

## **Étude des mécanismes de vieillissement, sous irradiation, des isolants en polymère des câbles de centrale nucléaire**

Dans le cadre de l'allongement de la durée de fonctionnement des centrales nucléaires, une des problématiques est le vieillissement des isolants en polymère des câbles de centrale. En effet, ces dernières contiennent des centaines de kilomètres de câbles électriques, de dizaines de types et tailles différents. Leur comportement doit être compris non seulement pour établir les critères de fin de vie par perte des propriétés fonctionnelles, mais aussi pour mieux prédire leur durée de vie. Il faut également prendre en compte le fait que les câbles sont des matériaux complexes : ainsi, chaque câble est composé d'un conducteur électrique, d'un isolant (en polymère), d'un blindage et d'une gaine (en polymère également).

Jusqu'à maintenant, la prédiction de la durée de vie des câbles a principalement été réalisée en utilisant l'approche d'Arrhenius, c'est-à-dire un phénomène thermiquement activé [1-3]. La plupart du temps, les vieillissements sont réalisés à différentes températures et/ou irradiations [4-5], puis les polymères sont caractérisés et les résultats extrapolés pour estimer leur durée de vie. Cette approche présente l'avantage d'être simple et rapide mais est très critiquée du point de vue de la représentativité et de la compréhension des mécanismes, au moins en partie car les vieillissements déduits sont fortement dépendants de la composition du polymère industriel : ils ne sont donc pas généralisables.

Dans l'industrie, le critère de fin de vie choisi pour le remplacement des câbles de centrale est un critère mécanique, car celui-ci évolue de façon moins abrupte que le critère électrique. Néanmoins, l'analyse est destructrice et nécessite une grande quantité de matière.

Ainsi, dans le cadre de la problématique de l'allongement de la durée de vie des centrales, de nombreux axes de recherche peuvent être envisagés. Dans un premier temps, les conditions de vieillissement peuvent être améliorées, pour s'approcher au mieux des conditions de vieillissement en centrale (vieillissement thermo-radio-oxydatif [6-7]). L'amélioration de ces conditions de vieillissement permettra, dans un second temps, de mieux comprendre les mécanismes de vieillissement des polymères, et ainsi d'identifier les paramètres clés de l'évolution de la composition du matériau qui régissent le vieillissement. Enfin, la validation d'une nouvelle technique analytique, permettant de caractériser le matériau de façon non destructive, permettrait à terme de remplacer le suivi des propriétés fonctionnelles (allongement à rupture [8-10]), qui nécessite une grande quantité de matière tout en étant destructrice.

Peuvent être considérés deux types de vieillissement : le vieillissement en conditions normales et en conditions accidentelles. En conditions normales, il est typiquement considéré que le câble est vieilli en conditions oxydantes sous rayonnements gamma à une température d'environ 50°C, le débit de dose étant de l'ordre de 1 kGy par an. En conditions accidentelles, un effet simultané de haute température, forte dose, humidité, produits chimiques etc. est rencontré. Généralement, les conditions accidentelles sont simulées avec des rayonnements gamma. Néanmoins, ce sont majoritairement des rayonnements beta ainsi que des neutrons qui sont émis en conditions accidentelles. Pour se rapprocher autant que possible des profils de dose et débit de dose dans le polymère, des irradiations avec des ions peuvent être envisagées. La plus grande partie de la thèse sera consacrée au vieillissement normal.

L'objectif de cette thèse sera multiple. Tout d'abord, le protocole de vieillissement des câbles sera revu, en se basant sur la pré-irradiation des matériaux pour 1) consommer les antioxydants, 2) introduire des défauts dans la chaîne polymère, mais de façon contrôlée [aux faibles doses, la création de défauts est relativement linéaire avec la dose], et 3) étudier le vieillissement thermique de ces matériaux pré-irradiés. Ce protocole, où l'effet de l'irradiation et de la température sont étudiés de façon séquentielle, pourra être complété par du vieillissement en température de façon simultanée. Ces deux méthodes de vieillissement devraient permettre d'accélérer le vieillissement de façon contrôlée.

La modification des matériaux, issues de la radio-oxydation et/ou de la thermo-oxydation, sera analysée par les différentes techniques analytiques disponibles au SECR. Ainsi, la consommation des additifs pourra être suivie par spectrométrie de masse munie d'une source DART (Direct Analysis in Real Time), tandis que l'ajout de défauts dans la chaîne polymère pourra être suivi par spectrométrie de masse munie d'une source ASAP (Atmospheric Solids Analysis Probe) [11]. De plus, le LRMO a une grande expérience dans la consommation d'oxygène et la formation de gaz issus de la modification des

polymères [12-13]. La formation de gaz étant le meilleur indicateur des processus primaires intervenant sous radio-oxydation et/ou de la thermo-oxydation, d'importantes connaissances pourront être acquises sur les mécanismes de vieillissement des polymères en condition nucléaire.

Au niveau moléculaire, la création de défauts pourra également être suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [14]. Cette technique analytique permettra par exemple de suivre la formation de groupements carbonyles, dans la région 1800-1680  $\text{cm}^{-1}$ , qui sont formés lors de l'oxydation du polymère radio-oxydé et/ou thermo-oxydé. L'attribution ainsi que la quantification des différents types de liaisons C=O (cétones, acides carboxyliques...) est difficile du point de vue expérimental en raison du recouvrement des bandes infrarouge. Pour identifier et quantifier finement nouvelles liaisons formées, il est prévu d'utiliser la modélisation par une approche *ab initio* basée sur la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [15].

Enfin, le doctorant prendra en compte les principaux facteurs de vieillissement des câbles en centrale nucléaire. Ainsi, le vieillissement en conditions normales mais aussi le vieillissement conditions accidentelles seront étudiés. Le SRMP a une plateforme d'irradiation avec des ions (JANNuS pour Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le Nucléaire et la Simulation), tandis que le SECR est spécialiste dans le montage d'expériences dédiées à l'irradiation de polymères avec des ions, ainsi qu'à l'exploitation des données et l'analyse/la compréhension des résultats.

Ainsi, le doctorant acquerra ainsi une forte compétence en radiolyse des polymères, sous différentes conditions de vieillissement, de façon aussi bien expérimentale que via la simulation numérique.

## **Bibliographie**

- [1] J.W. Tamblyn & G.C. Newland *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 2251 (1965)
- [2] K.T. Gillen et al. *Polym. Deg. Stab.* **87**, 57 (2005)
- [3] M. Ekelund et al. *Polymer Testing* **30**, 86 (2011)
- [4] R.L. Clough & K.T. Gillen *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **19**, 2041 (1981)
- [5] B. Bartoníček, V. Hnát & V. Placek *Radiat. Phys. Chem.* **52**, 639 (1998)
- [6] V. Placek & T. Kohout *Radiat. Phys. Chem.* **79**, 371 (2010)
- [7] T. Seguchi et al. *Radiat. Phys. Chem.* **80**, 268 (2011)
- [8] K.T. Gillen & R.L. Clough *Radiat. Phys. Chem.* **18**, 679 (1981)
- [9] K.T. Gillen et al. *Polym. Deg. Stab.* **91**, 1273 (2006)
- [10] K.T. Gillen et al. *Polym. Deg. Stab.* **91**, 2146 (2006)
- [11] D. Lebeau & M. Ferry *Anal. Bioanal. Chem.* **407**, 7175 (2015)
- [12] M. Ferry et al. *Nucl. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **334**, 69 (2014)
- [13] M. Ferry et al. *Radiat. Phys. Chem.* **118**, 124 (2016)
- [14] Y. Ngonon-Ravache et al. *Polym. Deg. Stab.* **111**, 89 (2015)
- [15] S. Baroni et al., *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001)

## **Contacts**

SECR : Muriel Ferry [muriel.ferry@cea.fr](mailto:muriel.ferry@cea.fr) (encadrant de thèse)

SRMP : Guido Roma [guido.roma@cea.fr](mailto:guido.roma@cea.fr) (directeur de thèse)

CIMAP : Yvette Ngonon-Ravache [ngono@ganil.fr](mailto:ngono@ganil.fr) (directeur de thèse)