Prédire le comportement à long terme du combustible usé

Christophe Poinssot, Jean-Marie Gras et Cécile Ferry

Résumé L'option choisie par la France est de traiter les combustibles usés. D'autres pays ont décidé de ne pas le faire. Pour permettre de décider en connaissance de cause du devenir définitif des assemblages combustibles usés qui ne sont ou ne seront pas retraités, un vaste programme de recherche a été entrepris par le CEA et EDF afin de caractériser les modes d'altération et le comportement à long terme des combustibles usés (UO_2 et MOX) en entreposage et en stockage géologique profond.

Mots-clés **Combustible usé, gaine, oxyde, entreposage, stockage.**

Abstract **Material chemistry for waste management: long term behaviour prediction for the spent nuclear fuel**
Although reprocessing is the current and reference industrial scenario for the management of spent nuclear fuel, 1991 Law requires to study other potential option as long-term dry storage and geological disposal. CEA and EDF support a wide research project. This paper aims to present the current state of the knowledge on spent nuclear fuel long-term evolution in both long-term dry storage and geological disposal while presenting the current major scientific issues on which R&D is now focused.

Keywords **Spent nuclear fuel, long-term evolution, dry storage, disposal.**

En France, les produits vitrifiés issus du traitement des combustibles irradiés des réacteurs à eau sous pression constituent l'essentiel des déchets nucléaires HAVL* destinés au stockage profond. Toutefois, l'option « stockage direct » (*i.e.* le stockage des combustibles usés (CU) en l'état) est considérée comme une voie complémentaire, ouverte pour les combustibles dont le retraitement n'est pas programmé et qui seraient susceptibles d'être stockés en l'état après entreposage[(1)]. La réflexion menée sur le CU est particulière, dans la mesure où les colis de combustibles irradiés n'existent pas en tant que tels et où il s'agit d'une matière potentiellement valorisable dont il faut préserver une utilisation future éventuelle grâce à des filières provisoires comme l'entreposage.

D'importantes recherches sur la résistance des combustibles irradiés à l'oxydation et à la corrosion ont été menées depuis plus d'une vingtaine d'années dans les pays ayant choisi le stockage direct comme solution de référence, avec l'entreposage comme étape intermédiaire (Suède, Canada, États-Unis). Très peu présente dans ces recherches jusqu'au milieu des années 90, du fait de la politique du « tout retraitement » qui prévalait alors dans notre pays, la France, au travers d'un vaste programme de recherche engagé par le CEA et EDF, est aujourd'hui un pays moteur dans ce domaine sur le plan international. Élargissant le cadre des options stratégiques envisagées pour la gestion du combustible irradié, la situation française met l'accent d'une part sur le *confinement* des radionucléides* et la *reprise* pour des durées de quelques centaines d'années (entreposage standard ou de longue durée et/ou premières phases réversibles d'un stockage), et d'autre part sur un *relâchement contrôlé des radionucléides* pour des durées multi-millénaires (stockage).

Après une présentation des besoins opérationnels exprimés en France pour l'entreposage et le stockage, on donnera un aperçu des principaux résultats des recherches sur le comportement à long terme du combustible irradié dans ces deux classes de situations.

Demandes opérationnelles Questions à la R & D

L'entreposage

Conçu comme un outil de flexibilité et d'adaptation dans le cycle du combustible nucléaire, l'entreposage n'est pas une solution définitive, par opposition au stockage géologique. Il en découle naturellement des contraintes techniques fortes : le combustible irradié doit pouvoir être repris à la fin de l'entreposage afin d'être traité ou stocké, en fonction des décisions politiques ou industrielles qui seront prises à ce moment.

L'entreposage sous eau est le mode normal d'évacuation des combustibles irradiés à la sortie de réacteur, alors que leur puissance résiduelle est encore élevée ; il ne pose pas de problème majeur sur des durées de plusieurs décennies, malgré une fragilité potentielle des crayons consécutive à leur séjour en réacteur.

L'entreposage à sec, qui s'impose vraisemblablement à long terme, est opérationnel dans les pays ayant choisi de ne pas traiter leurs CU. Dans la perspective d'un entreposage

de longue durée du combustible irradié en attente, il est essentiel d'établir que l'entreposage n'entraîne aucun risque sur le plan de la sûreté et permet, en outre, de récupérer en fin de période des produits aptes à être traités ou envoyés en stockage définitif dans de bonnes conditions. Plusieurs besoins découlent naturellement de cette situation :

Garantir la reprise des combustibles irradiés

– Garantir la reprise des combustibles entreposés implique d'être à même de connaître et de prendre en compte l'évolution des propriétés mécaniques et physiques de l'assemblage combustible (*figure 1*), c'est-à-dire de la gaine entourant le combustible et des matériaux de structure (grilles, tubes-guides, embouts), ainsi que de la matrice UO_2. Cette intégrité mécanique doit être garantie, à tout le moins connue, non seulement en situation normale mais aussi en conditions incidentelles.

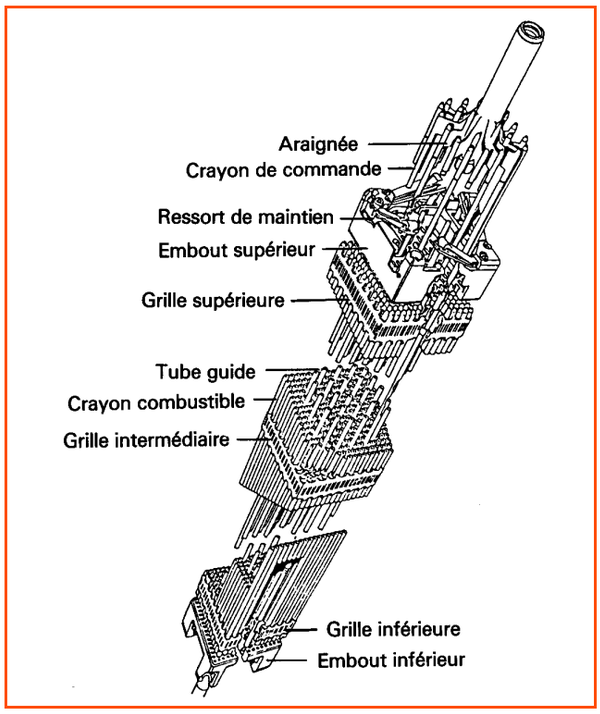

Figure 1 - **Schéma d'un assemblage combustible**.
Chaque assemblage est composé de 264 crayons combustibles de diamètre externe 9,5 mm, tenus entre eux par des grilles solidaires de 24 tubes-guides. Chaque crayon est constitué d'une gaine d'épaisseur 570 µm en alliage de zirconium, dans laquelle sont empilées les pastilles de dioxyde d'uranium UO_2 ou d'oxyde mixte $(U,Pu)O_2$ dans le cas des combustibles MOX. Chaque crayon mesure environ 4 m de long (Cliché Framatome ANP).

– En cas de mise en contact incidentelle ou accidentelle de combustibles avec une atmosphère oxydante, le risque est celui du gonflement de la pastille et de sa désagrégation au cours de l'oxydation de UO_2 en U_3O_8. Les principales questions concernent l'évolution de l'état physique des crayons de combustibles et les conséquences de l'oxydation sur le relâchement des radionucléides.

Garantir la possibilité d'un traitement différé des combustibles après un entreposage de longue durée, ce qui implique de connaître l'impact de l'évolution isotopique d'un combustible dans la durée sur le procédé de traitement.

Garantir la compatibilité avec le stockage géologique

Diverses transformations physico-chimiques du combustible sont attendues au cours du vieillissement en entreposage : évolution de la nature et de la localisation des inventaires en radionucléides, accumulation de dommages d'irradiation dans la matrice, modification de sa surface spécifique… Il importe de savoir comment ces transformations pourront affecter l'altération de la matrice et les mécanismes de relâchement à long terme des radionucléides en conditions de stockage. Certaines de ces transformations sont susceptibles d'affecter les performances du combustible et par conséquent d'interagir sur les concepts de stockage.

Le stockage

Par opposition à l'entreposage, le stockage géologique profond est conçu pour être définitif et assurer un confinement sur des échelles de temps compatibles avec la durée de vie des radionucléides à vie longue. La fonction principale allouée globalement au colis de combustible est par conséquent de maintenir un relâchement en radionucléides qui soit contrôlé et prédictible. Ce relâchement doit être nul pendant les premières centaines ou premiers milliers d'années du stockage (première phase de confinement), puis limité ensuite. Il s'agit donc de connaître et prédire le relâchement des radionucléides à partir d'un colis de combustible irradié, et de garantir l'absence de relâchement durant la première phase d'un stockage en scénario normal.

Le confinement initial n'est pas directement relié aux performances du combustible mais à celles de l'enveloppe du colis, le conteneur, dont la durée de vie est contrôlée principalement par la corrosion. Pour la période suivante, le conteneur ayant perdu son intégrité et l'eau souterraine venant en contact avec le combustible, les performances de ce dernier dépendent principalement de la répartition de l'inventaire dans la pastille et de la cinétique de relâchement de la matrice combustible. Ces questions recouvrent deux volets :
– la caractérisation de la fraction de l'inventaire total qui n'est pas « retenue » par la matrice et se trouve sous forme d'activité dite « labile » lors de l'arrivée de l'eau au contact du combustible ;
– la détermination du mécanisme gouvernant l'altération de la matrice à long terme, sachant que la sûreté du stockage repose surtout sur la stabilité chimique de la matrice elle-même qui contient l'essentiel de l'inventaire en produits de fission et pratiquement la totalité des noyaux lourds.

Enjeux scientifiques

Les besoins exprimés pour l'entreposage (fonction de confinement et de reprise) et pour le stockage (contrôle de la vitesse de relâchement des radionucléides) conduisent, sur le plan scientifique, à distinguer :
– L'évolution du combustible en système fermé : il s'agit de l'évolution *intrinsèque* du combustible irradié en l'absence de tout échange de matière avec le milieu extérieur. Cela correspond à la situation d'évolution normale attendue en entreposage et aux premières phases de vie d'un stockage géologique profond avant la resaturation en eau du site et la corrosion progressive du conteneur qui devrait durer plusieurs milliers d'années.

– L'évolution du combustible en présence d'une phase gazeuse : le combustible évolue au contact d'une atmosphère gazeuse oxydante. Cela peut correspondre à une situation incidentelle en entreposage à sec au cours de laquelle l'emballage des assemblages perdrait son étanchéité, entraînant une oxydation du métal des gaines, voire de l'oxyde combustible proprement dit.
– L'évolution du combustible en présence d'eau : le contact avec l'eau conduit à une lente dissolution du combustible et à un relâchement progressif des radioéléments. Il s'agit de la situation attendue à très long terme en stockage géologique profond, à l'issue de la première phase en « système fermé ».

Évolution du combustible en entreposage

Le combustible irradié est un produit caractérisé par une forte hétérogénéité structurale et une quantité de produits de fission qui varient largement avec les conditions d'irradiation et la nature du combustible. Il s'agit en effet d'un des systèmes physico-chimiques les plus complexes qui soient du fait de la diversité des éléments chimiques qui le composent, des nombreuses hétérogénéités structurales qu'il présente, et surtout de son état hors d'équilibre. Le combustible évoluera sous l'effet conjugué des déséquilibres physiques et chimiques internes issus de sa phase de vie en réacteur (gradients de compositions, contraintes mécaniques…) et des moteurs que constituent la décroissance radioactive et thermique. Cette évolution affecte d'une part la pastille combustible et d'autre part la gaine des crayons combustibles.

Évolution intrinsèque de la pastille combustible

L'évolution intrinsèque à long terme du combustible irradié en conditions de système fermé est un sujet de recherche nouveau et peu exploré jusqu'à ces dernières années, dont l'essor est lié d'une part à l'apparition de combustibles irradiés potentiellement plus réactifs comme les MOX*, d'autre part au renouvellement de la réflexion dans le cadre des études pour l'entreposage et le stockage.

La pastille de combustible irradié évolue essentiellement sous l'effet de la décroissance radioactive des noyaux présents en son sein qui conduit à une accumulation de dégâts d'irradiation, à une modification des inventaires chimiques et à une production significative d'hélium par décroissance α. Il a été montré que l'évolution des inventaires chimiques n'a pas d'impact significatif sur l'état d'oxydation de la pastille combustible. En revanche, la décroissance α entraîne l'accumulation d'une quantité importante d'hélium dans la pastille, surtout pour les combustibles riches en émetteurs α comme les combustibles MOX (*figure 2*). La question posée est celle de l'évolution de ce gaz, produit principalement au sein des grains des pastilles combustibles : reste-t-il emprisonné dans l'oxyde $(U,Pu)O_2$, ou au contraire diffuse-t-il dans les grains pour être progressivement relâché vers les joints de grains puis les volumes libres du crayon ? Ce point est d'autant plus important que l'irradiation α importante dans les pastilles est susceptible d'accroître la mobilité des éléments chimiques par l'apparition d'un mécanisme supplémentaire de diffusion assistée par l'auto-irradiation α. Les résultats parcellaires

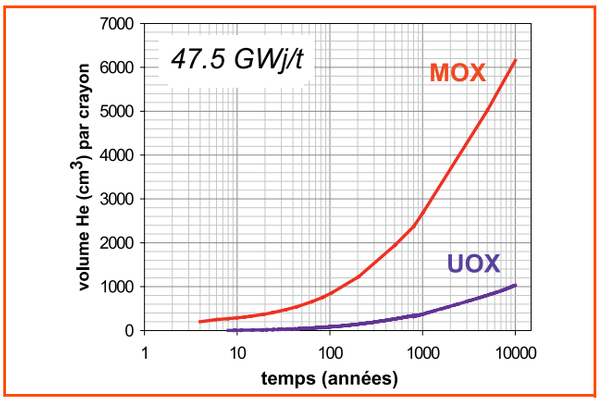

Figure 2 - Évolution en fonction du temps de la quantité d'hélium dans des combustibles UOX et MOX ayant un taux de combustion de 47 GWj/t.

dont on dispose aujourd'hui laissent penser qu'aux échelles de temps de l'entreposage, ce mécanisme ne devrait pas entraîner une diffusion significative de l'hélium ou des éléments lourds. En revanche, il est possible qu'une partie des gaz de fission piégés dans les joints de grains soit progressivement relâchée vers les volumes vides, contribuant ainsi à la pressurisation du crayon.

Enfin, la tenue mécanique de la pastille repose intégralement sur la stabilité mécanique des joints de grains. Or, il s'avère difficile aujourd'hui de démontrer leur tenue à long terme du fait de l'accumulation de bulles de gaz, de dégâts d'irradiation et de précipités solides dans ces zones (*figure 3*). Des recherches sont menées actuellement pour approfondir ce point.

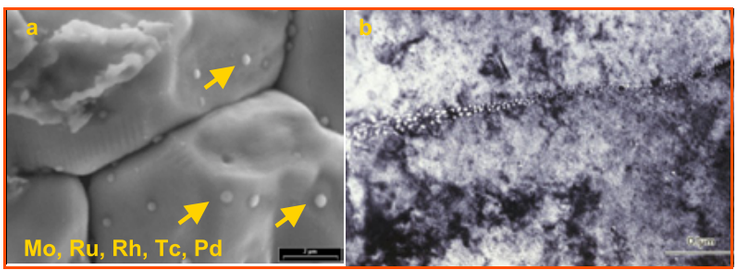

Figure 3 - **(a)** Micrographie d'un joint de grains après irradiation mettant en évidence la présence de précipités solides à cette interface, et **(b)** micrographie en microscopie électronique à transmission montrant la présence de nombreuses microbulles aux joints de grains.

Certains mécanismes élémentaires mis en jeu à long terme dans le combustible irradié sont difficilement accessibles à l'expérience et doivent être abordés par la simulation numérique.

Évolution de la gaine des crayons combustibles

Comme indiqué précédemment, l'entreposage en piscine ne pose pas de problème majeur si les assemblages combustibles sont conservés dans une eau de bonne qualité. Les alliages de zirconium ont une très grande résistance à la corrosion généralisée dans ces conditions. Le seul problème susceptible d'être rencontré provient de leur fragilité potentielle due à leur hydruration en réacteur. En effet, le zircaloy hydruré est un matériau de faible ductilité

à basse température (< 100 °C) ; il présenterait de ce fait un risque de rupture fragile sous l'effet de sollicitations mécaniques particulières (flexion, chocs) lors de la manutention des assemblages ou des crayons.

En entreposage à sec, la température initiale devrait être relativement importante (300 à 400 °C), vu la puissance thermique résiduelle des combustibles. Première barrière, la gaine du combustible est soumise à une contrainte mécanique importante du fait de la pression interne des crayons. Si la température est suffisante par rapport à l'échelle de temps considérée, elle se déforme progressivement et plastiquement par fluage*. A long terme, on ne peut exclure *a priori* un risque de rupture si cette déformation dépasse la résistance du matériau, elle-même susceptible d'évoluer au cours du temps. En particulier, des études sont en cours pour élucider l'influence de l'hydrogène dissous dans la gaine sur l'évolution de sa résistance mécanique, notamment en cas d'orientation préférentielle radiale ou de microfissures (mécanisme de « diffused hydrogen cracking », DHC). Les études en cours visent donc, non seulement à établir des modèles de déformation/rupture à long terme (modèle de fluage, critère de rupture), mais aussi à comprendre et modéliser l'évolution des propriétés mécaniques. En effet, pour des durées pluridécennales, voire séculaires, inaccessibles à l'expérience, il est nécessaire de revenir à une compréhension plus fine des mécanismes de déformation et d'être capable de faire le lien entre les mécanismes opérant à l'échelle microscopique et les modèles opérationnels (macroscopiques).

Malgré l'effort de R & D réalisé et les nombreux résultats acquis, ces études ne permettent pas aujourd'hui de prédire avec certitude l'évolution de la gaine sur des durées séculaires. C'est pourquoi on estime aujourd'hui qu'on ne peut garantir avec certitude la tenue mécanique de la gaine au-delà de quelques dizaines d'années. Au demeurant, il faut s'attendre aussi à ce que la déformation en fluage de la gaine s'accompagne d'une chute de la pression interne du fait de l'augmentation du volume libre, et par conséquent d'un ralentissement, voire d'un arrêt du fluage.

Évolution du combustible en stockage géologique

Contrairement à l'entreposage à sec de longue durée, le stockage géologique profond conduit inévitablement à la rupture progressive des différentes enveloppes du colis (par corrosion essentiellement) et à l'arrivée de l'eau géologique au contact du combustible. Comme on l'a vu précédemment, le combustible évolue, durant une première période de corrosion des enveloppes métalliques, à l'abri de toute altération par les eaux du site, de manière intrinsèque comme en entreposage. Dans une deuxième période, il s'altère en présence d'eau et relâche progressivement autour du colis une partie des radionucléides qu'il contient.

Évolution du combustible avant l'arrivée de l'eau

Après entreposage, le combustible continue d'évoluer de manière intrinsèque sous l'influence de ses déséquilibres internes et des réactions de décroissance radioactive. La principale différence avec l'entreposage réside dans la durée du stockage qui conduit à la production d'une quantité plus importante d'hélium, à une augmentation du relâchement cumulé de cet hélium par diffusion vers les joints de grains et à l'accumulation supplémentaire de dégâts d'irradiation. De même, la déstabilisation mécanique potentielle des joints de grains s'accroît avec le temps. Les joints de grains deviennent donc un chemin préférentiel de transport de l'eau et de relâchement des radionucléides.

Toute cette phase d'évolution, que les études étrangères commencent à considérer au vu des résultats des recherches françaises, détermine l'état du combustible à très long terme, lorsque celui-ci sera susceptible de relâcher son activité. Il est donc important de connaître cet état en termes de localisation des radionucléides et des surfaces accessibles à l'eau, de manière à prédire leur éventuel relâchement ultérieur.

Le relâchement instantané de radionucléides lors de l'arrivée de l'eau

L'eau arrivant au contact du CU solubilise l'ensemble des radionucléides présents dans les vides et sur les surfaces du combustible. Il en résulte un relâchement instantané de radionucléides, constituant la fraction dite « labile ». La quantité de radionucléides ainsi relâchés dépend donc de leur localisation, elle-même fonction de l'évolution intrinsèque préalable (voir paragraphe précédent), en particulier des processus de diffusion et de déstabilisation des joints de grains. Un modèle conservatif a été développé au CEA pour prédire l'évolution au cours du temps de cette fraction labile. On considère ainsi que pour les produits de fission les plus mobiles, environ 15 % de l'inventaire est directement disponible lors de l'arrivée de l'eau à 10 000 ans pour un combustible UO_2 ayant un taux de combustion moyen de 55 GWj/t* (*tableau I*).

Tableau I - Évaluation de la fraction dite labile de quelques radionucléides à vie longue d'intérêt pour un combustible UO_2 irradié à 55 GWj/t : proportion de l'inventaire total à considérer comme directement accessible à l'eau en fonction de la date d'arrivée de l'eau dans le colis ; valeur conservative pour ^{14}C, valeur « best-estimate » pour les autres radionucléides.

Radionucléide	Fraction labile (%)			
	Après irradiation	Durée de vie de l'enveloppe du colis		
		1 000 ans	10 000 ans	100 000 ans
^{14}C	10	13	15	17
^{36}Cl, ^{79}Se, ^{129}I, ^{135}Cs	7	10	12	14

Altération du combustible en stockage et relâchement des radionucléides

UO_2 est relativement stable en milieu géologique profond du fait du caractère réducteur du milieu (solubilité de UO_2 extrêmement faible ~ 10^{-8} mol.L^{-1}). Cependant, la radioactivité résiduelle d'un CU (notamment la radioactivité α prépondérante à long terme) conduit à une radiolyse des molécules d'eau à l'interface combustible/eau (*figure 4*). Les oxydants ainsi produits oxydent la surface du combustible (de U(IV) en U(VI)), ce qui entraîne sa dissolution et le relâchement des radionucléides occlus. La modélisation de ces phénomènes est extrêmement complexe, dans la mesure où les réactions radiolytiques sont nombreuses (plus de 150 dans les modèles couramment utilisés), de cinétiques rapides mais variées, et dépendent largement du milieu environnant. Des études sont en cours pour préciser l'ensemble de ces processus et comprendre la manière dont les matériaux environnants influent sur l'altération du

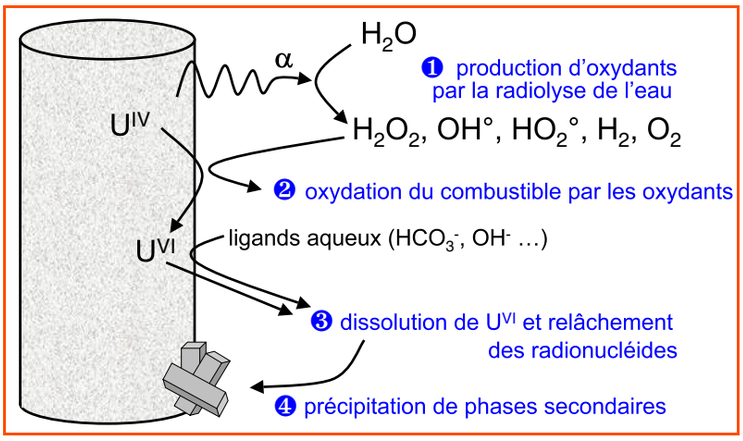

Figure 4 - **Mécanismes génériques d'altération d'un combustible nucléaire usé en présence d'eau**.
(i) radiolyse de l'eau sous l'effet des rayonnements α, β ou γ, (ii) oxydation de la surface du combustible et transformation de U(IV) en U(VI), (iii) dissolution de la couche altérée sous l'effet des espèces aqueuses et relâchement simultané des radionucléides occlus, (iv) précipitation le cas échéant de phases secondaires.

combustible (couplage entre le colis et son environnement). Ainsi, des équipes suédoises ont mis en évidence récemment le rôle majeur que semble jouer l'hydrogène relâché par la corrosion des conteneurs métalliques. Les résultats encore parcellaires disponibles dans la littérature semblent indiquer que la présence d'hydrogène limiterait fortement l'altération du combustible en détruisant les oxydants produits par radiolyse, du moins dans l'eau pure. Ce point reste à confirmer pour des milieux réels plus complexes. En outre, il est probable qu'une partie des éléments relâchés par dissolution du combustible (uranium, actinides mineurs et produits de fission) précipitent près du combustible sous forme de nouveaux minéraux dits secondaires. Si ces derniers sont susceptibles de retenir une partie des radionucléides présents dans le combustible, il est clair qu'ils peuvent aussi contribuer au confinement du stockage.

On voit que la phénoménologie de l'altération du combustible en stockage géologique est complexe. La prédiction de l'évolution à très long terme nécessite de simplifier cette phénoménologie en ne retenant que les réactions prépondérantes et les faits établis. Dans cet esprit, le CEA a développé un modèle « conservatif » (par exemple, il ne prend pas en compte l'effet de l'hydrogène ni la formation des phases secondaires) pour décrire le relâchement des radionucléides par dissolution radiolytique et prédire le taux d'altération du combustible en fonction du temps.

Conclusion

Les mécanismes d'évolution à long terme du combustible nucléaire usé, bien qu'extrêmement complexes du fait de l'hétérogénéité des matériaux après irradiation, sont aujourd'hui clairement identifiés et étudiés, même si certains points de leur évolution restent encore méconnus. Ces résultats sont aujourd'hui rassemblés dans des modèles conservatifs d'évolution à long terme intégrant l'ensemble des incertitudes et des méconnaissances actuelles. Les modèles de relâchement en conditions de stockage sont actuellement utilisés par l'Andra pour réaliser ses calculs de performance et évaluations de sûreté. En parallèle, le CEA continue à développer des recherches pour affiner ses modèles (i) en cherchant à modéliser au mieux la phénoménologie complexe de la dissolution radiolytique et diminuer ainsi les marges retenues, (ii) en prenant mieux en compte le couplage avec l'environnement, notamment l'effet de l'hydrogène et le rôle des phases secondaires. Par ailleurs, la recherche doit se poursuivre sur la compréhension de l'évolution des joints de grains de la pastille combustible, afin de pouvoir caractériser et prédire toute évolution significative de la surface spécifique qui impacte directement le relâchement des radionucléides en stockage.

(1) La politique industrielle actuelle d'EDF se fonde sur le traitement d'une part importante des combustibles irradiés et le monorecyclage dans les combustibles MOX* du plutonium récupéré. Le principe d'égalité des flux de plutonium se traduit par le retraitement de deux tiers des combustibles nucléaires produits annuellement, le reste étant provisoirement entreposé dans l'attente de décisions ultérieures quant à leur devenir définitif (retraitement ou stockage). Les besoins d'entreposage, vraisemblablement sur une longue durée, sont estimés à environ 300 t/an.

C. Poinssot

J.-M. Gras

C. Ferry

Christophe Poinssot[1] est chef du Service d'études du comportement des radionucléides (SECR) au CEA Saclay*.

Jean-Marie Gras est responsable du Programme « Aval du cycle du combustible nucléaire », conseiller scientifique à EDF R & D**.

Cécile Ferry[2] est ingénieur au CEA Saclay*.

* CEA, Direction de l'Énergie nucléaire, Saclay Département de physico-chimie/SECR, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
[1] Tél. : 01 69 08 32 60.
Courriel : christophe.poinssot@cea.fr
[2] Tél. : 01 69 08 83 65.
Courriel : cecile.ferry@cea.fr
** EDF Centre des Renardières, 77818 Moret-sur-Loing Cedex.
Tél. : 01 60 73 68 14.
Courriel : jean-marie.gras@edf.fr