



DIRECTION DE L'ENERGIE NUCLEAIRE
DEN/SACLAY

DEPARTEMENT DE PHYSICO-CHIMIE

SERVICE D'ETUDE DU COMPORTEMENT DES RADIOELEMENTS

**DOSSIER OPERATIONNEL SUR LES MODELES DE TERME SOURCE DU COMBUSTIBLE USE EN
ENTREPOSAGE ET EN STOCKAGE**

C. FERRY, P. LOVERA, C. POINSSOT, A. POULESQUEN

Réf: RT DPC/SECR 04-033 indice A
CEA/DEN/SAC/DPC/SECR-DO 245

Décembre 2004

**Les informations contenues dans ce document ne peuvent être reproduites
ou transmises à des tiers sans autorisation du Département de Physico Chimie**

Commissariat à l'Énergie Atomique
DEN/DPC/SECR - Bâtiment 450
91191 GIF SUR YVETTE Cedex

Nature du document : Rapport Technique

Titre : DOSSIER OPERATIONNEL SUR LES MODELES DE TERME SOURCE DU COMBUSTIBLE USE EN ENTREPOSAGE ET EN STOCKAGE

Auteur : C. Ferry, P. Lovera, C. Poinssot, A. Poulesquen

Résumé : Français L'entreposage à sec de longue durée et le stockage géologique direct de combustibles irradiés sont deux options de gestion des déchets nucléaires de haute activité et à vie longue étudiées dans le cadre de la loi Bataille. Ce document présente de manière synthétique les modèles de relâchement des radionucléides pour un entreposage à sec ou un stockage géologique de combustibles usés. Ces modèles opérationnels ont été développés dans le cadre du Programme de Recherches sur l'Evolution à long terme des Combustibles Irradiés. Ils reposent sur une simplification des mécanismes d'évolution du combustible usé en adoptant une approche conservatrice. Des voies d'amélioration ont été identifiées pour réduire les conservatismes.

Résumé : Anglais Long-term dry storage and direct geological disposal of spent nuclear fuel are two options for nuclear waste management studied in the framework of the 1991 French law. This report briefly describes the source term models developed for dry storage and geological disposal of spent fuel. These models have been developed in the framework of the research program on the spent fuel long term evolution (PRECCI project). These models are called operational because they are based on a simplification of evolution processes by using a pessimistic approach when uncertainties subsist. Potential improvements have been identified.

Mots clés : Combustibles irradiés, entreposage à sec, stockage géologique, modèles opérationnels, relâchement, radionucléides

SOMMAIRE

1	CONTEXTE	6
2	COMPORTEMENT A LONG TERME DU COMBUSTIBLE IRRADIE	7
	2.1 EVOLUTION DU CRAYON COMBUSTIBLE EN SYSTEME FERME	7
	2.1.1 Evolution chimique	7
	2.1.2 Evolution physique	8
	2.1.3 Evolution de la localisation des radionucléides dans le crayon	9
	2.1.4 Evolution de la gaine du crayon	9
	2.2 EVOLUTION DU COMBUSTIBLE IRRADIE SOUS AIR	9
	2.3 COMPORTEMENT DU COMBUSTIBLE SOUS EAU	10
	2.3.1 Le relâchement des radionucléides	10
	2.3.2 Dissolution du combustible usé	11
	2.4 CONCEPT DE MODELE OPERATIONNEL	12
3	MODELE OPERATIONNEL DE RELACHEMENT DES RADIONUCLEIDES EN ENTREPOSAGE A SEC	13
	3.1 INTRODUCTION	13
	3.2 MODELE D'IRF	14
	3.2.1 Les radionucléides d'intérêt	14
	3.2.2 Les produits de fission ou d'activation gazeux ou très volatils – ³ H, ⁸⁵ Kr, ³⁶ Cl, ¹⁴ C, ¹²⁹ I.....	14
	3.2.3 Les produits de fission peu volatils – ⁷⁹ Se, ⁹⁰ Sr, ¹³⁴ Cs, ¹³⁵ Cs, ¹³⁷ Cs	16
	3.2.4 Les descendants gazeux – ²²⁰ Rn et ²²² Rn.....	18
4	MODELE OPERATIONNEL DE RELACHEMENT DES RADIONUCLEIDES EN STOCKAGE GEOLOGIQUE PROFOND	19
	4.1 INTRODUCTION	19
	4.2 MODELE D'IRF	19
	4.2.1 IRF _o pour des combustibles UOX et MOX	20
	4.2.2 IRF(t) pour des combustibles UOX et MOX.....	20
	4.3 MODELE D'ALTERATION DE LA MATRICE SOUS EAU	22
5	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	24
6	REFERENCES.....	26

GLOSSAIRE

MOX : Combustible d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium

UOX : Combustible d'oxyde d'uranium

URE : Combustible d'oxyde d'Uranium de Retraitement ré-Enrichi

1 CONTEXTE

En 1991, la loi Bataille divise les recherches à mener en France pour la gestion des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue selon trois axes majeurs :

- l'Axe 1, piloté par le CEA, est dédié à la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans les déchets ;
- l'Axe 2, piloté par l'ANDRA, regroupe les études sur les possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes ;
- l'Axe 3, piloté par le CEA, porte sur les procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface ou sub-surface de ces déchets.

L'entreposage à sec de longue durée (jusqu'à 300 ans) et le stockage géologique direct des colis de combustibles irradiés sont ainsi deux options de gestion étudiées dans le cadre de la loi¹. Les recherches menées sur le comportement à long terme des colis de combustibles irradiés s'inscrivent dans l'Axe 3. Elles sont développées dans le cadre du Programme de Recherches sur l'Evolution à long terme des Colis de Combustibles Irradiés (PRECCI).

Caractéristiques du colis : Le colis de déchets considéré ici est l'assemblage de combustibles irradiés sortant des piscines de refroidissement. Il s'agit de combustibles de type UOX, MOX ou URE ; leur taux de combustion est supérieur à 40 GWj.t¹.

Inventaire : Annuellement, sur 1150 tonnes de combustibles irradiés déchargées des réacteurs français, 850 tonnes sont retraitées à La Hague permettant de fabriquer du combustible MOX avec le Pu recyclé ou du combustible URE avec l'uranium issu du retraitement. Les 350 tonnes restantes sont entreposées en piscine à la Hague. Actuellement, 11400 tonnes de combustibles irradiés (en métal lourd) sont entreposées en piscines (La Hague et piscines sur site) dont un peu plus de 600 tonnes sont des combustibles MOX.

L'entreposage à sec ou le stockage géologique direct des combustibles non retraités sont deux solutions étudiées dans le cadre de la loi. Ce document a pour objet de définir la capacité de confinement des



Figure 1 : Assemblage combustible

¹ On rappelle qu'en France, les produits vitrifiés issus du retraitement des combustibles irradiés des réacteurs à eau sous pression constituent l'essentiel des déchets nucléaires de haute activité et à vie longue destinés au stockage profond. Toutefois, l'option direct (i.e. le stockage des combustibles usés en l'état) est considérée comme une voie complémentaire, ouverte pour les combustibles dont le traitement n'est pas programmé et qui seraient susceptibles d'être stockés en l'état après entreposage.

radionucléides par le colis en conditions d'entreposage à sec ou de stockage géologique profond. La réponse à cette question est abordée via le développement des modèles de relâchement des radionucléides hors d'un crayon dans les conditions d'un entreposage à sec ou d'un stockage géologique profond.

2 COMPORTEMENT A LONG TERME DU COMBUSTIBLE IRRADIÉ

L'évolution à long terme du combustible irradié dépend des conditions aux limites du colis pendant sa vie en entreposage ou en stockage. On distingue ainsi :

- le comportement *en système fermé*, c'est-à-dire sans échange de matière avec l'extérieur ;
- le comportement *en atmosphère oxydante* ;
- le comportement *en milieu saturé en eau*.

L'état des connaissances sur ces sujets est largement décrit dans le référentiel scientifique portant sur l'évolution à long terme des combustibles irradiés (Ferry *et al.*, 2004a). Les principaux résultats sont rappelés ici, en regard de leurs conséquences sur l'évolution à long terme du colis.

2.1 Evolution du crayon combustible en système fermé

A la sortie du réacteur, la pastille de combustible irradié est un système hors équilibre avec le milieu extérieur. Ses propriétés physico-chimiques peuvent évoluer au cours du temps. Les moteurs de cette évolution sont la température encore élevée et la forte radioactivité résiduelle du combustible, celles-ci diminuant lentement avec le temps. Ces deux paramètres peuvent modifier l'état chimique du combustible irradié, l'état physique de la pastille (Figure 2) et la localisation des radionucléides dans le crayon.

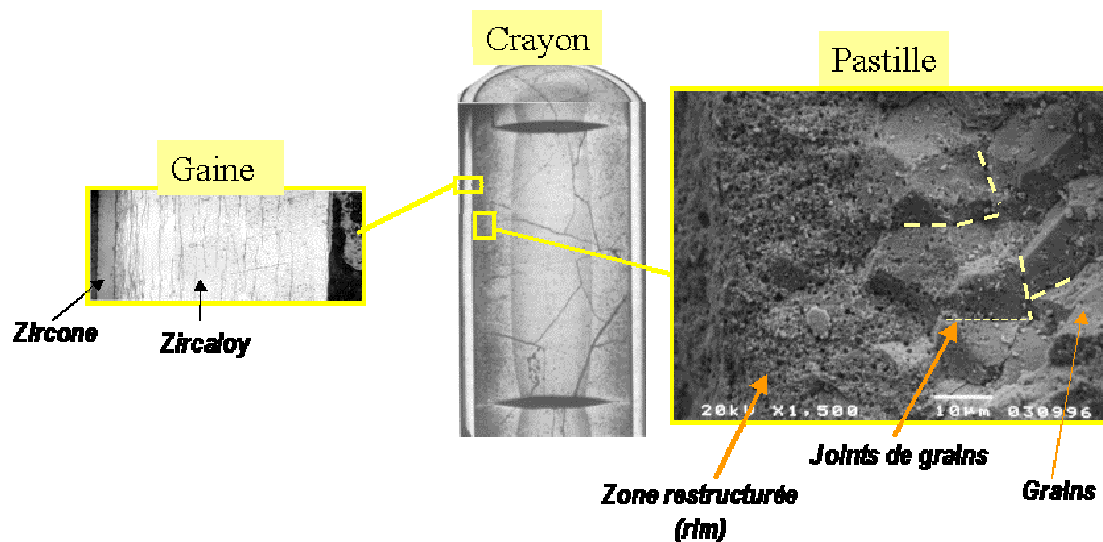


Figure 2 : Etat microstructural du crayon combustible après irradiation

2.1.1 Evolution chimique

En sortie de réacteur, le combustible irradié est proche de la stoechiométrie (rapport molaire oxygène sur métal proche de 2). Or, les décroissances radioactives de type β qui produisent des éléments fils de valence différente de celle de l'élément père, et la diminution de la température peuvent modifier le degré d'oxydation du combustible irradié. Les simulations par des codes de calculs thermodynamiques montrent peu d'évolution du potentiel d'oxygène dans le combustible irradié en système fermé. En effet, il est contrôlé par le molybdène (couple Mo/MoO₂) produit abondamment par la fission et par la présence de la couche de zircône formée en

réacteur. Le rôle tampon du molybdène a été confirmé par des observations spectroscopiques de son état de valence dans UO_2 . Ainsi, en système fermé, la forme chimique des éléments autres que le molybdène ne devrait pas évoluer dans le combustible irradié.

2.1.2 Evolution physique

L'essentiel des dommages créés par la radioactivité résiduelle est dû au noyau de recul émis lors de la désintégration α . Cependant, ces dommages ne conduisent pas à une amorphisation de la structure fluorine initiale de UO_2 , même à très long terme comme l'attestent les analogues naturels. L'évolution du paramètre de maille est extrêmement limitée et la valeur à saturation est atteinte très rapidement après la sortie du réacteur. Elle correspond à un gonflement volumique proche de 1 %. Ainsi, le cumul des dégâts liés à l'auto-irradiation α n'induit pas de gonflement microscopique significatif.

La décroissance α des actinides s'accompagne aussi de la production d'importantes quantités d'hélium dans le combustible irradié, particulièrement dans les combustibles de type MOX (Figure 3). Par exemple, après 1000 ans de refroidissement, le volume d'hélium produit dans un crayon de combustible MOX irradié à 47 GWj.t^{-1} est supérieur au volume des gaz de fission généré en réacteur.

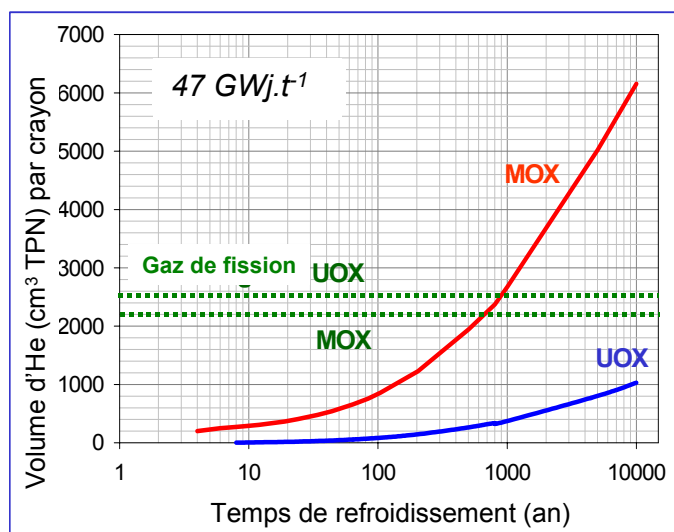


Figure 3 : Volume d'hélium cumulé dans le crayon de combustibles UOX et MOX irradié à 47 GWj.t^{-1} en fonction du temps de refroidissement

Les études des propriétés de l'hélium dans UO_2 ont mis en évidence une solubilité limitée et un coefficient de diffusion thermique supérieur de plusieurs ordres de grandeur à celui des gaz de fission. Le devenir de l'hélium dans le combustible irradié est encore mal connu aujourd'hui. Un gonflement macroscopique des grains lié à la précipitation intragranulaire de bulles d'hélium, un relâchement vers les joints de grains conduisant à une précipitation de bulles intergranulaires ou à un relâchement vers les volumes libres du crayon sont envisageables à l'heure actuelle. Par conséquent, une décohésion partielle des joints de grains, une ouverture de la porosité des zones restructurées par l'irradiation², ou une fragmentation de la pastille au cours du temps sous l'effet de l'hélium sont des phénomènes qui ne peuvent être exclus sur la base des connaissances actuelles. Leur risque d'occurrence augmente avec le temps.

² Il s'agit de la zone de rim située en périphérie des pastilles de combustibles UOX dont le taux de combustion moyen est supérieur à 40 GWj.t^{-1} , et des gros amas riches en Pu (10 à 20 μm selon la teneur en Pu de l'amas) situés au delà de la moitié du rayon de la pastille de combustible MOX

2.1.3 Evolution de la localisation des radionucléides dans le crayon

Deux mécanismes sont à l'origine de la mobilité des éléments dans le crayon, la diffusion d'origine thermique (classique) et la diffusion accélérée par l'auto-irradiation α :

- la diffusion intragranulaire activée thermiquement peut être négligée aux échelles de temps-température d'un entreposage ou d'un stockage ;
- le coefficient de diffusion accélérée par l'auto-irradiation α dans les grains a été évalué par différentes approches théoriques ; les modèles proposés conduisent à un coefficient de diffusion intragranulaire D_{α}^* ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) proportionnel à l'activité volumique α du combustible, A_v ($\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$), sous la forme (Ferry *et al.*, 2004b) :

$$D_{\alpha}^* = K \cdot A_v(t) \text{ avec } K \text{ variant entre } 10^{-44} \text{ et } 2 \times 10^{-41} \text{ m}^5 \text{ selon le modèle.} \quad \text{Eq. 1}$$

Notons ici que pour l'hélium, le coefficient de diffusion accélérée par l'auto-irradiation α devrait être supérieur à celui des gaz de fission, comme c'est le cas de la diffusion d'origine thermique.

Les valeurs des coefficients de diffusion dans les joints de grains ne sont pas connues. D'après le peu de données existantes, elles devraient être supérieures de plusieurs ordres de grandeur aux valeurs des coefficients de diffusion dans les grains.

2.1.4 Evolution de la gaine du crayon

Les deux principaux mécanismes pouvant modifier les propriétés de la gaine sous atmosphère inerte sont :

- la déformation par fluage sous l'effet de la pression interne du crayon ; des lois de fluage basées sur des essais de courte durée (40 à 60 jours) ont été proposées pour le domaine de température [380-420°C] et de contrainte [150-250 MPa] (Poinssot *et al.*, 2001 ; Bouffioux *et al.*, 2001). Cependant ces lois sous-estiment l'accélération du fluage parfois observée pour de faibles taux de déformation lors d'essais de plus longue durée. Ce phénomène qui semble lié à la restauration des dégâts d'irradiation n'est pas pris en compte dans les modèles actuels ;
- une réorientation des hydrures avec le refroidissement sous charge ; une précipitation de l'hydrogène dissous sous la forme d'hydrures radiaux, au cours du refroidissement fragilise le matériau et pourrait remettre en cause la tenue mécanique de la gaine lors d'une sollicitation extérieure comme lors de la reprise des assemblages. Des essais de reprise d'assemblages de combustibles irradiés à 35 GWj.t⁻¹, donc faiblement hydrurés, ont été réalisés après 14 ans d'entreposage à sec sans difficultés particulières (Einziger *et al.*, 2003 ; NUREG-CR-6831).

Sur la base des résultats acquis à ce jour, il semble délicat de démontrer la tenue mécanique de la gaine sur le long terme à température élevée, en particulier pour les combustibles MOX.

2.2 Evolution du combustible irradié sous air

UO₂ n'étant pas une espèce stable dans l'air, il s'oxyde selon une cinétique qui dépend essentiellement de la température. La transformation totale en U₃O₈ s'accompagne d'un gonflement volumique de l'ordre de 36 % ce qui peut entraîner la propagation du défaut initial dans la gaine, réduire la pastille en poudre, et provoquer un relâchement des radionucléides volatils initialement piégés dans les grains.

Des formules empiriques sont proposées dans la littérature pour estimer en fonction de la température, (i) la durée nécessaire avant desquamation en U₃O₈, (ii) le temps d'incubation avant propagation du défaut initial et (iii) sa vitesse de propagation. Ces différentes formulations ont été obtenues à partir d'observations de combustibles UOX REP de faibles taux de combustion (< 31 GWj.t⁻¹), donc pour une gaine faiblement hydrurée, et pour des températures comprises entre 250°C et 360°C. Or, des observations récentes remettent en cause le formalisme d'oxydation adopté dans la littérature et ainsi, son extrapolation sur des domaines de

température, des taux de combustion ou des types de combustibles (MOX) non étudiés. Il apparaît toutefois que la vitesse d'oxydation est d'autant plus lente que le dopage ou le taux de combustion est élevé.

Par ailleurs, le relâchement des radionucléides volatils avec l'oxydation n'est à ce jour pas connu.

2.3 Comportement du combustible sous eau

2.3.1 Le relâchement des radionucléides

Le relâchement des radionucléides par un segment de combustible usé mis sous eau se déroule selon trois phases (Figure 4) :

- la première phase correspond à un relâchement rapide d'activité observé pour des temps de lixiviation inférieurs à deux mois ; on considère généralement que ce relâchement correspond à l'inventaire des radionucléides présents sur les surfaces libres (gap, fissures ...) ; dans la littérature, cette fraction est souvent dite *labile* ;
- la seconde phase, plus lente, est observée lorsque les temps de lixiviation des segments de combustibles irradiés ont été prolongés de quelques mois à plusieurs années ; elle est associée au relâchement des radionucléides présents *aux joints de grains* ;
- enfin la dernière phase correspond au relâchement d'activité avec la dissolution des grains UO_2 et le relâchement concomitant en solution aqueuse des produits de fission et des actinides *contenus dans la matrice* ; cette étape très lente peut s'étendre sur plusieurs centaines de milliers à plusieurs millions d'années selon les conditions.

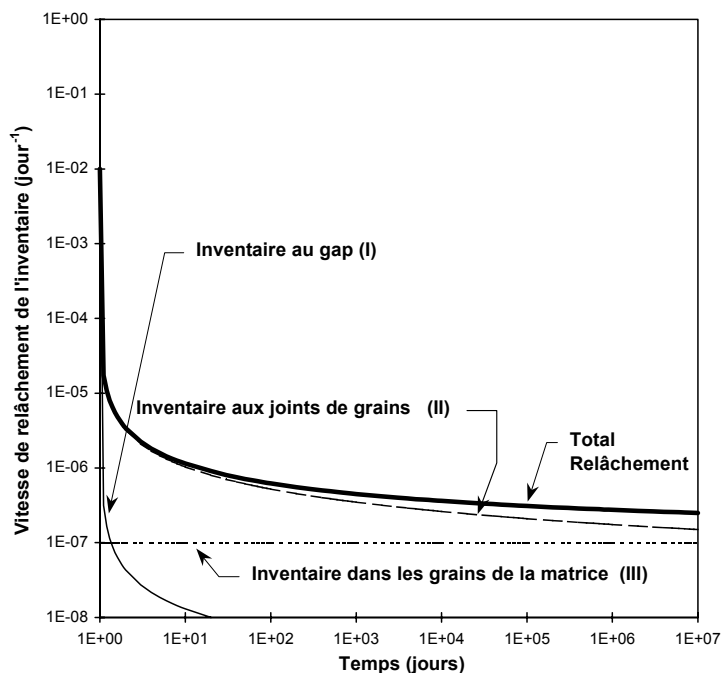


Figure 4 : Schéma de principe du relâchement en phase aqueuse des radionucléides en trois phases (d'après Johnson et Shoemith, 1988)

Notons que ces observations ont été réalisées sur des combustibles UOX à faibles taux de combustion, qui ne présentaient pas de zones restructurées par l'irradiation en réacteur.

2.3.2 *Dissolution du combustible usé*

Lorsque l'eau atteindra la surface du combustible usé, le phénomène de radiolyse de l'eau se produira dû principalement à l'irradiation α . Les rayonnements $\beta\gamma$ conduisent également à la radiolyse de l'eau mais compte tenu de la décroissance radioactive, ce type d'émission ne sera plus prédominant dans le scénario nominal du stockage (arrivée de l'eau au-delà de 1000 ans). Il sera toutefois nécessaire de les prendre en compte dans l'hypothèse d'un scénario accidentel conduisant à une arrivée prématurée de l'eau dans le crayon³. Il est admis par la communauté scientifique européenne que l'oxydation et la dissolution de la matrice combustible sous eau et par conséquent le relâchement des radionucléides se déroulent selon les étapes et mécanismes proposés sur la Figure 5 :

- 1- la radiolyse de l'eau génère des oxydants moléculaires tels que H_2O_2 , O_2 (produit par réactions de recombinaisons car ce n'est pas un produit primaire de radiolyse), radicalaires tel que $OH\cdot$ et des réducteurs dont le principal élément est H_2 . La quantité d'espèces oxydantes générées radiolytiquement dans le système dépend également de la composition chimique de la phase liquide au contact du combustible irradié ;
- 2- une partie des espèces oxydantes produites à l'interface eau/combustible dans une lame d'eau de 40 μm environ oxyde la surface du combustible ($U(IV) \rightarrow U(VI)$). Le niveau d'oxydation est fonction de la quantité d'espèces générées. Avec l'oxydation de la matrice de combustible usé se produit aussi l'oxydation des autres radionucléides sensibles au potentiel redox tels que Tc, Pu, Np, Mo, etc.. Néanmoins, ces radionucléides sont présents dans la matrice sous forme d'éléments traces et par conséquent la consommation des oxydants par oxydation de ces éléments est négligeable au regard de leur consommation par l'uranium ;
- 3- l'uranium VI est alors relâché progressivement en solution (étape de dissolution). Suivant la composition du liquide au contact du combustible usé, la complexation de l'uranium avec des espèces telles que les carbonates favorise la dissolution de la matrice et le relâchement des radionucléides dans la solution ;
- 4- enfin, à partir d'une certaine concentration de radionucléides présents en solution et suivant les conditions redox imposées aussi par le milieu, la limite de solubilité de phases minérales est atteinte et des phénomènes de précipitations ou de coprécipitations de phases secondaires peuvent se manifester. Ces phénomènes pourraient alors conduire à la formation d'une couche limitant les effets de la radiolyse à la surface du combustible.

³ Ce scénario n'est pas traité dans le modèle opérationnel actuel

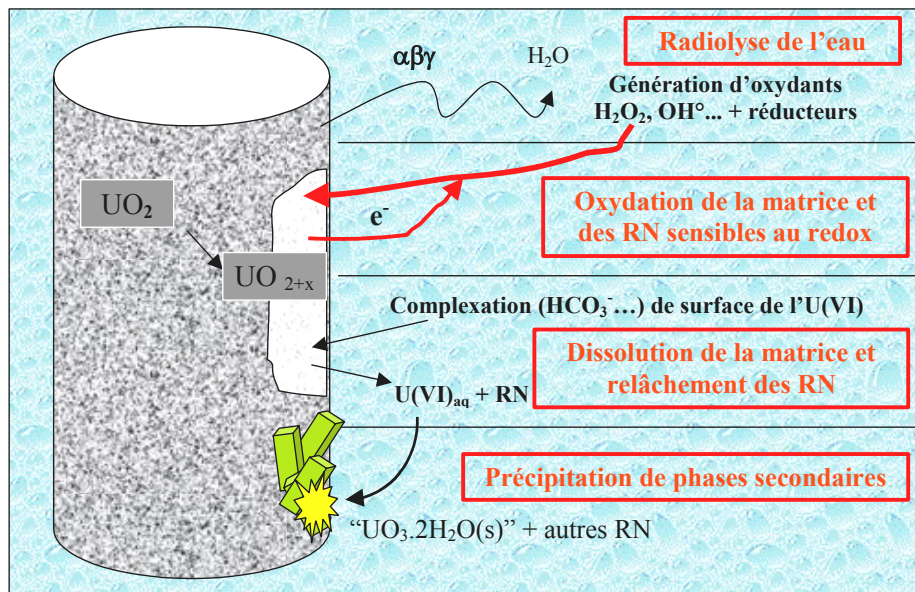


Figure 5 : Identification des principaux mécanismes d'évolution gouvernant l'altération de la matrice combustible (d'après Poinssot et al., 2003)

2.4 Concept de modèle opérationnel

Le projet PRECCI rassemble l'ensemble des études réalisées pour comprendre et prédire l'évolution à long terme du combustible irradié dans les différentes conditions d'entreposage ou de stockage. Les interprétations des expériences mises en œuvre s'appuient sur des modèles scientifiques complexes tentant de reproduire le plus finement possible les mécanismes mis en jeu. L'un des objectifs du projet est aussi de proposer des modèles dits *opérationnels* :

- ce type de modèle répond à une question opérationnelle ; les modèles opérationnels décrits ci-après répondent ainsi à la question « quel est le terme source d'un entreposage à sec ou d'un stockage direct d'assemblages de combustibles irradiés ? » ;
- leur formulation mathématique est simple et robuste au regard des conditions aux limites qui peuvent varier dans le temps, comme par exemple la composition chimique de l'eau dans un stockage ;
- ils ne prennent en compte que les mécanismes prédominants ;
- ils reposent sur des paramètres facilement accessibles ou connus, et dont la variabilité dans le temps est connue.

Les modèles opérationnels sont ainsi des modèles macroscopiques construits sur la base d'hypothèses simplificatrices par rapport aux modèles scientifiques qui proposent une approche fine des mécanismes d'évolution. Ces hypothèses simplificatrices sont faites selon une approche raisonnablement conservatrice, en accord avec les exigences d'une analyse de sûreté : lorsqu'il existe des incertitudes sur l'évolution à long terme du combustible, le modèle repose alors sur l'hypothèse la plus pénalisante.

3 MODELE OPERATIONNEL DE RELACHEMENT DES RADIONUCLEIDES EN ENTREPOSAGE A SEC

3.1 Introduction

Le relâchement des radionucléides (RN) hors du crayon de combustible utilisé peut être décrit selon deux phases successives⁴ (Ferry et Lovera, 2003 ; Ferry *et al.*, 2004c) :

- la première phase de relâchement correspond à un relâchement rapide, dit « instantané » de l'activité qui se produit à l'instant de la rupture de gaine et qui provient des zones du crayon sans capacité de confinement ; pour les produits de fission ou d'activation d'impuretés, l'activité ainsi relâchée $A_{rel}^{RN}(t_R)$ à l'instant de la rupture de gaine t_R , peut être quantifiée par la fraction relâchée instantanément ou IRF (*Instant Release Fraction*) selon :

$$A_{rel}^{RN}(t_R) = IRF_{RN}(t_R) \times A_{ini}^{RN} \quad \text{Eq. 2}$$

avec A_{ini}^{RN} l'activité initiale du radionucléide (RN) après l'irradiation. L'IRF étant ici rapportée à l'activité initiale, la décroissance radioactive est prise en compte dans son calcul ;

- la seconde phase de relâchement est un relâchement lent ; en situation nominale, il est dû au relâchement par diffusion des radionucléides présents dans les grains d'une part et à l'évaporation des éléments volatils dans le crayon d'autre part. Lorsque le crayon est exposé à l'air (cas d'une situation accidentelle de fuite du conteneur), ce relâchement est principalement dû à l'oxydation des grains de combustible.

Seules les valeurs d'IRF correspondant à la première phase de relâchement lors d'une rupture de gaine ont été proposées à ce jour. Lorsque la rupture du conteneur est postérieure à la rupture de gaine, la fraction relâchée lors de la rupture du conteneur peut être différente pour les RN peu volatils (cf. discussion dans le § 3.2.3).

En entreposage à sec, les radionucléides susceptibles de contribuer au relâchement d'activité sont les éléments gazeux ou volatils dans les conditions d'entreposage, c'est-à-dire à une température inférieure à 400°C. Le relâchement potentiel d'activité sous la forme de fines particules pouvant constituer des aérosols n'a pas été étudié dans le cadre de PRECCI. On peut citer cependant Sanders *et al.* (1992) sur le sujet. Ces derniers recommandent une fraction de fines relâchée sous forme d'aérosols lors d'une rupture accidentelle de gaine en transport de 3.10^{-6} .

Le relâchement de l'activité à l'instant de la rupture de gaine dépend de la *forme chimique* des éléments dans le combustible utilisé, de *leur localisation* dans le crayon et des *propriétés de confinement* des différentes zones du crayon à l'instant de la rupture. L'IRF dépend ainsi de l'évolution physico-chimique du combustible en système fermé, décrite dans le § 2.1.

⁴ Il a été montré qu'il n'y a pas de relâchement d'activité hors du crayon tant que la gaine est intacte (Ferry et Lovera, 2003)

3.2 Modèle d'IRF

3.2.1 Les radionucléides d'intérêt

Les radionucléides d'intérêt pour le terme source d'un entreposage à sec d'assemblages de combustibles irradiés ont été sélectionnés en fonction de leur volatilité potentielle –sur la base de la forme chimique observée en sortie de réacteur– et de leur activité dans le crayon après l'irradiation. Lorsque la forme chimique en sortie de réacteur n'est pas bien connue (cas de l'existence ou non du CsI dans le combustible irradié, par exemple), la forme la plus volatile est considérée, ce qui constitue une hypothèse pénalisante. Le modèle de calcul de l'IRF dépend de la volatilité du radionucléide dans le crayon et de son mode de formation. On distingue ainsi trois classes de RN :

- les produits de fission ou d'activation gazeux ou très volatils – ^3H , ^{85}Kr , ^{36}Cl , ^{14}C , ^{129}I
- les produits de fission peu volatils – ^{79}Se , ^{90}Sr , ^{134}Cs , ^{135}Cs , ^{137}Cs
- les descendants gazeux – ^{220}Rn et ^{222}Rn .

3.2.2 Les produits de fission ou d'activation gazeux ou très volatils – ^3H , ^{85}Kr , ^{36}Cl , ^{14}C , ^{129}I

Dans ce cas, l'IRF correspond à la fraction de l'inventaire présent dans les zones dont la capacité de confinement à long terme est a priori faible, i.e. *les volumes libres du crayon, les pores des zones restructurées et les joints de grains* (Ferry *et al.*, 2004a). L'IRF à l'instant de la rupture de gaine t_R est alors donnée par :

$$\frac{A_{rel}(t_R)}{A_{ini}} = IRF(t_R) \approx \left[IRF_o + (1 - IRF_o) \times F(D_{\alpha}^*, t_R) \right] \cdot e^{-\lambda \cdot t_R} \quad \text{Eq. 3}$$

avec l' IRF_o qui correspond à la fraction de l'inventaire présent après l'irradiation dans les zones contribuant à l'IRF et $F(D_{\alpha}^*, t_R)$ la fraction cumulée de l'inventaire relâchée dans les joints de grains entre la sortie du réacteur et la rupture de la gaine (cf. § 2.1.3).

Les valeurs de l' IRF_o , ont été estimées à partir (Ferry et Lovera, 2003) :

- des données de lixiviation de combustibles réduits en poudre qui permettent de relier l'inventaire (gap + joints de grains) à la fraction de gaz relâchée durant l'irradiation (FGR) ;
- des examens post-irradiatoires qui permettent de relier FGR au taux de combustion moyen du crayon ;
- des données de la littérature sur l'inventaire des gaz de fission présents dans les pores des zones restructurées (Koo *et al.*, 2001).

Elles sont données pour différents taux de combustion dans le Tableau 1 pour un combustible de type UOX et dans le Tableau 2 pour un combustible de type MOX. La valeur « *moyenne* » correspond à une estimation moyenne de l'inventaire présent dans les zones sélectionnées tandis que la valeur « *conservative* » correspond à une estimation pénalisante de l'inventaire des RN présents dans ces zones.

Tableau 1 : IRF_o (%) associée à chaque radionucléide concerné pour un combustible UOX et différents taux de combustion

Taux de combustion (GWj.t ⁻¹)	IRF_o (%)	40	45	55	60
³ H	moyenne	-	-	-	-
	conservative	1	1	1	1
⁸⁵ Kr	moyenne	1,5	2,1	7,3	9,9
	conservative	2,1	4,0	11,5	15,2
¹²⁹ I	moyenne	0,5	2,1	7,3	9,9
	conservative	1,1	4,0	11,5	15,2
¹⁴ C	moyenne	-	-	-	-
	conservative	10	10	10	10
³⁶ Cl	moyenne	-	-	-	-
	conservative	1,1	4,0	11,5	15,2

Tableau 2 : IRF_o (%) associée à chaque radionucléide concerné pour un combustible MOX et différents taux de combustion

Taux de combustion (GWj.t ⁻¹)	IRF_o (%)	40	45	55
³ H	moyenne	-	-	-
	conservative	1	1	1
¹⁴ C	moyenne	-	-	-
	conservative	10	10	10
⁸⁵ Kr, ¹²⁹ I, ³⁶ Cl	moyenne	27	33	36
	conservative	54	57	63

La fraction cumulée relâchée par les grains en fonction du temps, $F(D_{\alpha}^*, t_R)$, a été calculée en utilisant l'estimation de D_{α}^* avec une valeur de K de $2 \times 10^{-41} \text{ m}^5$ (cf. § 2.1.3), en assimilant les grains à des sphères de 8 μm de diamètre, et les joints de grains à des puits parfaits de concentration. Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Fractions relâchées par les grains par la diffusion accélérée par l'auto-irradiation alpha calculées pour un coefficient de diffusion constant de $10^{-25} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (UOX - 60 GWj.t⁻¹)

temps	10 ans	50 ans	100 ans	200 ans	300 ans
$F(D_{\alpha}^*, t)$	0,5 %	1,1 %	1,5 %	2,1 %	2,6 %

DISCUSSION :

- On considère ici que l'iode et le carbone sont sous forme volatile dans le crayon. Concernant le carbone, sa forme chimique dans le crayon n'est pas connue. En revanche, pour l'iode, les calculs à l'équilibre thermodynamique indiquent qu'il se trouverait sous la forme CsI dans le crayon, forme peu volatile. Les observations de combustibles irradiés n'ont pas permis à ce jour de mettre en évidence sa présence sous cette forme dans la pastille, les auteurs invoquant une possible décomposition sous l'effet du rayonnement gamma.
- Les inventaires présents (i) dans les pores de zones restructurées et (ii) dans les joints de grains sont comptabilisés dans l'IRF alors qu'en sortie de réacteur seul l'inventaire présent dans les volumes libres du crayon est effectivement relâché. L'évolution des pores des zones restructurées et des joints de grains n'étant pas connue, on considère qu'ils pourront s'ouvrir soit lors de la phase précédant la rupture soit à la rupture de gaine (dépressurisation importante), et relâcher les espèces volatiles. Toutefois, à l'échelle de temps d'un entreposage (jusqu'à 300 ans), la production de l'hélium et le cumul des dégâts d'auto-irradiation α sont limités, en particulier dans les combustibles UOX, et ainsi leur effet combiné sur la microstructure devrait l'être également.

3.2.3 Les produits de fission peu volatils – ^{79}Se , ^{90}Sr , ^{134}Cs , ^{135}Cs , ^{137}Cs

Dans le cas des produits de fission peu volatils, l'IRF correspond à la fraction de vapeur saturante de l'élément à l'équilibre liquide-vapeur dans le crayon. Elle dépend alors de la température et du volume des vides dans le crayon. Concernant ce dernier, la valeur de fabrication avant irradiation a été utilisée pour le calcul (approche pénalisante car le volume des vides diminue pendant le passage en réacteur suite au gonflement de la pastille).

Les valeurs de l'IRF des différents éléments concernés sont données pour des combustibles UOX et MOX irradiés à 47,5 et 60 GWj.t⁻¹ dans les tableaux 4 à 9, en fonction de la température et de l'instant de la rupture de gaine t_R .

Tableau 4 : IRF(t_R) (-) du césium 135⁵ dans un combustible UOX pour différentes températures d'entreposage et deux taux de combustion – en fond grisé, valeurs attendues en fonction du temps pour des scénarios de température réalistes (en italique, les températures au dessus de la limite de validité de la formule utilisée pour déterminer P_{vsat})

Température	UOX 47, 5 GWj.t ⁻¹				UOX 60 GWj.t ⁻¹			
	Temps (an)				Temps (an)			
	2	10	100	300	2	10	100	300
150 °C	1 10 ⁻⁷	1 10 ⁻⁷	2 10 ⁻⁷	2 10 ⁻⁷	1 10 ⁻⁷	1 10 ⁻⁷	2 10 ⁻⁷	2 10 ⁻⁷
200 °C	1 10 ⁻⁶	1 10 ⁻⁶	2 10 ⁻⁶	2 10 ⁻⁶	8 10 ⁻⁷	9 10 ⁻⁷	2 10 ⁻⁶	2 10 ⁻⁶
250 °C	5 10 ⁻⁶	6 10 ⁻⁶	9 10 ⁻⁶	9 10 ⁻⁶	4 10 ⁻⁶	5 10 ⁻⁶	9 10 ⁻⁶	9 10 ⁻⁶
300 °C	2 10 ⁻⁵	2 10 ⁻⁵	3 10 ⁻⁵	4 10 ⁻⁵	2 10 ⁻⁵	2 10 ⁻⁵	3 10 ⁻⁵	4 10 ⁻⁵
350 °C	7 10 ⁻⁵	7 10 ⁻⁵	1 10 ⁻⁴	1 10 ⁻⁴	6 10 ⁻⁵	6 10 ⁻⁵	1 10 ⁻⁴	1 10 ⁻⁴
400 °C	2 10 ⁻⁴	2 10 ⁻⁴	3 10 ⁻⁴	3 10 ⁻⁴	1 10 ⁻⁴	2 10 ⁻⁴	3 10 ⁻⁴	3 10 ⁻⁴
450 °C	4 10 ⁻⁴	4 10 ⁻⁴	7 10 ⁻⁴	7 10 ⁻⁴	3 10 ⁻⁴	4 10 ⁻⁴	7 10 ⁻⁴	7 10 ⁻⁴

⁵ Pour les éléments à vie courte (^{134}Cs , ^{137}Cs), cette fraction est à multiplier par le facteur de décroissance radioactive ($e^{-\lambda \cdot t_R}$)

Tableau 5 : $IRF(t_R)$ (-) du césium 135⁴ dans un combustible MOX pour différentes températures d'entreposage et deux taux de combustion – en fond grisé, valeurs attendues en fonction du temps pour des scénarios de température réalistes (*en italique, les températures au dessus de la limite de validité de la formule utilisée pour déterminer P_{vsat}*)

MOX 47, 5 GWj.t ⁻¹					MOX 60 GWj.t ⁻¹			
Température	Temps (an)				Temps (an)			
	2	10	100	300	2	10	100	300
200 °C	1 10 ⁻⁶	1 10 ⁻⁶	2 10 ⁻⁶	2 10 ⁻⁶	8 10 ⁻⁷	9 10 ⁻⁷	2 10 ⁻⁶	1 10 ⁻⁶
250 °C	5 10 ⁻⁶	6 10 ⁻⁶	8 10 ⁻⁶	9 10 ⁻⁶	4 10 ⁻⁶	5 10 ⁻⁶	7 10 ⁻⁶	8 10 ⁻⁶
300 °C	2 10 ⁻⁵	2 10 ⁻⁵	3 10 ⁻⁵	4 10 ⁻⁵	2 10 ⁻⁵	2 10 ⁻⁵	3 10 ⁻⁵	3 10 ⁻⁵
350 °C	7 10 ⁻⁵	8 10 ⁻⁵	1 10 ⁻⁴	1 10 ⁻⁴	5 10 ⁻⁵	6 10 ⁻⁵	9 10 ⁻⁵	1 10 ⁻⁴
400 °C	2 10 ⁻⁴	2 10 ⁻⁴	3 10 ⁻⁴	3 10 ⁻⁴	1 10 ⁻⁴	2 10 ⁻⁴	2 10 ⁻⁴	3 10 ⁻⁴
450 °C	4 10 ⁻⁴	5 10 ⁻⁴	6 10 ⁻⁴	7 10 ⁻⁴	3 10 ⁻⁴	4 10 ⁻⁴	6 10 ⁻⁴	6 10 ⁻⁴

Tableau 6 : $IRF(t_R)$ (-) du strontium 90 dans un combustible UOX pour différentes températures d'entreposage et deux taux de combustion – en fond grisé, valeurs attendues en fonction du temps pour des scénarios de température réalistes (*la décroissance radioactive est prise en compte*)

UOX 47, 5 GWj.t ⁻¹					UOX 60 GWj.t ⁻¹			
Température	Temps (an)				Temps (an)			
	2	10	100	300	2	10	100	300
200 °C	2 10 ⁻¹¹	2 10 ⁻¹¹	5 10 ⁻¹²	4 10 ⁻¹⁴	2 10 ⁻¹¹	2 10 ⁻¹¹	4 10 ⁻¹²	3 10 ⁻¹⁴
250 °C	1 10 ⁻⁹	1 10 ⁻⁹	2 10 ⁻¹⁰	2 10 ⁻¹²	1 10 ⁻⁹	8 10 ⁻¹⁰	2 10 ⁻¹⁰	2 10 ⁻¹²
300 °C	3 10 ⁻⁸	3 10 ⁻⁸	5 10 ⁻⁹	5 10 ⁻¹¹	2 10 ⁻⁸	2 10 ⁻⁸	4 10 ⁻⁹	4 10 ⁻¹¹
350 °C	4 10 ⁻⁷	4 10 ⁻⁷	8 10 ⁻⁸	7 10 ⁻¹⁰	3 10 ⁻⁷	3 10 ⁻⁷	7 10 ⁻⁸	6 10 ⁻¹⁰
400 °C	4 10 ⁻⁶	4 10 ⁻⁶	8 10 ⁻⁷	7 10 ⁻⁹	3 10 ⁻⁶	3 10 ⁻⁶	6 10 ⁻⁷	6 10 ⁻⁹
450 °C	3 10 ⁻⁵	3 10 ⁻⁵	5 10 ⁻⁶	5 10 ⁻⁸	2 10 ⁻⁵	2 10 ⁻⁵	4 10 ⁻⁶	4 10 ⁻⁸

Tableau 7 : $IRF(t_R)$ (-) du strontium 90 dans un combustible MOX pour différentes températures d'entreposage et deux taux de combustion – en fond grisé, valeurs attendues en fonction du temps pour des scénarios de température réalistes (*la décroissance radioactive est prise en compte*)

MOX 47, 5 GWj.t ⁻¹					MOX 60 GWj.t ⁻¹			
Température	Temps (an)				Temps (an)			
	2	10	100	300	2	10	100	300
200 °C	5 10 ⁻¹¹	5 10 ⁻¹¹	1 10 ⁻¹¹	1 10 ⁻¹³	4 10 ⁻¹¹	4 10 ⁻¹¹	8 10 ⁻¹²	8 10 ⁻¹⁴
250 °C	1 10 ⁻⁹	1 10 ⁻⁹	3 10 ⁻¹⁰	2 10 ⁻¹²	1 10 ⁻⁹	1 10 ⁻⁹	2 10 ⁻¹⁰	2 10 ⁻¹²
300 °C	6 10 ⁻⁸	6 10 ⁻⁸	1 10 ⁻⁸	1 10 ⁻¹⁰	5 10 ⁻⁸	5 10 ⁻⁸	1 10 ⁻⁸	1 10 ⁻¹⁰
350 °C	9 10 ⁻⁷	9 10 ⁻⁷	2 10 ⁻⁷	2 10 ⁻⁹	7 10 ⁻⁷	7 10 ⁻⁷	2 10 ⁻⁷	1 10 ⁻⁹
400 °C	9 10 ⁻⁶	8 10 ⁻⁶	2 10 ⁻⁶	2 10 ⁻⁸	7 10 ⁻⁶	7 10 ⁻⁶	1 10 ⁻⁶	1 10 ⁻⁸
450 °C	6 10 ⁻⁵	6 10 ⁻⁵	1 10 ⁻⁵	1 10 ⁻⁷	5 10 ⁻⁵	5 10 ⁻⁵	1 10 ⁻⁵	1 10 ⁻⁷

Tableau 8 : $IRF(t_R)$ (-) du sélénium pour un combustible UOX pour différentes températures d'entreposage et deux taux de combustion – la quantité totale de sélénium dans le crayon n'évoluant pas pendant 300 ans, l'IRF ne dépend que de la température

Température (°C)	UOX 47, 5 GWj.t ⁻¹	UOX 60 GWj.t ⁻¹
250	1 10 ⁻⁵	1 10 ⁻⁵
300	8 10 ⁻⁵	6 10 ⁻⁵
350	4 10 ⁻⁴	3 10 ⁻⁴
400	1 10 ⁻³	1 10 ⁻³
450	4 10 ⁻³	3 10 ⁻³

Tableau 9 : $IRF(t_R)$ (-) du sélénium pour un combustible MOX pour différentes températures d'entreposage et deux taux de combustion – la quantité totale de sélénium dans le crayon n'évoluant pas pendant 300 ans, l'IRF ne dépend que de la température

Température (°C)	MOX 47, 5 GWj.t ⁻¹	MOX 60 GWj.t ⁻¹
250	2 10 ⁻⁵	1 10 ⁻⁵
300	1 10 ⁻⁴	9 10 ⁻⁵
350	5 10 ⁻⁴	4 10 ⁻⁴
400	2 10 ⁻³	1 10 ⁻³
450	5 10 ⁻³	4 10 ⁻³

DISCUSSION :

- La fraction relâchée instantanément pour les éléments peu volatils dépend du volume des vides dans le milieu initial. L'IRF à la rupture de gaine est donc limitée par le volume des vides dans le crayon. En revanche, la fraction relâchée instantanément lors d'une rupture ultérieure du conteneur dépend de la cinétique d'évaporation des éléments dans le conteneur après la rupture de la gaine. Elle sera limitée soit par le volume des vides dans le conteneur soit par la fraction de l'inventaire présent dans le gap, les pores des zones restructurées et les joints de grains. Dans ce dernier cas, la fraction relâchée instantanément est alors au maximum la valeur de l'IRF donnée pour l'iode.

3.2.4 Les descendants gazeux – ²²⁰Rn et ²²²Rn

Pour les descendants à vie courte tels que le radon 220 et le radon 222, l'IRF est définie par :

$$IRF(t_R) = \frac{A_{rel}(t_R)}{A_{Rn}(t_R)} = \frac{A_{rel}(t_R)}{A_{Ra}(t_R)} \quad \text{Eq. 4}$$

avec $A_{Ra}(t_R)$ l'activité totale du radium dans le crayon à l'instant t_R .

Elle correspond alors à la fraction des atomes de radon formés par la décroissance radioactive du radium, qui est émise par recul direct et par diffusion sous auto-irradiation α dans les volumes libres, les joints de grains et les pores des zones restructurées de la pastille. Les valeurs de l'IRF calculées pour les isotopes du radon significatifs sont données pour un combustible UOX et MOX dans le Tableau 10.

Tableau 10 : IRF du radon dans des combustibles UOX et MOX

IRF (-)	Radon 220	Radon 222
Combustible UOX	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Combustible MOX	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$

DISCUSSION :

- Les contributions des pores des zones restructurées et des joints de grains sont prises en compte dans le calcul de l'IRF du radon. Si on se restreint à la quantité émise dans le gap seul, la valeur de l'IRF est alors de 10^{-6} environ.

4 MODELE OPERATIONNEL DE RELACHEMENT DES RADIONUCLEIDES EN STOCKAGE GEOLOGIQUE PROFOND

4.1 Introduction

D'après le comportement observé lors de la lixiviation de combustibles usés UOX à faibles taux de combustion, on peut diviser le relâchement des RN en deux phases (Lovera *et al.*, 2003 ; Poinssot *et al.*, 2004) :

- la première correspond à un relâchement rapide de l'activité à l'arrivée de l'eau dans le crayon ; ce relâchement dit instantané correspond à l'inventaire présent dans les zones du crayon sans capacité de confinement sur le long terme ; cette phase est décrite par le modèle d'IRF dans le § 4.2 et dépend de l'évolution préalable du combustible en système fermé ;
- la seconde phase correspond au relâchement lent des RN avec l'altération de la matrice combustible sous eau. Le modèle d'altération est décrit dans le § 4.3.

Seuls les principaux résultats du modèle de relâchement des RN sous eau développé par Lovera *et al.* (2003) sont présentés ici.

4.2 Modèle d'IRF

Par définition, l'IRF correspond à la fraction de l'inventaire des RN située dans les zones ne présentant pas de capacité de confinement sur le long terme. Ainsi, le modèle d'IRF est construit (i) sur une sélection des **zones** concernées, et (ii) sur l'établissement de l'**inventaire** des RN présents dans ces zones.

Selon l'état actuel des connaissances sur l'évolution du combustible utilisé pendant la phase de confinement (cf. § 2.1), on considère que les **zones** contribuant à l'IRF sont :

- les *surfaces libres* du crayon, les *joints de grains* – c'est ce qui est observé lors des expériences de lixiviation de combustibles frais à faible taux de combustion ;
- les *pores et grains des zones restructurées* – c'est-à-dire le rim et les amas riches en Pu restructurés des pastilles de combustible MOX.

L'**inventaire** concerné peut être écrit comme la somme de deux termes (cf. Eq. 3 du § 3.2.2) :

- le premier correspond à la fraction d'inventaire présent après l'irradiation dans les zones sélectionnées (IRF_o décrite dans le § 4.2.1) ;
- le second correspond à la fraction d'inventaire relâché dans les joints de grains par diffusion dans les grains avant l'arrivée de l'eau dans le crayon ($F(D_\alpha^*, t)$ décrite dans le § 4.2.2).

4.2.1 IRF_o pour des combustibles UOX et MOX

L'évaluation des inventaires en radionucléides présents dans le gap et les joints de grains est basée sur les données de lixiviation de combustibles réduits en poudre, disponibles dans la littérature, et sur les fractions de gaz de fission relâchés pendant l'irradiation en réacteur. Concernant la valeur de l'activité présente dans la porosité et les grains du rim après irradiation, celle-ci est basée sur l'épaisseur et le taux de combustion local du rim donnés par Koo *et al.* (2001). Dans le cas du MOX, elle correspond à la fraction volumique que représentent les gros amas restructurés dans la pastille pondérée par le rapport du taux de combustion local des amas et du taux de combustion moyen de la pastille.

Les valeurs de IRF_o sont données en fonction du taux de combustion dans le Tableau 11 pour un combustible de type UOX et dans le Tableau 12 pour un MOX. La valeur « moyenne » correspond à une estimation moyenne de l'inventaire présent dans les zones sélectionnées tandis que la valeur « conservative » correspond à une estimation pénalisante de l'inventaire des RN présents dans ces zones (Johnson *et al.*, 2004).

Tableau 11 : IRF_o en fonction du taux de combustion pour un combustible UOX ; estimation moyenne et conservative

Taux de combustion (GWj.t ⁻¹)	IRF_o (%)	40	45	55	60
¹⁰⁷ Pd, ⁹⁰ Sr, ⁹⁹ Tc et autres PF non volatils	moyenne	0.2	1.8	4.9	6.5
	conservative	0.5	2.9	7.8	10.2
⁷⁹ Se, ¹³⁵ Cs, ¹³⁷ Cs, ¹²⁹ I, ¹²⁶ Sn et ³⁶ Cl	moyenne	0.5	2.1	7.3	9.9
	conservative	1.1	4.0	11.5	15.2

Tableau 12 : IRF_o en fonction du taux de combustion pour un combustible MOX ; estimation moyenne et conservative

Taux de combustion (GWj.t ⁻¹)	IRF_o (%)	40	45	55	60
¹⁰⁷ Pd, ⁹⁰ Sr, ⁹⁹ Tc et autres PF non volatils	moyenne	25	30	30	35
	conservative	50	50	50	50
⁷⁹ Se, ¹³⁵ Cs, ¹³⁷ Cs, ¹²⁹ I, ¹²⁶ Sn et ³⁶ Cl	moyenne	27	33	36	42
	conservative	54	57	63	67

4.2.2 $IRF(t)$ pour des combustibles UOX et MOX

La fraction relâchée par les grains en fonction du temps peut également être calculée avec les mêmes hypothèses que celles décrites dans le § 3.2.2. Par contre sur l'échelle de temps du stockage, le coefficient de diffusion assistée par l'auto-irradiation alpha (D_α^*) n'est pas constant mais décroît à partir de 200 ans environ en $t^{-0.77}$ (t étant le temps). La fraction relâchée par les grains du cœur de la pastille est donnée en fonction du temps pour un combustible UOX irradié à 45 et 55 GWj.t⁻¹ dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Fraction relâchée par les grains du cœur de la pastille en fonction du temps pour un UOX irradié à 45 et 55 GWj.t⁻¹

Temps	TC (GWj.t ⁻¹)	1000 ans	10000 ans	100000 ans
$F(D_{\alpha}^*, t)$	45	3 %	4 %	6 %
	55	3 %	5 %	7 %

Les valeurs de l'IRF(t) sont données pour des combustibles UOX et MOX irradiés à 45 et 55 GWj.t⁻¹ dans le Tableau 14 pour différentes échéances de temps.

Tableau 14 : IRF(t) pour un UOX et un MOX irradiés à 55 GWj.t⁻¹ à différentes échéances de temps

IRF(t)	UOX 55 GWj.t ⁻¹		MOX 55 GWj.t ⁻¹	
	Moyen	Conservatif	Moyen	Conservatif
IRF ₀ ^a	7	12	36	63
F(D_α[*]) 1000 ans			3	
IRF (1000 ans)	10	15	38	64
F(D_α[*]) 10000 ans			5	
IRF (10000 ans)	12	16	39	65
F(D_α[*]) 100000 ans			7	
IRF (100000 ans)	13	18	40	66

^a IRF₀ correspondant aux ⁷⁹Se, ¹³⁵Cs, ¹³⁷Cs, ¹²⁹I, ¹²⁶Sn et ³⁶Cl

Notons ici que la contribution relative de la diffusion accélérée par l'auto-irradiation alpha est faible dans le cas des combustibles UOX à hauts taux de combustion et des combustibles MOX. Pour ces deux types de combustibles, l'IRF₀ provenant des zones restructurées constitue la majeure partie de l'IRF.

DISCUSSION :

- L'IRF est basée sur l'inventaire des radionucléides présents dans les zones dont on ne sait aujourd'hui garantir ou démontrer la capacité de confinement à long terme. Il est considéré que l'activité du rim (porosité + grains) dans le cas des UOX, celles des amas restructurés de la pastille MOX ainsi que celle présente aux joints de grains sont relâchées rapidement à l'arrivée de l'eau dans le conteneur.
- Ainsi, conservativement, aucune propriété de confinement n'est attribuée aux joints de grains dans le modèle actuel. Cette hypothèse est extrêmement pénalisante en particulier dans le cas des combustibles MOX puisque l'activité présente dans les amas de Pu est supposée relâchée instantanément alors que la plupart d'entre eux ne sont pas directement accessibles à l'eau. Concernant les combustibles UOX, la porosité et les grains du rim, étant donnée leur faible taille (0,1 μm environ) sont pris en compte dans l'IRF. Si la communauté scientifique en vient peu à peu à considérer les pores du rim comme partie intégrante de l'IRF, il n'en est pas de même pour les grains du rim. La non prise en compte des grains du rim diminuerait largement la contribution du rim à l'IRF₀ pour les éléments les moins volatils ou dissous dans la matrice.

4.3 Modèle d'altération de la matrice sous eau

Le modèle d'altération de la matrice combustible sous l'effet de la radiolyse α de l'eau a été décrit dans Lovera *et al.* (2003) et Poinssot *et al.* (2004). Ce modèle n'est valable qu'au delà de 1000 ans. En effet, l'effet des rayonnements $\beta\gamma$ est négligé ce qui ne permet pas d'étendre ce modèle d'altération au cas d'une rupture précoce de conteneur en stockage ou d'une situation accidentelle en entreposage sous eau.

Un certain nombre d'hypothèses et de simplifications ont été utilisées pour construire ce modèle d'altération. Il est basé sur les bilans de masse des réactions mises en jeu, ces dernières étant considérées comme instantanées. Les hypothèses peuvent être énoncées selon les étapes précédemment décrites sur la Figure 5.

- **1^{ère} étape : Effet de la radiolyse α**

Les effets de la radiolyse $\beta\gamma$ ne sont pas pris en compte et l'effet des réducteurs (H_2 , H , $e^-(aq)$) est négligé dans le modèle. Seuls l'espèce moléculaire H_2O_2 et les radicaux OH^\cdot et HO_2^\cdot sont pris en compte sous la forme d'une espèce fictive $H_2O_2^*$. La génération d'oxydants à l'interface réactionnelle est alors modélisée par un seul terme qui est un rendement radiolytique fictif $R_{H_2O_2^*}$, combinaison linéaire des rendements de radiolyse de H_2O_2 , OH^\cdot et HO_2^\cdot .

Par ailleurs, des calculs géométriques montrent qu'en moyenne un quart (paramètre $\eta = 4$ dans le Tableau 15) des particules α émises dans les 12 μm superficiels du combustible se retrouvent dans l'eau. On considère qu'elles perdent toute leur énergie au terme de leur parcours (pic de Bragg) en moyenne de 5,25 MeV.

- **2^{ème} étape et 3^{ème} étape : Oxydation et dissolution de la matrice UO_2**

Lorsque les oxydants ont été générés, il est considéré dans le modèle que seuls 50 % d'entre eux atteignent la surface du combustible et que tous les oxydants l'atteignant oxydent un atome d'uranium. Le rendement de la réaction d'oxydation est donc de 100 % (hypothèse conservative) et la dissolution est instantanée et complète.

- **4^{ème} étape : Formation de phases secondaires**

Le modèle ne prend pas en compte la formation de phases secondaires qui pourraient, le cas échéant, former une couche protectrice à la surface du combustible. Les rendements réactionnels à la surface (100 %) sont donc constants.

Compte tenu de toutes les hypothèses et limitations énoncées ci-dessus, la vitesse de dégradation de la matrice UO_2 sous l'effet de la radiolyse α est donnée par :

$$\frac{1}{S} \frac{dU}{dt} \approx - \frac{M_U}{\eta} L \frac{R_{H_2O_2^*}}{2} E_\alpha \frac{A_V(t)}{N} \quad \text{en } (kg \ U.m^{-2}.s^{-1}) \quad \text{Eq. 5}$$

Le signe est négatif car il s'agit d'une disparition de matière. Il est à noter dans l'expression précédente que l'hypothèse de congruence entre le relâchement des RN et la dissolution de la pastille conduit à une proportionnalité entre la quantité d'uranium relâchée et l'activité volumique résiduelle α du combustible. La signification des divers paramètres ainsi que les valeurs proposées sont regroupées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Valeurs numériques proposées pour le calcul de la vitesse d'altération

Paramètres du modèle	Unité	Valeur proposée	Commentaires
M_U	kg.mol ⁻¹	0,238	Masse molaire de l'uranium
η	sans unité	4	Facteur géométrique
L	m	12 10 ⁻⁶	Parcours moyen des α dans la matrice
$R_{H_2O_2^*}$	molécule.eV ⁻¹	1,435 10 ⁻²	Rendements de radiolyse de l'espèce fictive H ₂ O ₂ [*]
E_α	eV	5,25 10 ⁶	Energie moyenne des émetteurs α
$A_V(t)$	Bq.m ⁻³	Variable en fonction du temps	Activité volumique
N	molécule.mole ⁻¹	6,02 10 ²³	Nombre d'Avogadro
S	m ²	Dépend de l'évolution du combustible en système fermé	Surface du combustible accessible à l'eau

En considérant l'évolution de l'activité volumique alpha en fonction du temps, il est possible de calculer une vitesse de dissolution de la matrice à diverses échéances de temps. La vitesse d'altération de la matrice est donnée dans le Tableau 16 pour deux combustibles irradiés à des taux de combustion de 45 et 55 GWj.t⁻¹.

Tableau 16 : Vitesses d'altération pour deux combustibles usés

Taux de Combustion (GWj.t ⁻¹)	$r = \frac{1}{S} \frac{dU}{dt}$ entre 0 et 100 ans ^a (α seuls)	$r = \frac{1}{S} \frac{dU}{dt}$ à 10000 ans
45	17,2 mg.m ⁻² .j ⁻¹	0,56 mg.m ⁻² .j ⁻¹
55	23,0 mg.m ⁻² .j ⁻¹	0,65 mg.m ⁻² .j ⁻¹

^a La radiolyse $\beta\gamma$ domine sur cette période. L'expression n'est donc pas conservative a priori.

Ces valeurs sont effectivement élevées par rapport aux données expérimentales, facteur compris entre 5 et 12 (Tableau 17), mais le degré de conservatisme des résultats est cohérent avec les hypothèses retenues.

Tableau 17 : Confrontation calcul MOP et données expérimentales à température ambiante sur pastilles dopées α simulant un combustible irradié à 45 GWj.t⁻¹ (Jégou et al., 2004)

Temps simulés (années)	$r_{\text{expérimentale}}$ (mg.m ⁻² .j ⁻¹)	r_{MOP} (mg.m ⁻² .j ⁻¹)
15	2,5	18,7
1500	0,2	2,5
40000	0,04	0,2

Les vitesses d'altération données ci-dessus sont des valeurs surfaciques. La fraction totale d'activité relâchée par le crayon par unité de temps dépend de la surface accessible à l'arrivée de l'eau (S dans l'Eq. 5) et de son évolution ultérieure. La Figure 6 illustre les différentes valeurs de la surface en fonction de l'état physique de la pastille combustible.

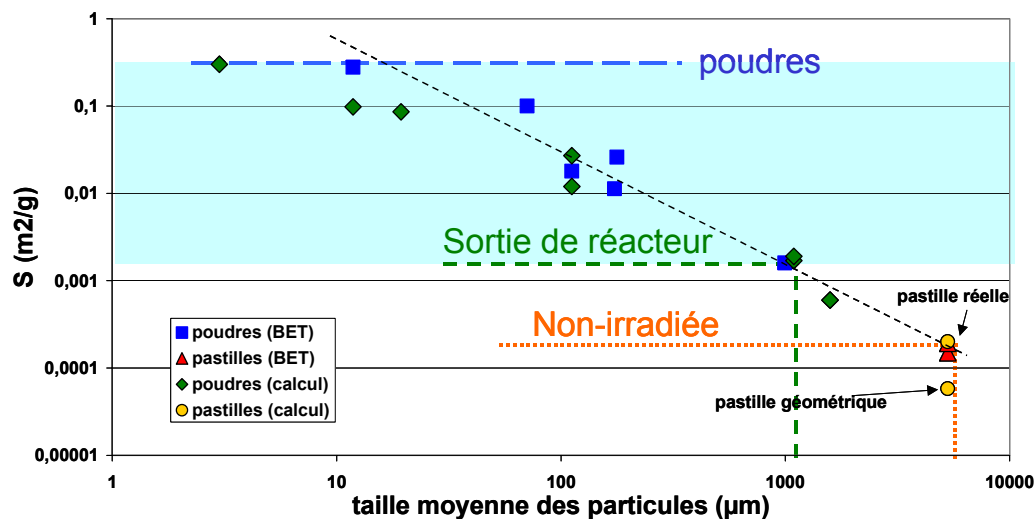


Figure 6 : Valeurs de la surface géométrique et spécifique du combustible pour différentes configurations géométriques

La valeur à considérer pour un combustible en stockage se situe entre les deux extrêmes que constituent l'état en sortie de réacteur et l'état d'une poudre. Les connaissances actuelles ne permettent pas aujourd'hui de recommander une valeur de référence.

DISCUSSION :

- Puisqu'on s'intéresse au comportement à long terme du combustible sous eau, seuls les effets de la radiolyse α sur la vitesse de dissolution de UO_2 sont traités. Les résultats obtenus à partir du modèle d'altération de la matrice proposé sont majorants d'environ un ordre de grandeur par rapport aux données expérimentales. Cette tendance n'est pas étonnante puisque d'une part les réducteurs (en particulier l'hydrogène) ne sont pas pris en compte et d'autre part le rendement d'oxydation (100%) est surestimé par rapport à ce qui est observé expérimentalement.
- En outre, le modèle ne prend pas en compte la formation de phases secondaires qui pourraient le cas échéant constituer une couche protectrice.
- Enfin, l'effet sur la dissolution de H_2 produit par la corrosion du conteneur n'est pas considéré dans le modèle. Des études expérimentales montrent qu'à partir d'une certaine concentration d'hydrogène dissous dans la solution, l'oxydation de la matrice est inhibée.

5 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Des modèles opérationnels de relâchement des RN des crayons combustibles en entreposage à sec et en stockage géologique profond ont été développés en réponse aux questions opérationnelles. Ces modèles de relâchement simplifiés reposent sur l'état des connaissances concernant le comportement à long terme des combustibles irradiés. Lorsque des incertitudes existent, des hypothèses pénalisantes ont alors été appliquées.

- Pour l'*entreposage*, seul le relâchement instantané d'activité à la rupture de gaine a été traité (modèle d'IRF). Les principales incertitudes concernent l'état chimique des RN dans le crayon de combustible à la sortie du réacteur. Ainsi la forme chimique la plus volatile a été prise en compte pour le calcul de l'IRF. De plus, pour les RN considérés comme gazeux ou très volatils, les inventaires présents dans les pores des

zones restructurées sont intégrés dans l'IRF alors qu'à l'échelle de temps de l'entreposage (jusqu'à 300 ans), il semble très pessimiste voire irréaliste de considérer une ouverture totale de la porosité. Toutefois, la capacité de confinement de ces zones lors de la dépressurisation du crayon à la rupture reste à démontrer. Par ailleurs, un modèle d'altération de la matrice liée à une entrée d'air dans le crayon doit être développé pour traiter le cas du scénario accidentel de fuite du conteneur en entreposage.

- Pour le *stockage*, un modèle d'IRF et un modèle d'altération de la matrice par la radiolyse alpha de l'eau (avec un relâchement congruent des RN) ont été proposés :
 - la tenue mécanique des joints de grains étant difficile à garantir sur l'échelle de temps concernée (~10000 ans), l'IRF prend en compte aujourd'hui la totalité de l'inventaire (pores et grains) présents dans les zones restructurées. Cette hypothèse est particulièrement pénalisante pour les combustibles MOX ;
 - le relâchement des RN est contrôlé par la dissolution de la matrice sans considérer la formation éventuelle de phases secondaires ou les effets inhibiteurs de l'hydrogène qui dépendent des conditions extérieures. Il semble nécessaire de développer un modèle couplant les processus d'altérations aux conditions chimiques du système pour améliorer l'approche proposée aujourd'hui. Par ailleurs, les effets de la radiolyse $\beta\gamma$ de l'eau sur la dissolution de la matrice combustible doivent être intégrés pour traiter le scénario accidentel de fuite précoce du conteneur.
 - L'effet de la température n'est pas considéré dans le modèle. Les résultats disponibles aujourd'hui semblent montrer que son effet sur la dissolution sous radiolyse est négligeable. Cependant, cela reste à confirmer par les études expérimentales en cours.

6 REFERENCES

- Bouffieux, P., Leclercq, S., Cappelaere, C., Bredel, T. (2001), "Interim dry storage of PWR's fuel – Development of a long-term creep law for assessing the fuel cladding integrity", ICEM'01, Proc. of the 8th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation (TABOAS, A., VANBRABRANT, R., BENDA, G., Eds), Bruges, Belgium, Sept.30- Oct. 4, 2001.
- Einzigler, R.E., Tsai, H., Billone, M.C., Hilton, B.A. (2003). Examination of spent pressurized water reactor fuel rods after 15 years in dry storage. *Nuclear Technology* 144, 186-200.
- Ferry, C., Lovera, P. (2003). Modèle de relâchement des radionucléides des colis de combustibles usés en entreposage à sec : Evaluation de la fraction relâchée instantanément à la rupture de la gaine. NT DPC/SECR 03-022 indice A
- Ferry, C., Poinssot, C., Cappelaere, C., Desgranges, L., Garcia, P., Jégou, C., Lovera, P., Marimbeau, P., Piron, J.P., Poulesquen, A., Roudil, D., Broudic, V.(CEA), Gras, J.M., Bouffieux, P. (EDF) (2004a). Référentiel scientifique sur l'évolution à long terme des combustibles usés. Rapport Technique CEA/DEN/DPC/SECR RT 04-032.
- Ferry, C., Lovera, P., Poinssot, C., Garcia, Ph. (2004b). Theoretical approaches of diffusion coefficient enhanced by alpha self-irradiation in spent nuclear fuel. *Soumis à J. Nucl. Mat.*
- Ferry, C., Poinssot, C., Piron, J.P., Cappelaere, C., Desgranges, L., Gras, J.M. (2004c). Anticipated evolution of spent nuclear fuel in long term dry storage and associated radionuclides source term. Proceedings of Atalante 2004.
- Jégou, C., Broudic, V., Poulesquen, A., Bart, J.M. (2004). Effects of α and γ Radiolysis of Water on Alteration of the Spent UO₂ Nuclear Fuel Matrix, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, 807, p. 83-88.
- Johnson, L.H., Shoesmith, D.W. (1988). Radioactive waste forms for the future, eds W. Lutze et R.C. Ewing, Elsevier Science Publishers B.V., Chapitre 11, pp 635-698.
- Johnson, L.H., Ferry, C., Poinssot, C., Lovera, P. (2004). Spent fuel source term model for assessing spent fuel performance in geological disposal. Part I : Assessment of the Instant Release Fraction. *Soumis à J. Nucl. Mat.*
- Koo, Y.H., Lee, B.H., Cheon J.S., Sohn, D.S. (2001). Pore pressure and swelling in the rim region of LWR high burnup UO₂ fuel. *J. Nucl. Materials* 295, pp. 213-230.
- Lovera, P., Ferry, C., Poinssot, C. (2003) Description du modèle opérationnel : terme source combustibles irradiés pour le stockage, RT CEA/DEN/SAC/DPC/SECR 03-01-D.
- NUREG-CR-6831. Examination of Spent Nuclear Fuel rods after 15 years in dry storage. ANL-03/17.
- Poinssot C., Toulhoat, P., Grouiller, J.P., Pavageau, J., Piron, J.P., Pelletier, M., Dehaut, Ph, Cappelaere, C., Limon, R., Desgranges, L., Jegou, C., Corbel, C. Maillard, S., Faure M.H., Cicariello, J.C., Masson, M. (2001). Synthèse sur l'évolution à long terme des colis de combustibles irradiés, projet PRECCI, Tome 1 et 2, Rapport CEA-R-5958 (E).
- Poinssot, C., Andriambololona, Z., Bruno, J., Cachoir, C., Cavedon, J.M., Christensen, H., Corbel, C., Ferry, C., Grambow, B., Jégou, C., Johnson, L., Kelm, M., Lamare, V., Lemmens, K., Loida, A., Lovera, P., Martinez, A., Miserque, F., De Pablo, J., Poulesquen, A., Quinones, J., Spahiu, K., Wegen, D.(2003). Spent fuel stability under repository conditions, contract n°FIKW-CT-2001-00192 SFS
- Poinssot, C., Ferry, C., Lovera, P., Jegou, C., Gras, J.M. (2004). Spent fuel source term model for assessing spent fuel performance in geological disposal. Part II : Matrix alteration model and global performance. *Soumis à J. Nucl. Mat.*
- Sanders, T.L., Seager, K.D., Rashid, Y.R., Barrett, P.R., Malinauskas, P., Einzigler, R.E., Jordan, H., Duffey, T.A., Sutherland, S.H., Reardon, P.C. (1992). A method for determining the spent fuel contribution to transport cask containment requirements. Sandia Report, SAND90-2406.