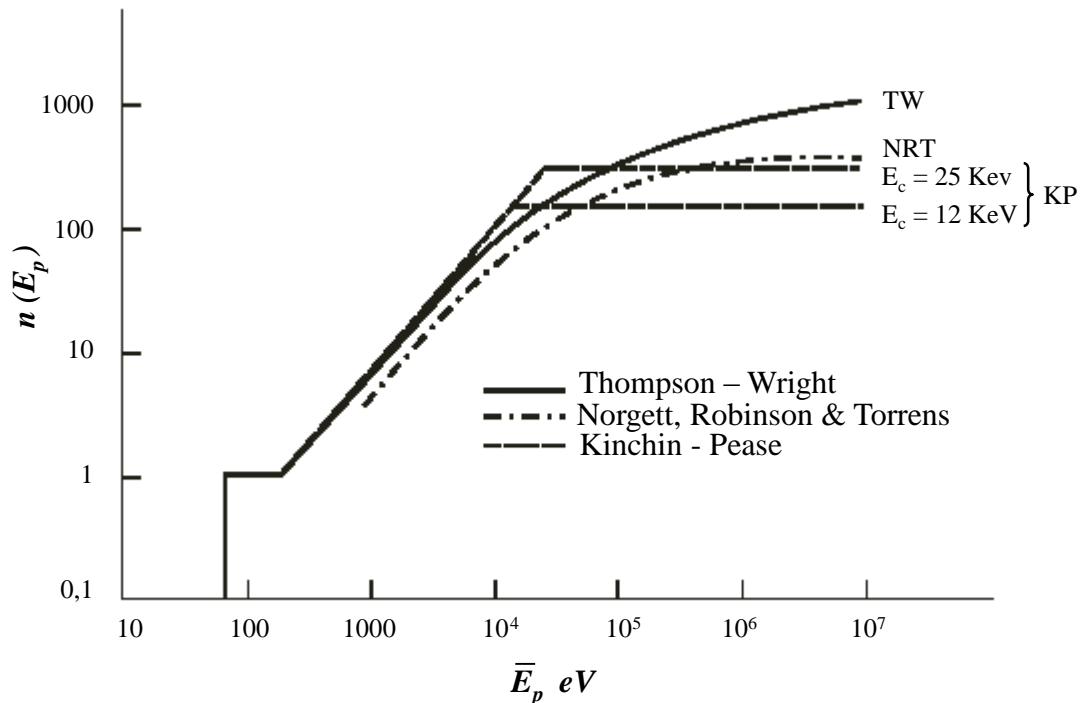


Figure 79 : Nombre d'atomes de carbone  $n(E_p)$  déplacés en fonction de l'énergie moyenne de l'atome primaire  $E_p$  selon différents modèles (BONAL et al., 2005).

### ANNEXE 3 : Les défauts d'irradiation dans le graphite

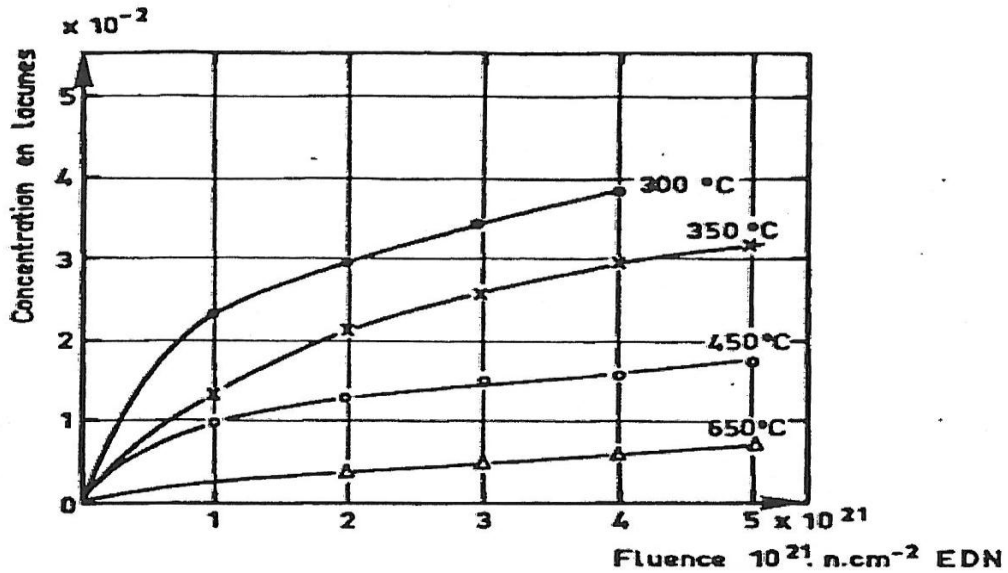


Figure 80 : Evolution de la concentration de lacunes en fonction de la fluence pour différentes températures d'irradiation (BONAL et al., 2005).

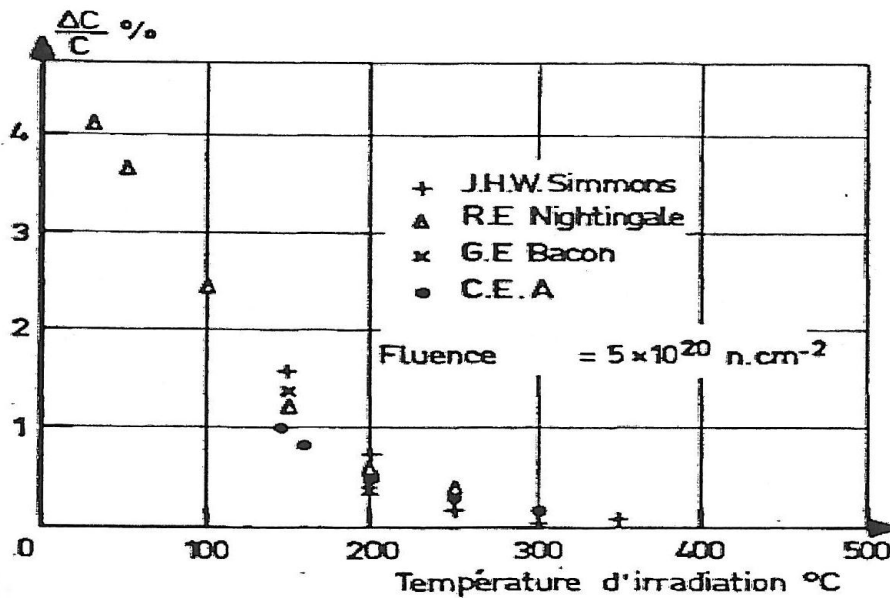


Figure 81 : Variation du paramètre cristallin c d'un graphite irradié en fonction de la température (BONAL, et al., 2005).

**ANNEXE 4 : Evolution de la concentration de défauts d'irradiation dans le graphite en fonction de la fluence neutronique. Evolution des paramètres  $a$  et  $L_a$ ,  $c$  et  $L_c$  lors du développement de défauts étendus**

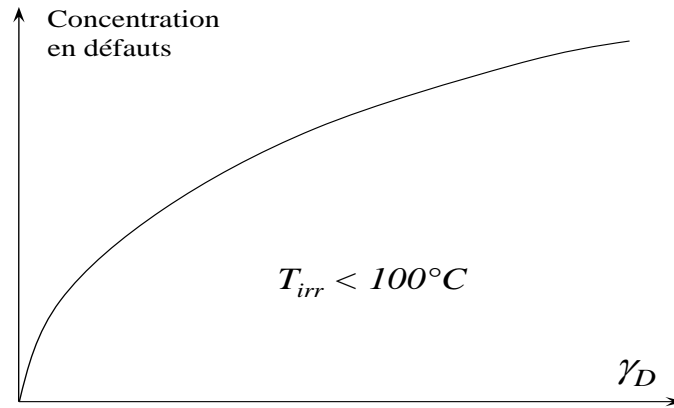


Figure 82 : Evolution de la concentration de défauts en fonction de la fluence neutronique  $\gamma_D$  (GOSMAIN et al., 2010).

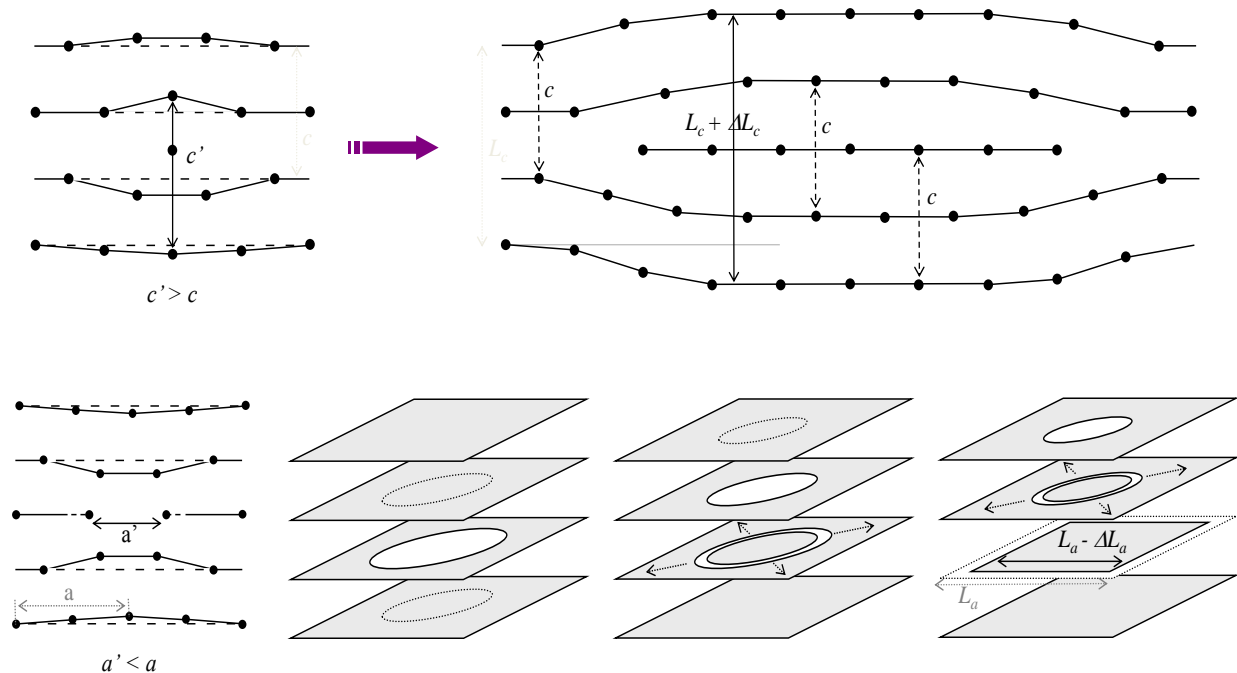


Figure 83 : Evolution de  $c$  et  $L_c$  lors du développement d'une zone de défauts interstitiels étendue. Evolution de  $a$  et  $L_a$  lors du développement d'une boucle lacunaire (GOSMAIN et al., 2010,2011).

## ANNEXE 5 : Modification des paramètres cristallins

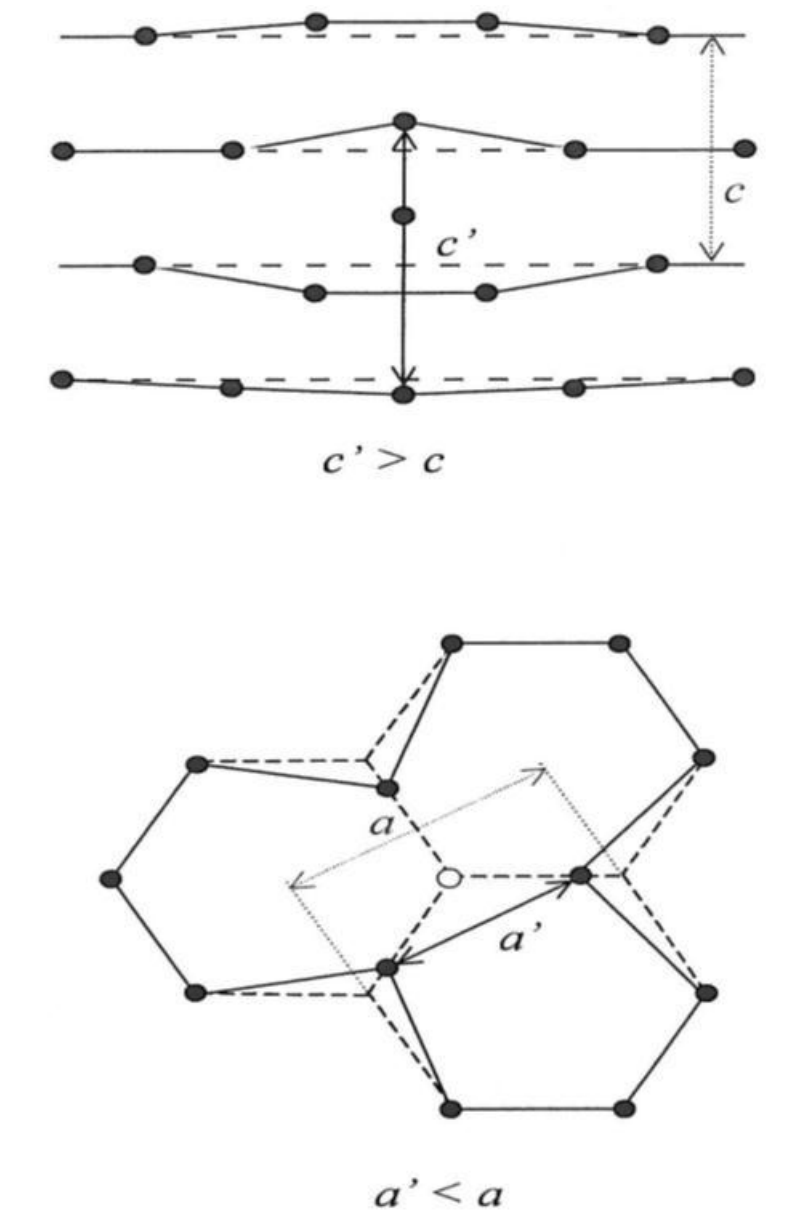
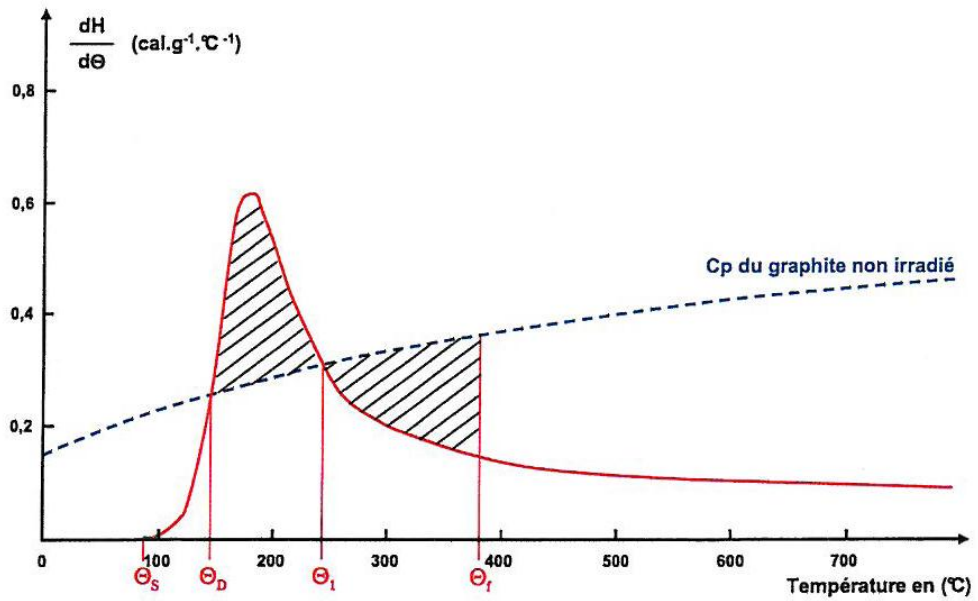


Figure 84 : Modification des paramètres cristallins  $a$  et  $c$  par des défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) (GOSMAIN et al., 2010)

## ANNEXE 6 : L'effet « Wigner » dans le graphite



$\theta_s$  : Température de seuil

$\theta_D$  : Température de déclenchement

$\theta_1$  : Température à laquelle  $dH/d\theta$  est égale au  $C_p$  du graphite non irradié

$\theta_f$  : Température finale

Figure 85 : Spectre d'énergie WIGNER du graphite nucléaire irradié (BONAL et al., 2005).

## ANNEXE 7 : Règles de sélection et théorie des groupes en spectroscopie RAMAN

Si l'on revient à l'équation générale de l'effet Raman, on a vu que le mode de vibration était actif si le rapport  $\delta\alpha/\delta r$  était non nul, autrement dit si la vibration de la molécule entraîne une variation de la polarisabilité. C'est le cas pour toutes les molécules diatomiques qui sont toutes actives en Raman (BARBILLAT *et al.*, 1999) (POILBLANC *et al.*, 2006) (MENTZEN, 1973).

Le moment dipolaire induit par un champ E est un vecteur qui peut dans le cas général d'une molécule polyatomique être écrit sous cette forme:

$$\mu_x = \alpha_{xx} \varepsilon_x + \alpha_{xy} \varepsilon_y + \alpha_{xz} \varepsilon_z$$

$$\mu_y = \alpha_{yz} \varepsilon_x + \alpha_{yy} \varepsilon_y + \alpha_{yz} \varepsilon_z$$

$$\mu_z = \alpha_{zx} \varepsilon_x + \alpha_{zy} \varepsilon_y + \alpha_{zz} \varepsilon_z$$

La polarisabilité apparait comme un tenseur dont les composantes sont  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{xy}$ , etc...

C'est un tenseur symétrique tel que :  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ , etc....

Comme nous avons montré précédemment que le mode de vibration était actif en RAMAN lorsque  $\delta\alpha/\delta r$  était non nul, il en va de même pour une composante du tenseur  $\delta\alpha_{ij}/\delta r$  qui doit être non nulle où  $i = j = x$  et  $y = z$ .

Si ces conditions peuvent être matérialisées pour une molécule diatomique, elles deviennent rapidement très difficiles à estimer pour une molécule polyatomique.

Il faut donc faire appel à la théorie des groupes car chaque vibration normale peut se décrire comme une représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule concernée.

Un mode est donc actif en Raman si ses coordonnées normale E se transforment comme l'un au moins des éléments  $\alpha_{ij}$  du tenseur de polarisabilité. Le nombre et le type de symétrie de tous les modes normaux d'une molécule de symétrie donnée sont déterminables à l'aide de la théorie de groupe.

On peut ainsi résumer quelques règles importantes **de la théorie des groupes** :

- Si la molécule possède un centre de symétrie, il n'existe aucune vibration commune aux spectres Raman et infrarouge. Les vibrations symétriques par rapport à ce centre (indice g) sont actives en Raman mais inactives en Infrarouge. Les vibrations antisymétriques par rapport à ce centre (indice u) sont au contraire actives en Infrarouge et inactives en Raman. Donc, si un mode est actif à la fois en Raman et en Infrarouge, cela indique de façon certaine que la molécule ne possède pas de centre de symétrie. C'est la règle de "mutuelle exclusion".

- Si la molécule possède au moins un axe de symétrie d'ordre supérieur à deux, des modes dégénérés apparaissent : ils sont confondus en une seule raie d'où la diminution du nombre de raie : Pour une molécule possédant N atomes, comme l'évolution temporelle se fait selon les trois coordonnées x,y et z, on dénombre donc 3N coordonnées. Le dénombrement des modes normaux correspond à 3N-6, 6 étant le nombre de mouvements de rotation et de translation nulle. Finalement, avec la diminution du nombre de raies, on a donc  $M$  (nombre de mode)  $< 3N-6$ , avec N, le nombre d'atomes.

- Les vibrations entièrement symétriques sont toujours actives en Raman pour tous les groupes de symétrie. Les raies correspondantes sont polarisées et souvent intenses.

- Les modes de vibrations antisymétriques lorsqu'ils sont actifs, donnent des raies dépolarisées en diffusion Raman.

- Ces règles de sélection, précédemment citées dans un cadre classique, se retrouvent aussi en mécanique quantique où l'intensité Raman est dictée par l'intégrale (Règle d'Or de Fermi):

$$I_R \propto \int \Psi_f(E) \alpha \Psi_i(E) dE$$

où  $\Psi_f$  et  $\Psi_i$  sont les fonctions d'onde associées à l'état respectivement final et initial et E l'énergie des électrons (virtuelle).



## ANNEXE 8 : Comparaison DRX -RAMAN

Type d'analyse	Quoi observer ?	Volume d'analyse	Ordre de grandeur	Les points forts	Les points faibles
<b>DRX</b>	Tout type de Matériaux sous forme de poudre A l'exception des amorphes	mm <sup>3</sup>	nm-Å	Analyse structurale (sensible à la cristallinité : variation du paramètre a et c), quantification de phase	Analyse non locale
<b>RAMAN</b>	Matériaux cristallisés ou amorphes (peu sensible à la matrice métallique), Ex : Oxydes métalliques, céramiques, verres, ... y compris les matériaux amorphes	µm <sup>3</sup>	nm - µm	Analyse structurale et locale (structure et composition) Sensible à la variation du paramètre a et aux défauts dans le plan	Analyse qualitative/comparative

*Tableau XVII : Comparatif des techniques d'analyse DRX et RAMAN.*

## ANNEXE 9 : Caractéristiques techniques du spectromètre RAMAN JOBYN-YVON T64000



Le spectromètre RAMAN utilisé est le modèle T64000 de chez HORIBA JOBYN-YVON.

Le laser argon (classe IV, Newport Spectra-Physics), possède une puissance modulable jusqu'à 4 watts et sa longueur d'onde est de 514.5 nm modulable jusqu'à 457,9 nm.

Le microscope optique, à transmission ou réflexion est muni de 3 objectifs x10, x50, x100 (grossissement 100,500 et 1000).

Le spectromètre est constitué d'un triple monochromateur (pré monochromateur et spectromètre) de longueur d'onde 640 nm. L'acquisition de la réponse RAMAN se fait à l'aide d'une caméra CCD multi canal (256x1024) Symphony refroidie à l'azote liquide avec une bande spectrale de 400 à 1000 nm (soit 5564  $\text{cm}^{-1}$  à -9436  $\text{cm}^{-1}$  en nombre d'onde relatif). Le logiciel nommé LABSPEC 5.0 permet le pilotage et l'acquisition de spectres RAMAN.

Caractéristiques techniques des différents parties du spectromètre RAMAN:

- **Laser Spectra-Physics Argon**, puissance de 4 w "Stabilité 2017".

Longueur d'onde : 514.5 nm

Diamètre du faisceau : 1.4 mm

Fréquence avec prisme : 161 Mhz

Divergence du faisceau : 0.5 mrad

- **Spectromètre JOBIN-YVON T64000** (ligne M-2004)

- Triple monochromateur

- Système confocale

- Partie froide : microscope Olympus BX40

- Partie chaude : microscope Olympus BX50 nucléarisé déporté en cellule M16 via des liaisons fibres optiques : Les deux fibres optiques sont de natures différentes : la première, de type monomode, sert pour le transport du signal issu du laser pour l'analyse (fibre jaune), et la deuxième, de type multimode (fibre bleue), permet le transport du signal collecté du matériau jusqu'au spectromètre.

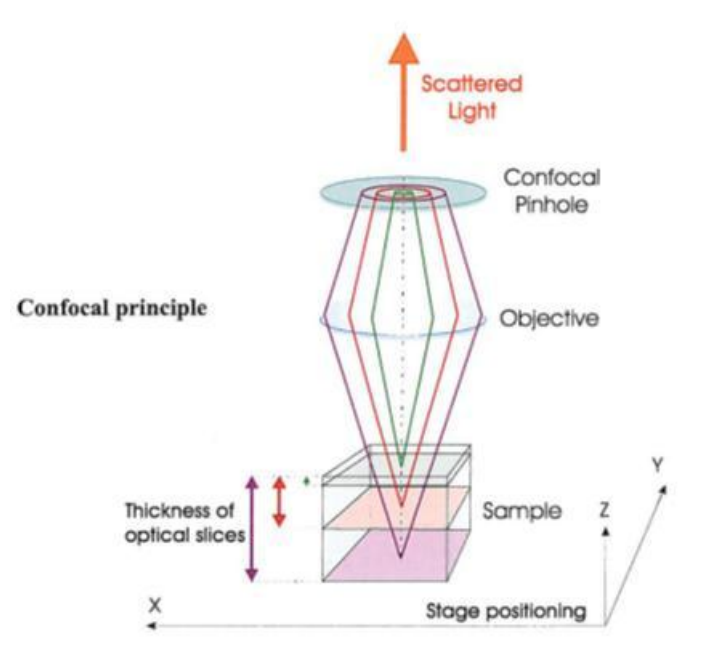


Figure 86 : Schéma de principe d'un microscope confocal BX50.

- **Taille du faisceau:**  $1 \mu\text{m}^2$  (objectif x100)

- **Volume d'analyse :** +/-  $1 \mu\text{m}^3$  selon le matériau analysé

- **Caractérisations microstructurales**

Analyse qualitative

Cartographies

- **Nature des échantillons :** Tout type (céramiques, verres, couches de corrosion) hors métaux purs.

- **Taille des échantillons :**

- En froid : Hauteur maximale de 50 mm

- En chaud : Diamètre maximal de 50 mm par une hauteur de 50 mm

## ANNEXE 10 : Positionneur de fibre optique NEWPORT

### DEPLACEMENTS POSSIBLES AVEC LE POSITIONNEUR DE FIBRE FPR2-C1A NEWPORT/MICROCONTROLE

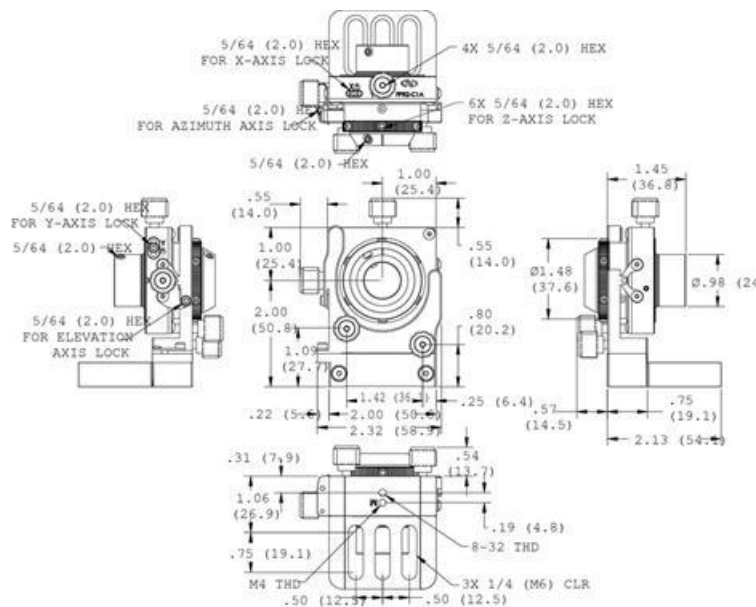
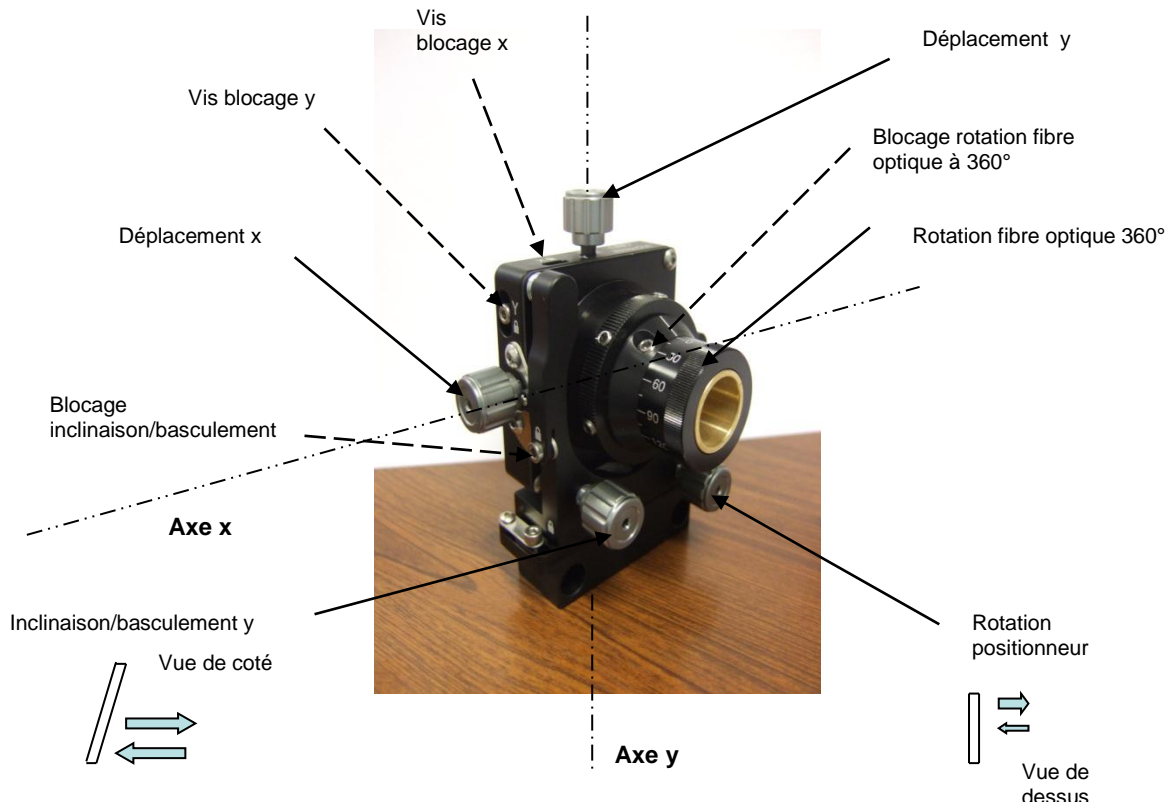


Figure 87 : Schéma du positionneur de fibre optique.

## ANNEXE 11 : Schéma du microscope BX50 en cellule M16

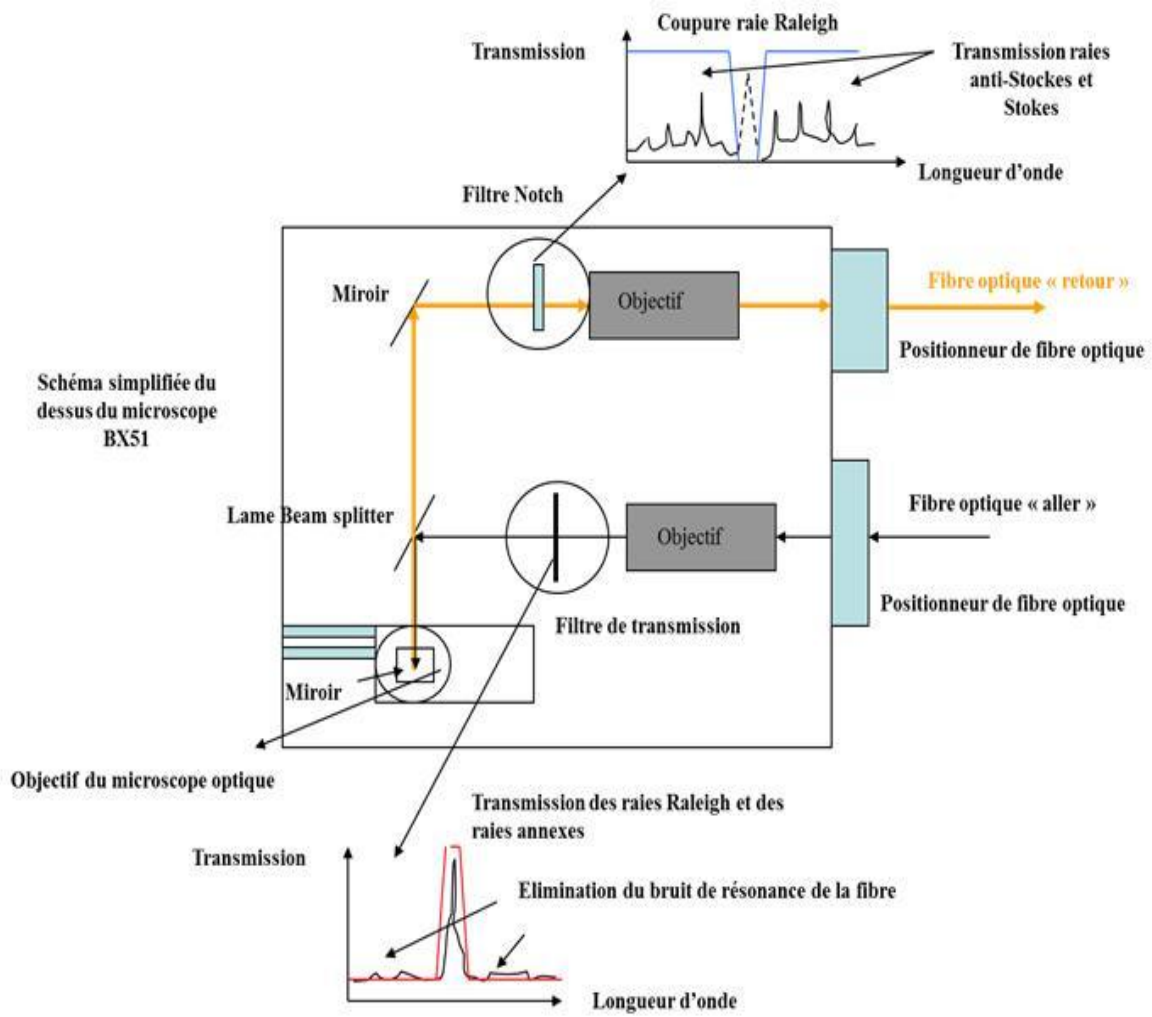


Figure 88 : Rôle des filtres dans le microscope optique BX50 en cellule M16.

## ANNEXE 12 : Calcul des incertitudes sur la taille des cristallites

D'après la relation de *Tuinstra et Koenig*, la taille des cristallites  $L_a$  peut être déterminée par l'équation suivante :

$$L_a = 1/c \cdot I_{D1}/I_G$$

$I_{D1}/I_G$  : Rapport d'intensité des bandes D1 sur G

C : Constante

En passant l'équation en Ln, puis en la dérivant, il est possible de déterminer l'incertitude sur  $L_a$ , on obtient alors :

$$\ln L_a = \ln I_G - \ln I_{D1} - \ln c$$

$$\text{D'où } \Delta L_a / L_a = \Delta I_G / I_G + \Delta I_{D1} / I_{D1}$$

$$\Delta L_a = L_a \cdot [\Delta I_G / I_G + \Delta I_{D1} / I_{D1}]$$

ANNEXE 13 : Empilement de graphite du réacteur G2

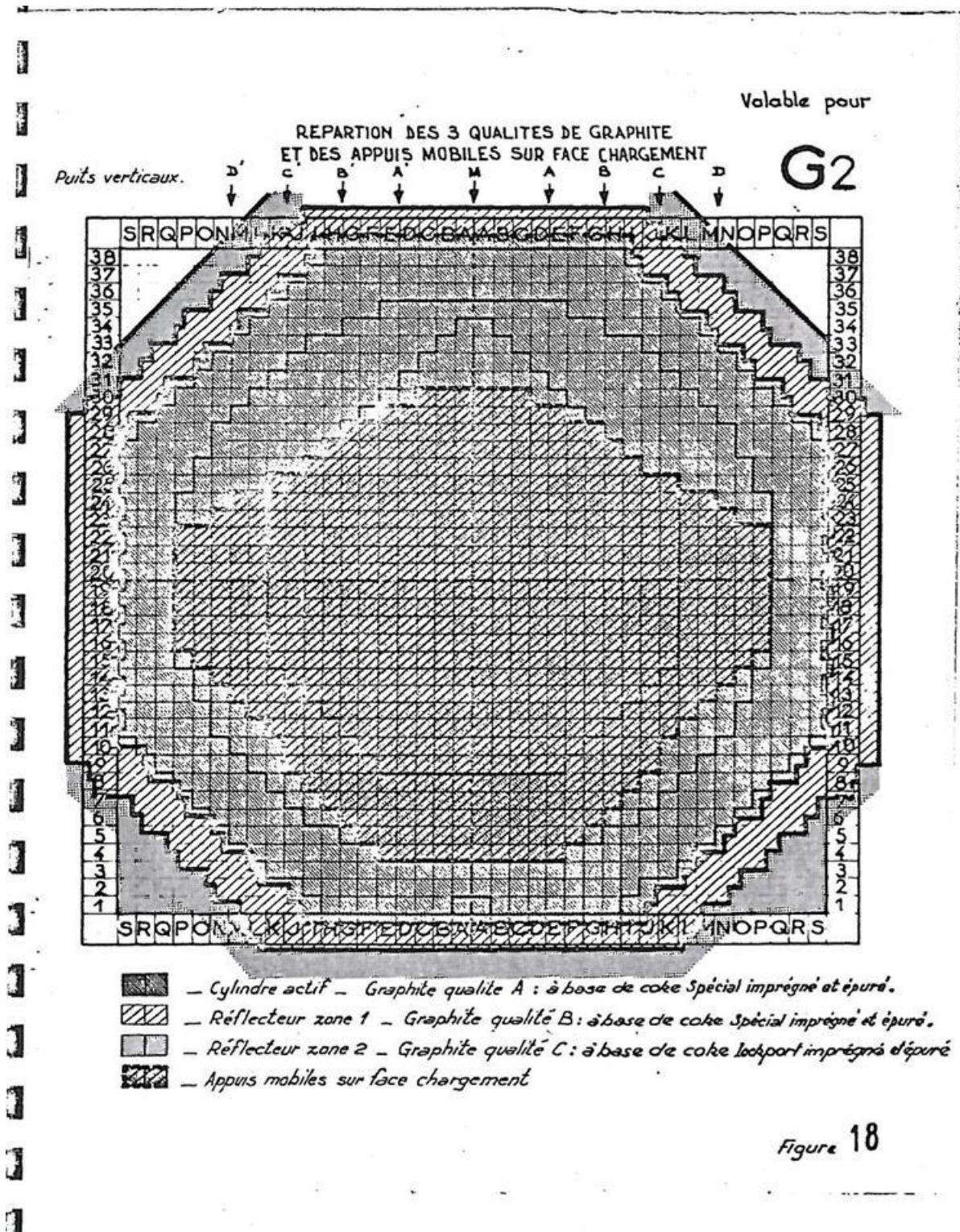


Figure 89 : Coupe de l'empilement de graphite du réacteur G2 (GOSMAIN et al., 2010).



ANNEXE 14 : Vues schématiques de l'empilement de graphite du réacteur G2

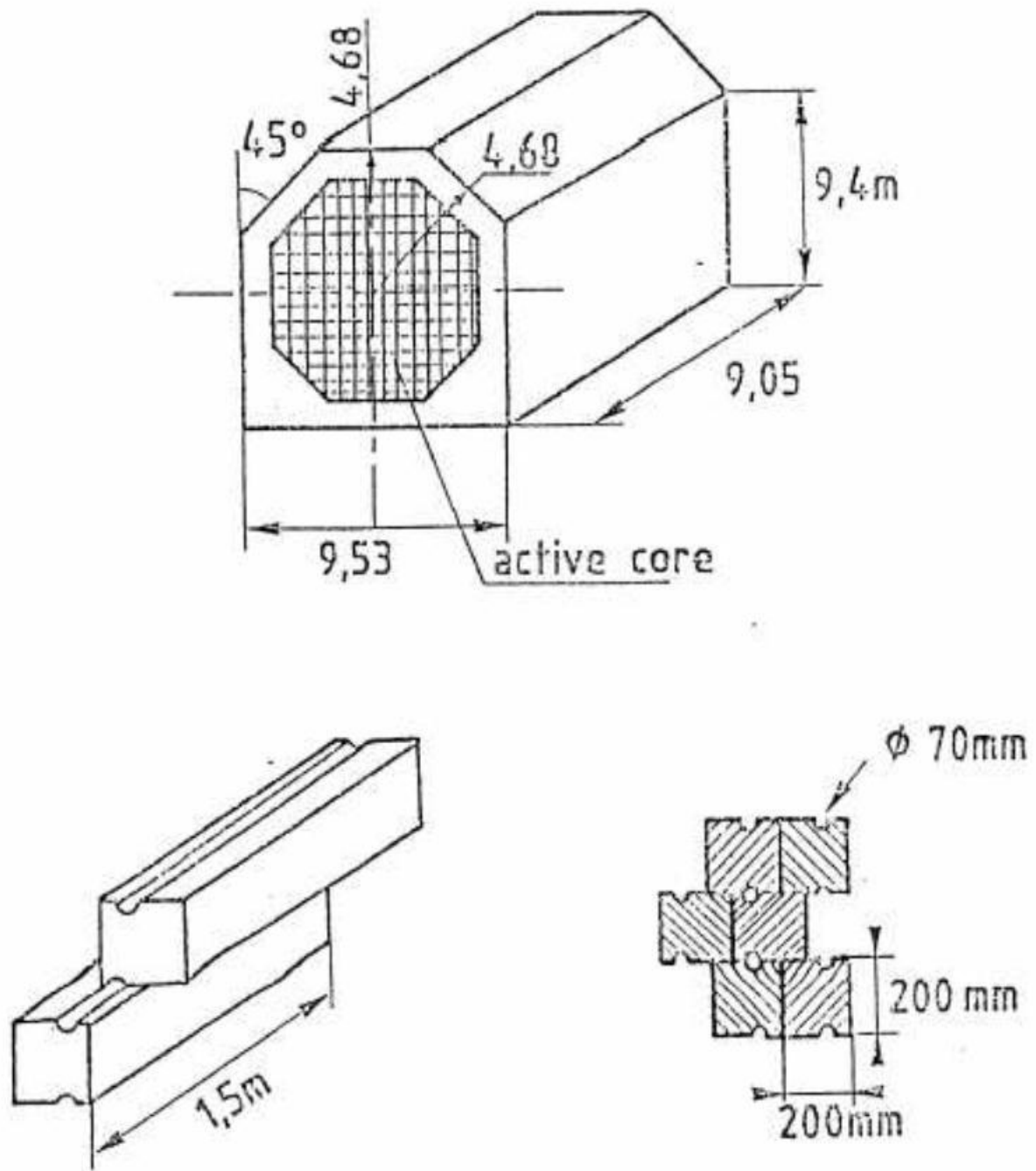


Figure 90 : Vue de l'empilement du réacteur G2 (GOSMAIN et al., 2010).



**ANNEXE 16 : Schéma d'une cellule hexagonale et lieu de prélèvement d'un échantillon de graphite sur le réacteur SLA2**

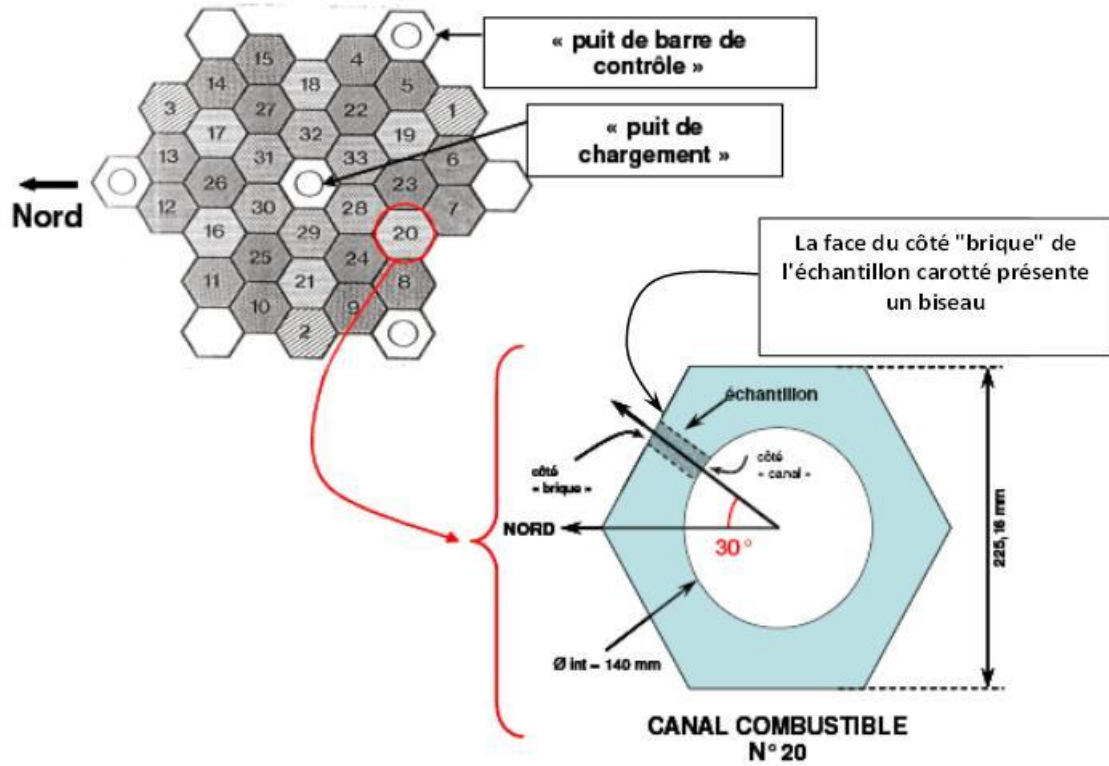
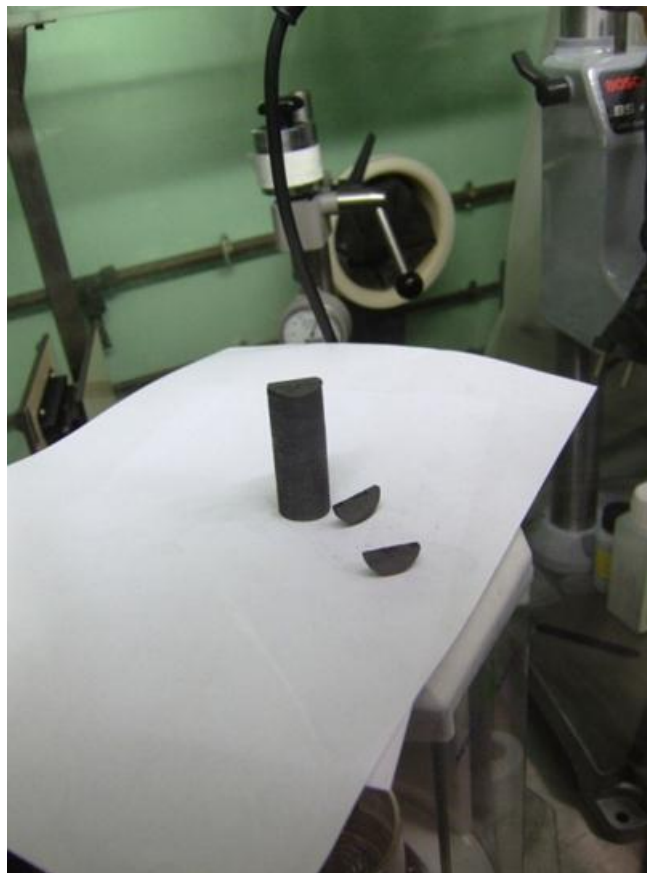


Figure 92 : Vue schématique d'une cellule hexagonale et lieu de prélèvement d'un échantillon carotté (GOSMAIN et al., 2010).

**ANNEXE 17 : Echantillons de graphite irradié G2 et SLA2**



*Figure 93 : Echantillons de graphite irradié : G2 carotte n°27 (en haut) et SLA2 n°122 puits F7M15 (GOSMAIN et al., 2010).*

## ANNEXE 18 : Données RAMAN issues de G2

N° Echantillon	Bande G				Bande D1			Bande D2			Moyennes	
	Position	Intensité	FWHM <sub>G</sub>	Aire	Position	Intensité	Aire	Position	Intensité	Aire	A (D1)/A(G)	FHMW <sub>G</sub>
<b>G2 vierge</b>	1581.89 1841.24 1580.86 1581.87	7186 5212 4917 4979	18.4182 16.5656 19.6154 18.5551	199049 131630 147299 142786	1353.77 1353.01 1357.62 1352.69	483.7 256 162 395	21254 10872 11559 17896				0.098830 +/- 0.023	18.29 +/- 1.05
<b>27-4</b>	1588.28 1588.81 1581.3 1589.93	1984.57 828.93 256.49 1265.07	41.0512 51.4208 46.5018 46.9867	120776 63010 17718 85160	1363.28 1358.82 1363.4 1357.96	1984.57 613.097 168.75 1095.7	105599 52760 14726 63703	1628 1629.43 1622.95 1620.9	349.4 58.77 2877 318.608	19032 2877 4513 13389	0.8175 +/- 0.0525	46 +/- 5.42
<b>32-2</b>	1587 1587.55 1583.85 1574.97	1106.52 1763.57 774.679 2251.35	41.8753 46.2862 47.0834 45.0506	69278 121384 55134.7 156599	1362.26 1363.31 1354.9 1363.98	698.779 905.251 597.03 106.13	40768 69899 43875 110938	1621.32 1628.82 1618.58 1626.1	305.55 139.6 136.06 425.233	14301 3316 4513 28939	0.69 +/- 0.11	44.94 +/- 3.09
<b>42-2</b>	1589.63 1588.43 1590.58 1587.89	2605.43 1361.92 1592.9 1152.54	47.8267 49.347 46.1443 42.7169	185037 99595 101644 80156	1365.33 1365.6 1365.2 1357.26	1359.53 751.36 1025.23 653.615	109795 54068 64847 588652	1626.75 1627.2 1616.5 1615.77	305.6 175.3 436.2 173.6	18751 5376 23003 4080	0.68 +/- 0.09	45.26 +/- 2.55
<b>46-2-1</b>	1583.24 1580.9 1581.44 1580.89	1723.22 3674.9 2617.2 2514.6	24.4518 19.72 19.4365 6805	63256 107025 75481 17.8575	1354.69 1354.27 1351.34 1354.27	484.6 752.6 391.54 285.3	21851 29922 14109 18672	1612.79 1615.3 1612.24 1624.38	90.1 174.6 64.3 204.1	4578 5508 914.8 1488.4	0.27 +/- 0.079	20.4 +/- 3.25

Tableau XVIII : Données RAMAN relatives aux échantillons de graphite vierge et irradié issus du réacteur G2.

## ANNEXE 19 : Données RAMAN issues de SLA2

N° Echantillon	Bande G				Bande D1			Bande D2			Moyennes	
	Position	Intensité	FWHM <sub>G</sub>	Aire	Position	Intensité	Aire	Position	Intensité	Aire	A (D1)/A(G)	FHMW <sub>G</sub>
<b>SLA2 vierge</b>	1589.45 1580.58 1581.3 1580.9	1838.36 2341.9 7457.77 936.7	16.529 18.7557 20.443 20.788	46916.7 66009.6 228070 29362	1350.3 1353018 1352.76 1352.9	89.7 208.92 878.366 149.607	5907 11794.7 48925.2 8066.4				0.01985 +/- 0.074	19.13 +/- 2.13
<b>SLA2-43</b>	1587 1587 1585.4 1585.21	514.9 422.6 2153 1591.7	28.34 33.8058 28.7191 27.8625	22178 21568 93900 67415	1359 1358.4 1364.9 1364.5	221.2 169.8 634.4 386	12860 12283 50160 31927	1613.6 1625.2 1620 1617	68.3 46.4 318.5 215.6	1631 12283.7 13644 9671	0.5625 +/- 0.05	30.83 +/- 2.97
<b>SLA2-53</b>	1588.9 1588.74 1583.63 1583.37	1527.95 1136.5 2977.2 2849.72	43.91 46.11 54.495 52.668	100096 77970 238762 221358	1365.23 1364.72 1359.4 1356.28	749.16 592.3 1573.9 1988.9	47853 49338 100780 173290	1619.85 1617.91 1637.46 1627.21	169 55.3 2.8 53.2655	16919 1557 0.47737 0.00027	0.5125 +/- 0.12	51.42 +/- 7.5
<b>SLA2-60</b>	1581 1581.46 1581.25 1583.26	1486 813 3052 1096	22.225 24.075 23.9386 25.942	50627 26711 111576 43572	1355.74 1353.83 1352.79 1350.91	321 122 1540 318	14252 6464 106486 15179	1614.48 1611.38 1617.23 1633.05	134 87.8 370.1 54.7	1435 877 9853 2859	0.29 +/- 0.05	23.14 +/- 0.92
<b>SLA2-122</b>	1581.33 1580.33 1581.6 1575.98	1421 1731 2293 808	27.66 28.9049 26.728 25.0403	57224 75184 89576 27896	1356.06 1358.75 1358.12 1352.67	661 415 590.89 206	3476 23750 24739 27896	1613.52 1619.38 1611.74 1604.3	143 130 286 57	3077 2485 10351 1795	0.322 +/- 0.0465	25 +/- 1.93
<b>SLA2-129</b>	1579.15 1583.45 1574.78 1583.05	1159 836 1927 1372	38.2725 33.7775 35.93 39.0984	66721 42336 94116 70792	1353.53 1354.9 1353.16 1355.92	583 452 798 469	41005 31499 53984 35467	1618.78 1619.97 1609.29 1625.11	127 120 156 14.5	2071 2681 2370 4100	0.683 +/- 0.122	36 +/- 0.122
<b>SLA2-139</b>	1581.38 1579 1584.04 1585.7	761 1189 1647 698	34.1683 34.8551 36.1484 39.5015	39370 62621 89819 41395	1359.88 1356.93 1360.65 1359.82	414 550 846 433	28319 41236 59104 33467	1619.3 1612.3 1624.94 1617.99	46 267 189 81	1168 301 4487 1470	0.808 +/- 0.075	36.83 +/- 2.66

Tableau XIX : Données RAMAN relatives aux échantillons de graphite vierge et irradié issus du réacteur SLA2.

## ANNEXE 20 : Diffractogrammes obtenus sur les échantillons G2 et SLA2 vierges et irradiés

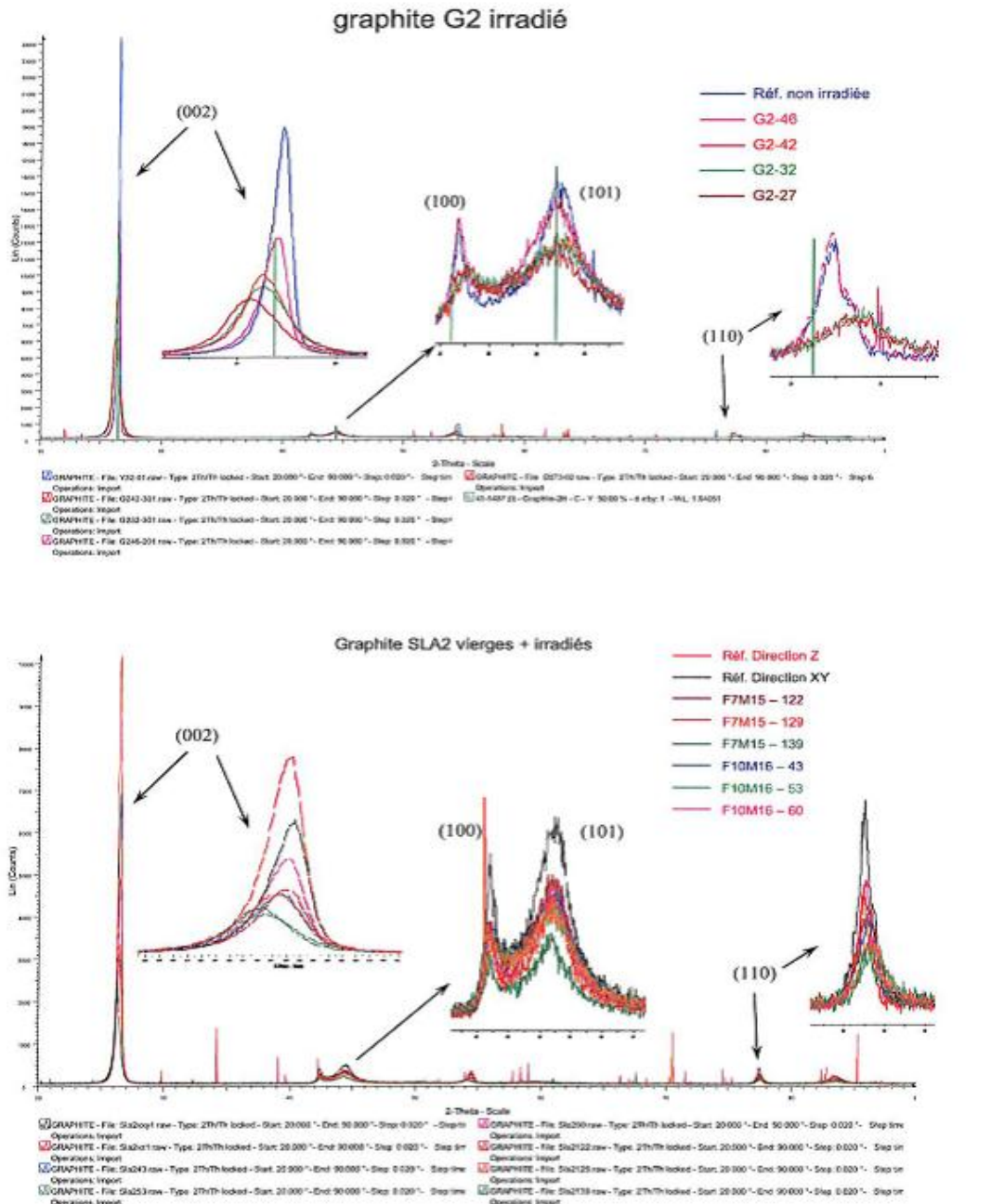


Figure 94 : Résultats des analyses de DRX sur graphite irradié issu de l'empilement des réacteurs G2 et SLA2.

## Liste des figures

<i>Figure 1 : Vue aérienne des réacteurs G1, G2 et G3 sur le site de Marcoule.</i>	14
<i>Figure 2 : Evolution du parc nucléaire français au cours des 40 dernières années.</i>	15
<i>Figure 3 : Carte de France des réacteurs nucléaires avec leurs puissances et la date de mise en exploitation.</i>	15
<i>Figure 4 : Schéma d'un réacteur graphite gaz (UNGG).</i>	17
<i>Figure 5 : Empilement graphite contenant les éléments combustibles.</i>	18
<i>Figure 6 : Vue en coupe d'un canal combustible. Chemise de combustible avec sa gaine en forme de chevrons.</i>	19
<i>Figure 7 : Diagramme de phase du carbone.</i>	22
<i>Figure 8 : Les différentes variétés allotropiques du carbone.</i>	25
<i>Figure 9 : Microstructure du graphite à différentes échelles (GOSMAIN et al., 2010) (AMMAR et al., 2010).</i>	27
<i>Figure 10 : Microstructures du coke de pétrole, soit à aiguilles, soit sphéroïdale.</i>	28
<i>Figure 11 : Synoptique du processus de fabrication du graphite nucléaire (BONAL et al., 2006).</i>	30
<i>Figure 12 : Evolution de la microstructure du graphite en fonction du traitement de graphitisation (GOSMAIN et al., 2010) (BONAL et al., 2006)</i>	32
<i>Figure 13 : Schéma du processus en cascade de création des défauts par les neutrons dans un matériau (distribution des atomes déplacés et des lacunes) (BONAL et al., 2005).</i>	35
<i>Figure 14 : Dommages d'irradiation des neutrons dans le cristal graphite (BURCHELL et al., 2007).</i>	36
<i>Figure 15 : Evolution des paramètres cristallins a et c du graphite sous irradiation pour différentes températures (IAIEA-TECDOC, 2000) (GOSMAIN et al., 2005) (BONAL et al., 2005).</i>	38
<i>Figure 16 : Domaine du spectre électromagnétique (POILBLANC et al., 2006).</i>	40
<i>Figure 17 : Champs électrique et magnétique de l'onde électromagnétique (POILBLANC et al., 2006).</i>	42
<i>Figure 18 : L'interaction lumière-matière.</i>	44
<i>Figure 19 : Les mécanismes de diffusion en spectroscopie RAMAN.</i>	48
<i>Figure 20 : Création (à gauche - Stokes) ou annihilation (à droite - anti-Stokes) d'un honon lors du processus de diffusion RAMAN.</i>	49
<i>Figure 21 : Zone de Brillouin du graphite comprenant les points de symétries <math>\Gamma</math>, K et M et la règle de sélection des vecteurs d'onde des phonons (diffusion RAMAN).</i>	50
<i>Figure 22 : Courbe de dispersion : domaine des phonons optiques et acoustiques et projection de la densité de phonons sur un axe d'intensité (DOS) en fonction de leur fréquence.</i>	51
<i>Figure 23 : Mécanismes de diffusion Raman Stokes et Anti-Stokes.</i>	52
<i>Figure 24 : Spectre RAMAN avec les raies Stokes, Anti-Stokes et Rayleigh.</i>	54
<i>Figure 25 : Exemple d'un traitement de décomposition d'un spectre RAMAN d'un graphite "nucléaire", contenant trois bandes caractéristiques.</i>	55
<i>Figure 26 : Nature des informations accessibles à partir de l'étude d'une bande de diffusion RAMAN.</i>	57
<i>Figure 27 : Spectre RAMAN d'un graphite présentant peu de défauts (bande G) et d'un graphite dont les plans sont discontinus</i>	58
<i>Figure 28 : Localisation de la salle RAMAN et de la cellule M16 au LECI.</i>	61
<i>Figure 29 : Schéma du spectromètre RAMAN Jobin-Yvon T64000.</i>	63
<i>Figure 30 : Photo montage de la cellule M16</i>	64



<i>Figure 31 : Schéma d'un microscope confocal. Influence de la position de l'échantillon sur le signal du photo-détecteur</i> .....	65
<i>Figure 32 : Vues depuis la zone arrière (ZAR) du microscope de la cellule M16</i> .....	67
<i>Figure 33 : Schéma du microscope BX50 placé en cellule M16</i> .....	68
<i>Figure 34 : Photographie des deux anciens positionneurs de fibre</i> .....	69
<i>Figure 35 : Fixation du positionneur de fibre optique retour sur le côté droit du microscope BX50 en cellule M16</i> .....	70
<i>Figure 36 : Schéma du positionneur de fibre collé sur le rebord du microscope BX50</i> .....	72
<i>Figure 37 : Ecran de visualisation du spot laser issu de la fibre aller sur l'échantillon</i> .....	73
<i>Figure 38 : Vue de dessus du système d'injection du laser dans la fibre</i> .....	79
<i>Figure 39 : Evolution du Spectre Raman du silicium pour un temps d'acquisition de 10s (spectre bleu réalisé en 2012, spectre vert en 2011)</i> .....	81
<i>Figure 40 : Evolution du spectre RAMAN sur le graphite irradié G2-27- 4 après les dernières interventions</i> .....	82
<i>Figure 41 : Profondeur de pénétration du laser dans un matériau transparent et absorbant (HELLALA, 2006)</i> .....	84
<i>Figure 42 : Evolution de la profondeur de pénétration de l'onde laser dans le silicium en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident (DE WOLF, 1995)</i> .....	86
<i>Figure 43 : Spectre RAMAN du silicium à l'aide du microscope BX40</i> .....	88
<i>Figure 44 : Comparaisons des spectres RAMAN du silicium pour un même temps d'acquisition (20s) obtenus à l'aide du microscope BX50 et du microscope BX40</i> .....	90
<i>Figure 45 : Courbe de dispersion des phonons et courbe de densité d'états du silicium</i> .....	91
<i>Figure 46 : Spectres RAMAN obtenus sur du graphite nucléaire (grain de coke clivé) à l'aide du microscope (BX50) en cellule M16 avec différents temps d'acquisition</i> .....	93
<i>Figure 47 : A gauche : un carbone type HOPG et sa structure ordonnée. A droite : un graphite dit "nucléaire" sous forme de pastille cylindrique</i> .....	95
<i>Figure 48 : Spectres RAMAN obtenus sur un graphite HOPG et un graphite vierge</i> .....	96
<i>Figure 49 : Images réalisées par le microscope optique BX50 (objectif x100) du système RAMAN sur un échantillon de graphite nucléaire G2</i> .....	97
<i>Figure 50 : Spectres RAMAN du graphite nucléaire obtenus sur un grain de coke clivé (spectre vert) et à l'extérieur d'un grain de coke (spectre bleu)</i> .....	98
<i>Figure 51 : Modes et fréquences de vibration du graphite (zone de Brillouin)</i> .....	99
<i>Figure 52 : Dispersion de la bande D des spectres RAMAN d'un graphite désordonné selon l'énergie d'excitation. Densité d'états électroniques et régions d'absorption des photons excitateurs. Localisation des branches de phonons (modes vibrationnels contribuant à la bande D, règle <math>k = q</math>, (POCSIK et al., 1998)</i> .....	101
<i>Figure 53 : Comparaison des spectres RAMAN du graphite HOPG obtenus à l'aide du microscope BX40 ("froid") (spectre rouge) et du microscope BX50 (cellule) (spectre bleu) pour un même temps d'acquisition (600s)</i> .....	102
<i>Figure 54 : Evolution des spectres RAMAN d'un graphite pour différentes températures de traitement thermique lors de l'élaboration. (Bandes G, D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>)</i> .....	103
<i>Figure 55 : Relation de Tuinstra et Koenig : relation entre la taille des cristallites La et le rapport d'intensité des bandes I<sub>D1</sub>/I<sub>G</sub> (TUINSTRAS et al., 1970)</i> .....	104
<i>Figure 56 : Evolution du rapport à mi-hauteur de la bande G (FWMHG) en fonction du rapport d'intensité de bandes D<sub>1355</sub>/D<sub>1580</sub> lors d'un traitement thermique, ainsi que l'évolution des défauts de structure (TANABE, 1996)</i> .....	106
<i>Figure 57 : Visualisation du spot laser sur un grain de coke clivé de SLA2 (à gauche) et de G2 (à droite)</i> .....	107
<i>Figure 58 : Spectres RAMAN des échantillons de graphite vierges issus de G2 (bleu) et SLA2 (vert)</i> .....	107

Figure 59 : Exemple d'une déconvolution d'un spectre RAMAN d'un échantillon de graphite type G2 vierge (Z1-2) à l'aide du logiciel LABSPEC 5.0 .....	108
Figure 60 : Photos des réacteurs nucléaires graphite-gaz situés à Marcoule, G1 et G2 (à gauche) et à Saint-Laurent des Eaux, SLA1 et SAL2 (à droite). .....	110
Figure 61 : Localisation des échantillons de graphite issu du réacteur G2. ....	112
Figure 62 : Evolution d'un spectre RAMAN d'un graphite nucléaire selon la fluence neutronique (TANABE, 1996). .....	116
Figure 63 : Spectres RAMAN réalisés sur un échantillon de graphite vierge (G2) et irradié (G2-27-4) (GOSMAIN et al., 2010). .....	117
Figure 64 : Spectres RAMAN des échantillons irradiés issus de G2 .....	119
Figure 65 : Evolution du rapport d'intensité $D_1/G$ ainsi que de la largeur à mi-hauteur de la bande G des échantillons irradiés issus de l'empilement du réacteur G2. ....	121
Figure 66 : Spectres RAMAN des échantillons de graphite SLA2 issus du puits F7M15..	123
Figure 67 : Spectres RAMAN des échantillons de graphite SLA2 issus du puits F10M16	123
Figure 68 : Evolution du rapport d'intensité $D_1/G$ ainsi que de la largeur à mi-hauteur de la bande G des échantillons irradiés issus du puits F7M15 du réacteur SLA2. ....	125
Figure 69 : Evolution du rapport d'intensité $D_1/G$ ainsi que de la largeur à mi-hauteur de la bande G des échantillons irradiés issus du puits F10M16 du réacteur SLA2. ....	127
Figure 70 : Schéma de diffraction de rayon X sur une famille de plans réticulaires. ....	132
Figure 71 : Diffractogrammes du graphite vierge de G2 et SLA2.....	134
Figure 72 : Diffractogrammes de la raie (002) vierge de G2 et SLA2. ....	135
Figure 73 : Diffractogrammes réalisés sur les échantillons G2 irradiés (002).....	138
Figure 74 : Diffractogrammes réalisés sur les échantillons SLA2 puits F10M16 irradiés (SLA2-43, SLA2-53 et SLA2-60). ....	139
Figure 75 : : Diffractogrammes réalisés sur les échantillons SLA2 puits F7M15 irradiés (SLA2-122, SLA2-129 et SLA2-139). ....	140
Figure 76 : Structure schématique d'un graphite nucléaire anisotrope (GOSMAIN et al., 2010, 2011).....	152
Figure 77 : Visualisation des cristallites par MET (GOSMAIN et al., 2010).....	152
Figure 78 : : Section efficace de dommage dans le graphite en fonction de l'énergie du neutron incident (TELLING et al., 2003). ....	153
Figure 79 : Nombre d'atomes de carbone $n(E_p)$ déplacés en fonction de l'énergie moyenne de l'atome primaire $E_p$ selon différents modèles (BONAL et al., 2005). ....	153
Figure 80 : Evolution de la concentration de lacunes en fonction de la fluence pour différentes températures d'irradiation (BONAL et al., 2005).....	154
Figure 81 : Variation du paramètre cristallin $c$ d'un graphite irradié en fonction de la température (BONAL, et al., 2005). ....	154
Figure 82 : Evolution de la concentration de défauts en fonction de la fluence neutronique $\gamma_D$ (GOSMAIN et al., 2010). ....	155
Figure 83 : Evolution de $c$ et $L_c$ lors du développement d'une zone de défauts interstitiels étendue. Evolution de $a$ et $L_a$ lors du développement d'une boucle lacunaire (GOSMAIN et al., 2010, 2011). ....	155
Figure 84 : Modification des paramètres cristallins $a$ et $c$ par des défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) (GOSMAIN et al., 2010) .....	156
Figure 85 : Spectre d'énergie WIGNER du graphite irradié (BONAL et al., 2005).....	157
Figure 86 : Schéma de principe d'un microscope confocal BX50. ....	162
Figure 87 : Schéma du positionneur de fibre optique.....	164
Figure 88 : Rôle des filtres dans le microscope optique BX50 en cellule M16. ....	165
Figure 89 : Coupe de l'empilement de graphite du réacteur G2 (GOSMAIN et al., 2010). 167	
Figure 90 : Vue de l'empilement du réacteur G2 (GOSMAIN et al., 2010).....	168

<i>Figure 91 : Coupe de l'empilement de graphite dans le réacteur SLA2</i> .....	169
<i>Figure 92 : Vue schématique d'une cellule hexagonale et lieu de prélèvement d'un échantillon carotté (GOSMAIN et al., 2010).</i> .....	170
<i>Figure 93 : Echantillons de graphite irradié : G2 carotte n°27 (en haut) et SLA2 n°122 puits F7M15 (GOSMAIN et al., 2010).</i> .....	171
<i>Figure 94 : Résultats des analyses de DRX sur graphite irradié issus de l'empilement des réacteurs G2 et SLA2.</i> .....	174

## Liste des tableaux

<i>Tableau I: Propriétés du graphite nucléaire (GOSMAIN et al., 2010) .</i>	34
<i>Tableau II : Mesures de puissance le long du trajet optique du microscope en cellule M16 pour une puissance en sortie du laser de 500 mW.</i>	75
<i>Tableau III : Résolution latérale des objectifs pour une longueur d'onde de 514 nm. ....</i>	87
<i>Tableau IV: Caractéristiques principales de la bande RAMAN du silicium obtenue à l'aide du microscope BX40.....</i>	89
<i>Tableau V: Caractéristiques principales de la bande du silicium obtenue par spectroscopie RAMAN en cellule (BX50.....</i>	90
<i>Tableau VI : Moyennes des données RAMAN relatives au graphite non irradié des réacteurs G2 et SLA2, issues de la déconvolution et du fittage des spectres par LABPSEC 5.0.....</i>	109
<i>Tableau VII : Comparaison technique des réacteurs G2-SLA2 (GOSMAIN et al., 2010).</i>	110
<i>Tableau VIII : Caractéristiques des échantillons étudiés issus de G2.....</i>	113
<i>Tableau IX : Caractéristiques techniques des échantillons issus de SLA2.....</i>	114
<i>Tableau X : Résultats des données RAMAN pour les échantillons de G2. ....</i>	120
<i>Tableau XI : Résultats des données RAMAN pour les échantillons de SLA2. ....</i>	124
<i>Tableau XII : Taille des cristallites (<math>L_a</math>) du graphite vierge et irradié issu de G2. ....</i>	129
<i>Tableau XIII: Taille des cristallites (<math>L_a</math>) du graphite vierge et irradié issu de SLA2. ....</i>	129
<i>Tableau XIV : Résultats de DRX (paramètres de maille) pour les graphites vierges G2 et SLA2. ....</i>	134
<i>Tableau XV : Résultats de DRX (paramètres a et c) sur les échantillons de graphite irradié issus de G2 et SLA2. ....</i>	136
<i>Tableau XVI : Evolution de la largeur à mi-hauteur des raies sur les échantillons de graphite irradié issus de G2 et SLA2. ....</i>	136
<i>Tableau XVII : Comparatif des techniques d'analyse DRX et RAMAN. ....</i>	160
<i>Tableau XVIII : Données RAMAN relatives aux échantillons de graphite vierge et irradié issus du réacteur G2.....</i>	172
<i>Tableau XIX : Données RAMAN relatives aux échantillons de graphite vierge et irradié issus du réacteur SLA2.....</i>	173

# Mise au point d'un système d'analyse par Spectrométrie Raman en cellule blindée Application au graphite nucléaire

Mémoire d'Ingénieur C.N.A.M, Paris 2012

---

## RESUME

Les réacteurs Uranium Graphite Gaz (UNGG) utilisent le graphite à la fois comme matériau de structure et comme modérateur de neutrons. Abandonnée par la France en 1969, la mise à l'arrêt de cette filière a généré d'importantes études dans le but de collecter des données structurales sur le graphite afin de permettre de trouver des solutions de décontamination et/ou de stockage direct.

La présente étude a pour objectif de mettre au point un système d'analyse RAMAN en cellule blindée afin de réaliser une étude sur la caractérisation du graphite « nucléaire ». Des essais de spectroscopie RAMAN ont été menés pour déterminer l'évolution de la structure cristalline du graphite vierge et irradié issu des anciens réacteurs G2 et SLA2 dans le but d'estimer les dommages dus à l'irradiation neutronique. Les résultats obtenus montrent clairement l'évolution de la microstructure du graphite lors de l'irradiation. Les données collectées permettent également de mettre en évidence un gradient neutronique lié à l'endommagement des échantillons issus de G2 et un gradient thermique d'endommagement pour ceux issus de SLA2.

**Mots clés :** Spectrométrie RAMAN, Laser, Microscopie optique, Diffusion, Défauts d'irradiations, Graphite.

---

## SUMMARY

In France, graphite was used as neutron moderator as well as structure material for the design of the first reactors called UNGG (Natural Uranium Graphite Gas-cooled Reactors). Such a concept of reactors was given up in 1969 in favor of water pressurized reactors using enriched uranium. In the following years (-1992) the nine UNGG were shut down. Then, the question of the dismantling of such reactors arose and of course those of the irradiated graphite. Numerous studies were thus launched in order to investigate different ways for the management of the irradiated graphite from direct storage to thermal or chemical treatments. The aim of this study consists in setting up a Raman spectroscopy equipment in a hot cell in order to perform investigation on the graphite microstructure evolution under irradiation conditions. Such characterizations were performed on virgin and irradiated graphite samples coming from different places within the graphite stacks of G2 and SLA2 reactors. The results obtained clearly show evolution of the graphite microstructure under irradiation and the role of neutron dose as well as the irradiation temperatures gradients in the damaging process of the graphite microstructure.

**Keywords:** Raman Spectroscopy, laser, optical microscopy, scattering of incident light material, irradiation defects, graphic.

