

# FOCUS

**CHOCS**

# N°6

ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES À LA DIRECTION DES APPLICATIONS MILITAIRES **NOVEMBRE 2019**

## LA CHIMIE

AU CŒUR  
DES ENJEUX  
DU FUTUR

—  
**3<sup>ES</sup> JOURNÉES DE LA CHIMIE  
AU CEA - DAM**

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

**cea**

## 01 AVANT-PROPOS

M. LEROY

## 02 INTRODUCTION

G. BOURGÈS

## 04 CHIMIE ET PROCÉDÉS

### 04. Propriétés thermodynamiques du plutonium dans les milieux fluorés fondus

J. CLAQUESIN, O. LEMOINE, G. BOURGÈS, L. MASSOT, M. GIBILARO, P. CHAMELOT

### 06. Préparation de composites à matrice céramique par la voie gaz

G. L. VIGNOLES, A. ALLEMAND, G. CHOLLON, A. DELEHOUEZ, S. JACQUES, Y. LEPETITCORPS, L. MAILLE, P. DAVID

### 08. Voie de synthèse pour de nouveaux pentazoles

C.-N. NARBONI, G. JACOB, L. EL KAIM

### 10. Séparation des isotopes de l'hydrogène sur zéolithes faujasites

M. GIRAUDET, M. MACAUD, E. PICHOT, I. BEZVERKHYI, C. DIRAND, J.-P. BELLAT

### 12. Étude des mécanismes de croissance de mousses métalliques élaborées par plasma électrolytique

S. ROCHER, R. BOTREL, F. DURUT, C. CHICANNE, M. THEOBALD, V. VIGNAL

## 14 MATÉRIAUX ET PHYSICO-CHIMIE

### 14. Des superhydrures sous pression

P. LOUBEYRE, G. GENESTE, B. GUIGUE, A. MARIZY, C. PÉPIN

### 16. Synthèse de composés polyazotés par pression : les matériaux à haute densité d'énergie du futur ?

G. WECK, D. LANIEL, P. LOUBEYRE

### 18. Comprendre la corrosion du plutonium par la photoémission X

L. JOLLY, P. BERTHOU, B. RAVAT, B. OUDOT, F. DELAUNAY

### 20. Étude des phénomènes de radiolyse en entreposage

L. BERLU, J. VERMEULEN, L. VENAULT

### 22. Élaboration de céramiques complexes par stéréolithographie

A. DIERAERT, B. PINTAULT, P. BELLEVILLE

### 24. Procédé de synthèse des microballons en PAMS pour cibles laser

P. VALOIS, A. ZENTZ, O. VINCENT-VIRY, M. THEOBALD

## 26 ANALYSES ET INSTRUMENTATION

### 26. Caractérisation de formulations énergétiques pré- et post-détonation

M. C. BRIDOUX, G. GAIFFE, R. B. COLE, X. ARCHER

### 28. Spectrométrie d'émission appliquée à la mesure de la composition chimique des produits de détonation

S. PCEUF, G. BAUDIN, M. GENETIER, A. OSMONT, A. LEFRANÇOIS, A. CHINNAYYA

### 30. Vers une spectrométrie de masse de terrain

F. PROGENT, A. SONNETTE, S. VIGNE, P.-E. BUTHIER, J. TUPINIER, T. ALAVA

### 32. Mesures de données nucléaires à l'aide d'une cible active scintillante - Exemple de mesure sur la fission spontanée

G. BÉLIER, J. AUPAIS, G. SIBBENS, A. MOENS, D. VANLEEUEW

### 34. Étude des gaz émis par une batterie Li-ion soumise à une surcharge

Y. FERNANDES, A. BRY, S. DE PERSIS

## 36 SIMULATION NUMÉRIQUE

### 36. Stabilité des fluorures de protactinium en solution acide : étude par dynamique moléculaire quantique

B. SIBERCHICOT, J. AUPAIS, C. LE NAOUR

### 38. Rentrée atmosphérique : études prospectives sur le phénomène d'ablation

J. COUZI, X. LAMBOLEY, C. LEVET

## 40 ENVIRONNEMENT

### 40. 2007-2017, une décennie de progrès dans l'analyse du tritium organiquement lié (TOL)

N. BAGLAN, C. COSSONNET, E. ANSOBORLO

### 42. Prise en compte des réactions chimiques lors de la dispersion atmosphérique

M. MONFORT, P. ARMAND, L. PATRYL, M. LAMBERT WENTZLER, C. MOULIN, N. CHAUMERLIAC, L. DEGUILLAUME

### 44. SESSION POSTERS

### 45. ALBUM PHOTOS

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives. Direction des applications militaires.

Directeur de la publication : Laurence Bonnet. Coordinateur scientifique : Gilles Bourgès. Comité scientifique : G. Bourgès, V. Silvert, J. Aupiais, C. Moulin, P. David, D. Autissier, A. Osmont, J. Couzi, A. Coscolluela. Comité d'organisation : G. Bourgès, V. Silvert, V. Chanez, S. Niogret, I. Mardon, S. Thiébaud, L. Guillot.

Rédacteur en chef : Jean-Marc Laborie. Création, réalisation, impression : www.efil.fr. Diffusion, abonnement : Régis Vizet.

CEA - DAM, Institut supérieur des études nucléaires de défense (ISENDé), Bruyères-le-Château, F-91297 Arpaçon cedex, France.

Courriel : chocs@cea.fr. La revue est consultable à l'adresse www-dam.cea.fr.

ISSN : 2115-7057. Dépôt légal à parution



**L**es troisièmes journées dédiées à « La chimie au CEA-DAM » ont eu lieu du 19 au 21 juin 2018 à Salives, à proximité immédiate du centre CEA de Valduc. Comme lors des deux précédentes éditions, elles ont réuni plus d'une centaine de participants issus des centres de la DAM, de laboratoires universitaires et du monde industriel. De nombreux jeunes chercheurs, principalement étudiants en thèse et postdoctorants, étaient présents. L'ensemble des interventions, que ce soit sous forme d'exposés ou de posters, et la richesse des échanges ont contribué au succès de ces rencontres entre experts.

Chaque journée a été ouverte par un conférencier de renom : lors de la première journée, Patrick Maestro\* a présenté « La chimie au service de notre vie quotidienne : réalités et perspectives » et une vision de la chimie du futur pour l'industrie ; le deuxième jour, Bruno Chaudret\*\*, sur le thème « Nanoparticules magnétiques pour le stockage chimique de l'énergie », a exposé les progrès majeurs concernant cette problématique très actuelle. Ces conférences, et les perspectives qu'elles ont ouvertes pour la chimie du futur, ont suscité un grand intérêt.

Cinq grands thèmes ont rassemblé les contributions orales et les posters : chimie et procédés, physico-chimie et matériaux, analyses et instrumentation, simulation numérique et environnement. Cette énumération démontre, s'il en est

besoin, la diversité des activités des chimistes de la DAM au service de leurs missions. La chimie est présente dans de nombreux projets de la DAM en y apportant une approche spécifique et une inventivité à souligner. Les exposés ont suscité de nombreuses discussions entre les experts issus des différents centres, démontrant qu'une communauté pluridisciplinaire de chimistes s'est créée à la DAM. Cette communauté a tissé des liens universitaires et industriels étroits et se maintient à l'avant-garde de la discipline. Elle construit ainsi les moyens de relever les défis liés aux projets et elle participe activement aux développements des connaissances en apportant son questionnement spécifique et original.

Ce numéro de *Focus* rassemble une vingtaine de contributions parmi la quarantaine d'interventions faites durant ces deux journées. Elles traduisent le dynamisme de la chimie à la DAM et son attrait potentiel pour de jeunes chimistes intéressé(e)s par des défis scientifiques de premier plan.



#### **MAURICE LEROY**

Professeur émérite de chimie à l'université de Strasbourg  
Président de la Fédération des sciences pour la chimie  
Président du Conseil scientifique du CEA - DAM

\*Patrick MAESTRO, Directeur du Laboratoire du futur, Directeur scientifique du groupe Solvay, membre de l'Académie des technologies.

\*\*Bruno CHAUDRET, Directeur de recherche au CNRS, Directeur du Laboratoire nanostructures et chimie organométallique, INSA - Toulouse, membre de l'Académie des sciences.

# LA CHIMIE AU CŒUR DES ENJEUX DU FUTUR

**E**n 2018, la Direction des applications militaires du CEA (CEA - DAM) a fêté ses 60 ans. Depuis sa création, la chimie a été au cœur de sa mission au service de la dissuasion. On peut citer la mise au point de procédés de préparation du plutonium métallique et du tritium, le développement de techniques d'analyses radiochimiques avant-gardistes pour le diagnostic des essais nucléaires, pour la surveillance de l'environnement et pour la caractérisation de ces matériaux si particuliers. On peut aussi citer le développement de formulations énergétiques performantes à la fois sur le plan de l'efficacité et de la sûreté, et enfin la synthèse de matériaux capables de répondre à des spécifications sévères et parfois antinomiques. En 60 ans, le CEA - DAM a développé un socle de connaissances et de compétences en chimie très large, impliquant aujourd'hui ses cinq centres allant, pour reprendre la devise du CEA, de la recherche à l'industrie.

La mise en œuvre des matériaux nucléaires, mission historique du centre de Valduc, couvre des compétences originales en électrochimie, chimie extractive et séparative ainsi qu'en génie des procédés. Le travail sur ces matériaux nécessite aussi une maîtrise fine des phénomènes liés à la corrosion et aux

interactions entre rayonnement et matière. Ces compétences se sont élargies pour les besoins du programme Simulation, avec notamment la conception et l'élaboration des matériaux utilisés pour la fabrication des microcibles expérimentées sur le Laser Mégajoule. La chimie des matériaux est la vocation du centre du Ripault, avec le développement et la mise en œuvre des explosifs et des matériaux céramiques et composites, compétences qui aujourd'hui sont aussi valorisées pour des recherches intéressant notre quotidien et la transition énergétique par exemple. Les compétences du centre Île-de-France dans le domaine de l'analyse d'ultra-traces et des sciences de la simulation sont couplées pour les études d'impact environnemental et de vérification des traités. Au centre de Gramat, orienté sur la détonique, des compositions explosives d'étude sont développées pour comprendre la réactivité de l'aluminium et la chimie est présente dans l'étude des réactions très rapides que l'on rencontre au cœur des boules de feu issues de la détonation d'une charge explosive. Enfin le centre du Cesta, garant des performances des têtes nucléaires et de leur résistance aux environnements hostiles, s'intéresse, entre autres, à la modélisation des phénomènes d'ablation des matériaux de protection thermique lors de la rentrée dans l'atmosphère, pour laquelle la prise en compte des réactions physico-chimiques devient aujourd'hui l'incontournable complément de l'approche par la mécanique des fluides.

En ce début de XXI<sup>e</sup> siècle, et forte de ces acquis, la DAM prépare l'avenir. Au-delà du renouvellement des composantes de la dissuasion dont la fiabilité et la sûreté sont garanties, sans essais nucléaires nouveaux, par le programme Simulation et l'exploitation des grands moyens que sont le Laser Mégajoule, l'installation de radiographie EPURE et les calculateurs à haute performance, son outil industriel est en profond renouvellement. Il s'agit en effet de remplacer des installations mises en service dans les années 1960. Initié depuis une quinzaine d'années, ce programme s'inscrit pleinement dans un objectif de développement durable. Ainsi les procédés, les méthodes et les technologies associées aux cycles des matières sont redéfinis vers plus d'efficacité avec pour maîtres mots : conformité aux besoins, sûreté accrue et production de déchets et d'effluents aussi basse que raisonnablement possible. L'avènement de nouvelles technologies, telles que la fabrication additive, ouvre aussi de nouveaux champs prometteurs pour l'élaboration et la fabrication de matériaux métalliques et céramiques. La compréhension des mécanismes de synthèse et l'étude des

*“ Pour mener à bien ces programmes de recherche, la DAM travaille en collaboration avec le monde académique et les meilleurs laboratoires français et européens des domaines concernés. Les réseaux très actifs qui en résultent sont porteurs d'innovations et de synergies.”*



Vue aérienne du site CEA de Valduc : un centre en pleine évolution.

propriétés de ces matériaux en environnement constituent de nouveaux défis pour les chimistes. Les besoins de diagnostics associés aux missions de surveillance des traités internationaux ou d'expertise criminalistique amènent à développer des techniques analytiques couplées et miniaturisées tout à fait étonnantes, techniques qui pourraient par la suite trouver une application dans le domaine industriel ou dans notre quotidien. Les recherches amont dans le domaine de la physique amènent aussi à explorer la synthèse chimique à hautes pressions (100 à 200 GPa) et hautes températures qui ouvre les perspectives pour la synthèse de matériaux supraconducteurs ou énergétiques révolutionnaires. Enfin, les sciences de la simulation et l'accroissement des puissances de calculs permettent une approche pré-expérimentale aujourd'hui indispensable. On le voit, les défis sont nombreux et ils obligent à une approche pluridisciplinaire.

Pour mener à bien ces programmes de recherche, souvent ou toujours aux confins de plusieurs disciplines impliquant la chimie, la DAM travaille en collaboration avec le monde académique et les meilleurs laboratoires français et européens des domaines concernés. Les réseaux très actifs qui en résultent sont porteurs d'innovations et de synergies. Les journées de « la chimie au CEA – DAM » constituent depuis 2011 un forum unique pour cette communauté de chimistes élargie. Ces troisièmes journées furent déclinées autour de l'accroche « la chimie

au cœur des enjeux du futur », en écho aux différents projets liés au renouvellement de l'outil industriel pour lesquels le centre de Valduc, hôte de cette édition, est particulièrement concerné.

À l'instar des éditions précédentes, ces journées furent un succès avec une participation importante. Des pistes de nouvelles collaborations internes émergent, comme par exemple celle qui consiste à transposer le principe de procédés utilisés pour l'élaboration de matériaux composites à la destruction de déchets organiques, ou bien l'utilisation de la dynamique moléculaire quantique pour prévoir les propriétés de solvatation du plutonium en milieu de sels fondus.

Il ressort aussi de ces journées que les lignes directrices qui motivent les recherches menées à la DAM dans le domaine de la chimie sont finalement assez proches de celles des grands industriels et en phase avec les transformations qui s'annoncent, comme nous l'ont présenté les deux orateurs invités, P. Maestro, Directeur scientifique du groupe Solvay et B. Chaudret, Directeur de recherches au CNRS et membre de l'Académie des sciences.

Ce numéro de la revue *Focus* donne un aperçu de la richesse de ces journées au travers d'une vingtaine d'articles issus des présentations qui illustrent la place prépondérante de la chimie au cœur des enjeux du futur.

# PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DU PLUTONIUM DANS LES MILIEUX FLUORÉS FONDUS

Un procédé pyrochimique de traitement de sous-produits contenant du plutonium piégé dans une matrice à base de fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ) est en cours de développement au CEA-Valduc. Il s'appuie sur des réactions d'oxydo-réduction intervenant dans un sel fondu fluoré ou chlorofluoré à une température supérieure à  $800^\circ\text{C}$ . L'accès aux propriétés thermodynamiques du plutonium dans le solvant fondu constitue l'étape préalable du développement de ce type de procédé. Ainsi, des techniques électrochimiques sont mises en œuvre pour acquérir les données permettant d'appréhender les mécanismes chimiques et de disposer des paramètres fondamentaux pour le dimensionnement du procédé.



**J. CLAQUESIN**  
**O. LEMOINE**  
**G. BOURGÈS**

CEA - Valduc

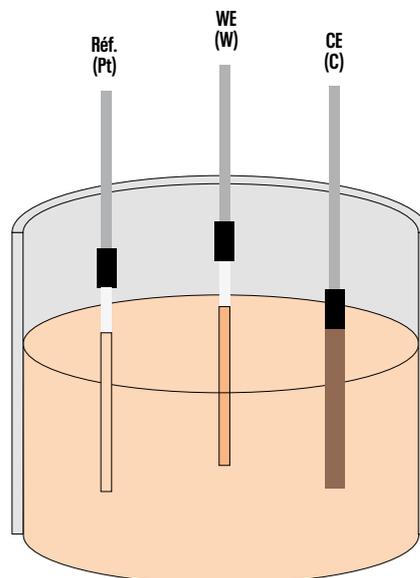
**L. MASSOT**  
**M. GIBILARO**  
**P. CHAMELOT**

Laboratoire de génie  
chimique, université  
Paul-Sabatier, Toulouse

Le produit à traiter est constitué d'une matrice saline fluorée ( $\text{CaF}_2$ ) contenant des composés de plutonium ainsi que des oxydes, qui lui confèrent des propriétés réfractaires avec un point de fusion supérieur à  $1300^\circ\text{C}$  rendant le traitement complexe. L'ajout d'un sel halogéné adéquat, typiquement  $\text{CaCl}_2$ , doit permettre d'abaisser la température de fusion de la matrice, entre  $800$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Des réactions d'oxydo-réduction de type réduction métallothermique sont alors mises en œuvre pour réduire les différents composés de plutonium (oxydes, fluorures, oxyfluorures, etc.) sous forme métallique et les extraire du solvant salin. La phase métallique, non miscible, pourra ensuite être séparée de la phase saline après décantation.

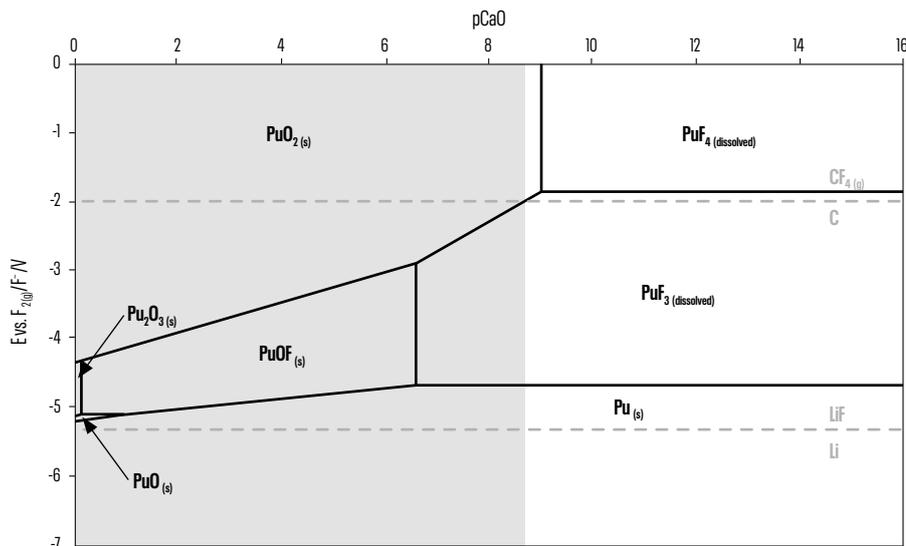
Le milieu réactionnel, constitué par un sel fondu chlorofluoré dans lequel est opérée l'extraction, est complexe et peu connu. L'étude du comportement du plutonium dans des milieux simplifiés doit mener à la compréhension du mécanisme de réduction en milieu chlorofluoré. Des études ont déjà été menées en milieu de chlorures fondus *via* des méthodes électrochimiques [1,2], mais les données disponibles en milieu de fluorures fondus sont incomplètes. Une étude sur le comportement du plutonium a donc été réalisée dans ce type de milieu.

Le solvant choisi est un mélange connu de deux sels fluorés,  $\text{LiF}$  et  $\text{CaF}_2$ , fondus dans un creuset en carbone vitreux. Le sel de



**FIGURE 1**

Le sel est porté à fusion dans un creuset en carbone vitreux. Trois électrodes sont plongées dans le bain : une électrode de comparaison jouant le rôle de référence (Réf.) en platine, une électrode de travail (WE) en tungstène et une contre-électrode (CE) en carbone vitreux.



**FIGURE 2**

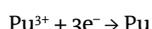
Diagramme E-pCaO théorique du plutonium dans l'eutectique LiF-CaF<sub>2</sub> à 840°C avec les activités de PuF<sub>4</sub> et PuF<sub>3</sub> égales à 0,1 (HSC 6.1) [3]. À pCaO (= -log[CaO]) > 9, c'est-à-dire aux faibles concentrations en ions oxydes, 3 espèces de plutonium sont stables : PuF<sub>4</sub>, PuF<sub>3</sub> et Pu métal. En contact avec le carbone du creuset, PuF<sub>4</sub> est réduit en PuF<sub>3</sub> selon la réaction : PuF<sub>4</sub> + 1/4 C → PuF<sub>3</sub> + 1/4 CF<sub>4</sub>.

plutonium est introduit dans le bain sous la forme de PuF<sub>4</sub>. Le dispositif électrochimique utilisé est un montage à 3 électrodes (figure 1).

Tout d'abord, un inventaire des espèces de plutonium stables dans le milieu de l'étude en tenant compte des conditions opératoires a été réalisé via des calculs thermodynamiques à 840°C, synthétisés dans le diagramme de potentiel présenté sur la figure 2, et basés sur les propriétés des corps purs accessibles dans les bases de données thermodynamiques [3]. Ces calculs mènent à la conclusion que seulement deux nombres d'oxydation (N.O.) du plutonium sont stables : Pu(o) et Pu(III). En effet, bien que le soluté de l'étude, le PuF<sub>4</sub>, soit de N.O. +IV, une réaction de carboréduction du Pu(IV) en Pu(III) par le matériau du creuset est attendue suggérant que le Pu(IV) est instable dans les conditions expérimentales retenues.

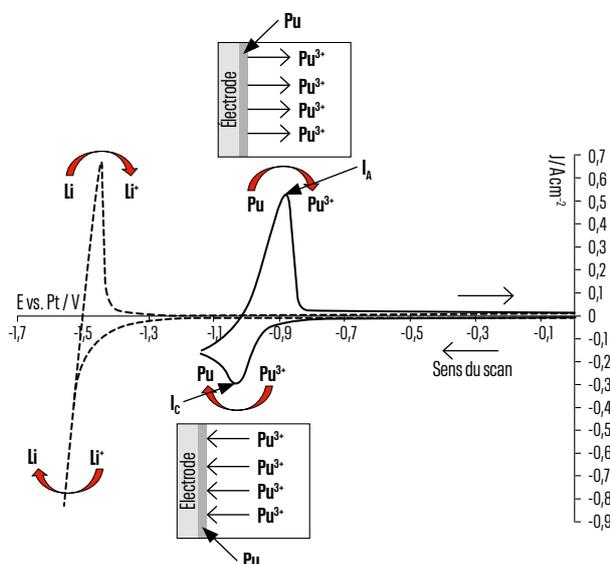
La mise en œuvre de techniques électrochimiques a permis d'obtenir un voltamogramme cyclique caractéristique du milieu d'étude (figure 3). Celui-ci met en évidence un unique système représenté par le pic I<sub>c</sub> associé au pic I<sub>A</sub> correspondant à la ré-oxydation de l'espèce formée à l'électrode par le pic I<sub>c</sub>; ce système est attribué à un couple oxydant-réducteur du plutonium. La forme du pic I<sub>A</sub> est caractéristique de la ré-oxydation d'un dépôt insoluble formé à l'électrode de travail et indique que le dépôt formé est du Pu(o). Une technique analogue, la voltammétrie à vague carrée, a permis de déterminer que 3 électrons sont échangés lors de la réaction, indiquant que l'espèce précurseur de la réaction est le Pu(III).

Ces résultats expérimentaux sont cohérents avec l'étude thermodynamique ; seuls le Pu(III) et le Pu(o) sont stables dans les conditions de l'étude, et la réduction de l'espèce solvatée Pu(III) en Pu(o) s'effectue en une seule étape selon la réaction :



L'étude a également permis d'acquérir des données physico-chimiques telles que les coefficients de diffusion dans la

gamme de température comprise entre 820 et 880 °C, le potentiel standard du couple Pu<sup>3+</sup>/Pu ainsi que le coefficient d'activité de l'ion Pu(III) pour différentes concentrations. Ces résultats vont permettre d'entreprendre l'étude du comportement du plutonium dans des milieux plus complexes comme les bains chloro-fluorés.



**FIGURE 3**

La voltammétrie cyclique est une technique qui consiste à étudier des réactions en faisant varier le potentiel de l'électrode de travail et en observant la réponse en courant; chaque réaction électrochimique correspond à une « vague ». La courbe en pointillé représente le solvant pur; la réduction du Li(l) en Li(O) correspondant à la limite cathodique est observée à un potentiel de -1,5 V / Pt. La courbe en trait plein est obtenue dans le même bain après un ajout de PuF<sub>4</sub>; un pic I<sub>c</sub> est observé avant le solvant à -1 V / Pt et correspond à la réduction du Pu(III) en Pu(O). Le sens du scan est alors inversé et le Pu(O) déposé à l'électrode se ré-oxyde en Pu(III), comme le montre le pic I<sub>A</sub>.

**RÉFÉRENCES** [1] J. SERP, R. J. M. KONINGS, R. MALMBECK, J. REBIZANT, C. SCHEPPLER, J.-P. GLATZ, «Electrochemical behaviour of plutonium ion in LiCl-KCl eutectic melts», *J. Electroanal. Chem.*, 561, p. 143 (2004). [2] D. LAMBERTIN, S. CHED'HOMME, G. BOURGÈS, S. SANCHEZ, G. PICARD, «Plutonium chemical properties in NaCl-KCl and CaCl<sub>2</sub> at 1073 K», *J. Nucl. Mater.*, 341, p. 124 (2005). [3] HSC 6.1 thermochemical data bank.

# PRÉPARATION DE COMPOSITES À MATRICE CÉRAMIQUE PAR LA VOIE GAZ

La voie gaz est une voie très importante pour la synthèse des matrices céramiques et revêtements ultraréfractaires présents dans et sur les composites thermostrostructuraux, destinés à des utilisations en conditions extrêmes. Ce procédé permet une très grande quantité de variantes. Dans cet article sont présentées des activités variées menées par le LCTS dans ce domaine.



**G. L. VIGNOLES**  
**A. ALLEMAND**  
**G. CHOLLON**  
**A. DELEHOUE**  
**S. JACQUES**  
**Y. LEPETITCORPS**  
**L. MAILLE**

Laboratoire des composites thermostrostructuraux (LCTS), UMR 5801 CNRS - CEA - Université de Bordeaux - Safran Ceramics

**P. DAVID**  
 CEA - Le Ripault

Les Composites à Matrice Céramique (CMC) sont des matériaux de très hautes performances dans toute application requérant de résister à des efforts importants sous hautes températures, flux thermiques, voire sous irradiation [1]. Ils sont fabriqués à partir de fibres céramiques entre lesquelles on insère une interphase puis une matrice céramique. La voie gaz consiste à utiliser des gaz précurseurs pour donner par réaction hétérogène un dépôt solide sur des substrats, massifs – *Chemical Vapour Deposition* (CVD) – ou poreux – *Chemical Vapour Infiltration* (CVI). Pour les matrices de CMC, la CVI donne la meilleure qualité au produit final, mais elle est coûteuse et/ou délicate à maîtriser [2]. Ainsi, elle est l'objet de nombreuses recherches pour tirer le meilleur parti de ses potentialités et évaluer ses diverses variantes.

La CVD a été utilisée pour la création de couches minces protectrices en céramiques ultra-réfractaires. Des couches alternées de HfC et de SiC ont été déposées grâce à un système original contenant un chlorureur qui permet de produire quasi *in situ* du HfCl<sub>x</sub> gazeux à partir de Cl<sub>2</sub> et de Hf métallique. Il est relié par une ligne chauffée au four de dépôt qui contient un

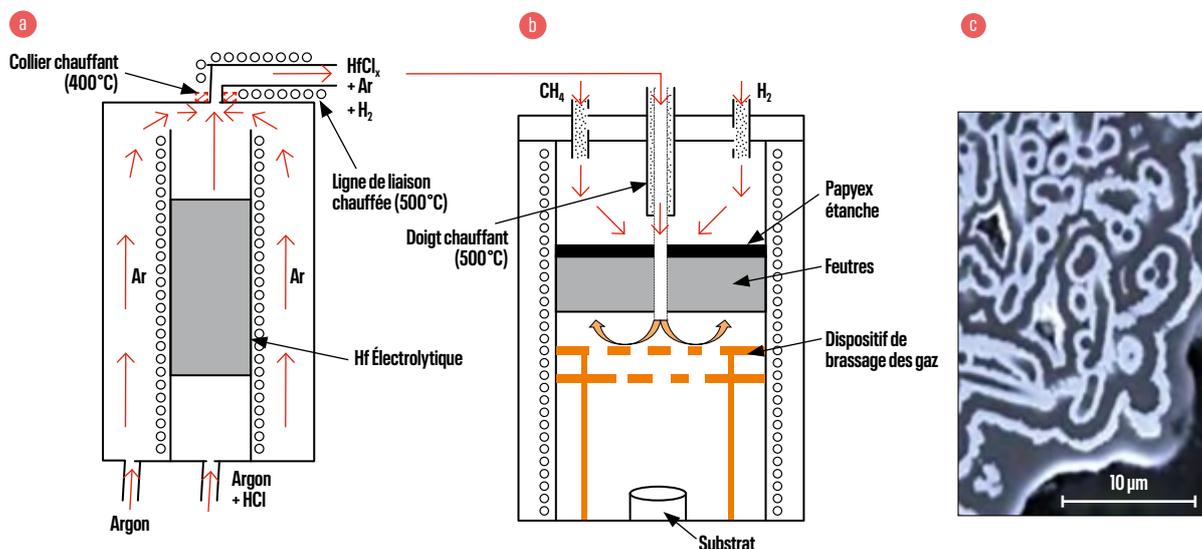


FIGURE 1

(a) Système de chloruration du hafnium; (b) réacteur CVD utilisant le réactif formé par chloruration; (c) exemple de revêtement SiC/HfC structuré par des nanofibres de SiC.

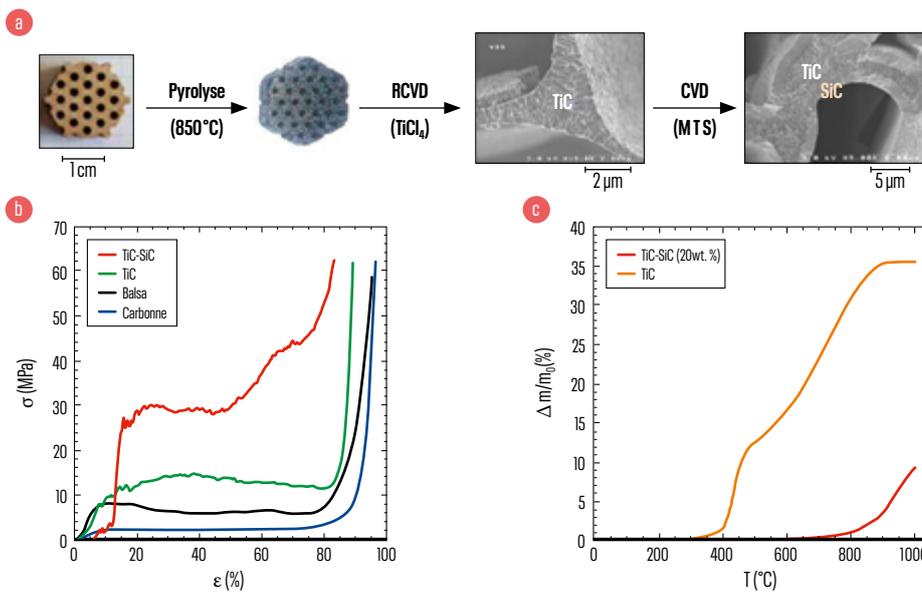


FIGURE 2

(a) Fabrication d'une mousse réfractaire à partir de balsa. (b) Courbes de compression de la mousse à chaque étape de sa fabrication. (c) ATG sous air de la mousse convertie en TiC, puis revêtue de SiC.

dispositif de recirculation des gaz [3,4]. La **figure 1** illustre ce montage et donne un exemple de dépôt multicouche obtenu sur un substrat préalablement recouvert de nanofibres de SiC. Ce concept de « Velcro réfractaire » a permis d'obtenir d'excellentes performances de protection contre l'oxydation [5,6].

Une deuxième application est le renforcement et la protection de mousses céramiques et/ou carbone [7,8]. Un exemple est montré sur la **figure 2**. Une structure est fabriquée par perçage laser d'un bloc de balsa, puis elle est pyrolysée en carbone. Ensuite, en l'exposant à  $\text{TiCl}_4$  gazeux, on la convertit en TiC; on finit par un dépôt CVD de SiC. Ainsi, elle est devenue

bien plus résistante à la compression et à l'oxydation à haute température.

Une variante originale de la CVD/CVI est aussi en cours d'étude : c'est le procédé dit « de caléfaction » [9], qui est une version extrême de la CVD/CVI à gradient thermique [2] (**figure 3**). Le substrat chauffé est placé dans le précurseur à l'état liquide, qui entre en ébullition. Il se forme alors un film de vapeur autour de l'échantillon et le dépôt chimique a lieu. Un des avantages est de pouvoir utiliser des précurseurs liquides : de l'éthanol pour déposer du pyrocarbone de texture contrôlée [10] ou des alkoxydes pour des matrices oxydes [11].

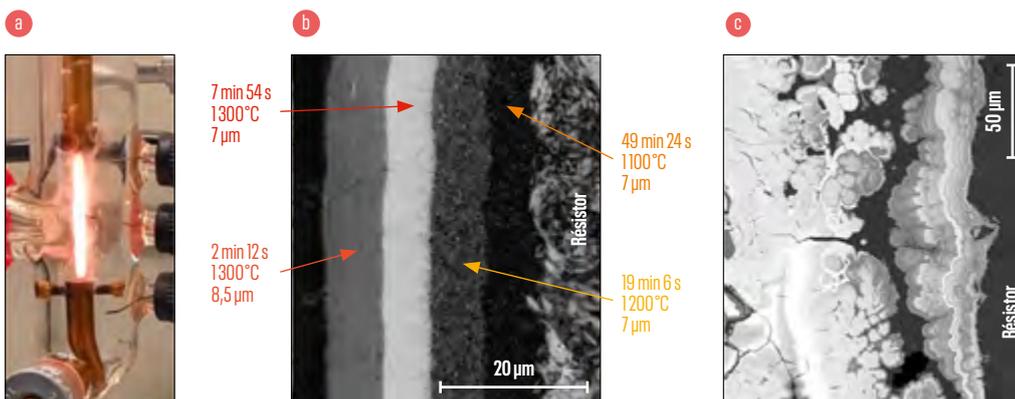


FIGURE 3

(a) Dispositif de dépôt chimique par caléfaction. (b) Exemple de dépôt multicouche obtenu à partir d'éthanol, vu en lumière polarisée. Le niveau de gris est proportionnel au degré d'anisotropie (clair : anisotrope, sombre : isotrope) [12]. (c) Dépôt d'oxyde Ba-Al-Si-O vu au MEB. Zones grises riches en Si et O; zones blanches riches en Al, Ba et O.

**RÉFÉRENCES** [1] G. CAMUS *et al.*, « Matériaux composites à matrice céramique et à renfort par fibres longues », *Techniques de l'ingénieur*, réf. N4803 v2 (2016). [2] G. L. VIGNOLES, *Advances in Composites Manufacturing and Process Design*, éd. P. Boisse, Elsevier, p. 147-176 (2016). [3] O. SZWEDEK *et al.*, « Hafnium carbide deposition on silicon carbide substrate », *Proceedings of HTCM7*, W. Krenkel & J. Lamon Eds. AVISO Verlag, Berlin, p. 888-894 (2010). [4] A. ALLEMAND *et al.*, « Procédé pour revêtir une pièce d'un revêtement de protection contre l'oxydation », Brevet US2014004271 (A1) (2014). [5] C. VERDON *et al.*, « Hafnium and silicon carbide multilayer coatings for the protection of carbon composites », *Surf. Coat. Technol.*, 230, p. 124 (2013). [6] A. ALLEMAND *et al.*, « Procédé pour revêtir une pièce de revêtement de protection contre l'oxydation par une technique de dépôt chimique en phase vapeur, et revêtement de pièce », *Surf. Coat. Technol.*, Brevet US9493873 (B2) (2016). [7] G. CHOLLON *et al.*, « Chemical vapour infiltration and mechanical properties of carbon open-cell foams », *Carbon*, 66, p. 18 (2014). [8] G. L. VIGNOLES *et al.*, « Reinforced carbon foams prepared by chemical vapor infiltration: A process modeling approach », *Surf. Coat. Technol.*, 203, p. 510 (2008). [9] M. HOUDAYER *et al.*, « Process for the densification of a porous structure », Brevet US4472454 (A) (1984). [10] A. DELEHOUEZ *et al.*, « Procédé de fabrication de pyrocarbone de microstructure prédéterminée », Demande de Brevet FR2017 59870. [11] A. ALLEMAND *et al.*, « Procédé de préparation de matériaux composites à matrice oxyde et à renforts oxydes par un procédé de caléfaction », Demande de Brevet FR2017 51427. [12] A. P. GILLARD *et al.*, « A quantitative, space-resolved method for optical anisotropy estimation in bulk carbons », *Carbon*, 91, p. 423 (2015).

# VOIE DE SYNTHÈSE POUR DE NOUVEAUX PENTAZOLES



C. N. NARBONI

CEA - Gramat

G. JACOB

ArianeGroup

L. EL KAIM

ENSTA Paristech

Un palier de performance a été atteint pour les matériaux énergétiques obtenus par synthèse organique. Un domaine de recherche prometteur pour le franchir est la synthèse d'HEDM (*High Energy Density Material*), en particulier l'étude de l'ion pentazolate. Cet article présente les résultats d'une thèse effectuée entre l'Unité chimie des procédés (UCP) de l'ENSTA Paristech et le laboratoire de synthèse amont du centre de recherche du Bouchet (CRB) autour de la modélisation, la synthèse et la caractérisation de nouveaux pentazoles.

Les explosifs les plus performants et les mieux connus actuellement est le CL-20, avec une célérité de détonation de 10 km/s au prix d'une sensibilité importante. C'est pour le moment une barrière infranchissable ([tableau 1](#)) [1].

Un axe de recherche envisagé pour passer cette limite est l'exploitation de la chimie des hétérocycles azotés pour former des HEDM ; l'un des synthons d'intérêt est l'ion pentazolate ( $N_5^-$ ), anion cyclique à cinq atomes d'azote. Le groupement pentazole ( $N_5$ ) est pour l'instant obtenu stabilisé par un groupement aromatique, le plus souvent un groupement aryle. Le but à terme est de rompre la liaison entre le groupement stabilisateur aromatique et le groupement pentazole [2], afin d'obtenir l'ion pentazolate en solution, puis de le stabiliser par oxydation ou complexation à l'aide de cations métalliques.

La rupture de liaison est cependant encore mal maîtrisée et difficile à mettre en œuvre. Notre choix s'est donc porté sur les possibilités d'augmenter le taux d'azote dans le groupement stabilisateur, afin d'obtenir à défaut d'HEDM un HEM (molécule à haute énergie) sans avoir besoin de rompre la liaison entre les groupements de la molécule de pentazole stabilisée. La modélisation de diverses molécules cibles nous a permis de sélectionner les plus prometteuses. Nous avons comparé deux méthodes de modélisation ; B3LYP une méthode de calcul *ab initio* et PM3 une méthode semi-empirique censée mieux convenir pour les molécules riches en hétéroatomes. Les résultats sont présentés dans le [tableau 2](#). La synthèse de pentazole ( $N_5$ ) entre à basse température en compétition avec la synthèse de l'azoture ( $N_3$ ) correspondant : en comparant les enthalpies de formation des pentazoles et azotures associés, il apparaît que les groupements les plus prometteurs sont la mélamine (2), les triazoles (4 et 5) et les tétrazoles (6).

La faisabilité en synthèse des pentazoles correspondants a ensuite été étudiée, mettant en œuvre des techniques de caractérisation originales telles l'analyse  $^{14}N$ -RMN à froid ( $-30^\circ C$ ), ou l'évaporation de solvant à froid. Nous avons également dû utiliser des bras télémanipulateurs pour rester en sécurité une fois les produits obtenus secs, ignorant tout de leur sensibilité. Le pentazole cible est toujours obtenu en mélange avec l'azoture correspondant.

Partant du procédé maîtrisé au centre de recherches du Bouchet pour la synthèse de méthoxyphénylpentazole, nous avons obtenu à partir de mélamine un précipité présentant les pics caractéristiques du groupement pentazole ; il s'agit probablement d'un mélange d'azoture, de monopentazole et de bispentazole, compte tenu des proportions des pics caractéristiques des groupements azoture et pentazole ([figure 1](#)). Dans le cas des triazoles et tétrazoles, le procédé a été adapté ; une extraction est nécessaire. Les pics caractéristiques du groupement pentazole

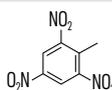
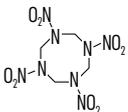
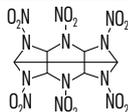
Matériaux énergétiques	Densité	$\Delta H_f$ (kJ/mol)	$D_{C_0}$ (mm/ $\mu$ s)	$P_{C_0}$ (GPa)
Composés de référence				
TNT 	1,65	-67	6,9	22,0
HMX 	1,91	75	9,1	38,5
CL-20 	2,04	393	10,0	47,8
HEDM				
 $N_5^-$	1,90	1239	12,1	62,0
$N_4$ (Td) 	2,30	761	15,5	121,0
 $N_8$ (octazacubane)	2,67	1541	15,0	108,4

TABLEAU 1

Performances de divers matériaux énergétiques.

en  $^{14}\text{N}$ -RMN ont été observés dans la phase organique dans les cas de la synthèse du triazolepentazole, du méthylthiopentazole, du triazoledipentazole et du tétrazolepentazole. Ces pics sont absents en partant de la méthyltriazaoleamine, ce qui concorde avec la divergence du calcul PM3 correspondant. L'évaporation de solvant à froid aux bras télémanipulateurs a été effectuée uniquement dans le cas du triazolepentazole, avec succès : nous avons pu obtenir une  $^1\text{H}$ -RMN du produit.

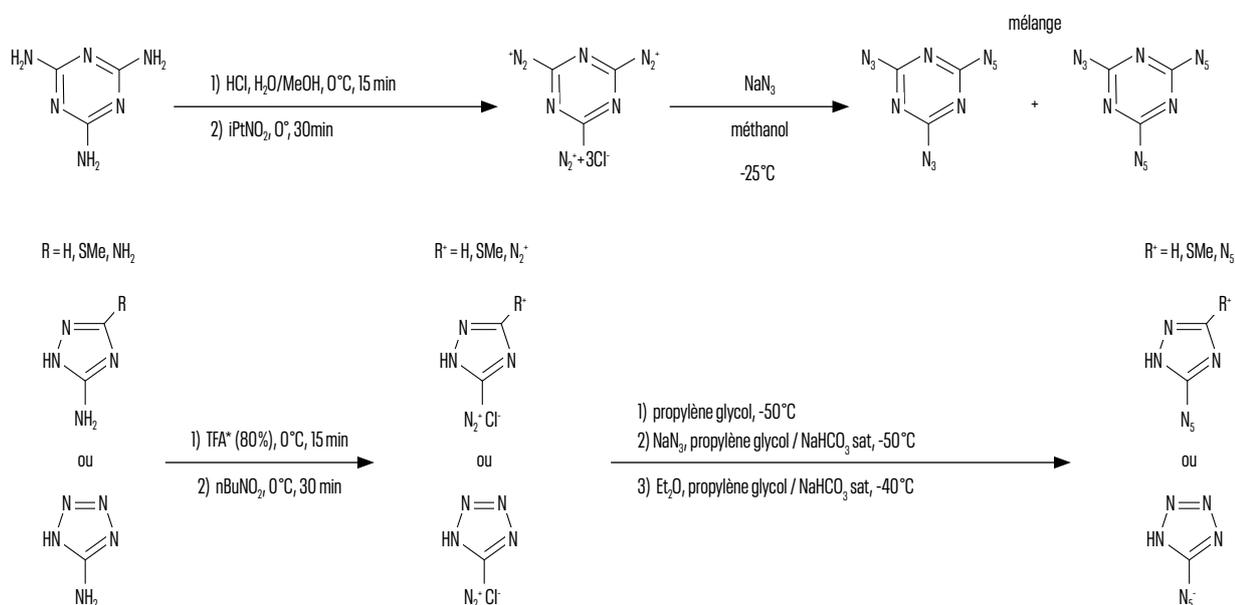
## CONCLUSION

La concordance est parfaite entre les essais en synthèse et les résultats de modélisation, notamment avec la méthode semi-empirique PM3 : à chaque calcul divergent correspond un échec en synthèse. Des améliorations sont encore à apporter sur le procédé de synthèse de pentazoles à froid, notamment sur le séchage du produit obtenu après extraction. La poursuite de ce sujet passera par une montée en échelle pour l'évaluation des performances et de la sensibilité réelles des molécules, ainsi que par des études et calculs thermodynamiques : il s'agit d'évaluer les performances des molécules en conditions réelles d'utilisation et de vérifier que les gaz produits lors de la combustion ne contiennent pas de  $\text{NO}_x$ , ce qui serait problématique au vu de la législation.

N°	Groupe R	$\Delta E$ (kcal/mol)
1		34,77 45,05
2		49,33 56,62
3		41,99 non convergé
4		44,70 57,38
5		42,72 71,91
6		43,65 32,40
7		32,55 non convergé

TABLEAU 2

Différence d'énergie  $\Delta E$  entre les pentazoles cibles  $\text{N}_5$  et les azotures correspondants  $\text{N}_3$  obtenue par modélisation. En noir : B3LYP 6-311+G(2d,p), en bleu : PM3.



\*TFA: acide trifluoroacétique

FIGURE 1

Schémas réactionnels des nouvelles synthèses de pentazole. En haut : synthèse d'un mélange de poly-pentazoles en partant de la mélamine. En bas : synthèse de triazolepentazole, de méthylthio-triazolepentazole, de triazolebis-pentazole et de tétrazolepentazole.

**RÉFÉRENCES [1]** K. O. CHRISTE, «Recent advances in the chemistry of  $\text{N}_5^+$ ,  $\text{N}_5^-$  and high-oxygen compounds», *Propellant, Explosives, Pyrotechnics*, **32**, p. 194-204 (2007). **[2]** B. BAZANOV, U. GEIGER, R. CARMIELI, D. GRINSTEIN, S. WELNER, Y. HAAS, «Detection of cyclo- $\text{N}_5^-$  in THF solution», *Angewandte Chemie*, **128**, p. 13427-13429 (2016).

# SÉPARATION DES ISOTOPES DE L'HYDROGÈNE SUR ZÉOLITHES FAUJASITES

Pour les besoins du CEA - Valduc, la séparation des isotopes de l'hydrogène peut être effectuée par adsorption sélective sur des matériaux de type aluminosilicates à température cryogénique. Des études ont été engagées afin d'améliorer la connaissance des mécanismes mis en jeu et des paramètres physico-chimiques du matériau adsorbant dont dépend cette sélectivité. La mesure d'isothermes de co-adsorption de mélanges  $H_2/D_2$  et la détermination des facteurs de sélectivité sur des zéolithes X modifiées par échange cationique ont notamment permis de mettre en évidence l'influence des cations présents au sein de la structure zéolithique dans le processus de séparation isotopique. L'ensemble des mesures réalisées montre également une évolution de la sélectivité au cours du remplissage.



**M. GIRAUDET**  
**M. MACAUD**  
**E. PICHOT**

CEA - Valduc

**I. BEZVERKHYY**

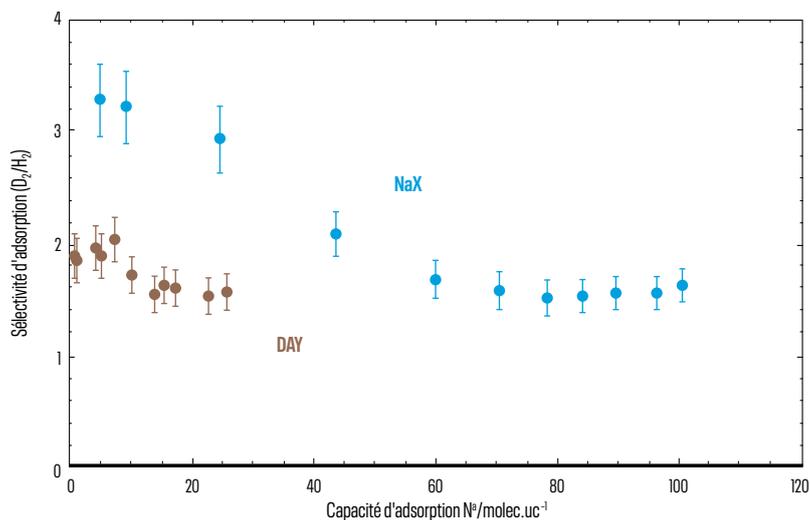
**C. DIRAND**

**J.-P. BELLAT**

Laboratoire interdisciplinaire  
Carnot de Bourgogne (ICB),  
UMR 6303 CNRS - Université  
de Bourgogne Franche-Comté,  
Dijon

La mise en œuvre des trois isotopes de l'hydrogène sous forme gazeuse (hydrogène, deutérium, tritium) génère des effluents résiduels contenant des espèces tritiées. Le développement d'un procédé de décontamination poussée doit permettre de rendre possible le rejet de ces effluents dans le respect des autorisations réglementaires.

Dans des conditions cryogéniques, il est possible de séparer les isotopes de l'hydrogène par adsorption et rétention sélective des isotopes les plus lourds sur des matériaux poreux comme les zéolithes [1]. Les zéolithes sont des solides microporeux (taille de pores  $< 2$  nm) dont la charpente est constituée de tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4^-$ . Afin d'assurer l'électroneutralité de l'édifice, la zéolithe contient des cations compensateurs de charge, localisés au sein de la structure microporeuse, susceptibles d'interagir avec les molécules de la phase adsorbée. Afin de caractériser l'influence de ces cations sur la sélectivité, des isothermes de co-adsorption de mélanges  $H_2/D_2$  (dihydrogène et dideutérium) ont été mesurées et les facteurs de sélectivité ont été déterminés expérimentalement à 77 K sur une série de zéolithes X échangées avec différents cations ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Ba^{2+}$ ) ainsi que sur une zéolithe DAY de même structure cristallographique mais ne possédant pas de cation.



**FIGURE 1**

Sélectivité d'adsorption en fonction du remplissage (en molécules par unité cristallographique) pour deux zéolithes NaX et DAY. En plus d'une capacité d'adsorption supérieure, la sélectivité de la zéolithe cationique NaX est plus élevée à faible remplissage. La présence des cations est clairement requise pour obtenir une sélectivité élevée à faible remplissage.

La **figure 1** représente l'évolution de la sélectivité au cours du remplissage, c'est-à-dire en fonction du nombre de molécules adsorbées, pour deux zéolithes NaX et DAY. Couplée à une capacité d'adsorption plus faible ( $N^{\circ} \sim 25 \text{ molec. uc}^{-1}$  à 1 bar), la sélectivité de la zéolithe DAY ne dépend que peu du remplissage. Deux domaines de remplissage, sont identifiés pour la zéolithe NaX. Le domaine à faible remplissage correspond à l'adsorption des premières molécules qui vont interagir fortement avec les cations. À fort remplissage, la sélectivité diminue jusqu'à une valeur similaire pour les deux zéolithes ( $1,5 \pm 0,2$ ) : dans ce domaine de remplissage la sélectivité est gouvernée par les interactions entre molécules adsorbées.

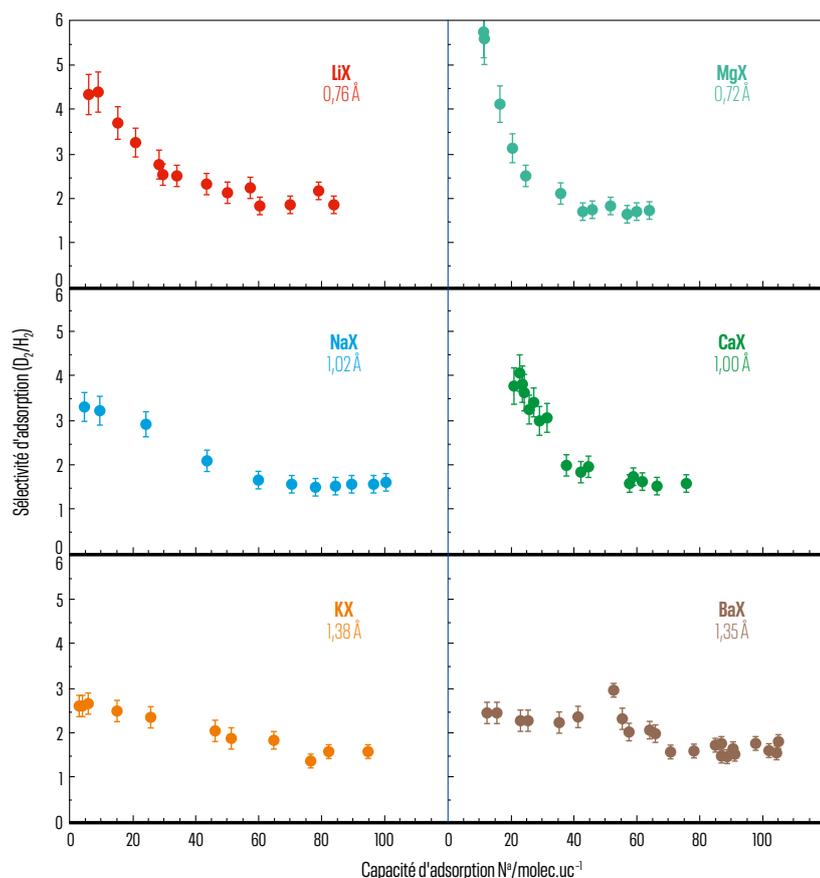
Ces résultats illustrent l'importance des cations sur la capacité d'adsorption et sur la sélectivité de ces matériaux lors du processus de séparation isotopique.

Afin d'étudier l'influence de la nature du cation, la sélectivité a été déterminée pour une série de zéolithes X échangées avec différents cations (**figure 2**). Les valeurs de sélectivité maxi-

males observées varient significativement d'un matériau à l'autre (2,4 pour la zéolithe KX jusqu'à 5,7 pour MgX) alors que la sélectivité à fort remplissage est similaire pour l'ensemble des zéolithes. Ces résultats sont en accord avec des travaux précédents qui ont mis en évidence l'existence de deux types de sites d'adsorption dans la zéolithe NaX [2].

Cette étude permet de démontrer le rôle primordial des cations compensateurs de charges sur la sélectivité des zéolithes, paramètre essentiel pour la définition d'un matériau répondant aux besoins d'exploitation. La sélectivité maximale de 5,7 observée pour la zéolithe MgX à faible remplissage est à ce jour la sélectivité la plus élevée jamais obtenue pour cette famille de matériaux à la température de 77 K [3].

Les prochains travaux s'attacheront à comprendre l'influence des propriétés cationiques sur la séparation des isotopes de l'hydrogène. L'utilisation d'outils de modélisation doit notamment permettre d'identifier les paramètres les plus influents.



**FIGURE 2**

Sélectivité d'adsorption  $D_2/H_2$  (composition du mélange gazeux initial = 75%  $H_2$  / 25%  $D_2$ ) à 77 K en fonction du remplissage ( $N^{\circ}$  = nombre de molécules par unité cristallographique) pour des zéolithes X échangées avec différents cations. Pour toutes les zéolithes étudiées, deux domaines de remplissage sont observés : à faible remplissage, la sélectivité est élevée et semble gouvernée par les interactions avec les cations. À fort remplissage, la sélectivité diminue jusqu'à une valeur d'environ  $1,5 \pm 0,2$ .

**RÉFÉRENCES** [1] D. BASMADJIAN *et al.*, « Adsorption equilibria of hydrogen, deuterium, and their mixtures », *Can. J. Chem.*, **38**, p. 141-148 (1960). [2] J. M. SALAZAR *et al.*, « Adsorption of hydrogen isotopes in the zeolite NaX: experiments and simulations », *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, p. 13099-13110 (2017). [3] M. GIRAUDET *et al.*, «  $D_2/H_2$  adsorption selectivity on FAU zeolites at 77.4 K: influence of Si/Al ratio and cationic composition », *Microporous Mesoporous Mater.*, **270**, p. 211-219 (2018).

# ÉTUDE DES MÉCANISMES DE CROISSANCE DE MOUSSES MÉTALLIQUES ÉLABORÉES PAR PLASMA ÉLECTROLYTIQUE



**S. ROCHER**  
**R. BOTREL**  
**F. DURUT**  
**C. CHICANNE**  
**M. THÉOBALD**

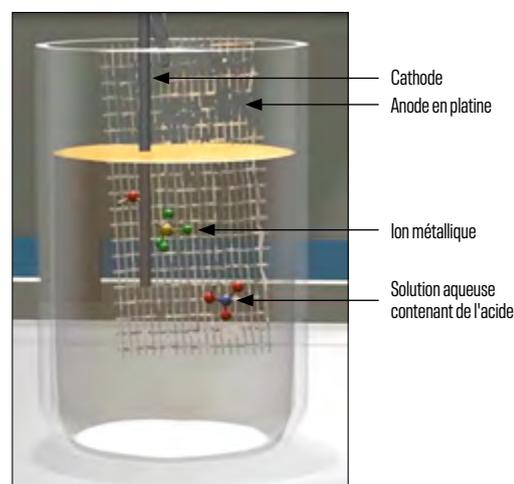
CEA - Valduc

**V. VIGNAL**

Laboratoire interdisciplinaire  
 Carnot de Bourgogne  
 (ICB), UMR 6303 CNRS -  
 Université de Bourgogne  
 Franche-Comté, Dijon

Dans le cadre d'expériences de physique qui seront menées sur le Laser Mégajoule (LMJ) situé près de Bordeaux, des cibles laser mettant en œuvre des mousses métalliques aux caractéristiques exceptionnelles doivent être conçues et réalisées. Le CEA-Valduc, en charge de la fabrication de ces microcibles, a récemment développé et breveté une méthode de synthèse permettant d'obtenir des mousses métalliques ultra légères et nano-structurées en réalisant un plasma à la surface d'une cathode immergée en solution aqueuse [1]. La compréhension et le contrôle des phénomènes mis en jeu afin de maîtriser les propriétés des mousses synthétisées constituent un enjeu scientifique de premier ordre. Les travaux de recherches réalisés dans le cadre d'une thèse ont permis de mieux comprendre les mécanismes régissant la formation de la mousse au cours d'une synthèse à travers l'établissement d'un nouveau modèle phénoménologique d'interaction plasma-liquide mettant en évidence l'influence majeure des processus électrolytiques sur la croissance du matériau.

**A**vec une densité visée 1 000 fois plus faible que celle du métal de base les constituant et une porosité de l'ordre du micromètre voire inférieure, ces mousses constituent un défi à elles seules : leur élaboration est impossible à réaliser avec les procédés actuels de fabrication de métaux poreux. Pour cette raison, le CEA-Valduc a développé un procédé de synthèse de mousses métalliques qui consiste à polariser négativement une électrode (cathode) immergée dans un liquide contenant des ions métalliques (figure 1). Au-delà d'une tension dite tension de claquage, une enveloppe d'hydrogène se forme autour de la cathode (figure 2a). Le gaz, sous l'effet du champ électrique élevé, est ionisé générant ainsi un plasma dans lequel des décharges électriques se produisent (figure 2b). Ces décharges se propagent jusqu'à l'interface gaz-liquide où les électrons en tête de décharge réduisent les cations métalliques de la solution en atomes métalliques. Un germe de brin de mousse est alors créé (figure 2c), et la répétition de ce cycle durant toute la durée de la synthèse est à l'origine de la croissance des brins de mousse. Ainsi, en modifiant la taille des arcs électriques, il est



**FIGURE 1**

Schéma du dispositif expérimental de synthèse de mousses métalliques par plasma électrolytique.

possible de gérer la taille des mousses finales. Le procédé permet de synthétiser des mousses de masse volumique très faible, par exemple 25 mg/cm<sup>3</sup> pour une mousse d'or (figure 3a), métal dont la masse volumique est de 19 300 mg/cm<sup>3</sup>.

Les travaux de recherches se sont axés sur les trois étapes principales conduisant à la formation des mousses. Ils s'inscrivent dans le domaine relativement récent des plasmas en milieu liquide, dont certains phénomènes majeurs comme l'interaction plasma-liquide restent encore très mal compris de la communauté scientifique.

La première étape est la formation de la bulle de gaz autour de la cathode. Les observations avec une caméra rapide (3 000 i/s) ont permis de mettre en évidence que le plasma ne pouvait se former que pour une certaine distance (distance de Paschen) entre l'enveloppe et l'électrode. En modifiant les conditions de formation de la bulle, on peut ainsi moduler la forme macroscopique finale de la mousse.

La deuxième partie de l'étude a montré que la forme des décharges dépend des conditions expérimentales, notamment de la tension appliquée et de la conductivité ionique de la solution, telles que décrites dans la bibliographie [2-5]. Le courant généré au sein de la solution possède une forme pulsée expliquant l'aspect morcelé des brins de mousse (figure 3b). Des analyses électrochimiques et thermiques ont montré que la majeure

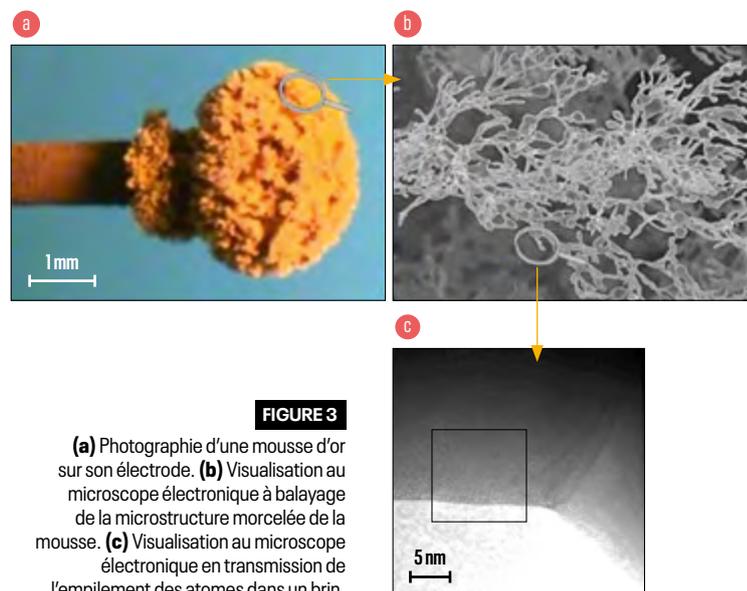


FIGURE 3

(a) Photographie d'une mousse d'or sur son électrode. (b) Visualisation au microscope électronique à balayage de la microstructure morcelée de la mousse. (c) Visualisation au microscope électronique en transmission de l'empilement des atomes dans un brin.

partie du courant était perdue sous forme de chaleur alors que seulement 10% des électrons servent à la réduction des ions en métal. La quantité, le rayon ionique et la solvation des espèces présentes dans la solution influencent directement la réduction des ions métalliques qui détermine la formation des brins.

La troisième étape est l'étude de la germination des brins de mousse par des observations au microscope électronique à transmission (MET) et des analyses de diffraction des rayons X (DRX et EBSD). Ces expériences ont montré que chaque morceau de brin est constitué d'un empilement parfait d'atomes de même orientation cristallographique (figure 3c). Ces résultats infirment les hypothèses de germination par fusion (matériau amorphe) et agrégation (orientation cristallographique multiple), et renforcent celle par électrocristallisation.

Ces travaux de recherche multidisciplinaires ont permis de proposer un modèle phénoménologique inédit basé sur les trois étapes résumées ci-dessus. Les avancées significatives dans la compréhension des processus ont conduit à la synthèse de mousses dont les caractéristiques sont proches des premières demandes de fabrication de cibles.

Toutefois, la maîtrise complète de ce procédé original de synthèse de ce nouveau type de mousses métalliques reste à consolider. Des études seront menées sur différents paramètres (état de surface de l'électrode, composition du bain, potentiel appliqué) dans le but d'obtenir des mousses plus denses.

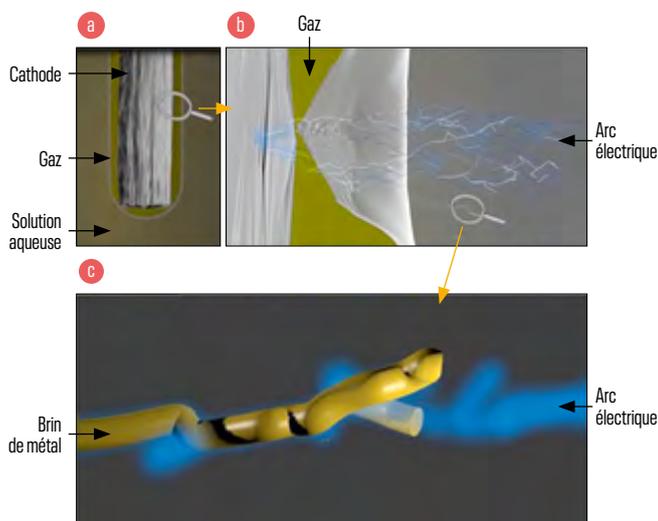


FIGURE 2

Les trois étapes du procédé: (a) formation d'une enveloppe gazeuse, (b) plasma et décharges électriques, (c) cristallisation du métal le long de l'arc.

**RÉFÉRENCES [1]** R. BOTREL, Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives - US 9.512.528 B2, EP 2824 219 B1, Procédé de synthèse d'une mousse métallique, ses utilisations et dispositifs comprenant une telle mousse métallique, demande de brevet européen déposée le 9 juillet 2014. [2] D. BRUGGEMAN *et al.*, «Non-thermal plasmas in and in contact with liquids», *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 053001 (2009). [3] P. CECCATO, *Filamentary plasma discharge inside water: initiation and propagation of a plasma in a dense medium*, thèse de l'École polytechnique soutenue le 16 décembre 2009 (2010). [4] S. GASANOVA, *Aqueous-phase electrical discharges: generation, investigation and application for organics removal from water*, thèse de l'université Duisburg-Essen (2013). [5] S. ROCHER *et al.*, «Ultra-low density metallic foams synthesized by contact glow discharge electrolysis (CGDE) for laser experiments», *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **81**, 10803 (2018).

# DES SUPERHYDRURES SOUS PRESSION

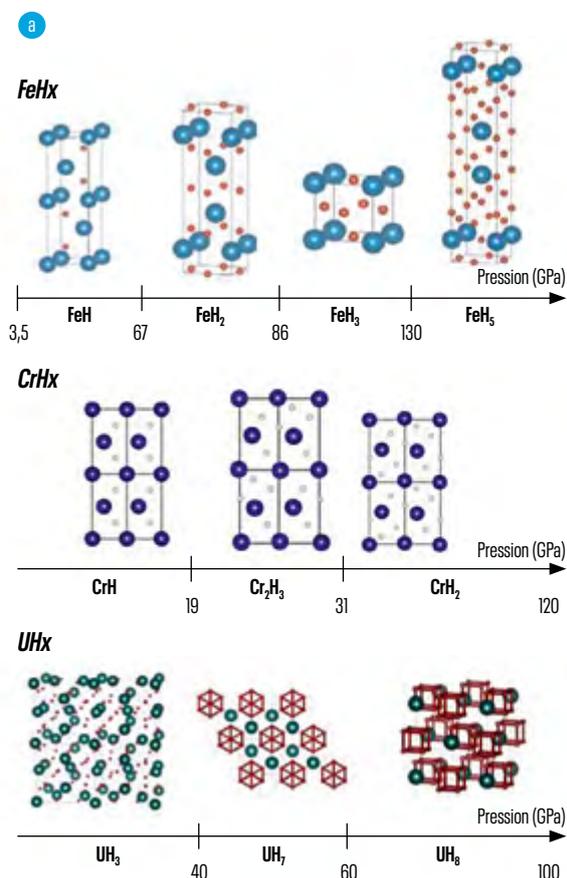


**P. LOUBEYRE  
G. GENESTE  
B. GUIGUE  
A. MARIZY  
C. PÉPIN**

CEA - DAM Île-de-France

Il existe une vaste littérature sur les hydrures, étudiés depuis longtemps pour leurs propriétés de stockage d'hydrogène. Un nouveau chapitre est en train d'être écrit sous pression avec la découverte des superhydrures. Ces composés très riches en hydrogène, comme le  $\text{LiH}_6$ , le  $\text{FeH}_5$  ou le  $\text{UH}_8$ , possèdent des stœchiométries en hydrogène inédites. Ils présentent un grand intérêt car ils forment une nouvelle classe de supraconducteurs à haute température critique.

En 1972, la découverte d'une supraconductivité autour de 10 K dans PdH, alors que le palladium n'est pas supraconducteur, a motivé de nombreuses études pour essayer d'induire ou d'augmenter la supraconductivité des métaux en jouant sur la concentration d'hydrogène de leurs hydrures. Mais en 30 ans, aucun résultat vraiment spectaculaire n'a été obtenu. La recherche d'hydrures très riches en hydrogène a été relancée en 2009 par un papier théorique du Prix Nobel de chimie R. Hoffmann et ses collaborateurs, prédisant que de nouveaux composés seraient stables dans le système LiH sous pression, comme  $\text{LiH}_6$  au-dessus de 110 GPa, et que celui-ci pourrait avoir une température de supraconductivité de l'ordre de 38 K [1]. Rapidement, grâce aux nouvelles méthodes de recherche de composés stables sous pression par calculs *ab initio*, de nombreux calculs ont révélé trois propriétés remarquables des hydrures sous fortes pressions : 1) la pression augmente fortement la solubilité de l'hydrogène dans les métaux ; 2) des stœchiométries inédites sont stabilisées, contenant des sous-réseaux denses d'hydrogène sous forme d'entités  $\text{H}^-$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_3^-$  ou cage ; 3) certains hydrures pourraient avoir une supraconductivité conventionnelle asso-



**FIGURE 1**

(a) Séquence des hydrures observés stables avec la pression dans les systèmes Fe-H, Cr-H et U-H. Les atomes métalliques sont en bleu et les atomes H en rouge.  $\text{FeH}_5$  et  $\text{UH}_8$  sont deux superhydrures remarquables,  $\text{FeH}_5$  pour ses plans et  $\text{UH}_8$  pour ses cages d'hydrogène atomique métallique. (b) Schéma de principe d'une cellule à enclumes de diamant.

ciée à une température critique élevée, comme  $\text{H}_3\text{S}$  autour de 200 K ou  $\text{YH}_6$  et  $\text{LaH}_{10}$  autour de 260 K [2]. Jusqu'en 2015, la validation expérimentale de ces prédictions restait ouverte. Synthétiser ces nouveaux hydrures demandait une maîtrise expérimentale de compression de métaux dans l'hydrogène jusque dans le domaine des 100 GPa et la possibilité de pouvoir chauffer aussi l'échantillon pour passer les barrières cinétiques de formation. Quelques équipes se sont lancées dans l'observation de ces superhydrures supraconducteurs. En 2015, nous avons synthétisé le premier superhydrure, le  $\text{LiH}_6$  [3]. Au même moment, une équipe allemande observait une supraconductivité record de 203 K dans le sulfure d'hydrogène sous une pression de 150 GPa, attribuée à la formation de  $\text{H}_3\text{S}$  [4]. L'observation des superhydrures/supraconducteurs était lancée.

Un défi expérimental actuel est d'obtenir en même temps la synthèse, la caractérisation structurale et la détermination de la température de supraconductivité. Dans un premier temps, nous avons fait porter notre effort sur la synthèse de ces superhydrures sous pression. L'échantillon de métal est chargé dans une presse à enclumes de diamant dans un excès d'hydrogène permettant d'explorer le domaine des 100 GPa (voir [figure 1](#)). À l'aide d'un laser, l'échantillon métallique est chauffé jusqu'à des températures d'environ 1000 K pour favoriser la synthèse de l'hydrure stable ayant la plus forte concentration d'hydrogène possible à une pression donnée. L'hydrure ainsi obtenu est caractérisé par diffraction de rayons X sur synchrotron (nécessaire pour obtenir un signal de diffraction d'un échantillon de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre). Le diffractogramme obtenu permet alors de remonter à la position des atomes du métal, mais les atomes d'hydrogène sont quasiment invisibles aux rayons X. Le volume d'excès par atome de métal permet cependant d'estimer la concentration d'atomes d'hydrogène. En effet, le volume d'excès par atome d'hydrogène en fonction de la pression suit une courbe quasi universelle qui, dans le domaine des 100 GPa, est presque la courbe de compression calculée de l'hydrogène atomique métallique. La position des atomes d'hydrogène dans la maille est alors trouvée par calculs *ab initio*, en effectuant une comparaison des enthalpies de toutes les structures possibles.

La [figure 1](#) illustre trois séquences d'hydrure sous pression obtenues par cette technique. La séquence  $\text{FeH}$ ,  $\text{FeH}_2$ ,  $\text{FeH}_3$  et  $\text{FeH}_5$  est le cas d'école montrant l'augmentation de la solubilité de l'hydrogène dans un métal avec la pression [5].  $\text{FeH}_4$  n'est pas observé à cause de la très grande stabilité de  $\text{FeH}_5$ .  $\text{FeH}_5$  possède une structure remarquable, avec des couches d'hydrogène atomique. La séquence  $\text{CrH}$ ,  $\text{Cr}_2\text{H}_3$ ,  $\text{CrH}_2$  montre l'augmentation de la solubilité avec la pression par remplissage des sites interstitiels du réseau métallique. Le passage des hydrures interstitiels aux superhydrures devrait être observé avec la synthèse de  $\text{CrH}_8$  directement, mais pour une pression supérieure à celle maximale obtenue dans notre étude, c'est-à-dire au-dessus de 120 GPa [6]. Enfin la séquence  $\text{UH}_3$ ,  $\text{UH}_7$  et  $\text{UH}_8$  montre que des superhydrures peuvent être obtenus en dessous de 100 GPa, avec des structures de H en cage autour des gros atomes de métal. Ces derniers types d'hydrures sont très prometteurs pour observer une supraconductivité élevée. Dans le cas de  $\text{UH}_7$ , la supraconductivité est attendue autour de 60 K. Dans les superhydrures  $\text{YH}_6$  et  $\text{LaH}_{10}$ , eux aussi attendus avec un sous-réseau de cages de H, la température de supraconductivité pourrait approcher la température ambiante (260 K).

Nous développons maintenant des mesures magnétiques sous pression pour détecter l'effet Meissner, signature de la supraconductivité de ces superhydrures. Une cellule spécialement adaptée pour les mesures dans un magnétomètre à SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) a été construite et va nous permettre des mesures jusque dans le domaine des 60 GPa. À plus haute pression, une approche basée sur la spectrométrie de centres NV (impuretés azote-lacune) implantés dans la tête du diamant semble très prometteuse. Le graal de cette recherche est de stabiliser un superhydrure à pression ambiante ayant une température de supraconductivité proche de 300 K. En quelque sorte, piéger l'hydrogène métallique à l'ambiante à l'aide d'une matrice chimique. Cela ne pourra se faire qu'en augmentant le nombre d'éléments à combiner avec l'hydrogène. La recherche des hydrures pour le stockage de l'hydrogène a fait de grands progrès en explorant les hydrures ternaires. La même démarche va être transposée à la recherche des superhydrures.

**RÉFÉRENCES** [1] E. ZUREK *et al.*, «A little bit of lithium does a lot for hydrogen», *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **106**, p. 17640-17643 (2009). [2] D. DUAN *et al.*, «Structure and superconductivity of hydrides at high pressures», *National Science Review*, **4**, p. 121-135 (2017). [3] C. PÉPIN *et al.*, «Synthesis of lithium polyhydrides above 130 GPa at 300 K», *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **112**, p. 7673-7676 (2015). [4] A. P. DROZDOV *et al.*, «Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system», *Nature*, **525**, p. 73-76 (2015). [5] C. PÉPIN *et al.*, «Synthesis of  $\text{FeH}_5$ : A layered structure with atomic hydrogen slabs», *Science*, **357**, p. 382-385 (2017). [6] A. MARIZY *et al.*, «Synthesis of bulk chromium hydrides under pressure of up to 120 GPa», *Phys. Rev. B*, **97**, 184103 (2018).

# SYNTHÈSE DE COMPOSÉS POLYAZOTÉS PAR PRESSION: LES MATÉRIAUX À HAUTE DENSITÉ D'ÉNERGIE DU FUTUR?



**G. WECK**  
**D. LANIEL**  
**P. LOUBEYRE**

CEA - DAM Île-de-France

Les composés polyazotés sont les meilleurs candidats pour obtenir un stockage optimal de l'énergie chimique. Ils pourraient présenter en particulier une rupture technologique pour la propulsion spatiale. Ces composés sont recherchés par des méthodes de chimie classique à pression ambiante, et la synthèse récente d'une molécule cyclique  $N_5$  en est une étape importante. D'un autre côté, l'utilisation de la pression seule permet de transformer l'azote diatomique gazeux en un solide d'atomes d'azote, liés entre eux par des liaisons simples, appelé solide cg-N. Ce solide serait le matériau énergétique optimal s'il pouvait être ramené métastable à pression ambiante. La compression d'un mélange d'azote gazeux avec un autre élément offre la possibilité d'abaisser la pression de formation de liaisons simples entre atomes d'azote et pourrait aussi faciliter la métastabilité des composés polyazotés ainsi formés. Nous avons récemment exploré cette stratégie de synthèse avec le système LiN. Plusieurs composés ont ainsi été synthétisés: LiN,  $LiN_2$ ,  $LiN_3$  et  $LiN_5$ . Ce dernier est un matériau ionique, formé de  $Li^+$  et du cycle  $N_5^-$ , qui a pu être ramené métastable à pression ambiante.  $LiN_5$  est actuellement le composé polyazoté stable à pression ambiante le plus énergétique.

L'azote est l'élément de choix pour former des matériaux énergétiques. Cela s'explique par l'écart d'énergie important existant entre la liaison triple  $N\equiv N$  (954 kJ/mol) de la molécule diatomique et la liaison simple N-N (160 kJ/mol) présente dans les systèmes polyazotés. Sous pression, l'augmentation de l'énergie cinétique électronique, due au confinement des électrons, favorise leur délocalisation qui se manifeste par la rupture des liaisons intramoléculaires ou le passage isolant-conducteur. La pression seule devrait donc permettre de casser la liaison triple ( $N\equiv N$ ). Effectivement, la formation du solide cg-N formé d'atomes d'azote liés entre eux par des liaisons simples donnant un réseau tridimensionnel a été observée en 2004 en comprimant de l'azote moléculaire jusqu'à 110 GPa et en le chauffant à plus de 2 200 K. Si ce solide pouvait être ramené à pression ambiante, l'énergie chimique ainsi stockée (794 kJ/mol) serait exceptionnelle. Malheureusement cg-N se décompose en dessous de 42 GPa [1].

La stratégie pour essayer de synthétiser par pression de nouveaux composés formés d'atomes d'azote simplement liés entre eux et métastables à l'ambiante est de mélanger l'azote avec un autre élément. Plusieurs paramètres sont ainsi opérationnels comme le volume atomique ou l'électronégativité de l'élément, et peuvent favoriser la dissociation de la molécule par une précompression chimique. Par ailleurs, la formation de liaisons ioniques entre l'élément et les atomes d'azote simplement liés est importante pour une métastabilité à pression ambiante. C'est le cas en particulier des métaux alcalins prompts à libérer un électron pour former des liaisons ioniques. Plusieurs éléments (H, Li, Xe, O) ont ainsi été mélangés à l'azote. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour le système LiN et sont présentés ci-dessous [2-4].

Plusieurs travaux théoriques avaient prédit la formation vers 50 GPa de sels constitués d'anions pentazolates ( $N_5^-$ ) et de cations ( $Li^+$ ,  $Na^+$  ou  $Cs^+$ ). Nous avons choisi d'étudier le système LiN qui semblait le plus prometteur pour obtenir une métasta-

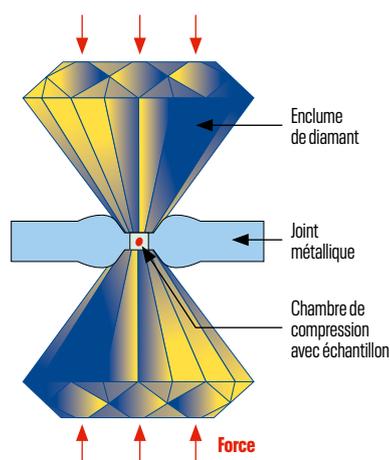


FIGURE 1

Principe de la cellule à enclumes de diamant. Un échantillon est maintenu par un joint métallique percé entre deux diamants monocristallins taillés en pointe. En appliquant une force sur la base des diamants, on augmente la pression exercée sur l'échantillon d'autant plus que la pointe des diamants est petite.

bilité à pression ambiante d'un composé ionique, étant donné la facilité avec laquelle le lithium donne son unique électron de valence. Le composé  $\text{LiN}_5$  devrait stocker une grande quantité d'énergie (2,7 kJ/g) et serait donc plus performant que la plupart des matériaux énergétiques communément utilisés.

Afin de vérifier ces prédictions, nous avons chargé dans la cavité expérimentale d'une cellule à enclumes de diamant (figure 1) un petit morceau de lithium (environ 10 microns de côté) en présence d'une grande quantité d'azote fluide. Puis, à chaque palier de pression au-delà de 10 GPa, nous avons chauffé l'échantillon à l'aide d'un laser infrarouge pour induire des réactions entre le lithium et l'azote. Le nitrure de

lithium ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) est formé juste après le chargement, puis, au cours de la montée en pression, de nouveaux composés sont successivement synthétisés, de stœchiométrie  $\text{LiN}$  et  $\text{LiN}_2$ . Stabilisés par un transfert de charge du lithium vers l'azote, leur présence atteste qu'une nouvelle chimie peut être induite grâce à la pression. Enfin, au-dessus de 45 GPa, l'exposition au laser provoque une nouvelle réaction, fortement exothermique. Les échantillons produits ont tout d'abord été caractérisés par spectroscopie Raman (figure 2). L'apparition de trois nouveaux pics à  $1149\text{ cm}^{-1}$ ,  $1240\text{ cm}^{-1}$  et  $1251\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques des modes de vibration, de l'anion pentazolate ( $\text{N}_5^-$ ), atteste de la formation d'un composé  $\text{LiN}_5$ . Ces modes Raman ont ensuite été suivis avec la pression et mesurés jusqu'à 0 GPa, ce qui indique que le  $\text{LiN}_5$  reste stable aux conditions ambiantes. Les échantillons ont ensuite été récupérés pour être analysés par spectrométrie de masse. Cette méthode, qui identifie une molécule ionisée par son rapport masse/charge, a apporté la preuve définitive de la présence d'anion pentazolate ( $\text{N}_5^-$ ). Finalement, une campagne de diffraction de rayons X sur le synchrotron ESRF a permis d'obtenir le volume molaire du composé  $\text{LiN}_5$  en bon accord avec le volume prédit par les calculs. Concernant les positions atomiques, l'hétérogénéité des échantillons synthétisés par chauffage laser conduit à des diagrammes de poudre de qualité insuffisante pour une détermination structurale complète.

$\text{LiN}_5$  est le premier composé énergétique polyazoté synthétisé sous pression et récupéré aux conditions ambiantes. C'est aussi le composé présentant la fraction massique d'azote la plus importante. Il démontre donc parfaitement l'intérêt du paramètre pression pour la synthèse de nouveaux matériaux à haute densité d'énergie. Cette découverte devrait conduire à la recherche de méthodes permettant d'abaisser la pression de synthèse en dessous de 10 GPa, ce qui est nécessaire pour la synthèse industrielle de quantités importantes en vue d'applications.

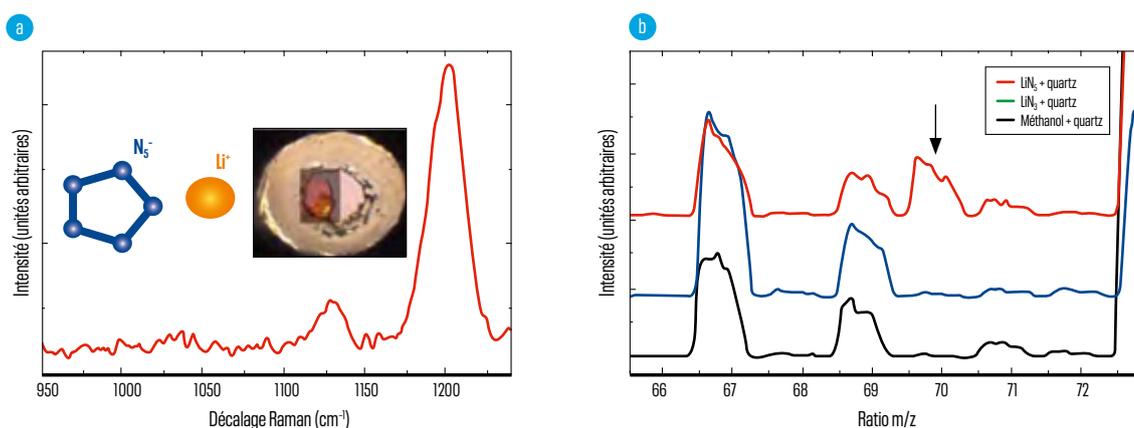


FIGURE 2

(a) Signatures du composé  $\text{LiN}_5$  à pression ambiante : à gauche, la mesure de spectroscopie Raman met en évidence un pic à  $1125\text{ cm}^{-1}$  et un doublet autour de  $1200\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de l'anion pentazolate. La photographie montre (en rouge) la présence du composé  $\text{LiN}_5$  dans la cellule à enclumes de diamant après réaction entre le lithium et l'azote. (b) Spectre de masse mesuré sur l'échantillon  $\text{LiN}_5$  comparé à des échantillons de référence. Le pic  $m/z=70$  indique la présence de  $\text{N}_5^-$ .

**RÉFÉRENCES [1]** M. ÉRÉMETS *et al.*, «Single-bonded cubic form of nitrogen», *Nat. Materials*, 3, p. 558 (2004). **[2]** D. LANIEL, *Synthèse de polymères d'azote par pression comme matériaux énergétiques du futur*, thèse soutenue le 18 septembre 2018 et délivrée par Sorbonne Universités. **[3]** D. LANIEL, G. WECK, G. GAIFFE, G. GARBARINO, P. LOUBEYRE, «High-pressure synthesized lithium pentazolate compound metastable under ambient conditions», *J. Phys. Chem. Lett.*, 9, p. 1600-1604 (2018). **[4]** D. LANIEL, G. WECK, P. LOUBEYRE, «Direct reaction of nitrogen and lithium up to 75 GPa: A synthesis of the  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiN}$ ,  $\text{LiN}_2$ , and  $\text{LiN}_5$  compounds», *Inorg. Chem.*, 57, p. 10685-10693 (2018).

# COMPRENDRE LA CORROSION DU PLUTONIUM PAR LA PHOTOÉMISSION X



**L. JOLLY**  
**P. BERTHOU**  
**B. RAVAT**  
**B. OUDOT**  
**F. DELAUNAY**

CEA - Valduc

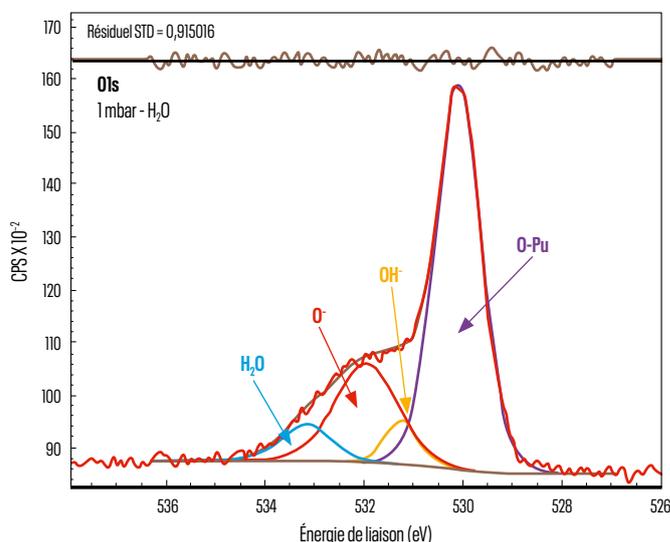
Le plutonium est un métal singulier. Il est, en particulier, très sensible à l'oxydation. Or, les mécanismes de sa corrosion sont encore mal connus, en particulier ceux impliquant la vapeur d'eau. Leur maîtrise est un enjeu majeur dans le domaine de l'entreposage. Le premier mécanisme de la corrosion est l'interaction entre le gaz et la surface. C'est cette première étape qui pilote la corrosion du métal. La spectrométrie de photoémission X (acronyme XPS en anglais pour *X-ray Photoemission Spectrometry*) est un outil puissant d'étude de surface. Elle caractérise non seulement les différentes fonctions chimiques présentes en surface, et donc l'adsorption/dissociation des molécules, mais également la formation des premières couches d'oxydes. Dans le cas du plutonium métal, l'utilisation de cet outil a permis d'esquisser les premières étapes de sa corrosion par la vapeur d'eau.

Le plutonium présente des propriétés physico-chimiques étonnantes. Il affiche, par exemple, des propriétés magnétiques complexes difficilement modélisables, 6 phases allotropiques sur une plage de température restreinte, avec des variations de volume allant jusqu'à 20%... Le plutonium métallique présente également une très haute réactivité chimique, préjudiciable à son entreposage. Deux oxydes se forment sous atmosphère oxydante, le premier au contact du métal, le sesquioxyde ( $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ), et le second sus-jacent, le dioxyde ( $\text{PuO}_2$ ). Bien que la corrosion soit limitée par les conditions d'entreposage industriel, ses mécanismes élémentaires sont encore mal connus, voire controversés, en particulier en présence de  $\text{H}_2\text{O}$  [1,2].

La spectrométrie de photoémission XPS est un outil puissant pour caractériser les propriétés physico-chimiques des surfaces. Elle est basée sur l'effet photoélectrique. La surface est éclairée par un rayonnement électromagnétique, des rayons X ou UV, qui ionise les atomes. Des photoélectrons sont alors éjectés. Le spectromètre collecte ainsi ces photoélectrons tout en mesurant leur énergie cinétique. Celle-ci est directement liée au rayonnement incident et à l'énergie de liaison des électrons au sein de l'atome avant leur éjection. L'analyse des pics de photoémission

**FIGURE 1**

Analyse du pic de photoémission du niveau de cœur 1s de l'oxygène après une exposition de 1 mbar pendant 5 minutes. Ce pic est constitué de quatre composantes, une principale liée à la présence de  $\text{O}_2$ , les oxygènes de l'oxyde, et trois composantes secondaires, les groupes hydroxyyles  $\text{OH}^-$ , les défauts subsurfaciques  $\text{O}^-$ , et les molécules  $\text{H}_2\text{O}$  quasi chimisorbées.



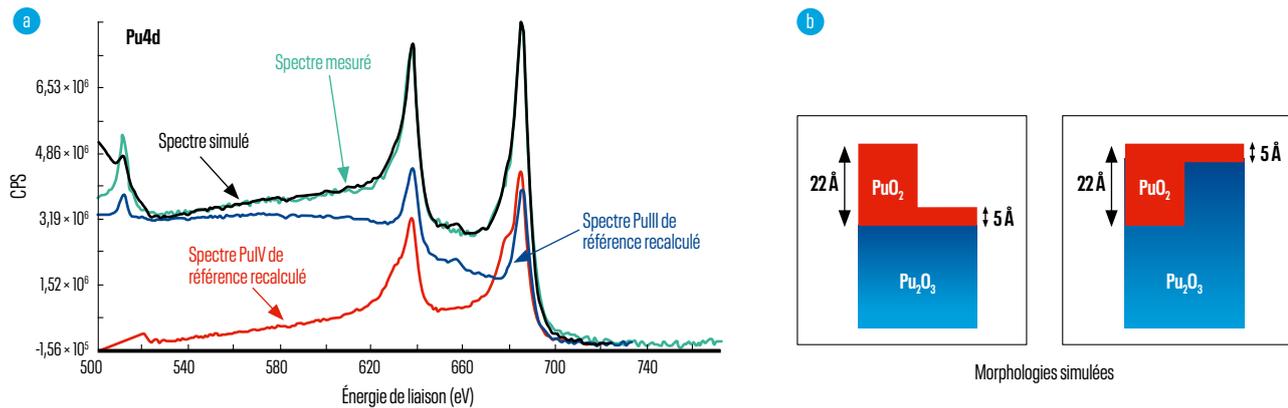


FIGURE 2

(a) Analyse du fond continu généré par le pic de photoémission du niveau de cœur 4d du plutonium après une exposition de  $10^{-6}$  mbar pendant 5 minutes. Les spectres sont recalculés considérant les morphologies de surface de la figure (b).

permet d'obtenir la nature et la valence des atomes sondés, et de ce fait, de connaître leur environnement chimique. Depuis quelques années, une méthode d'analyse du fond continu des spectres est développée, basée sur la simulation de perte d'énergie des photoélectrons inélastiques traversant la matière. Cette analyse originale permet, entre autres, d'obtenir des informations de type morphologique [3].

Ainsi, une série de surfaces légèrement oxydées (en majorité en  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ) de plutonium métallique a été préparée. Elles ont été exposées à  $\text{H}_2\text{O}$  sous différentes pressions, de  $10^{-7}$  à 1 mbar, à température ambiante, pendant 5 minutes. La faible durée d'exposition permet de négliger les effets de radiolyse du gaz et de la surface. L'analyse des pics de photoémission du niveau de cœur 1s de l'oxygène a permis d'identifier différentes fonctions chimiques variant ou apparaissant à la surface au cours de l'exposition (figure 1). Les analyses du fond continu des spectres ont décrit la formation de la couche de  $\text{PuO}_2$  en extrême surface (figure 2). Ainsi, il a pu être établi une première description des mécanismes d'oxydation du Pu métal sous vapeur d'eau.

Les résultats XPS ont mis en évidence la présence d'une fine couche native de  $\text{PuO}_2$  de quelques angströms d'épaisseur après la préparation des surfaces (figure 3a). Dès les premières expositions, la molécule de  $\text{H}_2\text{O}$  se dissocie à la surface, formant ainsi des groupements hydroxyles. Des îlots de  $\text{PuO}_2$  se forment au niveau de la couche de  $\text{PuO}_2$  native (figure 3b). Les analyses du fond continu des spectres ne permettent pas de déterminer si ces îlots sont internes ou externes à la couche (figure 2). Au fur et à mesure de l'exposition, ces îlots croissent pour former une couche de  $\text{PuO}_2$  uniforme en épaisseur. L'épaisseur de cette couche tend à augmenter avec l'exposition. D'après les études réalisées sur  $\text{UO}_2$  [4], l'oxygène formant le  $\text{PuO}_2$  proviendrait des hydroxyles. Les hydrogènes

issus de la dissociation de la molécule d'eau se reforment pour désorber du  $\text{H}_2$ , mais sont susceptibles de s'introduire au sein de l'oxyde via les défauts en subsurface (figure 3c) [5]. Ce travail a mis en évidence qu'après un taux de recouvrement de la surface limite en hydroxyles, les molécules d'eau se quasi chimisorbent sur la couche d'hydroxyles (figure 3d), tandis que l'épaisseur de  $\text{PuO}_2$  continue de croître. Afin de décrire au mieux l'influence de cette vapeur d'eau sur la corrosion des alliages de Pu en condition d'entreposage, il est prévu de caractériser l'oxydation de leur surface en fonction d'expositions à  $\text{O}_2$  sous différents taux d'humidité.

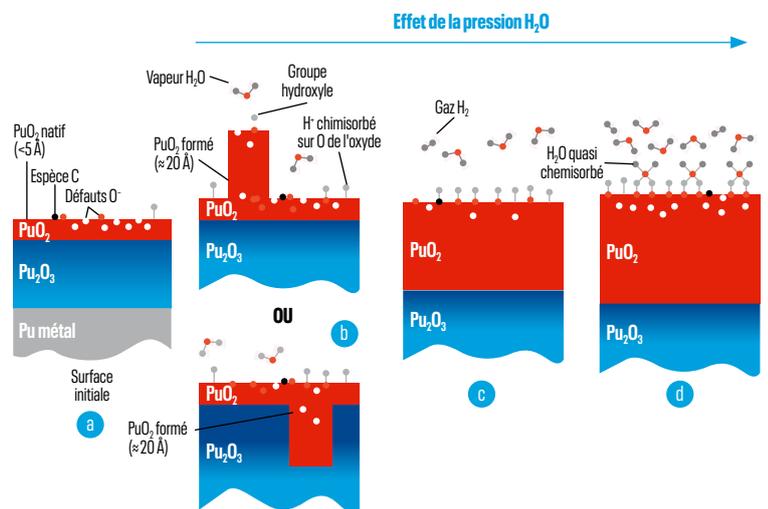


FIGURE 3

Représentation schématique des premiers mécanismes de corrosion d'une surface d'alliage de plutonium légèrement oxydé par la vapeur d'eau à température ambiante.

**RÉFÉRENCES** [1] J. M. HASCHKE, T. H. ALLEN, I. A. MORALES, «Reaction of plutonium dioxide with water: formation and properties of  $\text{PuO}_{2,x}$ », *Science*, 287, p. 285-287 (2000). [2] T. GOUDER, A. SEIBERT, L. HAVELA, J. REBIZANT, «Search for higher oxides of Pu: a photoemission study», *Surface Science*, 601, p. L77-L80 (2007). [3] S. TOUGAARD, «Surface nanostructure determination by x-ray photoemission spectroscopy peak shape analysis», *Journal of Vacuum Science and Technology*, A14, p. 1415 (1996). [4] M. N. HEDHILI, B. V. YAKSHINSKIY, T. E. MADEY, «Interaction of water vapor with  $\text{UO}_2(001)$ », *Surface Science*, 445, p. 512-525 (2000). [5] B. P. PAYNE, M. C. BIESINGER, N. S. MCINTYRE, «The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour», *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 175, p. 55-65 (2009).

# ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE RADIOLYSE EN ENTREPOSAGE

Le plutonium est un métal radioactif très sensible à l'oxydation, et la très faible concentration d'oxygène  $O_2$  résiduel dans les atmosphères de manipulation et de stockage de ce matériau suffit à oxyder sa surface. Le plutonium est donc toujours recouvert d'une couche d'oxyde susceptible d'interagir avec son environnement au travers de processus radiochimiques. En effet, l'oxyde de plutonium a une très grande affinité pour des gaz tels que les oxydes de carbone ( $CO$  et  $CO_2$ ) et la vapeur d'eau qui s'adsorbent à sa surface et peuvent conduire à la formation de  $H_2$  et  $CH_4$ . Les conséquences de l'accumulation de tels gaz dans les environnements nucléaires ont été prises en compte au travers des études de la radiolyse de l'eau. Toutefois, on cherche à améliorer la connaissance des mécanismes réactionnels fins liés à la composition de l'atmosphère. Cette étude s'intéresse au rôle de  $CO$  et  $CO_2$  sur les processus conduisant à la production de  $H_2$  et  $CH_4$  dans les atmosphères de stockage nucléaire.



**L. BERLU**  
CEA - DAM Valduc

**J. VERMEULEN**

**L. VENAULT**  
CEA - DEN Marcoule

Dans l'industrie nucléaire, le plutonium est généralement manipulé dans des boîtes à gants et stocké dans des conteneurs étanches sous des atmosphères inertes composées de  $Ar$  ou de  $N_2$ . Ces conditions de manipulation et de stockage sont strictement contrôlées, et des spécifications précisent les limites maximales que ne doivent pas dépasser ces atmosphères en termes d'oxygène et d'humidité résiduelle lors de la fermeture des conteneurs. Néanmoins, les conteneurs de stockage possèdent toujours un très faible taux de fuite qui, combiné au dégazage naturel des divers matériaux mis en œuvre pour conditionner la matière, conduit à une évolution lente de la composition de leur atmosphère avec l'apparition de gaz, tels que la vapeur d'eau et les oxydes de carbone.

La réactivité importante du plutonium métallique vis-à-vis de l'humidité et de l'oxygène conduit à la formation de  $PuO_2$  pulvérulent à la surface du plutonium. Le  $PuO_2$  constitue donc le matériau interagissant avec l'atmosphère de stockage. Or cet oxyde est hygroscopique et possède une très grande surface spécifique, si bien que les molécules d'eau résiduelle s'adsorbent à sa surface et subissent le rayonnement  $\alpha$  du plutonium. Ces interactions se traduisent par la radiolyse de l'eau sous forme de radicaux  $H^\bullet$  et  $OH^\bullet$  qui, en se combinant entre eux ou avec des molécules carbonées, peuvent aboutir à la formation de  $H_2$  ou de  $CH_4$ .

Jusqu'à ce jour, les études menées en la matière portaient sur la radiolyse de l'eau adsorbée sur le  $PuO_2$ . Elles étaient menées sous gaz neutres et se focalisaient sur des propriétés physico-chimiques, telles que la surface spécifique et l'activité du  $PuO_2$  ou le taux d'humidité de l'atmosphère [1,2]. Ainsi, alors qu'il existe de nombreuses études concernant la production d' $H_2$  par la radiolyse de l'eau adsorbée sur  $PuO_2$ , peu s'intéressent à l'impact de la composition de l'atmosphère de stockage sur les mécanismes réactionnels fins [3]. Cette étude s'intéresse au rôle de la présence des oxydes de carbone dans ces atmosphères.

Dans ce but, un lot de  $PuO_2$  a été préparé par le procédé de précipitation oxalique qui permet d'obtenir du  $PuO_2$  pur, d'isotopie et de surface spécifique maîtrisées [4]. Le  $PuO_2$  mis en œuvre dans ce travail était 5 à 7 fois plus radioactif qu'un oxyde standard de sorte à accélérer les phénomènes étudiés. Des échantillons de  $PuO_2$  ont été enfermés au contact de divers mélanges gazeux dans des réacteurs hermétiques

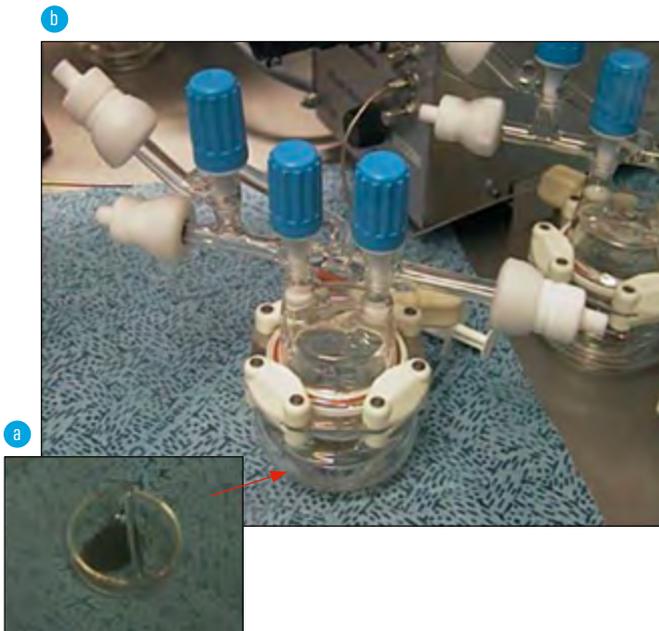


FIGURE 1

(a) Creuset contenant le  $\text{PuO}_2$  placé à l'intérieur de la cellule de radiolyse. (b) Cellule de radiolyse en Pyrex équipée de ses vannes de remplissage et de prélèvement de gaz utilisée pour les expériences.

permettant d'analyser périodiquement l'évolution de la composition du gaz (figure 1). Au cours de ces essais, cinq atmosphères de compositions différentes ont été mises en œuvre. La première atmosphère était composée d'Ar pur et servait de témoin ; dans les autres était ajouté 1 ou 10 % de CO ou de  $\text{CO}_2$ . Les tests ont été menés sur des durées allant jusqu'à 2 mois ce qui, compte tenu du facteur d'accélération lié à la radioactivité du  $\text{PuO}_2$ , permettait de simuler environ 1 an de stockage.

Les résultats expérimentaux montrent que, dans les conditions testées, le  $\text{CO}_2$  n'a aucun impact sur la quantité de  $\text{H}_2$  formé et que, mis à part l'adsorption d'une partie du  $\text{CO}_2$ , la composition de l'atmosphère varie peu. Au contraire, le CO conduit à une multiplication par plus de 100 de la teneur en  $\text{H}_2$ , ainsi que la transformation du CO en  $\text{CO}_2$  et, pour l'essai avec la plus forte concentration initiale en CO, la formation de  $\text{CH}_4$  (figure 2).

Afin d'interpréter ces résultats, un modèle de cinétique chimique a été construit. Celui-ci explique la surproduction d' $\text{H}_2$  en présence de CO par la radiolyse de l'eau sous la forme de l'équilibre  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{O}$  et la captation par le CO de l'oxygène libéré par  $\text{H}_2\text{O}$  selon la réaction  $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ . Les simulations montrent que ce modèle retranscrit les tendances observées pour l'atmosphère contenant 1 % de

CO dans les conditions initiales. En revanche, les calculs ne reproduisent pas toute la complexité de la chimie mise en jeu par l'interaction de  $\text{H}_2\text{O}$ , de CO, de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$ . Des travaux complémentaires sont donc en cours afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes réactionnels fins impliqués dans les phénomènes de radiolyse se produisant dans les environnements de stockage nucléaire.

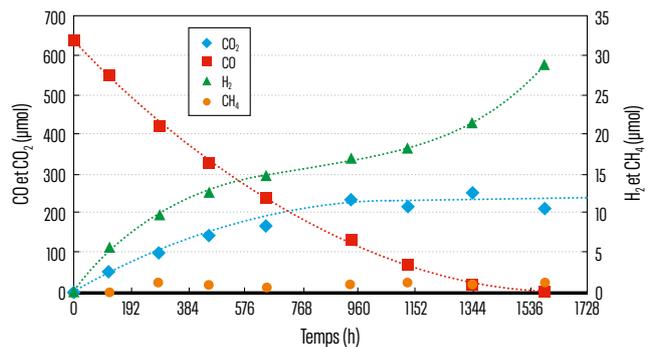


FIGURE 2

Évolution au cours du temps de la composition de l'atmosphère de la cellule de radiolyse pour l'essai contenant 10% de CO dans les conditions initiales.

**RÉFÉRENCES** [1] M. V. VLADIMIROVA *et al.*, «Formation of  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  in radiolysis of water sorbed on  $\text{PuO}_2$ », *Radiochemistry*, **44**, p. 86-90 (2002). [2] H. E. SIMS *et al.*, «Hydrogen yields from water on the surface of plutonium dioxide», *J. Nucl. Mater.*, **437**, p. 359-364 (2013). [3] D. MESSER *et al.*, «Radiolytic recombination of  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  over  $\text{PuO}_2$  and ceramic oxide surrogates», *Poster à l'ANS Meeting on plutonium futures - The Science 2018*, San Diego, CA, États-Unis, 9-14 septembre 2018. [4] N. VIGIER *et al.*, «Reaction mechanisms of thermal conversion of Pu(IV) oxalate into plutonium oxide», *J. Alloys and Compounds*, **445-447**, p. 594-597 (2007).

# ÉLABORATION DE CÉRAMIQUES COMPLEXES PAR STÉRÉOLITHOGRAPHIE



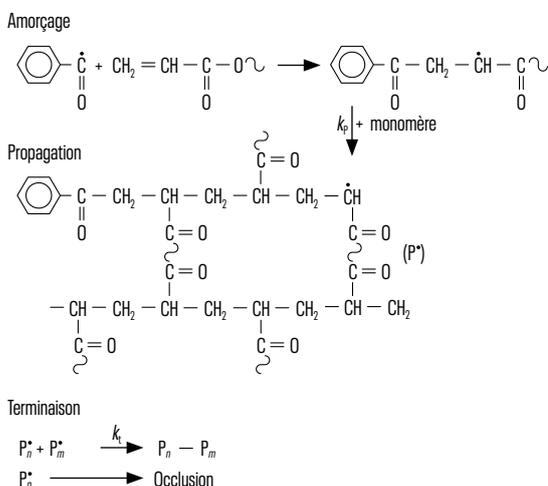
**A. DIERAERT**  
**B. PINTAULT**  
**P. BELLEVILLE**  
CEA - Le Ripault

La fabrication additive, ou impression 3D, est une révolution dans le domaine des céramiques. Cette technique permet l'élaboration d'objets de plusieurs centimètres cubes aux architectures complexes, avec une résolution d'impression de l'ordre du dixième de millimètre, notamment grâce à la technique de stéréolithographie laser. Selon les dimensions et la complexité de la pièce à imprimer, il est primordial de contrôler la formulation des précurseurs utilisés, afin de maîtriser la totalité du procédé d'impression et de s'assurer que la pièce finale possède bien les propriétés recherchées.

Les voies traditionnelles d'élaboration des céramiques (moulage, pressage, etc.) permettent difficilement d'élaborer des objets aux architectures internes complexes. Le développement des techniques de fabrication additive, et notamment la stéréolithographie laser, a permis de diversifier les formes réalisables. L'objet est fabriqué grâce à la photopolymérisation couche par couche d'une résine organique contenant des particules céramiques ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc.). Il est désormais possible d'élaborer des objets de plusieurs centimètres, avec une résolution (plus petit niveau de détail qu'il est possible d'imprimer) de l'ordre de  $100 \mu\text{m}$  [1]. La composition de la résine organique influence la résolution d'impression et les propriétés mécaniques de la pièce imprimée, également appelée pièce à cru.

Les monomères principalement utilisés dans la formulation de résines de stéréolithographie sont de type acrylate. Lors de l'irradiation de la résine par le laser, le photoamorceur présent dans la résine se décompose en radicaux. Ceux-ci réagissent alors avec les groupements acrylates, entraînant la solidification de la résine par un procédé de polymérisation radicalaire (figure 1).

La haute résolution d'impression est due à la grande réactivité de ces groupements chimiques : la polymérisation est quasi instantanée et la résine se solidifie uniquement dans les zones irradiées. Plus le nombre de groupements acrylates d'un monomère est élevé et plus la chaîne carbonée est longue, plus le polymère réticulé possède de bonnes propriétés mécaniques. En contrepartie, le volume polymérisé est également plus élevé, ce qui se traduit par une diminution de la résolution d'impression. Plusieurs monomères sont donc utilisés lors de la formulation de la résine de stéréolithographie afin de conférer à la pièce imprimée des propriétés mécaniques suffisantes pour sa fabrication, tout en préservant la meilleure résolution d'impression possible. La proportion de chaque composant peut être ajustée afin de moduler les propriétés de la pièce à cru, plus particulièrement en fonction des dimensions de la pièce et du niveau de détail recherché. Un motif composé de mires de différentes tailles et imprimé par stéréolithographie



**Amorçage** : au moins un radical s'associe avec une molécule de monomère pour former un nouveau radical capable de transmettre la réaction de polymérisation.

**Propagation** : la chaîne macromoléculaire  $P^*$  se forme par additions successives d'unités monomères sur le « macro-radical » en croissance.

**Terminaison** : la croissance d'une chaîne s'arrête lorsqu'elle rencontre un autre radical dans le milieu.

**FIGURE 1**

Principe de la polymérisation radicalaire [2].

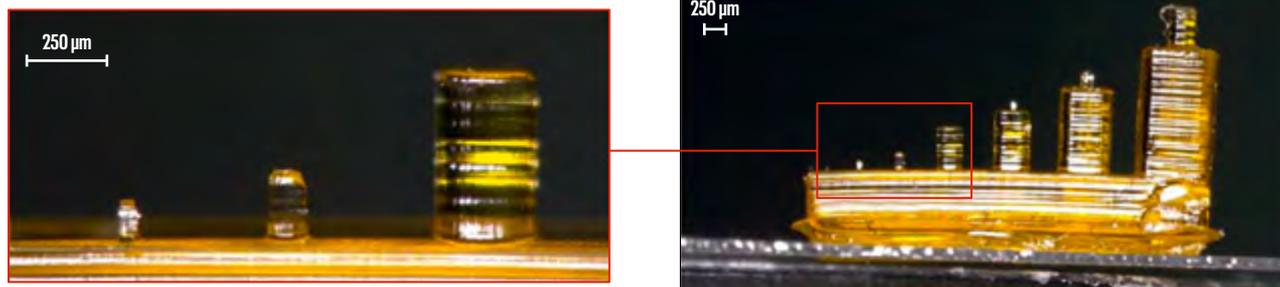


FIGURE 2

Motif de mire imprimé par stéréolithographie laser. Dimension des mires :  $150 \times 50 \mu\text{m}$  jusqu'à  $1500 \times 750 \mu\text{m}$ .

a été défini (figure 2) pour servir de motif étalon et déterminer le niveau de résolution atteignable pour chaque formulation de résine. La taille des mires varie de  $150 \times 50 \mu\text{m}$  (hauteur  $\times$  largeur) jusqu'à  $1500 \times 750 \mu\text{m}$ . Cette étape a permis d'optimiser différentes formulations de résines organiques et d'identifier les paramètres d'impression associés.

Pour élaborer des céramiques par stéréolithographie, des particules inorganiques ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) sont incorporées à la résine photopolymérisable. À l'issue de l'impression, la pièce subit un traitement thermique destiné à éliminer la partie organique (étape de déliantage) et à consolider la partie inorganique (étape de frittage) pour former la céramique finale. Plus le taux de précurseur inorganique dans la résine est élevé, meilleures sont les propriétés mécaniques de la céramique finale. Cependant, l'ajout de poudres inorganiques a plusieurs conséquences. Premièrement, la viscosité de la résine augmente avec le taux de charge. Si la viscosité devient trop importante, la résine ne sera plus suffisamment fluide pour l'impression de pièces aux géométries complexes. De plus, en raison de leur différence d'indice de réfraction avec la résine organique, les particules céramiques diffusent le faisceau laser pendant l'impression, ce qui conduit à une augmentation du volume polymérisé et donc à une diminution de la résolution d'impression. Un compromis a donc été recherché entre les propriétés physico-chimiques de la résine (rhéologie) et la

charge inorganique (granulométrie, concentration), aboutissant à la mise au point de formulations inédites qui permettent de garantir de bonnes propriétés mécaniques grâce à un taux de charge inorganique élevé, ainsi qu'à une résolution submillimétrique des pièces céramiques finales.

La figure 3 présente des photographies d'un objet élaboré selon un motif appelé structure Kelvin à partir d'une résine chargée en particules de silice. La pièce à cru (figure 3a) subit un traitement thermique à  $1200^\circ\text{C}$  pour former la céramique finale (figure 3b). Le retrait observé est contrôlé via la formulation de la résine et le cycle thermique effectué. Une observation de la céramique au microscope optique est présentée sur la figure 3c.

En résumé, la fabrication additive permet l'élaboration de céramiques aux architectures complexes avec une résolution d'impression très élevée, de l'ordre de  $100 \mu\text{m}$ . En fonction des dimensions et de la complexité de la pièce que l'on souhaite réaliser, un compromis doit être fait lors du choix des monomères constituant la résine, afin de préserver la meilleure résolution d'impression possible, tout en apportant suffisamment de propriétés mécaniques à la pièce à cru pour permettre l'impression de l'objet. La nature des particules (silice, alumine, zircon), la taille des particules ainsi que la distribution granulométrique influencent également les propriétés de la céramique finale.

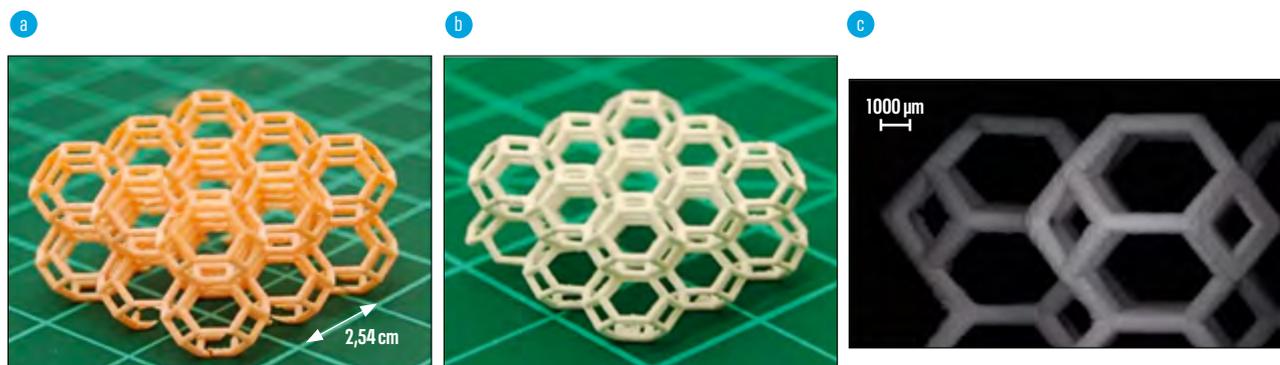


FIGURE 3

(a) Pièce à cru imprimée par stéréolithographie selon un motif « Kelvin »; (b) céramique correspondante obtenue après traitement thermique et (c) photographie de cette céramique effectuée au microscope optique (grossissement  $\times 20$ ).

**RÉFÉRENCES [1]** Brevet CEA FR1900674 du 25/01/2019. **[2]** C. DECKER, « Polymérisation sous rayonnement UV », dans Techniques de l'ingénieur, domaine « Matériaux | Plastiques et Composites », Article AM 3 044 (2000).

# PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE DE MICROBALLONS EN PAMS POUR CIBLES LASER



**P. VALOIS**  
**A. ZENTZ**  
**O. VINCENT-VIRY**  
**M. THEOBALD**

CEA - Valduc

Le CEA - Valduc a en charge la fabrication des cibles destinées aux expériences sur le Laser Mégajoule réalisées par la DAM dans le cadre du programme Simulation. Certaines de ces cibles mettent en œuvre des capsules sphériques dont les caractéristiques géométriques doivent être parfaitement contrôlées. Les microballons en polyalphaméthylstyrène (PAMS) servent de support de départ pour la fabrication de ces capsules. Ceux-ci sont synthétisés en réalisant une émulsion triphasique suivie d'une désolvatation (solidification des capsules) sous atmosphère contrôlée. Ce procédé long et complexe a fait récemment l'objet de nombreuses optimisations, de la phase amont de validation des lots mères de PAMS jusqu'à la phase de désolvatation des microballons. Des études plus fondamentales sont menées en parallèle sur la physico-chimie des émulsions (rhéologie et tensiométrie des solutions) pour améliorer la stabilité des injections et les caractéristiques des mandrins formés.

**L**es microballons PAMS sont utilisés comme support de départ (mandrins) pour la fabrication de microballons plastiques par dépôt chimique sous vide (voie PECVD, pour *Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition*) ou métalliques (par voie dépôt CVD, pour *Physical Vapour Deposition*, et électrochimique) [1].

La qualité des mandrins en PAMS conditionnant celle des microballons finaux, les spécifications sur ces mandrins sont extrêmement resserrées en matière de sphéricité, rugosité et défauts ponctuels.

Le procédé de synthèse des microballons PAMS (figure 1) est complexe et sensible, avec de multiples paramètres interdépendants et une mise en œuvre longue. Outre les études paramétriques pour améliorer les caractéristiques géométriques des microballons et étendre les plages de diamètres accessibles, deux axes de travail sont explorés en parallèle des fabrications :

- un programme de modernisation du procédé pour le fiabiliser et réduire la dispersion des caractéristiques des mandrins synthétisés ;
- des études complémentaires pour comprendre la physico-chimie du procédé et identifier l'origine des différents défauts observés sur les mandrins.

La première étape du procédé consiste à former des capsules liquides par injection triphasique. Il s'agit ici de stabiliser l'émulsion pour obtenir des microballons en contrôlant les diamètres et épaisseurs de paroi, tout en limitant la formation de satellites d'injection pouvant occasionner des rayures lors de la phase de désolvatation.

Des études paramétriques précédemment menées ont montré la corrélation entre les défauts de déformation de modes intermédiaires des mandrins et la masse molaire des lots mères de PAMS synthétisés par le CEA - Le Ripault (formation de cellules de convection par effet Marangoni dans la paroi du mandrin). Une étude rhéologique a permis en 2017 de remplacer la spécification sur la masse molaire mesurée par chromatographie d'exclusion stérique, dont la précision s'avérait insuffisante pour les développements actuels, par une mesure de viscosité. Cette étude, couplée à des mesures de tension de surface entre les différentes phases en jeu lors de l'injection, a également permis de mieux appréhender les phénomènes d'instabilités de Rayleigh-Plateau responsables de la formation des gouttes satellites lors de l'injection. Le dispositif d'injection a également été modifié en substituant aux pousse-seringues des systèmes

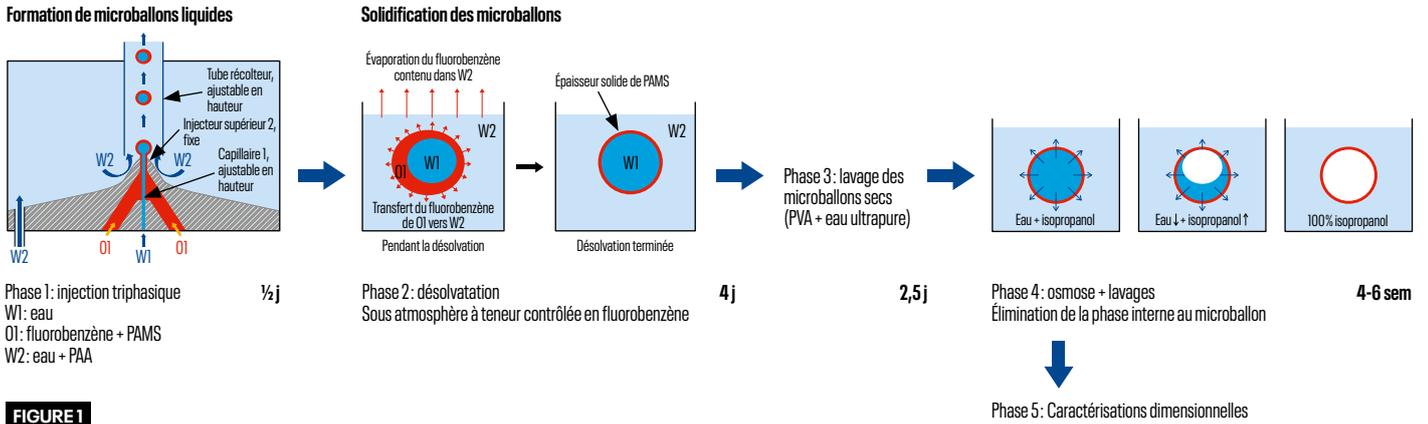


FIGURE 1

Schéma de principe des différentes étapes du procédé de synthèse des mandrins PAMS.

basés sur un contrôle de pression associés à une régulation en débit. Les oscillations de débit des phases injectées ont pu ainsi être divisées par un facteur 4, contribuant fortement à éviter les déstabilisations de l'émulsion et à réduire la dispersion des caractéristiques.

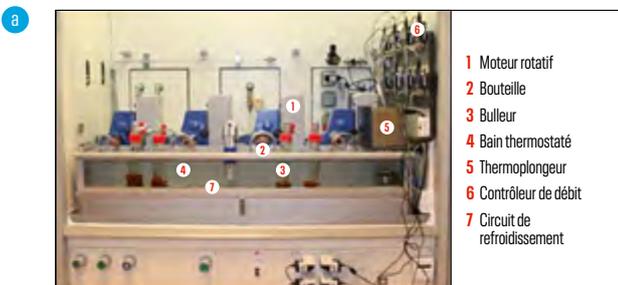
Une fois les microballons PAMS formés, l'étape critique pour leur qualité est la phase de désolvation, pendant laquelle ils se solidifient progressivement, figeant ainsi leurs caractéristiques géométriques.

Les microballons sont désolvatés dans des bouteilles en rotation dont la concentration en fluorobenzène dans l'atmosphère est contrôlée afin de maîtriser la cinétique de solidification (figure 2a). Le suivi de cette concentration est actuellement réalisé avec un spectrophotomètre infrarouge disponible commercialement dont la dynamique de réponse et la plage

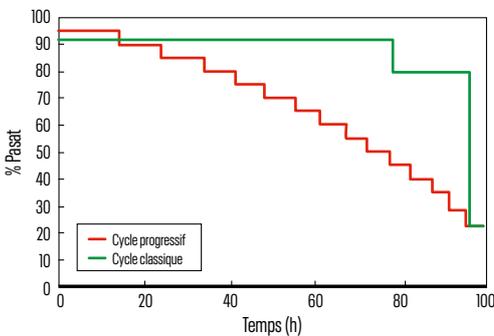
de mesure ne sont pas parfaitement adaptées au besoin du procédé.

Le développement de détecteurs spécifiques adaptés au besoin est donc en cours. Le choix du capteur (microbalance à quartz fonctionnalisée) et du matériau de fonctionnalisation sensible au fluorobenzène a été réalisé en collaboration avec le CEA-Le Ripault (figure 2b). Les premiers tests ont donné des résultats très satisfaisants qui ont permis d'engager en 2018 l'étude d'un prototype de détecteur adapté au procédé. Les essais de réception de ce prototype auront lieu tout au long de l'année 2019.

L'ensemble de ces optimisations, couplé à une meilleure compréhension des mécanismes physico-chimiques à l'œuvre dans le procédé de synthèse des microballons PAMS, permet de répondre au besoin en mandrins pour les cibles d'aujourd'hui tout en préparant les fabrications des cibles de demain.



Poste de désolvation des microballons (PAMS)



Cycle de désolvation (palier ou progressif)



Prototype de détecteur de fluorobenzène

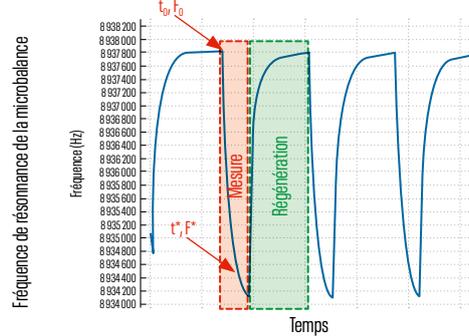


FIGURE 2

(a, haut) Vue d'ensemble du poste de désolvation et (a, bas) exemple de cycles de désolvation possibles ; (b, haut) prototype de détecteur de fluorobenzène et (b, bas) cycles de réponse du capteur à une exposition au fluorobenzène suivi d'une phase de régénération sous azote pur : la fréquence de résonance de la microbalance diminue lorsque le fluorobenzène s'adsorbe à sa surface. La cinétique d'adsorption permet de remonter à la concentration en fluorobenzène présent dans l'atmosphère.

RÉFÉRENCES [1] B. W. MCQUILLAN *et al.*, «The PAMS/GDP process for production of ICF target mandrels», *Fusion Technol.*, 31, p. 381-384 (1997).

# CARACTÉRISATION DE FORMULATIONS ÉNERGÉTIQUES PRÉ- ET POST-DÉTONATION

La plupart des formulations énergétiques se composent de cristaux d'explosifs dilués dans une matrice de liants polymériques, de composés plastiques, d'huiles, de cires, d'additifs organiques divers et de contaminants ou produits de dégradation. La caractérisation chimique fine de ces substances dites « connexes » peut potentiellement révéler de précieuses informations portant sur la nature, la source et l'origine géographique des explosifs utilisés, ainsi que sur les voies de synthèse mises en œuvre [1]. Une méthode originale a été mise au point par nos équipes, combinant spectrométrie de masse haute résolution (HRMS), défauts de masse de Kendrick (KMD) et analyse en composante principale (PCA), et appliquée à la caractérisation de formulations énergétiques pré- et post-détonation à l'état de traces. Ce travail s'inscrit dans le projet global de lutte contre la prolifération nucléaire et les dispositifs explosifs improvisés, et illustre les efforts du CEA – DAM Île-de-France dans le domaine du développement de nouvelles méthodologies d'analyse d'explosifs à l'état de traces.



**M. C. BRIDOUX**  
CEA – DAM Île-de-France

**G. GAIFFE**

**R. B. COLE**

Institut parisien de chimie  
moléculaire (IPCM), UMR 8232  
CNRS – Sorbonne Universités,  
Paris

**X. ARCHER**

Laboratoire central de la  
préfecture de police, Paris

La recherche d'explosifs à l'état de traces est une des opérations prioritaires dans les domaines de l'expertise criminalistique et du renseignement militaire sur les lieux d'accidents suite à une explosion. Si certaines molécules explosives sont systématiquement recherchées par les laboratoires spécialisés, il n'en est pas de même pour les substances connexes (liants polymériques, composés plastiques, huiles, cires, additifs, etc.). Ces substances constituent pourtant une source d'information complémentaire et peuvent mener à l'identification de l'origine de l'explosif [1]. Le développement de méthodes analytiques rapides, fiables et robustes permettant de prendre en compte l'ensemble de ces indices est donc essentiel [2].

Depuis quelques années, le couplage de sources d'ionisation ambiantes à pression atmosphérique avec des spectromètres de masse haute résolution (SMHR) a ouvert de nouvelles voies dans le domaine de l'expertise chimique. L'intérêt de ce couplage repose à la fois sur la mesure de la masse exacte des ions formés, et sur l'identification chimique de ces substances par la déter-

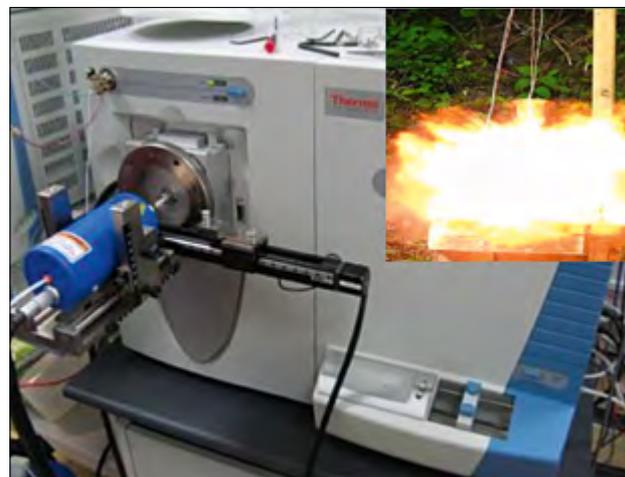


FIGURE 1

En médaillon, détonation d'une formulation énergétique complexe dont les résidus sont analysés par spectrométrie de masse haute résolution (Orbitrap).

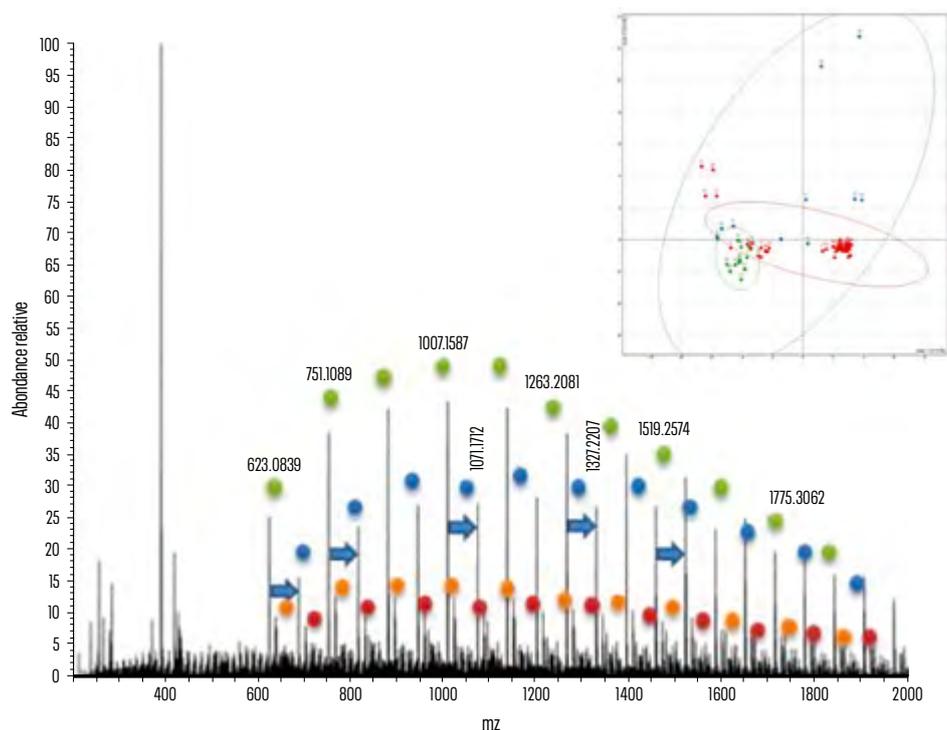


FIGURE 2

Le traitement statistique des données par analyse en composante principale permet le classement d'échantillons inconnus selon leur origine : pré-explosion (rouge), post-explosion (vert) ou standard (bleu).

mination précise de leur formule brute. Ces sources d'ionisation permettent l'introduction directe et rapide des échantillons collectés suite à une détonation (figure 1) à partir de frottis, sans étapes de préparation [3]. L'ensemble des composés énergétiques ainsi que les substances intergranulaires formant la matrice sont alors désorbés thermiquement et ionisés à pression atmosphérique (figure 1). Des spectres de masse typiques correspondant aux polymères énergétiques sont ainsi générés, présentant des séries de pics régulièrement espacés comme indiqué sur la figure 2 [4]. Le spectromètre de masse haute résolution permet d'accéder à la masse exacte, rendant possible l'identification de chaque composé sans ambiguïté. Cependant, au vu de la complexité des spectres de masse générés, nous avons eu recours à une méthode visuelle utilisant les défauts de masse de Kendrick. Cette méthode repose sur la normalisation des masses des composés par rapport à un motif répétitif de référence, et elle est donc particulièrement adaptée aux polymères. Elle permet d'obtenir une « empreinte spectrale » pour comparer visuellement les formulations entre elles.

Cette méthodologie a été appliquée à des formulations énergétiques avant et après détonation, en combinaison avec une méthode statistique multivariée, l'analyse en composante principale. Ce type d'analyse permet de mettre en exergue certaines caractéristiques des échantillons comme le type de polymère utilisé, la charge explosive ou encore la présence de plastifiants. Il est ensuite possible d'établir des relations entre certaines analyses, comme trier des échantillons selon leur composition et/ou déterminer des produits de dégradation. Nous avons ainsi pu classer 80 échantillons en fonction de leur appartenance aux catégories pré- ou post-explosion (figure 2).

Cette méthode analytique innovante, combinant spectrométrie de masse haute résolution, sources d'ionisation atmosphérique et traitement de données multivariées permet d'aller plus loin que l'analyse exclusive des molécules intrinsèquement énergétiques, en incluant notamment les polymères qui constituent l'essentiel de la matière intergranulaire. Son application à des formulations énergétiques pré- et post-détonation a permis de valider cette approche sur des échantillons réels.

**RÉFÉRENCES** [1] C. M. MAHONEY *et al.*, « Characterization of composition C4 explosives using time of flight secondary ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy », *Anal. Chem.*, **82**, p. 7237-7248 (2010). [2] J. D. HOWA *et al.*, « Isolation of components of plastic explosives for isotope ratio mass spectrometry », *Forensic Chem.*, **1**, p. 6-12 (2016). [3] M. C. BRIDOUX *et al.*, « Combined use of direct analysis in real-time/Orbitrap mass spectrometry and micro-Raman spectroscopy for the comprehensive characterization of real explosive samples », *Anal. Bioanal. Chem.*, **408**, p. 5677-5687 (2016). [4] G. GAIFFE *et al.*, « Characterization of fluorinated polymers by atmospheric-solid-analysis-probe high-resolution mass spectrometry (ASAP/HRMS) combined with Kendrick-mass-defect analysis », *Anal. Chem.*, **90**, p. 6035-6042 (2018).

# SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION APPLIQUÉE À LA MESURE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PRODUITS DE DÉTONATION

Le phénomène de détonation d'un explosif solide est caractérisé par la propagation d'un front de choc initiant des réactions chimiques. La décomposition du solide en produits de détonation à quelques centaines de kilobars et plusieurs milliers de degrés Kelvin a lieu sur une durée de l'ordre de la microseconde. Pour arriver à caractériser l'effet de la détonation sur le milieu environnant, il est nécessaire de connaître l'évolution de la composition chimique des produits de détonation au cours de leur détente. Les équations d'états et les modèles de détente actuels ont été calibrés expérimentalement jusqu'à plusieurs dizaines de kilobars. Afin d'assurer une description continue du phénomène de 300 kbar au gaz parfait, la composition chimique des produits de détonation est recherchée expérimentalement pour des pressions inférieures à 10 kbar. Pour atteindre ces niveaux de pression d'équilibre, les produits de détonation sont détendus dans un gaz inerte dans lequel émerge l'onde de détonation. La spectrométrie d'émission est mise en œuvre pour caractériser le rayonnement des espèces chimiques présentes parmi les produits de détonation.



S. PŒUF  
G. BAUDIN  
M. GENETIER  
A. OSMONT  
A. LEFRANÇOIS

CEA - Gramat

A. CHINNAYYA

Institut Pprime, UPR 3346  
CNRS - École nationale  
supérieure de mécanique et  
d'aérotechnique (ENSMA)  
- Université de Poitiers,  
Futuroscope-Chasseneuil

Afin d'identifier les mécanismes moléculaires et atomiques qui régissent la détente des produits de détonation, différentes techniques optiques peuvent être mises en œuvre. La spectrométrie d'émission permet l'obtention de spectres résolus contenant des informations sur la température et la composition chimique des produits de détonation. L'hélium a été retenu comme gaz inerte puisqu'il s'ionise faiblement à l'émergence du front de détonation, et que son rayonnement ne masque pas celui des produits de détonation. Le dispositif de spectrométrie d'émission utilisé est constitué d'un spectromètre compact PRINCETON ISOPLAN160 de focale 200 mm et d'une caméra CCD intensifiée PIMAX4 :1024EM. Puisque l'objectif est d'observer le rayonnement des particules de carbone, un réseau 150 traits·mm<sup>-1</sup> blazé à 500 nm a été utilisé. Il offre l'avantage de couvrir l'ensemble du domaine spectral du visible et s'avère adapté à notre étude

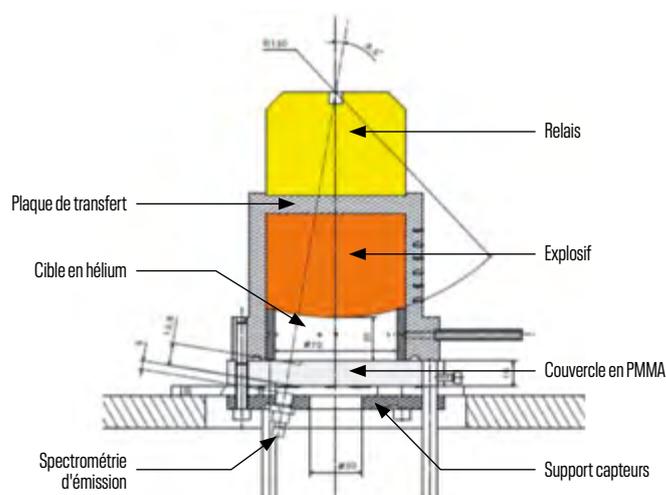


FIGURE 1

Plan du montage expérimental (PMMA: polyméthylméthacrylate, appellation anglaise).

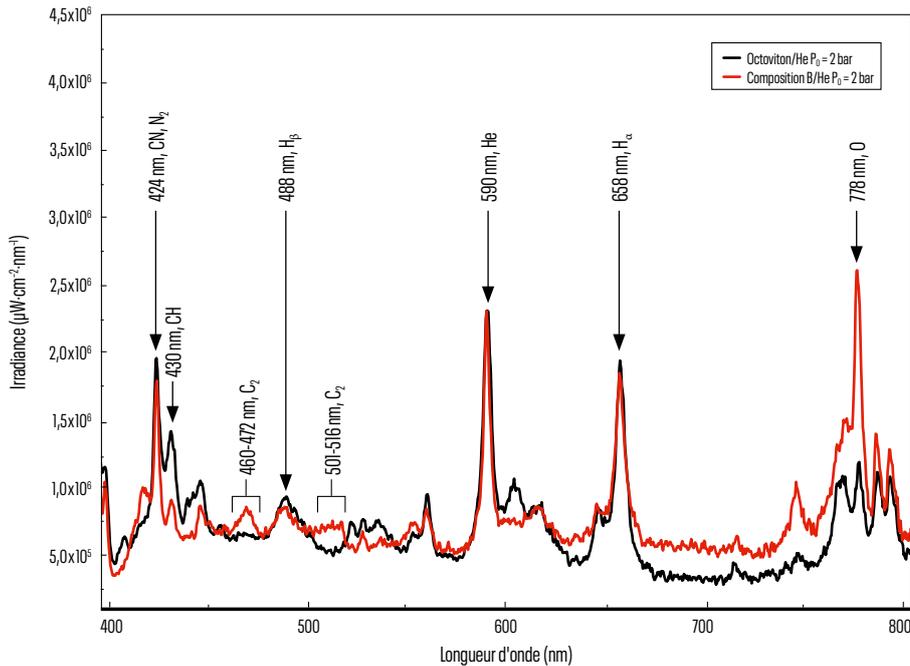


FIGURE 2

Identification des raies d'émission sur les spectres des produits de détonation dans de l'hélium initialement à 2 bar.

des particules de carbone solides. Un spectre d'émission est enregistré lors de la détente des produits de détonation d'un octoviton et de la composition B dans les cibles en hélium de 20 mm d'épaisseur à différentes pressions initiales (figure 1). Les spectres ressemblent à celui d'un plasma de gaz à hautes température et pression.

Plusieurs raies d'émission ont été identifiées sur les spectres d'émission enregistrés lors de la détente des produits dans de l'hélium initialement à 2 bar (figure 2). Elles ont un décalage, lié à l'effet Doppler (dû à la pression), compris entre 1 et 3 nm par rapport aux raies répertoriées dans la base de données du NIST. Ainsi, la raie d'émission de l'atome d'hélium centrée à 590 nm est observée [1]. Les plasmas de mélanges hydrocarbonés contiennent une forte concentration d'atomes d'hydrogène. Les trois premières raies de la série de Balmer pour l'hydrogène sont présentes à 434 nm, 488 nm, et 658 nm. Le rayonnement de la molécule  $H_2$  est également observable avec une bande d'émission autour des 600 nm. La raie à 778 nm correspond, quant à elle, à l'émission de l'atome d'oxygène. Notons également la possible présence de bandes d'émission des systèmes CN à 424 nm. Dans le cas de la composition B, il semble également que les bandes  $C_2$  de Swan soient présentes entre 460-472 nm et 501-516 nm. En plus de ces bandes et raies liées à l'émission des espèces gazeuses, un continuum est également observé autour de 700 nm. Il peut être attribué au rayonnement des particules de carbone solide. Nettement moins de raies d'émission sont visibles sur les spectres réalisés au cours de la détente des produits dans de l'hélium initialement à 10 et 30 bar. La bande de l'hélium centrée à 590 nm est alors prépondérante avec une

largeur de 187 nm. Cette dernière est susceptible de masquer le rayonnement d'autres espèces, et nous ne pouvons pas conclure sur la présence d'un fond continu entre 600 et 750 nm. Deux autres raies sont centrées à 424 nm et 770 nm. La première peut correspondre à une émission d'azote. La deuxième n'a pas été clairement identifiée et pourrait être une raie d'ordre 2 ou liée à l'émission de la vapeur d'eau. Les bandes de l'hydrogène à 488 nm et 658 nm ne sont plus visibles.

Les spectres résultent de l'émission de couches parallèles successives de produits de détonation, dont la composition chimique et la température diffèrent. Une modélisation multicouche du fond continu expérimental a été effectuée en appliquant la méthode à deux flux. Deux cas ont été distingués en fonction de la phase considérée pour les particules de carbone (graphite ou diamant). Ainsi, le rayonnement des particules de diamant a été modélisé d'une part, et celui des particules de graphite d'autre part. Le premier cas conduit à une fraction volumique de carbone d'un même ordre de grandeur ( $10^{-2}$ ) que celle calculée avec le code de calcul thermochimique SIAME [2]. Le deuxième cas conduit à une fraction volumique de carbone solide de l'ordre de  $10^{-6}$ .

En conclusion, la comparaison entre l'expérience et les calculs du spectre d'émission du carbone semble montrer que le rayonnement du fond continu observé entre 600 et 750 nm provient de nanoparticules de diamant. L'analyse du spectre entre 400 et 600 nm est complexifiée par la présence d'une succession de raies qu'il faut identifier de façon certaine, en particulier les raies centrées à 424 nm et 770 nm, et éventuellement les bandes  $C_2$  de Swan.

# VERS UNE SPECTROMÉTRIE DE MASSE DE TERRAIN

La spectrométrie de masse est une technique de référence pour l'analyse chimique, par exemple pour la surveillance de l'environnement. Faire sortir cette technique du laboratoire pour l'amener *in situ* favorise des réponses rapides et ouvre le champ des applications, mais nécessite un saut technologique d'envergure. En effet, la spectrométrie de masse miniaturisée exige de maîtriser de multiples domaines : conception de microsystèmes, électronique de gestion des champs électrostatiques, écoulements gazeux en milieux raréfiés, etc. Fondé sur le principe d'analyse par temps de vol (les ions sont séparés en fonction de leur ratio masse/charge, les plus légers étant détectés les premiers), un micro-spectromètre a été conçu et fabriqué sur puce silicium, ce qui équivaut à un cœur de système miniaturisé (2 cm x 1 cm x 2 mm) doté de multiples électrodes. Des spectres de masse ont été obtenus sur des mélanges commerciaux de gaz rares pour l'évaluation des premières parties de ces dispositifs.



F. PROGENT,  
A. SONNETTE,  
S. VIGNE,  
P.-E. BUTHIER,  
J. TUPINIER

CEA - DAM Île-de-France

T. ALAVA

CEA - DRT, Leti, Grenoble

## LA MINIATURISATION DES CHAÎNES ANALYTIQUES

Connaître rapidement, sur le terrain, la composition de l'atmosphère environnante et des produits présents devant vous, disposer d'un réseau de capteurs pour cartographier un lieu ou encore analyser des échantillons difficilement transportables en laboratoire, car fragiles ou situés dans des endroits d'accès difficile, sont autant de domaines où des équipements portables sont souhaitables. La chimie analytique suit en cela la tendance générale à miniaturiser les équipements et à disposer de matériels transportables pour des réponses plus rapides. Mais il s'agit ici de passer d'équipements de plusieurs dizaines, voire centaines de kilos, à un équipement portable, voire jetable. Le saut technologique est important avec des changements de mode de fabrication, par exemple le passage d'un assemblage de pièces majoritairement métalliques à des systèmes monolithiques en silicium métallisé, qui ont des grandeurs caractéristiques de quelques centaines de micromètres et qui sont issus des techniques de la microélectronique. Peu d'équipes de par le monde peuvent relever cette gageure technique. La miniaturisation entraîne une modification des procédés d'analyse ainsi que la prise en compte de l'impact de la miniaturisation sur le comportement physique des systèmes (ex. prédominance des effets de surface), et doit se faire en conservant des performances satisfaisantes.

## SPECTROMÉTRIE DE MASSE À TEMPS DE VOL MINIATURISÉE

La spectrométrie de masse est une technique de choix pour l'identification de composés. Différentes architectures sont envisageables pour une miniaturisation : les spectromètres de masse à secteurs magnétiques et/ou secteurs électrostatiques, les filtres quadripolaires, les trappes ioniques et les spectromètres de masse à temps de vol [1]. Toutes reposent sur l'ionisation des molécules, la collecte des ions formés et leur séparation, sous vide, en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ). Dans le cas de la spectrométrie à temps de vol, les  $m/z$  sont séparés en fonction de leur vitesse de déplacement, les molécules les plus légères étant les plus rapides.

Dans l'architecture développée au CEA (figure 1), les molécules de gaz neutres sont ionisées et fragmentées par impact électronique dans une zone d'ionisation. Les ions à analyser en sont extraits ; le faisceau ionique ainsi formé est focalisé. Une injection orthogonale à l'axe du faisceau permet de réduire la dispersion géométrique des ions, tandis qu'un miroir électrostatique, ou réflectron, permet de les focaliser en énergie. Les ions sont enfin séparés dans une zone de vol libre, puis détectés par une galette de microcanaux.

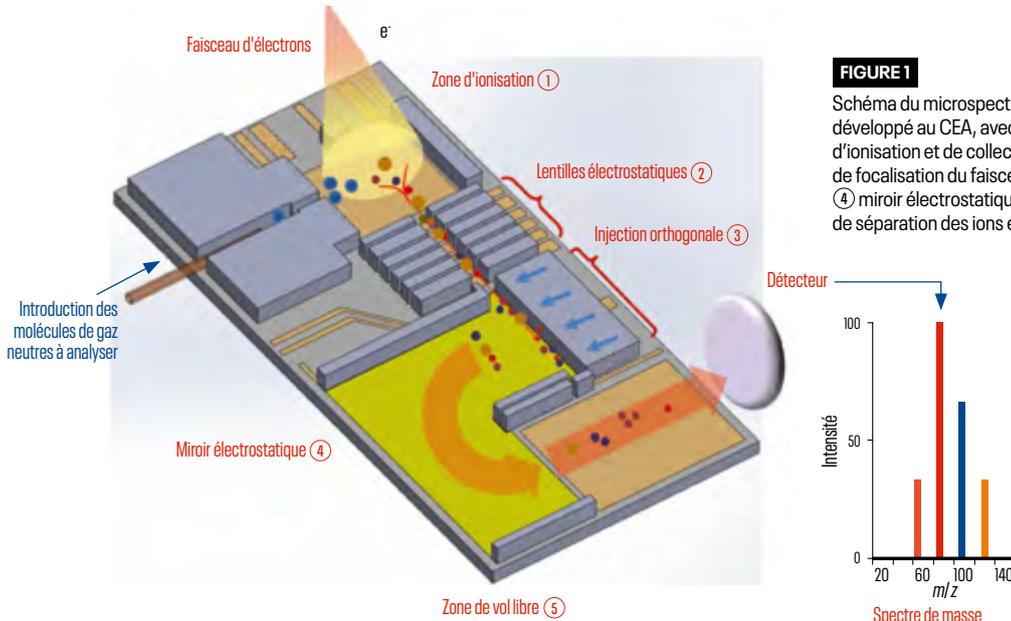


FIGURE 1

Schéma du microspectromètre de masse à temps de vol développé au CEA, avec circulation des ions : ① zone d'ionisation et de collecte des ions ; ② lentilles d'extraction et de focalisation du faisceau ionique ; ③ injection orthogonale, ④ miroir électrostatique / réflectron, ⑤ zone de vol libre et de séparation des ions en fonction de  $m/z$ .

### RÉALISATION SUR PUCE SILICIUM

Fabriquer un microspectromètre de masse est un défi technologique. Les microsystèmes sont réalisés en structures silicium/verre métallisées, principalement par empilements, gravures et structurations de multiples couches. Ce procédé permet de produire des microsystèmes d'environ 1 cm x 2 cm x 2 mm avec, dans ce cas, des éléments de quelques dizaines de micromètres (figure 2).

Les microspectromètres sont testés par parties à des fins de réglage [2,3]. Par exemple, les premiers modules (① à ②, figure 1) permettent d'obtenir des spectres de masse expérimentaux (figure 3).

Ce développement instrumental exige aussi de prendre en compte de nombreux aspects extérieurs aux microsystèmes : structures mécaniques, techniques du vide, écoulements en milieu raréfié, circuits imprimés, circuits électroniques de gestion des tensions, etc. Ce sont de multiples domaines aussi bien théoriques (électrostatiques, fluidiques) que techniques, qui sont mobilisés et qui interagissent ensemble.

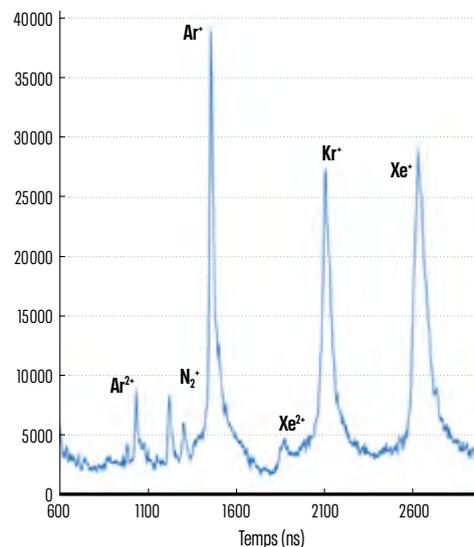


FIGURE 3

Analyse d'un mélange de gaz (Ar, Kr, Xe à 1% dans l'hélium en présence d'air résiduel) avec un microspectromètre de masse à temps de vol linéaire (modules ① à ② de la figure 1).

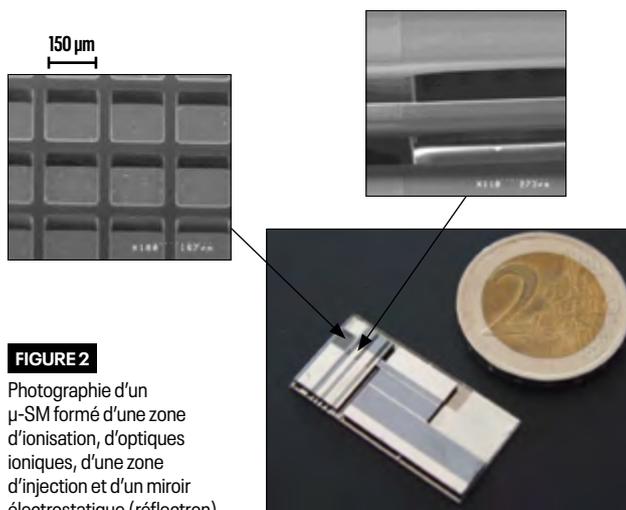


FIGURE 2

Photographie d'un  $\mu$ -SM formé d'une zone d'ionisation, d'optiques ioniques, d'une zone d'injection et d'un miroir électrostatique (réflectron).

### CONCLUSION

Des microsystèmes ont été conçus et fabriqués *via* les technologies silicium, ce qui entraîne un saut technologique de miniaturisation. Les tests des premiers modules permettent déjà l'obtention de spectres. Au-delà du microsystème, c'est l'ensemble des équipements périphériques qui doivent être conçus ou adaptés, afin de tirer le meilleur parti de ces microstructures et de la réduction de taille associée. La miniaturisation des systèmes de collecte et d'analyse pour les rendre portables est en passe de franchir une nouvelle étape. Cette évolution de fond ouvre la voie à des modifications réelles des usages, dans de nombreux domaines applicatifs.

**RÉFÉRENCES [1]** R. SYMS, S. WRIGHT, «MEMS mass spectrometers: The next wave of miniaturization», *J. Micromech. Microeng.*, 26, 023001 (2016). **[2]** S. VIGNE, T. ALAVA, C.-M. TASSETTI, L. DURAFFOURG, F. PROGENT, «Optimization of an electron impact ion source on a MEMS time-of-flight mass spectrometer», *Sensors and Actuators B*, 243, p. 690-695 (2017). **[3]** S. VIGNE, T. ALAVA, R. MAHIEU, H. VIDELIER, C.-M. TASSETTI, L. DURAFFOURG, F. PROGENT, «Gas analysis using a MEMS linear time-of-flight mass spectrometer», *International Journal of Mass Spectrometry*, 422, p. 170-176 (2017).

# MESURES DE DONNÉES NUCLÉAIRES À L'AIDE D'UNE CIBLE ACTIVE SCINTILLANTE - EXEMPLE DE MESURE SUR LA FISSION SPONTANÉE



G. BÉLIER  
J. AUPIAIS

CEA - DAM Île-de-France

G. SIBBENS  
A. MOENS  
D. VANLEEuw

European Commission,  
Joint Research Center JRC.G.2,  
Geel, Belgique

Depuis 2009, le CEA - DAM Île-de-France travaille sur la technique de spectrométrie par scintillation liquide, dans le but de l'utiliser pour des expériences de physique nucléaire. Dans ce domaine, les conditions d'utilisation sont très différentes, et il nous a fallu faire un certain nombre de développements et de caractérisations. D'autres développements sont en cours, mais les résultats déjà obtenus nous ont permis de réaliser des mesures de données nucléaires très innovantes. Nous présentons ici une mesure de rapports d'embranchement de fission spontanée pour trois isotopes :  $^{240,242}\text{Pu}$  et  $^{252}\text{Cf}$ .

La technique de spectrométrie par scintillation liquide consiste à mettre en solution un radioélément dans un scintillateur organique liquide. Les prémices datent des années 1960 avec un premier article publié par D. L. Horrocks [1]. Elle a été depuis largement développée [2], et fait l'objet de solutions commercialisées. Dans ce cadre, seuls les émetteurs  $\alpha$  et  $\beta$  sont caractérisés, et, pour ce qui concerne la réponse des scintillateurs organiques à des fragments de fission, seuls la référence [1] et un travail exploratoire [3] au début des années 1990 ont donné des résultats qui restent cependant très parcelaires. En cela l'utilisation que nous en faisons est innovante, car nous nous intéressons à la détection de la fission afin de réaliser des mesures de données nucléaires.

Nous rapportons ici une mesure aboutie sur des rapports d'embranchement fission spontanée / décroissance  $\alpha$ , qui a fait l'objet d'une publication dans la revue *Physical Review C* [4]. L'utilisation de scintillateurs organiques liquides en détection de particules offre des avantages indéniables, dont les principaux sont la rapidité, avec des résolutions en temps subnanoseconde, et l'identification de particules. En outre, la spectrométrie par scintillation liquide permet d'atteindre des efficacités de détection extrêmement élevées, ce que n'autorise aucune autre technique de détection. En effet, nous avons montré par simulation [5] que les pertes de comptages d'événements de fission sont quasiment nulles (inférieures à  $2 \times 10^{-3}\%$ ), et sont très faibles pour les décroissances  $\alpha$ . Pour ces dernières, nous avons montré qu'elles sont de 0,6% pour le  $^{252}\text{Cf}$  qui émet des particules  $\alpha$  de 6 118,1 keV. Dans le travail de la référence [4], nous avons montré que ces pertes peuvent être corrigées par simulation, avec des incertitudes négligeables. C'est là le coeur de notre motivation dans le cadre de mesures de données nucléaires sur la fission, mais également pour d'autres types de réactions (captures radiatives ou réactions  $n, xn$ ). La première utilisation de la technique de cible active scintillante que nous avons faite porte sur des mesures de rapports d'embranchement fission sponta-

née / décroissance  $\alpha$  sur trois isotopes,  $^{240,242}\text{Pu}$  et  $^{252}\text{Cf}$ . Pour les deux premiers isotopes, ces données permettent de déterminer l'efficacité de détection de détecteurs utilisés pour des mesures de sections efficaces de fission induite par neutron rapide sur ces isotopes. Quant au  $^{252}\text{Cf}$ , il représente un cas d'école, car c'est un isotope très utilisé pour les études sur la fission en général.

La **figure 1** présente un histogramme bidimensionnel d'identification. En abscisse est portée la charge totale du signal de fluorescence (mesuré à l'aide d'un photomultiplicateur), et en ordonnée un paramètre d'identification, qui représente la proportion de fluorescence retardée. En effet, dans la fluorescence des scintillateurs organiques liquides, cette proportion varie en fonction du type de la particule, et permet donc leur identification. Il a été obtenu par mise en solution de 70 kBq de  $^{240}\text{Pu}$ . On y observe une forte statistique (bosse rouge) qui correspond à la détection des  $\alpha$  de décroissance. Pour des paramètres d'identification légèrement inférieurs et pour les charges les plus élevées, on observe les événements de fission spontanée (identifiés par le contour vert), avec une statistique bien plus faible.

Tous les autres types d'événement sont liés à la détection simultanée ou quasi simultanée de plusieurs décroissances  $\alpha$  (jusqu'à plus de 5  $\alpha$  pour les événements situés à l'extrémité supérieure droite de l'histogramme). Par exemple, le contour orange délimite les empilements doubles. La position des différents pics de sommation, tant en charge qu'en ratio d'iden-

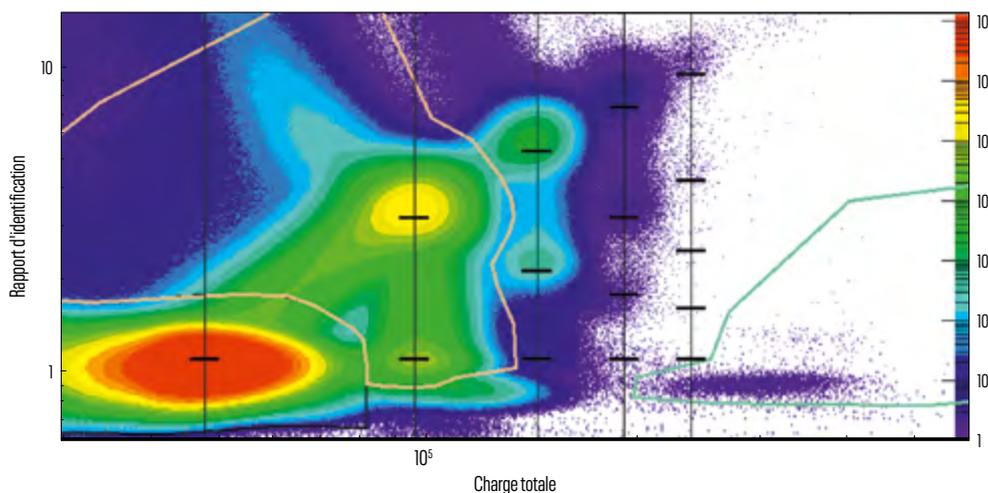
Isotope	Ce travail	Évaluation [6]	État de l'art
$^{240}\text{Pu}$	$1,132(8) \times 10^{11}$	$1,140(10) \times 10^{11}$	$1,165(13) \times 10^{11}$
$^{242}\text{Pu}$	$6,77(7) \times 10^{10}$	$6,77(6) \times 10^{10}$	$1,132(8) \times 10^{10}$
$^{252}\text{Cf}$	85,245(270)	86(1)	85,54(22)

**TABLEAU 1**

Durées de vie fission spontanée (en années) [6].

tification, est complètement comprise (croisement des lignes verticales et tirets horizontaux). Et nous avons montré qu'on peut obtenir une comptabilité très précise de tous ces types d'événement, pour déterminer le nombre de décroissances  $\alpha$ . La comptabilité des événements de fission permet alors de déterminer le rapport d'embranchement qui vaut  $5,796 \times 10^{-8}$  avec une incertitude de 0,68 % pour le  $^{240}\text{Pu}$ . On déduit de ces rapports les durées de vie fission spontanée qui sont comparées d'une part à une évaluation de données, et d'autre part à la mesure la plus précise disponible pour chaque isotope (**tableau 1**).

On voit que le niveau de précision obtenu est supérieur à celui de l'évaluation et nettement meilleur que pour les mesures qui représentent l'état de l'art. Cela démontre l'intérêt de nos cibles scintillantes dans le contexte des données nucléaires.



**FIGURE 1**

Histogramme d'identification obtenu sur le  $^{240}\text{Pu}$ . L'abscisse représente la quantité de lumière totale émise lors d'un événement. L'ordonnée donne la proportion de fluorescence retardée, qui signe le type de particule. Événements en rouge : décroissances  $\alpha$ . Événements situés dans le contour vert : fissions spontanées. Événements situés dans le contour orange : empilements doubles  $\alpha$ - $\alpha$ .

**RÉFÉRENCES [1]** D. L. HORROCKS, «Interaction of fission fragments with organic scintillators», *Review of Scientific Instruments*, **34**, p. 1035-1040 (1963). **[2]** W. J. Mc DOWELL, «Alpha counting and spectrometry using liquid scintillation methods», DOE Technical Report NAS-NS-3116, Oak Ridge National Lab., TN (USA) (1986). **[3]** B. WIERCZINSKI *et al.*, «Liquid-scintillation spectroscopy of  $\alpha$ -particle emitters and detection of spontaneous fission events for on-line studies of actinide and transactinide elements», *Nucl. Instr. Meth. in Physics Research A*, **370**, p. 532-538 (1996). **[4]** G. BÉLIER *et al.*, «High-precision spontaneous fission branching-ratio measurements for  $^{240,242}\text{Pu}$  and  $^{252}\text{Cf}$  isotopes», *Phys. Rev. C*, **98**, 034612 (2018). **[5]** G. BÉLIER *et al.*, «Characterization and development of an active scintillating target for nuclear reaction studies on actinides», *Nucl. Instrum. Meth. A*, **664**, p. 341 (2012). **[6]** N. E. HOLDEN, D. C. HOFFMAN, «Spontaneous fission half-lives for ground-state nuclide (Technical Report)», *Pure Appl. Chem.*, **72**, p. 1525-1562 (2000).

# ÉTUDE DES GAZ ÉMIS PAR UNE BATTERIE LI-ION SOUMISE À UNE SURCHARGE



Y. FERNANDES

A. BRY

CEA - Le Ripault

S. DE PERSIS

Institut de combustion  
aérothermique, réactivité  
et environnement (ICARE),  
UPR 3021 CNRS - Université  
d'Orléans

Avec l'émergence des énergies renouvelables et des applications électriques mobiles, le stockage de l'énergie électrique est devenu un enjeu majeur dans notre société. Actuellement, la technologie lithium-ion est la plus utilisée dans notre quotidien pour répondre à ce besoin de stockage car elle possède la meilleure combinaison entre énergie spécifique et puissance spécifique. Malheureusement, plusieurs accidents, pouvant conduire à des conséquences importantes envers les utilisateurs et la filière industrielle, ont été recensés. Assurer la sécurité des batteries est donc un enjeu important. Dans cette optique, des tests dits abusifs sont pratiqués ; ils correspondent à des essais artificiels aux limites de résistance de la batterie à une agression de nature mécanique, électrique ou thermique. Ces études permettent d'améliorer la sécurité des batteries Li-ion et de comprendre les phénomènes observés, mais des efforts de recherche restent encore à fournir dans ce domaine. En particulier, il est indispensable de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'une rupture de confinement d'une batterie Li-ion soumise à une situation abusive.

Une revue de la littérature existante montre qu'il existe peu d'études portant sur des tests électriques de type surcharge avec analyse de gaz. Seules quatre études portent sur la surcharge [1-4]. C'est donc ce type de test qui a été retenu. Ces tests ont été effectués sur une cellule commerciale de masse 75 g, de tension de service 3,6 V, de cathode  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , d'anode en carbone et d'un électrolyte à base de  $\text{LiPF}_6$  dissous dans un mélange de solvants (diméthyle carbonate DMC, éthyle méthyle carbonate EMC, éthylène carbonate EC et propylène carbonate PC).

Lors d'un essai abusif de type surcharge, la cellule est chargée au-delà de son seuil d'usage normal. La température externe de la cellule, le courant et la tension aux bornes de la cellule sont mesurés en continu. Les essais se déroulent sous pression atmosphérique, dans l'air ambiant et à la température du bâtiment d'essai. La surcharge est appliquée pendant deux heures par une alimentation électrique délivrant une tension maximale de 7,2 V, ainsi qu'une intensité maximale continue de 5 A.

En dehors de l'évolution de la tension et du courant, la première conséquence observable du test est l'augmentation de la température de la cellule Li-ion. La conséquence suivante est la rupture du confinement de la cellule accompagnée d'une libération de gaz. L'analyse du gaz dégagé est rarement décrite dans la littérature. La première étape a été d'aménager une chambre de confinement étanche et permettant de procéder au test de surcharge. Afin d'identifier et de quantifier les gaz émis par la cellule, deux procédures analytiques complémentaires ont été établies : la première repose sur le prélèvement de gaz à la fin du test abusif (« statique »), et la seconde sur une analyse en continu dans la chambre d'essai (« continu »). Les techniques d'analyse utilisées sont la microchromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ( $\mu\text{GC}$  &  $\mu\text{GC}/\text{MS}$ ) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'analyseur COV (composés organiques volatiles) donne une indication du moment exact où une présence de solvant est détectée dans la chambre.

Le montage statique (figure 1a) a permis de quantifier les gaz, hors vapeurs de solvant, émanant de la cellule :

- la production gazeuse de la cellule soumise à une même sollicitation, lorsqu'elle produit le même comportement thermoélectrique, dit typique, est répétable ;
- le volume de gaz émis par la cellule a été quantifié ;
- cette émanation gazeuse est constituée pour moitié de  $\text{CO}_2$ , le reste étant composé essentiellement de  $\text{H}_2$ , d'éthylène, de  $\text{CO}$ , de fluoroéthane et d'éther diméthylé.

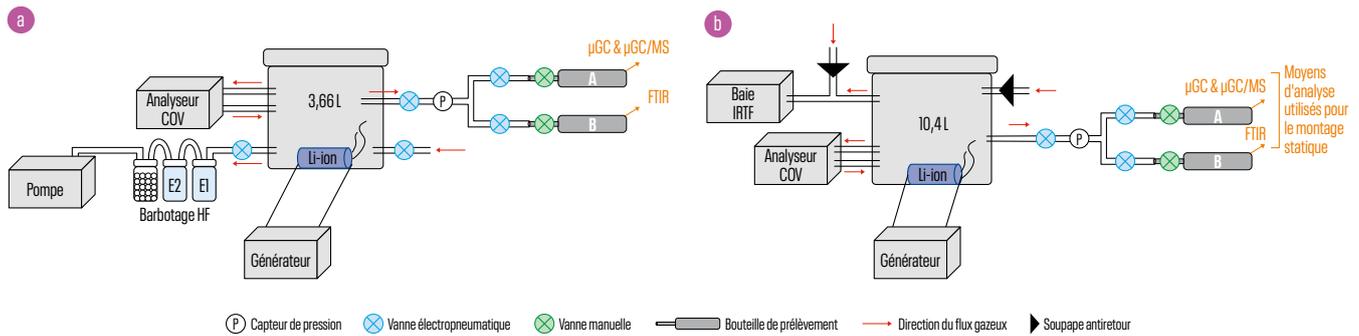


FIGURE 1

(a) Schéma du montage statique. (b) Schéma du montage continu.

Le montage continu (figure 1b), a permis de compléter l'analyse obtenue avec le montage statique, en quantifiant les vapeurs de solvants volatils DMC et EMC.

La figure 2 présente la composition volumique des gaz dégagés. Globalement, l'étude expérimentale a permis de déterminer que :

- l'émanation gazeuse est constituée à 59 % de solvants volatils de nature inflammable ;
- la perte de masse totale de la cellule est de 8,9 % ;
- les espèces gazeuses émises représentent 70 % de cette perte de masse, les 30 % restants sont supposés être constitués de la partie non volatile de l'électrolyte parsemé de particules solides restant dans l'enceinte d'essai.

La détection des gaz en continu a montré que l'émanation gazeuse intervenait à trois moments de l'essai. Le premier intervient entre 25 et 110 °C et lorsque le courant de surcharge circule encore dans la cellule. Le second représente la quasi-totalité du volume total de l'émanation gazeuse et se produit à courant nul entre 110 et 144 °C. Le troisième correspond au début de la production d'acide fluorhydrique HF et à l'arrêt de la production des autres gaz (hormis des vapeurs de solvants). La production de gaz observée lors de la surcharge de la cellule Li-ion d'étude est donc supposée être principalement d'origine thermique corrélée à l'augmentation de la température en son sein. L'arrêt du flux de gaz sortant de la cellule permettrait à l'air ambiant humide de rentrer au sein de la cellule et de réagir avec LiPF<sub>6</sub>, contribuant ainsi à la formation de l'acide fluorhydrique HF.

Les résultats ont été comparés avec des tests abusifs thermiques de la littérature [5] en atmosphère inerte, à différents états de charge des cellules comportant une cathode et un électrolyte similaires à ceux de la présente étude. La nature et la proportion des différents gaz retrouvés dans ces essais sont similaires à celles observées dans la présente étude de surcharge. Cette observation confirme que la contribution de

la dégradation thermique en atmosphère inerte est le paramètre prépondérant dans la création de gaz dans les essais de surcharge pratiqués sur la cellule d'étude.

Les résultats obtenus [6] montrent que le volume et la nature des gaz produits lors des déconfinements de la cellule sont fortement liés à l'emballement thermique. Apporter des solutions afin de limiter l'effet de la température sur une cellule Li-ion semble donc primordial pour sécuriser ces batteries. L'apport de la modélisation devrait permettre de prédire les mécanismes de formation des gaz, puis de simuler le comportement des cellules face à différentes sollicitations.

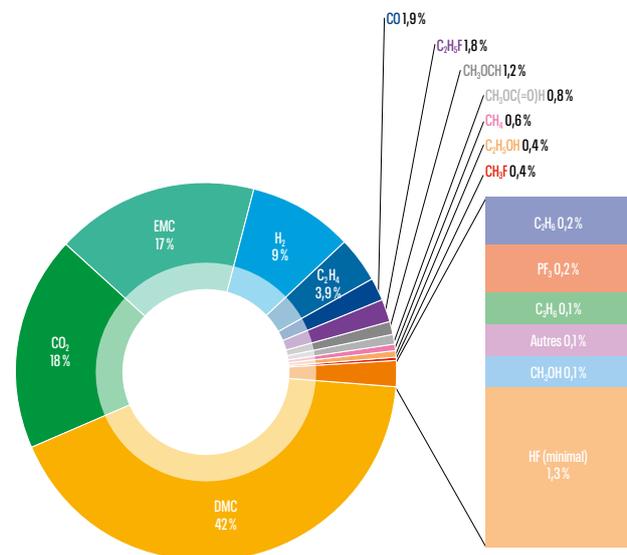


FIGURE 2

Proportion volumique de chaque composé gazeux émis dans les essais de surcharge avec comportement typique.

**RÉFÉRENCES** [1] K. KUMAI, H. MIYASHIRO, Y. KOBAYASHI, K. TAKEI, R. ISHIKAWA, «Gas generation mechanism due to electrolyte decomposition in commercial lithium-ion cell», *Journal of Power Sources*, 81-82, p. 715-719 (1999). [2] T. OHSAKI, T. KISHI, T. KUBOKI, N. TAKAMI, N. SHIMURA, Y. SATO, M. SEKINO, A. SATOH, «Overcharge reaction of lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, 146, p. 97-100 (2005). [3] W. KONG, H. LI, X. HUANG, L. CHEN, «Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, 142, p. 285-291 (2005). [4] Q. F. YUAN, F. ZHAO, W. WANG, Y. ZHAO, Z. LIANG, D. YAN, «Overcharge failure investigation of lithium-ion batteries», *Electrochimica Acta*, 178, p. 682-688 (2015). [5] A. W. GOLUBKOV, S. SCHEIKL, R. PLANTEU, G. VOITIC, H. WILTSCHKE, C. STANGL, G. FAULER, A. THALER, V. HACKER, «Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes - Impact of state of charge and overcharge», *RSC Adv.*, 5, p. 57171-57186 (2015). [6] Y. FERNANDES, A. BRY, S. de PERSIS, «Identification and quantification of gases emitted during abuse tests by overcharge of a commercial Li-ion battery», *Journal of Power Sources*, 389, p. 106-119 (2018).

# STABILITÉ DES FLUORURES DE PROTACTINIUM EN SOLUTION ACIDE : ÉTUDE PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE QUANTIQUE



**B. SIBERCHICOT**

**J. AUPIAIS**

CEA - DAM Île-de-France

**C. LE NAOUR**

Institut de physique nucléaire,  
UMR 8608 CNRS - Université  
Paris-Sud, Orsay

Le protactinium est un élément naturel qu'on trouve principalement dans la chaîne naturelle de l'uranium 235, où sa période radioactive relativement longue lui permet de s'accumuler dans les roches, dans les résidus miniers, dans le diuranate d'ammonium (ou «yellow cake»); on le trouve aussi tout au long du cycle du combustible, en particulier dans la conversion en UF6. Cependant la connaissance de sa physico-chimie est très parcellaire, toutes les études sur le protactinium datant des années 50-60. La dynamique moléculaire quantique à 298 K est utilisée pour calculer l'enthalpie de formation des complexes formés en solution par le fluor et le protactinium. Cette étude vise à discriminer ces ions et donne accès à leur hydratation. Réalisée sur une série complète, l'étude contribue à l'éclaircissement de la chimie de coordination du protactinium.

*“These tendencies [hydrolysis...] undoubtedly account for the many reports of erratic and irreproducible behavior of protactinium as well as for its frustrating habit of disappearing in the hands of inexperienced or unwary investigators.”*

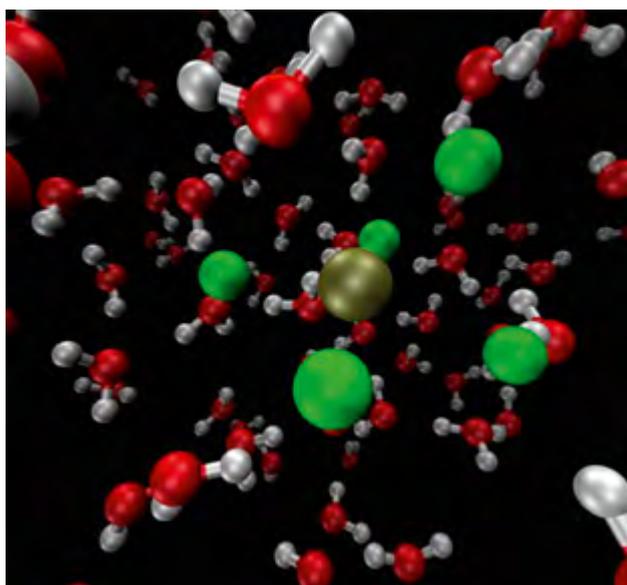
BORIS F. MYASOEDOV

La recherche en radiochimie fondamentale est principalement axée sur l'interaction dans l'environnement des radionucléides avec les ligands présents, qu'ils soient inorganiques ou organiques. Ces travaux conduisent à étudier les interactions entre actinides (Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Cf) et ces ligands, afin de déterminer des données thermodynamiques et structurales des complexes formés. L'aspect simulation numérique du problème est indispensable pour la confrontation avec l'expérience.

Longtemps réservés à la physique ou à la chimie du solide, les calculs de dynamique moléculaire quantique (QMD) basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettent aujourd'hui de traiter des systèmes ioniques en solution. L'avantage de ces calculs en température sur les simulations moléculaires standard à 0 K est la possibilité de laisser évoluer naturellement un système vers sa structure d'équilibre et d'avoir accès, de manière *ab initio*, à sa géométrie et à son hydratation par exemple. L'évolution actuelle des codes et des moyens informatiques (supercalculateurs) permet de traiter des systèmes de l'ordre de plusieurs centaines d'atomes sur des temps de l'ordre d'une dizaine de picosecondes. Ainsi, il est possible de modéliser de façon réaliste le comportement d'un ion complexe de taille raisonnable entouré d'un solvant explicite.

L'isotope  $^{233}\text{Pa}$  du protactinium sera un composant important dans l'hypothèse d'un futur cycle du combustible au thorium utilisant un réacteur à sels fondus. Cependant, d'un point de vue chimique, son électropositivité peut conduire à de nombreuses réactions chimiques lors de son entreposage. Afin de prévenir d'éventuelles interactions de ce radio-isotope avec l'environnement, sa chimie de coordination particulière doit être étudiée, car très peu de données existent.

Situé entre le thorium et l'uranium, le protactinium présente un seul degré d'oxydation stable en solution : Pa(V). En milieu fluorhydrique acide ( $10^{-3}$  M à 6-8 M), le protactinium forme l'anion  $\text{PaF}_7^{2-}$  qui est l'espèce prédominante, mais, à de plus hautes concentrations,  $\text{PaF}_8^{3-}$  peut être observé [1]. À faibles concentrations, un grand nombre d'ions fluoro ou oxo-fluoro



**FIGURE 1**  
Simulation de  $\text{PaF}_5$  dans l'eau.

et d'hydroxydes sont attendus avec des stabilités plus ou moins grandes :  $\text{PaF}_9^{4-}$ ,  $\text{PaF}_8^{3-}$ ,  $\text{PaF}_7^{2-}$ ,  $\text{PaF}_6^-$ ,  $\text{PaF}_5$ ,  $\text{PaF}_4^+$ ,  $\text{PaOF}_5^{2-}$ ,  $\text{PaOF}_4^-$ ,  $\text{PaOF}_3$ ,  $\text{PaOF}_2^+$ ,  $\text{PaO}_2\text{F}$ ,  $\text{PaO}_3\text{F}^{2-}$ ,  $\text{PaO}_4\text{F}^{4-}$ ,  $\text{PaO}_5\text{F}^{6-}$  [1].

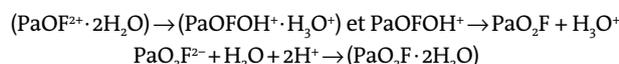
Dans un premier temps, des calculs réalisés à 0 K à l'aide du code de structure électronique Abinit ont permis de déterminer la géométrie de ces ions en phase gaz, ainsi que leur enthalpie de dissociation, ce qui a permis d'exclure  $\text{PaF}_9$  et  $\text{PaO}_5\text{F}$  instables (enthalpies très fortement positives). Dans un deuxième temps, nous avons entrepris une étude complète des ions restants par QMD à 298 K.

Chaque ion est simulé au sein d'un environnement de 96 molécules d'eau représentant le solvant (figure 1). Les molécules d'eau se mouvant librement, la dynamique permet de déterminer la coordinance et la sphère de solvation propre à chacun des ions, à savoir :  $\text{PaF}_8^{3-}$ – $\text{PaF}_7^{2-}$ – $(\text{PaF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O})$ – $(\text{PaF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$ – $(\text{PaF}_4^+ \cdot 3 \text{H}_2\text{O})$ – $(\text{PaOF}_5^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O})$ – $(\text{PaOF}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O})$ – $(\text{PaOF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O})$ – $(\text{PaOF}_2^+ \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$ – $(\text{PaO}_2\text{F} \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$ – $(\text{PaO}_3\text{F}^{2-} \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$ – $\text{PaO}_4\text{F}^{4-}$ .

La figure 2 représente les énergies de formation obtenues selon l'expression :

$$\Delta H_f(\text{PaO}_n\text{F}_m \cdot x\text{H}_2\text{O}) = H(\text{PaO}_n\text{F}_m \cdot x\text{H}_2\text{O}) - H\text{Pa}^{\text{sol}} - \frac{1}{2} nH(\text{O}_2^{\text{gaz}}) - \frac{1}{2} mH(\text{F}_2^{\text{gaz}}) - xH(\text{H}_2\text{O}^{\text{liq}})$$

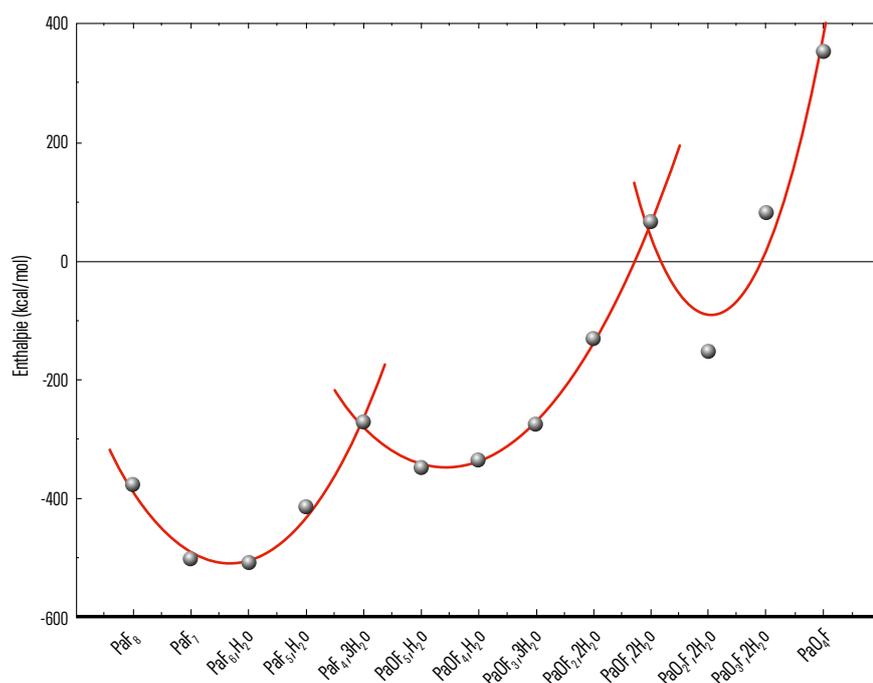
Elle fait apparaître trois séries avec trois minima qui correspondent aux complexes stables  $\text{PaF}_7^{2-}$ ,  $(\text{PaOF}_5^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O})$  et  $(\text{PaO}_3\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ . La dernière série, à l'exception de  $(\text{PaO}_2\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O})$ , ne possède pas d'autre complexe stable. On observe au cours de la dynamique une dissociation de  $(\text{PaOF}_2^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  et  $\text{PaO}_3\text{F}^{2-}$  en  $(\text{PaO}_2\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  selon les réactions :



Il faut également noter que  $(\text{PaF}_4^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  évolue vers l'hydroxyde  $\text{PaF}_4\text{OH}$  :



En conclusion nous noterons qu'il est possible par la QMD de déterminer la stabilité des fluorures de protactinium en solution, où trois complexes ioniques et un hydroxyde sont trouvés stables. Au-delà, ce travail indique qu'il est aujourd'hui possible de réaliser des expériences numériques réalistes sur des ions en solution lorsque la dangerosité de l'ion (actinide) limite les manipulations de laboratoire.



**FIGURE 2**  
Énergies de formation des complexes fluoro et oxo-fluoro de Pa.

# RENTRÉE ATMOSPHÉRIQUE: ÉTUDES PROSPECTIVES SUR LE PHÉNOMÈNE D'ABLATION

L'étude et la modélisation des phénomènes d'ablation de matériaux de protection thermique sont d'une importance cruciale pour le dimensionnement des corps de rentrée. Les phénomènes considérés, à la confluence de la mécanique des fluides, de la physique des gaz et des solides et de la chimie, sont loin d'être parfaitement connus et nécessitent un effort constant d'études.



**J. COUZI**

CEA - Cesta

**X. LAMBOLEY**

**C. LEVET**

Laboratoire des composites  
thermostructuraux de  
Bordeaux (LCTS), UMR 5801  
CNRS - CEA - Université de  
Bordeaux - Safran Ceramics,  
Pessac

Lorsqu'un corps rentre dans l'atmosphère à plusieurs milliers de mètres par seconde, le cisaillement du fluide à la paroi entraîne un échange important de masse, quantité de mouvement et énergie vers la surface [1]. Les quantités de chaleur sont telles qu'il est indispensable d'utiliser des matériaux de protection thermique dont la dégradation contrôlée s'effectue par réactions physico-chimiques endothermiques avec l'écoulement. La disparition de matière en surface s'appelle ablation, la dégradation interne du matériau par seul échauffement (typiquement pour une résine) se nomme pyrolyse (figure 1). Cette ablation est inhomogène. Pour un matériau tissé de fibres de carbone, la rugosité initiale (quelques microns) est un facteur déclenchant de la transition laminaire-turbulent. Une augmentation drastique des flux de chaleur apparaît, induisant des creusements différentiels. Lorsque l'écoulement devient totalement turbulent, ces creusements millimétriques (gouges) deviennent réguliers, accroissant les flux de chaleur avec une influence évidente sur le dimensionnement.

Les études prospectives recouvrent quatre thèmes :

- l'ablation à l'échelle mésoscopique : évolution des rugosités ;
- l'ablation tridimensionnelle : approche du phénomène de gouges influant sur l'échauffement et les coefficients aérodynamiques ;
- l'ablation diphasique : prise en compte d'une couche liquide ;
- l'amélioration des modèles d'ablation.

## THÈME 1 : ABLATION À L'ÉCHELLE MÉSCOPIQUE

Les résultats, aussi bien expérimentaux que numériques, d'une thèse [1] ont permis de préciser l'origine de la rugosité apparente du matériau due, d'une part, aux différences de réactivité des constituants en phase d'oxydation sous air, d'autre part, à l'influence plus ou moins importante, suivant l'échelle considérée, du transfert convectif dû à l'écoulement (figure 2).

## THÈME 2 : ABLATION TRIDIMENSIONNELLE

Le phénomène des gouges, très répandu dans la nature (figure 3), n'est pas modélisé pour le moment, entraînant une incertitude sur la forme aérodynamique. L'étude en cours porte sur la détermination des instabilités de l'écoulement, avec transport d'oxydant

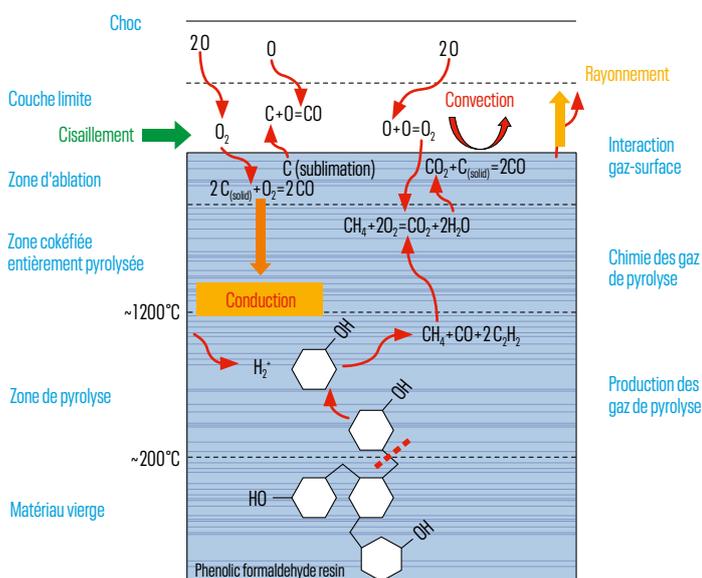


FIGURE 1

Descriptif des différents phénomènes d'ablation et de pyrolyse (réf. NASA).

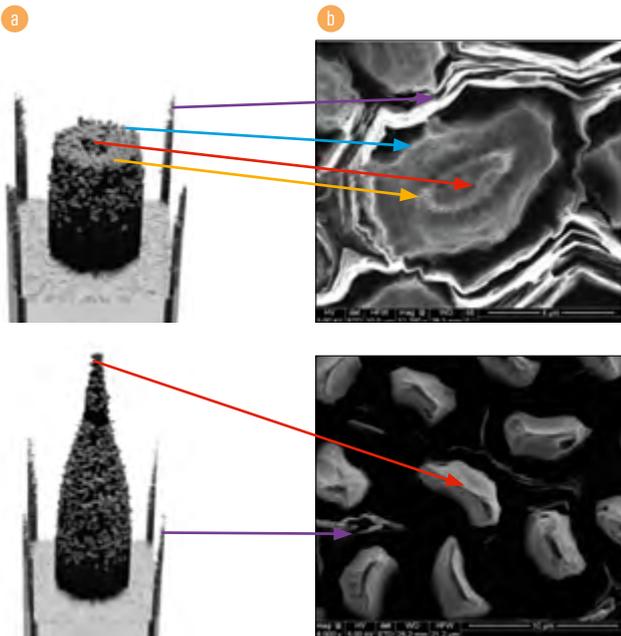


FIGURE 2

Comparaison entre (a) la simulation numérique (permettant d'interpréter l'aspect topologique des fibres) et (b) l'observation au microscope électronique de la morphologie à l'échelle des fibres du matériau 3D carbone/carbone après ablation sous air.

à la paroi qui s'ablate suivant une réaction chimique hétérogène. Il ressort que le phénomène de gouges n'est pas dû à la transition, mais est associé à un écoulement partiellement turbulent.

### THÈME 3 : ABLATION DIPHASIQUE

Des matériaux ablatifs peuvent comporter une couche liquide due à la fusion d'un des composants du matériau (figure 4). C'est un problème complexe que nous traitons de deux façons différentes :

- une simulation par modèle ingénieur calée sur des essais au sol et en vol ;
- une simulation par calcul exact triphasique avec traitement par interphase diffuse (liquide/gaz). Ce travail en cours s'appuiera sur des données expérimentales (tension superficielle, mouillabilité, viscosité de la phase liquide), délicates à obtenir pour des températures de plusieurs milliers de degrés.

### THÈME 4 : AMÉLIORATION DES MODÈLES D'ABLATION

Les modèles d'ablation utilisés dans les codes de dimensionnement traitent l'ensemble des phénomènes physico-chimiques amenant à la disparition de matière en surface, notamment le

débit de diffusion chimique d'espèces dans l'écoulement, comme l'oxygène consommant le matériau carbone de paroi. Ils reposent sur une simulation simplifiée de ce phénomène par analogie avec un écoulement de Couette qui, joint à des équations de conservation, permet d'obtenir des tabulations reliant la perte de masse à la température, la pression et le coefficient de transfert de chaleur.

Le couplage avec l'écoulement est relativement faible (peu de rétroaction dans les phénomènes chimiques) ; une amélioration poursuivie est de coupler la résolution des équations de Navier-Stokes multiespèces avec des conditions plus générales de paroi. Ceci n'est devenu accessible que par l'augmentation des puissances de calcul, les systèmes à résoudre étant très lourds (nombreuses espèces chimiques, temps caractéristiques des réactions très disparates). Une approche par étapes de difficulté croissante a été choisie. Première étape : passer des tabulations de taux d'ablation couplées à une résolution simplifiée de l'écoulement, à un couplage avec résolution par équations de Navier-Stokes de l'écoulement avec chimie de l'air. Deuxième étape : résoudre directement les phénomènes de chimie hétérogène à la paroi couplés à l'écoulement avec chimie de l'air et espèces dégazées (équations de Navier-Stokes multiespèces).

En conclusion, les thèmes évoqués représentent de manière non exhaustive les différents axes d'amélioration de nos connaissances dans le domaine de l'ablation. Le travail est soutenu par une volonté forte d'intégrer plus de physique afin d'améliorer le caractère prévisionnel de nos modélisations par extension des domaines d'utilisation.

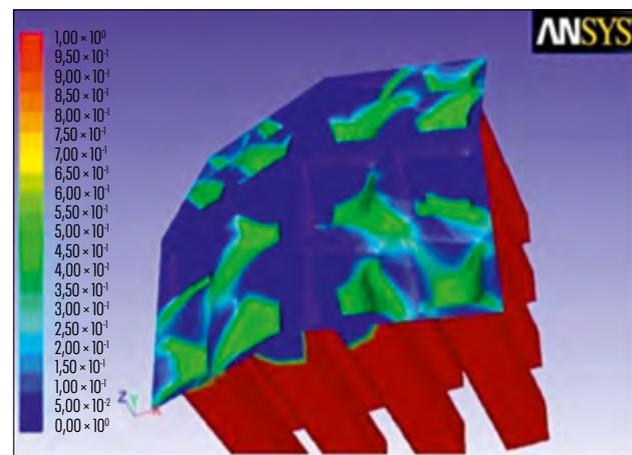


FIGURE 4

Ablation liquide. Schématisation des phénomènes à considérer.

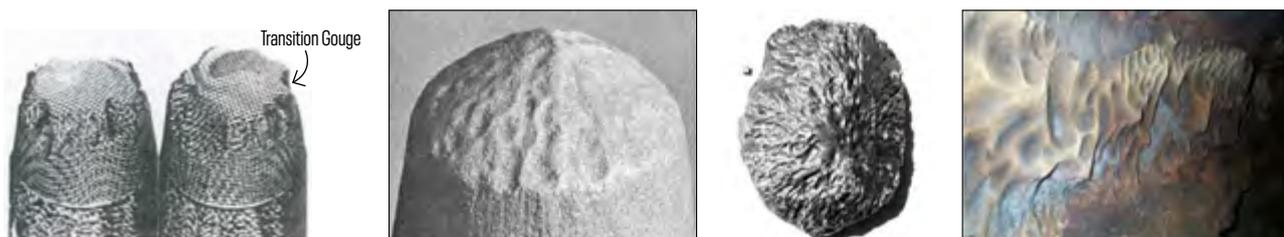


FIGURE 3

Gouges présentes de gauche à droite sur des protections thermiques testées au sol, en vol, une météorite, une paroi de rivière souterraine.

**RÉFÉRENCES** [1] G. DUFFA, *Ablative Thermal Protection Systems Modeling*, American institute of aeronautics and astronautics (AIAA) Education Series (2013). [2] C. LEVET, *Ablation de matériaux carbonés sous très haut flux : étude multi-physique et couplage avec l'écoulement*, thèse de doctorat soutenue le 5/04/2017 et délivrée par l'université de Bordeaux.

# 2007-2017, UNE DÉCENNIE DE PROGRÈS DANS L'ANALYSE DU TRITIUM ORGANIQUEMENT LIÉ (TOL)

Dans les pays où des rejets de tritium dans l'environnement ont lieu, un intérêt de plus en plus grand pour la compréhension de son comportement et de son impact potentiel est observé. En effet, le tritium rejeté ne se trouvant pas seulement sous forme d'eau tritiée, mais également incorporé dans des composés organiques du cycle du vivant, de nombreuses questions sur le devenir des formes physico-chimiques du tritium dans les systèmes biologiques sont posées. De plus, la mesure de la concentration en activité du tritium organiquement lié dans des échantillons de l'environnement est plus longue et elle est caractérisée par une incertitude associée plus importante. De ce fait, l'intérêt porté à l'analyse du tritium organiquement lié a crû fortement au cours de ces dix dernières années.



**N. BAGLAN**

CEA - DAM Île-de-France

**C. COSSONNET**

Laboratoire de métrologie de la radioactivité dans l'environnement (LMRE), Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire (IRSN), Orsay

**E. ANSOBORLO**

CEA - DEN Marcoule

Le tritium ( $^3\text{H}$  ou T), isotope radioactif de l'hydrogène, est un émetteur  $\beta$  pur, d'énergie maximum 18,6 keV, de période 12,3 ans, dont l'inventaire permanent naturel est de 3,5 kg à l'échelle planétaire. Il se comporte principalement dans l'environnement selon le cycle de l'eau (HTO ou eau tritiée) et peut, lors de la photosynthèse, intégrer le métabolisme des molécules organiques dans les organismes vivants et former la fraction tritium organiquement lié (TOL).

D'un point de vue analytique, la procédure expérimentale à suivre pour quantifier le tritium diffère en fonction de la forme (gazeuse, liquide, organique) considérée. Les méthodes de détermination du tritium dans des matrices aqueuses et/ou gazeuses sont largement documentées et intégrées dans les programmes de surveillance des installations rejetant du tritium. Au début des années 2000, les points faibles identifiés, en ce qui concerne l'analyse des diverses fractions de tritium dans des échantillons de l'environnement, à savoir le TED (tritium de l'eau de déshydratation) et le TOL, étaient l'absence de procédure validée, et donc de norme, et le manque de matériaux de référence certifiés [1].

Dans un objectif de suppression de ces points faibles, de nombreuses actions relatives à l'analyse des fractions de tritium, et donc du tritium organiquement lié, ont été menées au cours de ces dix dernières années. Le fil conducteur a tout d'abord été le développement et la validation d'une procédure analytique de détermination des fractions de tritium dans plusieurs pays, dont la France [2,3].

En l'absence de matériau de référence certifié (MRC), le processus de validation s'est tout d'abord basé sur des exercices interlaboratoires (EIL) organisés au niveau national. La limitation principale en était le faible nombre de participants potentiels allant d'un laboratoire dans certains pays, à une dizaine en France. La solution trouvée pour pallier cet inconvénient a été la création d'un groupe de travail international [4].

L'élargissement à l'échelle internationale a permis l'organisation de trois EIL entre 2013 et 2017 avec un nombre d'inscrits de 24 en 2013 à 28 en 2017, avec une dizaine de nouveaux labo-

Année	2013	2015	2017
Nature de l'échantillon	Pomme de terre	Blé	Herbe
Concentration en activité (Bq·kg <sup>-1</sup> )	140	40	240
Écart type relatif (%)	18	12	20
Laboratoires dont les résultats sont trop dispersés	0	2	4
Laboratoires dont la valeur moyenne est aberrante	1	0	1

**TABEAU 1**

Résultats des trois premiers EIL du groupe OBT international en Bq·kg<sup>-1</sup> d'échantillon déshydraté.

ratoires à chaque exercice. Dans le même temps, la proportion de résultats rendus en Bq·kg<sup>-1</sup> d'échantillon sec, unité usuelle pour la surveillance environnementale des centres, a augmenté, passant de 60% en 2013 à environ 70% en 2017. Trois matrices différentes (pomme de terre, blé et herbe) ont été utilisées au cours de ces trois EIL. Les résultats obtenus permettent de tirer un certain nombre de conclusions (**tableau 1**) : la dispersion des résultats de l'ensemble des laboratoires est stable et semble indépendante de l'activité présente. Les deux explications les plus plausibles en sont (i) un nombre de nouveaux laboratoires plus restreint lors de l'exercice de 2015, et (ii) des niveaux d'activité proches des limites de fonctionnement des appareils sur les exercices de 2013 et 2017, tandis qu'en 2015 l'activité à mesurer est inférieure à la limite de détection de la méthode.

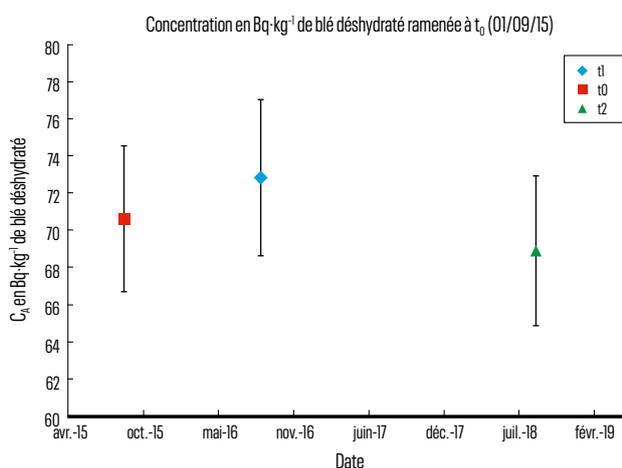
Par ailleurs, l'échantillon de blé utilisé pour l'exercice de 2015 sert dans une étude prospective visant à établir un MRC. Après trois ans de stockage, le matériau semble stable, l'activité mesurée dans l'eau de combustion étant constante (**figure 1**).

Les dix dernières années ont permis de mettre en avant la compétence des laboratoires français pour l'analyse des formes de tritium dans l'environnement au travers de la validation d'une méthode, puis la rédaction d'une norme.

Durant cette période, la procédure analytique utilisée a été fiabilisée et les étapes réalisées, optimisées. Par exemple, une détermination expérimentale du pourcentage massique d'hydrogène, valeur indispensable à la conversion d'un résultat en Bq·L<sup>-1</sup> d'eau de combustion en un résultat en Bq·kg<sup>-1</sup> d'échantillon sec (ou inversement), est maintenant utilisée par la grande majorité des laboratoires français. L'ensemble des améliorations

a également permis de normaliser uniquement l'analyse du TOL pour laquelle un consensus international existe quant à sa définition.

À court ou moyen terme, une démonstration de la pertinence d'un échantillon de blé comme MRC pour les céréales est envisagée. Une validation de la robustesse de la méthode d'analyse du TOL, en travaillant non plus sur des matrices végétales, mais des matrices animales comme un poisson du Canada ou une viande bovine provenant de France, est à l'étude.



**FIGURE 1**

Évolution de la concentration en activité en TOL en Bq·L<sup>-1</sup> d'eau de combustion entre 2015 et 2018.

**RÉFÉRENCES [1]** Autorité de sûreté nucléaire, *Livre blanc du tritium* (2010), disponible à l'adresse <http://www.asn.fr>. **[2]** Commission d'établissement des méthodes d'analyse (CETAMA) du CEA, *Méthode 384: Analyse des radionucléides dans l'environnement - Analyse du tritium dans les matrices environnementales*, CEA-DEN Marcoule (2013). **[3]** Norme XP M60-824, *Méthode d'essai pour l'analyse du tritium de l'eau libre (TED) et du tritium organiquement lié dans les matrices environnementales*, AFNOR éditions (2016). **[4]** N. BAGLAN *et al.*, «Organically bound tritium (OBT) behaviour and analysis: Outcomes of the seminar held in Balaruc les Bains in May 2012», *Radioprotection*, **48**, p. 127-144 (2013).

# PRISE EN COMPTE DES RÉACTIONS CHIMIQUES LORS DE LA DISPERSION ATMOSPHERIQUE

En tant qu'exploitant nucléaire, le CEA a l'obligation de présenter l'impact de ses rejets, potentiels ou réels, sur la population riveraine et l'environnement. À ce titre, le pôle de compétences CEA « Impact radiologique et chimique » propose des modèles qui sont ensuite implantés dans le logiciel CERES® (Code d'évaluations rapides environnementales et sanitaires), développé par le CEA et qui permet d'évaluer l'impact sur la population des rejets émis dans l'environnement. Ces méthodes requièrent des données, en particulier pour appréhender correctement la chimie de l'atmosphère. Ainsi, le CEA et l'université Clermont-Auvergne développent des modèles avancés de chimie de l'atmosphère en phase aqueuse couplée à la phase gazeuse.



**M. MONFORT**  
**P. ARMAND**  
**L. PATRYL**  
**M. LAMBERT WENTZLER**  
**C. MOULIN**  
**N. CHAUMERLIAC**  
**L. DEGUILLAUME**

CEA - DAM Île-de-France

**N. CHAUMERLIAC**  
**L. DEGUILLAUME**

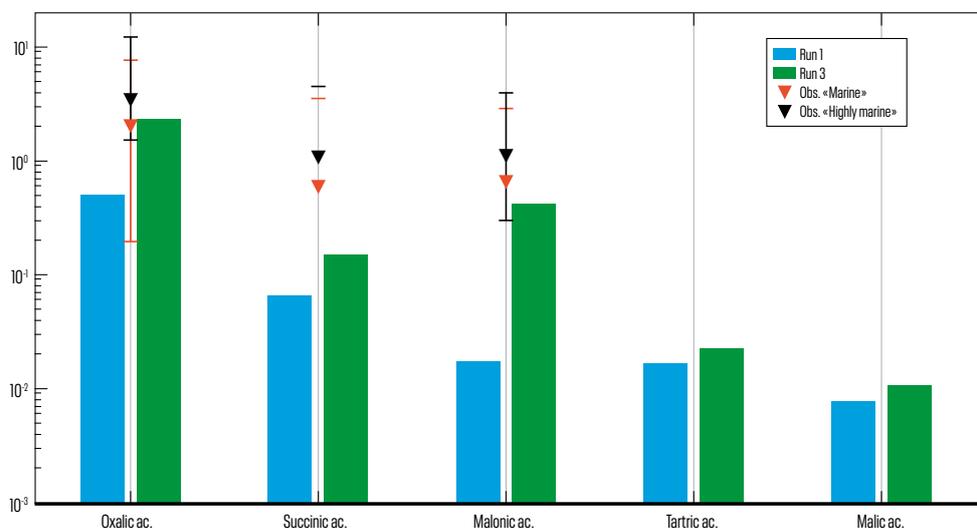
Laboratoire de météorologie physique (LAMP), UMR 6016 CNRS - Université Clermont-Auvergne, Clermont-Ferrand

**D**ans le cas de l'évaluation de l'impact de rejets de radionucléides, la forme physico-chimique de l'élément émis impacte les conséquences par inhalation par l'intermédiaire du type d'absorption (*Fast, Medium, Slow*), qui conditionne le choix de la dose par unité d'incorporation (DPUI) par inhalation à utiliser. À titre d'exemple, dans le cas des isotopes de l'uranium, la DPUI par inhalation pour un adulte du public varie d'un facteur proche de 10 selon le type d'absorption, la forme F, valable pour la plupart des



**FIGURE 1**

Test de sensibilité à la prise en compte des réactions avec le fond atmosphérique lors de son transport d'un rejet fictif d'ammoniac depuis une installation industrielle sur les rives de l'étang de Berre. La figure montre la progression du panache **(a)** sans considérer et **(b)** en considérant les réactions de dégradation du produit chimique.



**FIGURE 2**

Test de sensibilité des concentrations en acides carboxyliques à la nucléation en gouttes de nuage. Les symboles correspondent aux moyennes de mesures au sommet du Puy-de-Dôme pour deux conditions marines (*Marine* ou *Highly marine*), les barres à des simulations pour ces mêmes compositions atmosphériques (*runs* 3 et 1). Les concentrations plus fortes en espèces organiques particulaires activables en gouttes de nuage du *run* 3 amènent un meilleur accord que le fond de référence du milieu marin très peu pollué du *run* 1.

composés hexavalents de l'uranium, conduisant à un impact 10 fois moins élevé que la forme S, associée aux composés très insolubles de l'uranium. On peut noter que le type d'absorption le plus conservatif, même associé à une même forme chimique, dépend des éléments. Par exemple, dans le cas des isotopes du plutonium, au contraire des isotopes de l'uranium, le type d'absorption le moins pénalisant est la forme S, associée aux oxydes insolubles de plutonium.

Certains éléments, comme l'uranium, peuvent conduire à la fois à un impact toxique et radiologique, le risque prépondérant dépendant de l'enrichissement. Ces deux impacts doivent être traités conjointement ; la forme chimique présente modifiera à la fois l'impact toxique (choix de la valeur toxicologique de référence (VTR) la plus pertinente ou du seuil accidentel) et radiologique par le choix du type d'absorption.

En situation accidentelle, notamment en cas d'incendie, l'impact potentiel des produits de décomposition des substances émises doit pouvoir être quantifié. Ces réactions devront être intégrées dans les évolutions à venir du logiciel CERES®. Il peut s'agir par exemple d'accidents sur de l'UF<sub>6</sub>, qui se décompose en HF et UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Ces composés ont des impacts chimiques différents du composé initial.

En parallèle, la recherche a porté sur les méthodes de prise en compte des modèles de réactions chimiques dans les modèles de transport atmosphérique développés au CEA.

Pour répondre à cette problématique, le CEA et le Laboratoire de météorologie physique à Clermont-Ferrand mènent des recherches, depuis une dizaine d'années, afin de coupler des modèles de chimie et transport atmosphérique et de les intégrer dans des maquettes logicielles [1]. En l'état, il est possible d'activer le modèle de chimie lors d'un calcul réalisé à partir d'un modèle de dispersion à bouffées gaussiennes. Ainsi, la [figure 1](#) montre la répartition d'un rejet fictif d'ammoniac avec prise en compte des réactions d'oxydation et de photolyse de ce produit chimique, qui en diminuent significativement la concentration dans l'atmosphère, donc les effets potentiels.

Les développements en modélisation chimique et microphysique ont fait l'objet d'une validation très exigeante par sa complexité, au moyen de données expérimentales recueillies, entre autres, dans les nuages de la station internationale au sommet du Puy-de-Dôme [2]. À titre d'exemple, la [figure 2](#) compare les concentrations en acides carboxyliques simulées et mesurées en considérant alternativement deux fonds chimiques atmosphériques de nature plus ou moins maritime. On constate que l'accord est satisfaisant, particulièrement quand la teneur en particules organiques est la plus forte.

Ces différents aspects confirment qu'il est indispensable que les rejets soient bien quantifiés et caractérisés d'un point de vue chimique par les installations, afin que les études d'impact puissent être menées à bien de façon la plus réaliste possible.

**RÉFÉRENCES** [1] C. ROSE, N. CHAUMERLIAC, L. DEGUILLAUME, H. PERROUX, C. MOUCHEL-VALLON, M. LERICHE, L. PATRYL, P. ARMAND, « Modeling the partitioning of organic chemical species in cloud phases with CLEPS (1.1) », *Atm. Chem. Phys.*, 18, p. 2225-2242 (2018). [2] C. BARBET, L. DEGUILLAUME, N. CHAUMERLIAC, M. LERICHE, E. FRENEY, A. COLOMB, K. SELLEGRI, L. PATRYL, P. ARMAND, « Evaluation of aerosol chemical composition simulations by the WRF-Chem model at the Puy-de-Dôme Station (France) », *Aerosol Air Quality Res.*, 16, p. 909-917 (2016).

### **Incinération de résines échangeuses d'ions contaminées par des émetteurs alpha**

F. GERMANEAU, L. VICHOT, F. LEMONT, S. FRANCOIS

### **Recyclage de sous-produits à base de Pu métal**

S. DUMONTET, G. BOURGÈS, L. LE SCANFF, S. FAURE, S. SAINTIGNON

### **Propriétés thermodynamiques des milieux chloro-fluorés**

J. CLAQUESIN, O. LEMOINE, L. MASSOT, M. GIBILARO, P. CHAMELOT, G. BOURGÈS

### **Problématique de la perméation des capsules expérimentées sur le LMJ**

G. LEGAY, J. BRAY, E. PECHE, N. CERMELLI, K. MOLINA, C. CHICANNE

### **Synthèse de terres rares : étude du vieillissement**

S. LE TACON, E. CERMELLI, R. BOURDENET, I. GEOFFRAY, C. CHICANNE, M. THEOBALD

### **Traitement des métaux tritiés de première barrière par fonderie sous vide**

M. OZAGAC, L. PESLAYRE

### **Résistance à la corrosion d'un alliage d'aluminium (7020) après différents traitements à base de Cr<sup>3+</sup>**

S. THIÉBAUT, S. RINGEVAL, L. JOLLY, M. HOCLET, V. VIGNAL

### **Dégradation de pièces en tantale par des métaux fondus. Application à la fabrication de creusets pour la pyrochimie**

L. CARETTE, D. COTTON, S. FAURE, V. VIGNAL, P. JACQUET

### **Caractérisation de nanobulles de <sup>3</sup>He dans les matériaux métalliques (MET, RMN, EELS)**

M. SÉGARD, S. CHALLET, A. FABRE

### **Mise en place d'une base de données de gestion d'enceintes climatiques**

A. COHONNER, S. DE VITO

### **La fluorescence X portable, premiers résultats d'un nouvel outil de mesures *in situ***

V. FROTTE

### **Transfert d'étalonnage par LIBS - Application à la quantification d'impuretés dans les matériaux nucléaires métalliques solides**

E. ROLLIN, J.-B. SIRVEN, D. CARDONA, O. MUSSET

### **Mise en place d'un circuit de comparaison analytique inter-laboratoires - Premiers résultats de caractérisation du matériau VAF**

M. CORNEILLAT, L. NGUYEN, D. CARDONA, V. FROTTE, F. PILLON

### **Développement et exploitation d'une méthode de datation d'uranium faiblement et hautement enrichi**

D. CARDONA, D. MALOUBIER

### **Mesure directe de traces d'actinides en solution par spectrométrie $\alpha$ non destructive**

N. SCHMITT

### **Mesures des isothermes de désorption d'un hydrure en état métastable**

S. CHALLET

### **Analyses gaz dédiées aux éléments légers**

F. BACHELET, C. MATZ, A. FABRE

### **Études expérimentales et numériques de l'autoradiolyse de l'eau tritriée confinée dans la Zéolithe**

C. CHAMBELLAND, J. RANDRIANANANDRAINA

### **Étude des cinétiques de dégradation thermique des explosifs**

V. LE GALLO, M. VAULLERIN, N. NARBONI, A. OSMONT

### **Étude théorique et expérimentale de l'amorçage en transition choc-détonation de compositions énergétiques intégrant des additifs oxydants et métalliques réactifs**

T. ELIA, G. BAUDIN, A. LEFRANÇOIS, M. GENETIER, L. CATOIRE, R. BOULANGER

### **Caractérisation moléculaire d'échantillons d'eau nuageuse collectés au Puy-de-Dôme par spectrométrie à résonance cyclonique des ions par transformée de Fourier**

A. BIANCO, M. VAITILINGOM, E. NICOL, N. CHAURMELIAC, L. DEGUILLAUME, M. BRIDOUX

### **Complexation des actinides pentavalents par les carbonates dans les conditions environnementales**

J. ALEXANDRE, N. DACHEUX, J. AUPIAIS

### **Validation de la chromatographie ionique pour l'analyse d'anions et cations dans des effluents de l'environnement**

A. RITT

### **Spéciation des radionucléides en milieu marin**

M. MALOUBIER, B. REEVES, M.-R. BECCIA, C. DEN AUWER, M. MONFORT, C. MOULIN

### **Utilisation d'adsorbants pour la capture et la concentration des radioxénons**

S. TOPIN, A. MONTPEZAT, A. CAGNANT, B. COASNE, D. FARRUSSENG

### **Désactivation de la zéolithe Ag@ZSM-5 dans un procédé d'adsorption du radioxénon**

A. MONTPEZAT, S. TOPIN, L. DELIÈRE, G. COUCHAUX, B. COASNE, D. FARRUSSENG

### **Développement de géopolymères pour l'immobilisation de déchets liquides alpha**

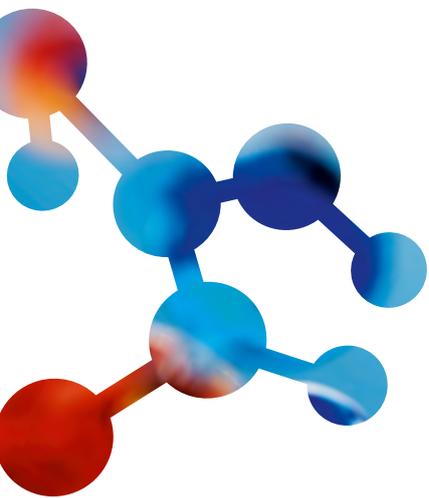
B. PLANEL, D. LAMBERTIN, L. VICHOT, A. LEDIEU, R. COLLIER

### **Substitution des produits à base de chrome VI : l'Alodine 1200 et Déoxidine D4**

M. HOCLET, J.-F. MARIAGE, S. RINGEVAL, S. THIÉBAUT, V. VIGNAL

# ALBUM PHOTOS





# FOCUS **CHOCs** N°6

ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES À LA DIRECTION DES APPLICATIONS MILITAIRES **NOVEMBRE 2019**

## **LA CHIMIE** AU CŒUR DES ENJEUX DU FUTUR

**3<sup>ES</sup> JOURNÉES DE LA CHIMIE  
AU CEA - DAM**

**CEA/DAM**

Institut supérieur des études nucléaires de défense (ISENDé)

Bruyères-le-Châtel, F-91297 Arpajon Cedex

Tél. : 33 (0)1 69 26 76 98 - Courriel : [chocs@cea.fr](mailto:chocs@cea.fr)

Cette revue est consultable à l'adresse [www-dam.cea.fr](http://www-dam.cea.fr)

