

Annexe 8

Retour d'expérience de Fukushima, recherche sur le combustible nucléaire

Robert Guillaumont

17 juin 2011

L'accident de Fukushima a été classé comme un accident majeur par les autorités de sûreté (niveau 7 sur l'échelle INES). Un tel accident nucléaire correspond à un rejet dans l'environnement d'éléments radioactifs pour lequel des conséquences sanitaires sont attendues. La radioactivité dispersée vient du combustible nucléaire qui devient de plus en plus radioactif au fur et à mesure qu'il brûle dans les réacteurs (voire annexe ci-dessous). De très nombreux programmes de recherche sur le combustible nucléaire et son comportement dans différentes situations ont été conduits et se poursuivent. Les résultats de ces recherches permettent de comprendre la majeure partie des événements qui se sont succédé à Fukushima et de la contamination radioactive qui a suivi, mais il convient cependant de s'interroger sur leur complétude.

Cette contribution rassemble ce que l'on sait sur le combustible nucléaire dans les REP et REB en situation normale et accidentelle.

Dans le nucléaire de fission, la matière radioactive la plus « radioactive » du cycle du combustible et la plus « chaude » qu'il soit est celle du combustible nucléaire d'un réacteur (oxyde de U ou U et Pu). Sa radioactivité dépend de son taux de combustion, elle peut atteindre plusieurs dizaines de Ci/g ($1 \text{ cm}^3 \approx 10 \text{ g}$). Sa température dépend aussi de son taux de combustion et de son « refroidissement ». Comme la puissance du combustible peut atteindre quelques centaines de watt/cm³ la température du combustible peut atteindre rapidement le millier de degré en absence de refroidissement. Il renferme plusieurs centaines d'isotopes (dont 10 % sont radioactifs) de plus de trente éléments artificiels (produits de fission), d'uranium et de quatre éléments transuraniens (actinides). Certains sont des gaz à toute température : Xe, Kr, d'autres forment des composés volatils : I, Cs, Te, Se, Sb (R. Guillaumont, *CR Chimie* 7 (2004) 1129-1134).

Dans un réacteur nucléaire, il y a trois barrières pour confiner la matière radioactive, la gaine du combustible (zircaloy), la cuve du réacteur (acier) et l'enceinte de confinement (acier et béton). La rupture de ces barrières est en général due à un événement initial, le manque de refroidissement des assemblages de combustible et il n'y a pas de phénomène de rétroaction dans la succession des événements qui suivent leur montée en température, s'ils ne sont pas suffisamment refroidis. À température élevée, le zirconium de la gaine du combustible réduit la vapeur d'eau en produisant de l'hydrogène qui s'accumule dans la cuve, tout en s'oxydant en zircone. Puis la gaine se fissure, puis elle peut fondre seule et/ou avec les autres matériaux (zircaloy, zircone, oxyde d'uranium, acier) formant un mélange extrêmement chaud (corium à 2 500/3 000 °C) qui s'accumule dans la cuve, et peut éventuellement la percer par corrosion /fusion. À partir du combustible mis à nu et du corium, s'il s'est formé, s'échappe rapidement « tout ce qui est volatil » puis « tout ce qui peut être lixivié par l'eau ou la vapeur d'eau ». Ces émissions constituent le terme source de l'accident. Les espèces dispersées sous forme gazeuse ou liquide sont plus ou moins bien connues. La rupture des barrières de confinement peut aussi résulter d'explosions dues à l'hydrogène. L'enchaînement de ces événements et leur aboutissement dépend évidemment de la puissance thermique du combustible (puissance due à la fission ou puissance résiduelle simplement due à la radioactivité). La matière

radioactive du combustible usé (assemblages en piscines de refroidissement/désactivation) est en général confinée par une seule barrière, la gaine.

Dans l'aval du cycle du combustible on retrouve la matière radioactive du combustible usé dans les ateliers ou conteneurs d'entreposage et dans les ateliers de retraitement, de faible à très faible puissance résiduelle par rapport à celle en réacteur mais néanmoins très radioactive.

Ce qui est important pour gérer la crise post-accidentelle est évidemment de connaître autant que possible le terme source, qui varie selon les conditions de l'état du combustible et les conditions de l'accident. Ce qui compte est la radioactivité qui est dispersée dans l'environnement proche et lointain du réacteur et la nature des espèces radioactives transportée en fonction de la distance. Ce sont les mesures de terrain qui permettent de juger de la contamination et de sa nature plus que la prévision. Une bonne modélisation du terme source permet, ou permettrait, de juger rapidement de l'ampleur de la contamination avant de disposer de mesures de terrain.

Il n'est pas sûr que les termes sources à Fukushima aient pu être bien caractérisées car des conditions, probablement non étudiées dans les programmes antérieurs concernant le combustible en situation accidentelle, ont existé : lixiviation de UO_2 à haute température par l'eau de mer, radiolyse de la vapeur d'eau à haute température, etc., liées à la dimension temporelle des phénomènes (plusieurs semaines).

À Fukushima des moyens non conventionnels ont été utilisés pour tenter de refroidir le combustible, conduisant à des quantités importantes d'eau de mer contaminée qui constituent, lorsqu'elles ont été récupérées, des déchets radioactifs. Leur gestion pose des problèmes.

Quel enseignement peut-on tirer de l'accident de Fukushima au plan de la recherche ? Depuis plus d'une trentaine d'années, CEA, IRSN, EDF et Areva ANP ont conduit des recherches et fait des développements souvent dans le cadre de programmes internationaux sur : les termes sources en cas d'accident, le refroidissement du corium en cuve et hors cuve de réacteurs, le risque hydrogène et le comportement des combustibles en situation accidentelle. Néanmoins, certains domaines sont à revisiter à la suite de cet accident (même si l'essentiel est connu et sous réserve de vérification).

Ceux qui concernent les aspects physicochimiques sont :

- la chimie des produits de fission et des actinides dans le combustible nucléaire à très haute température (volatilisation et lixiviation dans diverses conditions), voire dans le corium ;
- l'identification (spéciation) et le transport des espèces radioactives formées (initiales et secondaires) ;
- le dépôt des espèces dans l'environnement et leur devenir (modélisation locale et lointaine) ;
- l'assainissement des solutions radioactives récupérées (eau de mer contaminée).

La recherche en matière de sûreté/sécurité nucléaire couvre beaucoup d'autres domaines. Elle est essentiellement conduite par l'IRSN et le CEA avec les exploitants. Ces organismes ont d'importants programmes et moyens qu'ils doivent pouvoir maintenir et renforcer pour faire avancer les connaissances sur le comportement du combustible nucléaire en situations accidentelles et faire face à de nouvelles recherches. D'ores et déjà quelques priorités ont été fixées.

Le CEA préconise en particulier de renforcer les programmes de recherche dans les domaines suivants :

- la compréhension de la dégradation des cœurs de réacteur et de la production d'hydrogène ;

- l'étude des dispositions permettant la rétention du corium en cuve (renoyage du cœur, refroidissement de la cuve en phase avancée) et des systèmes de prévention du risque de percement du radier ;
- le relâchement et le transport des produits de fission déterminant la fraction de l'inventaire d'un cœur endommagé libérée dans l'environnement.

L'IRSN considère que des progrès doivent surtout être accomplis dans les domaines suivants :

- comportement physicochimique de certains produits de fission (notamment iode et ruthénium) dans l'enceinte de confinement et étude des dispositifs permettant de les y piéger ;
- refroidissement en cuve du cœur endommagé et prévention du percement du radier par le corium ;
- prédiction de la dispersion et des dépôts des rejets dans le champ proche et local, champ où la météo joue un rôle majeur.

La recherche académique n'a pas à proprement parler de programme en sûreté/sécurité nucléaire, alors qu'elle est structurée, par exemple, pour ce qui concerne les recherches en matière de gestion des déchets radioactifs (Programme PACEN et GNR). Elle intervient seulement dans des collaborations avec l'IRSN, le CEA, voire avec les exploitants. Certains aspects du Programme PACEN pourraient être orientés vers des recherches sur le terme source et la contamination environnementale. La caractérisation de toute contamination accidentelle doit être rapide et complète (temps et espace) pour adapter la gestion de l'accident. En conséquence les moyens d'analyse rapide, sensible et fiable (protocoles et mesures) doivent être adaptés.

L'implication de la communauté scientifique académique ne peut qu'aider à lever la suspicion de continuum entre les acteurs officiels et l'expertise monolithique.

Annexe

Le combustible des réacteurs électronucléaires à eau (REP et REB)

Généralités

Les réacteurs électronucléaires à neutrons thermiques modérés et refroidis à l'eau ont des densités de puissance de cœur élevées : REP 110 MWth/m³, REB 56 MWth/m³. L'eau peut évacuer jusqu'à 100 MWth/m³. Le cœur est le volume du réacteur occupé par le combustible où se produisent les fissions. Les dimensions du cœur et des cuves des réacteurs dépendent de ces paramètres. À puissance égale (autour de 1 GWe), un cœur de REB est environ deux fois plus gros que celui d'un REP et la cuve trois fois plus importante. Les REP et les REB présentent d'autres différences. Pour assurer une température maximum de l'eau de la cuve de l'ordre de 300 °C sans ébullition (REP) ou avec ébullition (REB), la pression dans des REP est de 155 bars (assurée par de l'hydrogène) et de 72 bars dans les REB (assurée par la vapeur eau). Dans les REP, la vapeur d'eau qui arrive à la turbine provient d'échangeurs de température, il y a donc deux circuits d'eau. Dans les REB c'est la vapeur d'eau séchée produite dans la cuve du réacteur qui alimente la turbine, il n'y a qu'un circuit d'eau. L'enceinte de confinement d'un REP a un volume important. Elle contient la cuve du réacteur, les pompes de circulation et les échangeurs. L'enceinte de confinement d'un REB est sous atmosphère d'azote. Elle contient la cuve et quelques équipements de circulation d'eau mais son volume est quasiment occupé par la cuve (*dry well*). Ses parois sont mobiles pour le déchargement/chargement du combustible. Elle peut être mise en relation avec une

enceinte de dépressurisation de la cuve du réacteur, une piscine torique contenant de l'eau froide (*wet well*). Cette disposition permet de condenser de la vapeur d'eau de la cuve (et de piéger la radioactivité de la vapeur d'eau) qui peut être ensuite relâchée dans l'enceinte de confinement.

REP et REB sont « alimentés » avec du combustible dont la matière fissile/fertile est de l'oxyde d'uranium UO_2 (en fait UO_{2+x}) enrichi en ^{235}U dont les caractéristiques sont : $\rho = 10,5 \text{ g/cm}^3$, structure cfc de l'ambiante à la fusion à $2750 \text{ }^\circ\text{C}$. Le taux d'enrichissement en ^{235}U est variable (de 2,5 à 5 %), il est fixé par le mode de gestion du combustible dans le réacteur pour entretenir et contrôler la réaction en chaîne. Le combustible neuf à UO_2 est quasiment inactif, l'activité massique est de l'ordre de 50-60 kBq/g. Au déchargement du réacteur, l'activité massique peut atteindre plusieurs dizaines Ci/g. L'oxyde du combustible neuf est une céramique polycristalline monophasée (grains de 10 microns) préparée par frittage sous H_2 de UO_2 en poudre avec un peu de U_3O_8 . Il est conditionné en pastilles cylindriques de diamètre proche du centimètre et de hauteur variable autour et au-delà du centimètre. Cette géométrie est nécessaire pour assurer une bonne évacuation de la chaleur car la conductibilité thermique de UO_2 est faible et décroît quand T augmente et quand la pureté chimique de l'oxyde diminue. Les pastilles sont librement empilées dans une gaine étanche en Zircaloy, alliage de Zr exempt de Hf (moins de 0,01 %) transparent aux neutrons thermiques ($\sigma = 0,18 \text{ barn}$), de structure hc puis cc de $865 \text{ }^\circ\text{C}$ à la fusion à $1850 \text{ }^\circ\text{C}$. La colonne de pastilles est maintenue en place par un ressort en acier délimitant également un espace vide, le plenum. Le tout est sous pression d'hélium. L'ensemble constitue un crayon. Les crayons sont réunis en faisceau carré. Cette géométrie est assurée par des grilles en inconel et des embouts en acier, qui constituent avec les crayons un assemblage. Des positions de crayons ne sont pas occupées afin de ménager des espaces libres pour placer des équipements permettant de piloter le réacteur. L'assemblage est le « module » manipulable à toutes les étapes de la gestion du combustible. Les dimensions des crayons, des gaines, des pastilles, de la colonne de pastilles, ainsi que les nombres de pastilles par crayon et de crayons dans un assemblage dépendent du réacteur.

Certains réacteurs électronucléaires REP et REB sont alimentés avec des assemblages de combustible dont la matière fissile/fertile est un oxyde mixte d'uranium appauvri et de plutonium dit « civil » (composition isotopique en ^{239}Pu plus faible que le Pu militaire). Le pourcentage de Pu est en moyenne de 7,5 % (mais varie de 3 à 9 %). Ce combustible est préparé par frittage d'une dispersion d'amas de $UPuO_2$ à 25-30 % ($U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2+x}$ dans UO_2). Le frittage a lieu dans une atmosphère H_2/H_2O qui assure une pression partielle contrôlée d'oxygène pour contrôler la stoechiométrie (U et Pu forment une solution solide $(U_{1-y}Pu_y)O_{2+x}$ en toute proportion, $0 < y < 1$). *In fine* un combustible à 7 % de Pu par exemple est une dispersion de $(U_{0,93}Pu_{0,07})O_2$ dans une matrice d'oxyde mixte très riche en U ($U_{0,98}Pu_{0,02}O_2$).

Typiquement pour un REP de 900 MWe un crayon en Zircaloy 4 (Sn 1,2 à 1,5 %, Fe 0,18 à 0,2 %, Cr 0,07 à 0,15 %, O 0,1 %) a 3,82 m de long, 1 cm de diamètre interne, 0,6 mm d'épaisseur ($\approx 0,5 \text{ kg}$ de Zircaloy) et renferme 2,5 kg de UO_2 (262 pastilles empilées sur 3,65 m), avec un plenum de 0,165 m de hauteur et la pression d'He est de 25 bars (pour résister à la pression (extérieure ?) de 150 bars). L'assemblage a une base carrée de 21,5 cm et mesure 5 m, il regroupe 264 crayons (faisceau de 17x17 positions), il y a 140 kg de Zr, 10 kg d'acier inoxydable, 6 kg d'inconel et 524 kg de UO_2 (461 kg de U). L'enrichissement en ^{235}U varie autour de 3,5 % selon la position des assemblages dans le cœur (de 2,4 à 3,7). Si le réacteur est « Moxé », il n'y a que 30 % de combustible MOX dans le réacteur, dont la composition est variable en Pu pour des raisons de conduite du réacteur. L'excès de réactivité au démarrage est contrôlé par une teneur convenable de l'eau en acide borique (qui est un poison neutronique).

Si pour les REP tous les assemblages se ressemblent quelle que soit la puissance, les assemblages des REB peuvent être assez différents en raison de la diversité de conception des REB. Dans le circuit d'eau, l'eau passe de l'état liquide en bas du cœur à l'état de vapeur en haut. En raison des changements de la densité de l'eau, le spectre neutronique n'est pas homogène dans le cœur. Ces deux caractéristiques impliquent les changements suivants par rapport aux REP. Le combustible est un peu plus enrichi en ^{235}U (en moyenne 4,5 %). Les crayons sont en Zircaloy 2 (Sn 1,2 à 1,5 %, Fe 0,07 à 0,2 %, Cr 0,05 à 0,15 %, Ni 0,03 à 0,08 0,1 %) pour mieux résister à la corrosion par la vapeur d'eau (présence de Ni) et sont légèrement plus gros que ceux des REP (1,2 cm de diamètre). La colonne fissile des crayons est moins longue. Le faisceau est composé de 8x8 à 10x10 crayons et il est enfermé dans un boîtier de Zircaloy 2 qui empêche les écoulements transverses. Il y a plus de Zr dans un REB que dans un REP. Il n'y a pas d'acide borique dans l'eau des REB mais des absorbants de neutrons pour contrôler l'excès de réactivité (en Gd_2O_3 et B_4C). Le contrôle de la réactivité peut aussi être fait en faisant varier la proportion eau liquide/eau vapeur par condensation dans la piscine.

Le nombre d'assemblages dans un réacteur en fonctionnement normal dépend du réacteur, typiquement de 157 pour un REP de 900 MWe (cœur de 26 m^3 , cuve de 155 m^3) et de 600 ou plus pour un REB de même puissance (cœur de 52 m^3 , cuve de 500 m^3), tous deux ayant un rendement thermodynamique autour de 33 %. Pour un REP de 900 MWe, la longueur de la colonne des crayons qui échangent de la chaleur est de l'ordre 150 cm (200 W/cm en moyenne).

Assemblages en situation normale dans un réacteur

Lors du séjour des assemblages en réacteur, la fission des noyaux et de nombreuses réactions nucléaires dégagent dans les crayons de l'ordre de plusieurs centaines de W/cm et créent dans le combustible plus de 500 isotopes (dont 250 bien identifiés) de 30 éléments artificiels et des isotopes des 4 premiers éléments transuraniens (radioéléments artificiels). Seuls 10 % de ces isotopes sont radioactifs. Les produits de fission sont donc en majorité des isotopes stables. Les éléments les plus abondants sont Xe, Zr, Mo, Nd, Cs, Ru. Les isotopes radioactifs les plus abondants sont ^{137}Cs et ^{90}Sr . Les neutrons induisent dans la gaine et dans tous les matériaux métalliques des produits d'activation. La température au centre des pastilles est de l'ordre de 1 000 à 1 250 °C (voire jusqu'à 1 500 °C) et de 400 à 500 °C en périphérie. Celle de l'eau qui refroidit la gaine est variable : 280-320 °C pour les REP, 220-300 °C pour les REB. Sous l'effet de la température et du gradient de température (500 à 700 °C sur 0,5 cm), plusieurs modifications concomitantes des pastilles ont lieu, de nature physique et chimique. Elles ont des conséquences mécaniques. Tous ces phénomènes sont globalement connus en fonction du taux de combustion subi par le combustible, exprimé en MWj/tonne (1 MWj/t correspond à la production de $8,64 \cdot 10^{10} \text{ J/t}$ ou $3,110^{18}$ fissions/t, ce qui implique de la fission de 1,053 g de matière du combustible et la disparition de 0,96 mg de matière). Les taux de combustion du combustible des REP et REB peuvent aller jusqu'à 60 GWj/t.

Phénomènes physiques

Les plus notables sont : la création par les neutrons de défauts dans la gaine, qui peut supporter une centaine de dpa (déplacement par atome), et la formation progressive des éléments dans les grains du combustible, ce qui y crée aussi de nombreux défauts et provoque la dilatation de UO_2 . Au déchargement des assemblages du réacteur, il y a alors environ 4 % de produits de fission (1 % par GWj/t), 1 % de Pu et 0,1 % d'autres transuraniens en poids (% non proportionnel au taux de combustion) dans le combustible. Le devenir des éléments produits sous forme atomique est sous la dépendance de la diffusion et de réactions

chimiques. Les éléments gazeux, gaz de fission (Xe, Kr, T) et He, dus aux émissions alpha, diffusent puis forment des bulles intra et extra-granulaires et s'accumulent dans la porosité, d'où un gonflement (0,06 à 0,07 % par GWj/t) des pastilles conduisant à la fermeture du gap entre le combustible et la gaine (dont le diamètre change). Le relâchement des gaz du combustible est notable au-delà de 30 GWj/t (3 à 6 % vers 60 GWj/t respectivement pour UOX ou MOX), il conduit à une forte pression dans le plenum des crayons (jusqu'à 150 bars à chaud, 40 à 60 bars à froid après retrait du réacteur). La formation des fragments de fission, puis de leurs descendants par émission bêta, a lieu dans les « pointes de fission » le long desquelles il y a création des défauts, tandis que les transuraniens sont produits plus uniformément dans les grains. Des éléments restent en solution solide dans UO₂ (Ln, Sr, Zr, Nb, Y), d'autres diffusent (diffusion athermique due aux défauts, thermique importante au-delà de 1 000 °C, et mixte) puis précipitent sous forme de métal ou d'alliages (Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In), ou forment des oxydes simples et mixtes (Rb, Ba, Cs, Te), d'autres enfin, s'accumulent plus ou moins dans le gap par formation de composés volatils (I, Te, Se, Sr, Cs). Tous ces composés sont plus ou moins bien connus (voir ci-dessous). La conductivité thermique diminue avec l'augmentation de la température (4,5 W/m/K à 450 °C et 2,5 à 1 500 °C) et avec l'accumulation des défauts et des éléments étrangers.

Phénomènes chimiques

Ils concernent la gaine et le combustible. Le Zircaloy de la gaine est oxydé sur sa face interne et externe. La formation de ZrO₂ sur la face interne (jusqu'à 5 à 10 microns) a lieu par diffusion de O₂ provenant du combustible et, sur l'autre face, elle est due à la réduction de l'eau par Zr vers 300 °C qui produit H₂. ZrO₂ en présence d'eau existe sous deux phases. La phase superficielle (forme bêta) est moins adhérente que la phase alpha et conduit à des microparticules dans le circuit d'eau. La couche de ZrO₂ croît de 5 à 20 microns par an et crée une barrière de diffusion à H₂ et une barrière thermique limitant le refroidissement. On ne peut tolérer plus de 200 microns et cela limite, avec la formation de défauts, la durée de vie de la gaine. L'hydrogène provenant de la réduction de l'eau produit, en diffusant dans la gaine, de l'hydrure de Zr annulaire et cela la fragilise. Avec la diminution de la température, les hydrures se réorganisent en structure radiale. Enfin, une corrosion sous contrainte a lieu entre la pastille et la gaine lorsqu'elles se touchent.

L'évolution de la composition chimique de la pastille solide isolée dans le crayon est en principe prévisible sur la base de données thermodynamiques entre éléments et composés, qui sont surtout les oxydes mais aussi des halogénures et chalcogénures. Le comportement chimique des produits de fission et des transuraniens dans le crayon est essentiellement sous la dépendance de deux paramètres : la pression partielle d'oxygène, p_{O₂}, l'oxygène étant libéré par la destruction de UO₂ lors des fissions, et le gradient de température. Le potentiel chimique de l'oxygène est d'abord contrôlé par la stoechiométrie de l'oxyde d'uranium puis par le couple Mo/MoO₂ et par la présence de ZrO₂ sur la face interne de la gaine (Mo est un produit de fission abondant ; il coexiste à l'état métallique et à l'état d'oxyde dans le combustible). La prévision de l'existence des oxydes et des autres composés sur la base de la thermochimie est cependant rarement confirmée par l'expérience. En particulier les composés volatils sont mal connus (excepté s'il s'agit de gaz rares). Les éléments très volatils sont supposés totalement gazeux et la présence des moins volatils en phase gazeuse est supposée dépendre de la tension de vapeur de composés solides. Pour simplifier, on suppose qu'il s'agit des corps simples.

Effets mécaniques

Ils concernent la gaine et le combustible. Le fluage de la gaine (déformation élastique sous pression bien modélisée) dépend de l'épaisseur de la couche de ZrO₂. L'ensemble des

sollicitations conduit à des déformations de la gaine. Les pastilles se fissurent radialement puis se fragmentent (5 à 15 fragments) et les fragments se déplacent. Enfin il y a une restructuration du combustible fortement dépendante des conditions locales du taux de combustion et du gradient de température. Elle se traduit nettement après un taux de combustion de 40 GWj/t par la formation du « Rim ». Il s'agit de la partie périphérique de la pastille (150 à 200 microns) où la fission, plus importante qu'au centre (1,5 fois plus pour UOX et 2,5 pour MOX) conduit à une fragmentation des grains de combustible qui passent de 9-10 microns à 0,1-0,2 microns et où la porosité augmente jusqu'à 10-15 % (5 % au départ). Pour les pastilles de MOX, la restructuration atteint 0,5 cm, et les amas de Pu sont plus sensibles que la matrice.

Assemblages de combustible usé

L'accumulation des produits de fission dans le combustible et des défauts dans la gaine, qui est la première barrière de confinement des éléments radioactifs, conduit, pour des raisons de pilotage du réacteur et de sûreté à décharger périodiquement, des assemblages qui sont placés en piscine de désactivation. Le taux de combustion est actuellement limité en France à 52 GWj/t en moyenne par assemblage (sauf pour la gestion Galice du palier 1300 MWe mise en œuvre sur une tranche où la limite est de 62 GWj/t en moyenne par assemblage et 70 GWj/t au niveau d'un crayon). Pour aller au-delà, il faut utiliser de nouveaux matériaux (alliages de Zr et de Nb pour la gaine et addition de Cr à UO₂ pour la céramique du combustible). La gaine est alors moins sensible à la formation d'hydrure et à la corrosion et le combustible est meilleur conducteur de la chaleur. Le combustible retiré du réacteur est appelé combustible usé, bien qu'il renferme encore beaucoup de matière fissile. Ses caractéristiques (activité, composition) dépendent du taux de combustion qu'il a subi. Il est important de les connaître pour les opérations de l'aval du cycle (retraitement, stockage).

Eau du circuit en contact avec les assemblages

L'eau du circuit en contact avec les gaines devient radioactive. Elle se charge progressivement en T créé par réactions nucléaires des neutrons sur les éléments légers (O, B), en produits de fission qui diffusent à travers les gaines (T, Xe, Kr, I, Cs) et en produits de corrosion activés (Cr, Mn, Fe, Co). Sa radioactivité peut aller jusqu'à 10 Ci/m³ en HTO. Elle est décontaminée par traitement sur résines.

Incidents

Pendant son séjour en réacteur il n'est pas exclu qu'un crayon présente un défaut d'étanchéité dû à une gaine microfissurée (1 par an par réacteur en moyenne). C'est pourquoi on peut trouver, plus qu'il est normal, dans le circuit d'eau, quelques produits de fission volatils accumulés dans les espaces libres du crayon. Ils peuvent rester dans le circuit d'eau (I, Xe, Kr) ou se déposer sur les parois (Cs, Sr). Il se peut aussi qu'une gaine présente une fissure permettant au combustible d'être en contact avec de l'eau liquide (si la puissance linéique est inférieure à 125 W/cm) ou de l'eau vapeur (si la puissance linéique est supérieure à 180 W/cm). Alors, la radiolyse de l'eau au contact du combustible devient importante, O₂ est piégé par UO₂ et H₂ entraîne les éléments volatils. La lixiviation de UO₂ par l'eau peut libérer quelques éléments comme le Ba, mais elle reste faible. Au-delà d'un seuil d'activité (100 GBq/t ou moins) le réacteur est arrêté.

Assemblages en situation accidentelle

Une augmentation de la température d'un crayon au-delà des limites de température de fonctionnement normal peu conduire à la rupture de la gaine (dimensionnée pour 350 °C à 300 bars) voire à la fusion du crayon : vers 1 200 °C pour la gaine et vers 2 100 °C pour le combustible (ce qui est moins que les températures de fusion de Zr et de UO₂) et à la libération consécutive d'éléments. Il y a deux causes possibles : soit une « excursion de puissance » dans un crayon, c'est-à-dire un emballement local de la fission (rupture vers 400 W/cm, fusion vers 600 W/cm), soit un arrêt du refroidissement du crayon (10 à 20 W/cm dus à la puissance résiduelle s'il n'y a pas de fission).

En absence de refroidissement, la seule puissance résiduelle instantanée peut détériorer rapidement un crayon (en une minute) car la pression interne augmente rapidement et les phénomènes physiques et chimiques intéressant la gaine s'emballent, soit au contact de l'eau soit au contact de l'air (perte de résistance au gonflement et oxydation). La réduction de l'eau devient importante et rapide dès 1200 °C (pour la réaction $Zr + 2 H_2O = ZrO_2 + 2 H_2$ en système fermé $\log_{10} p_{H_2}/p_{H_2O \text{ vap}} = -16300/T + 5,88 + 1,22 \log_{10} T$, T en °K). Il en est de même lorsque le combustible vient à découvert, mais les phénomènes sont moins bien connus (voir ci-dessous). La fusion de l'ensemble UO₂, gaine oxydée est certaine vers 2300 °C.

Le crayon détérioré se vide d'une partie des éléments et composés volatils accumulés depuis la mise de l'assemblage en réacteur (Xe, Kr, I, Te, Sb, Br, Cs, Rb puis Ba puis ensuite Ru). Cette émission est le terme source gazeux du crayon. Il dépend de la température et du taux de combustion (deux paramètres opérationnels essentiels) au temps de la rupture de gaine. Il est globalement calculable et correspond à tous les éléments volatils présents dans les volumes libres du crayon, les joints de grains et les pores des zones « rim » (et des amas de PuO₂ restructurés dans le cas du MOX). L'important est d'évaluer les quantités des radionucléides qui, selon leurs périodes, vont plus ou moins persister. Ceux qui sont caractérisés par le couple quantité-période qu'il faut prendre en compte sont généralement ^{131m}Xe, 11 j, ¹³³Xe, 5j, ⁸⁵Kr 10 a, ¹³¹I, 8 j, ¹³⁴Cs, 2,6 a, ¹³⁷Cs, 30 a, ¹²⁵Sb, 9j, ^{127m}Te, 109 j, ¹³²Te, 3 j, ¹²⁵Sb, 9j. Les calculs s'appuient sur des corrélations de pourcentages d'émissions de quelques éléments avec le taux de combustion. Des valeurs majorantes, pour un taux de combustion de 60 GWj/t sont pour Xe, Kr et I de l'ordre de 15 % (UOX) et 60 % (MOX).

Les évolutions du combustible mis à nu et chaud, voire très chaud, en présence d'eau ou de vapeur d'eau et le relâchement des éléments sont assez spéculatifs. Les études ont surtout concerné le combustible utilisé en interaction avec l'eau liquide pour une mise en stockage géologique, c'est-à-dire à une température n'excédant pas la centaine de degrés en surface de UO₂. Des modèles ont été proposés. De ces études, on peut présumer qu'en présence d'eau et d'air, UO₂ se recouvre d'une couche de UO₂ amorphe et qu'une partie de U(IV) est oxydée en U(VI). L'eau au contact se charge alors essentiellement en espèces hydrolysées de U(VI) au contact des hydroxydes d'uranium. La radiolyse par les émetteurs alpha joue certainement un rôle en créant, dans une dizaine de microns de la couche d'eau superficielle, des espèces oxydantes, mais aussi de H₂ qui inhibe la dissolution redox de UO₂. On considère que le relâchement des produits de fission et des transuraniens est congruent mais on a peu de renseignements sur les espèces formées en solution.

L'évolution du combustible chaud en présence d'air (éventuellement humide) peut être déduite de ce que l'on sait sur l'oxydation de UO₂, qui a bien été étudiée.

En présence d'oxygène et si la température est inférieure à 400 °C, UO₂ est progressivement oxydé selon des mécanismes très compliqués où U⁴⁺ se transforme en U⁶⁺ avec incorporation continue dans le réseau d'ion O²⁻ en lacune interstitielle, donnant des

phases non stoechiométriques UO_{2+x} avec apparition des phases stoechiométriques (U_3O_7 et/ou U_4O_9 et U_3O_8) accompagnées de changement de structure cristallographique. UO_{2+x} accepte un écart important à la stoechiométrie ($x < 0,25$). Le diagramme de phases du système U/O allant de UO_2 à UO_3 est connu jusqu'à 1 000 °C. Les cinétiques des étapes successives de transformations pour atteindre la forme finale U_3O_8 dépendent beaucoup de la température, qui règle la diffusion de l'oxygène dans les réseaux, et de la morphologie de l'oxyde (poudre, céramique). L'apparition de U_3O_8 orthorhombique conduit à une forte augmentation de volume (40 %) d'un échantillon de UO_2 car le passage de U_3O_7 à U_3O_8 se fait avec foisonnement, en raison de l'ouverture de fissures dans U_3O_7 , dès que son épaisseur atteint 0,4 microns, ainsi que dans U_3O_8 . Cela ruine la tenue mécanique de UO_2 . L'apparition de U_3O_8 est retardée par la présence d'éléments étrangers (Pu par exemple). L'air humide accélère l'oxydation de UO_2 qui va alors jusqu'à UO_3 . Les observations réalisées jusqu'à aujourd'hui sur l'oxydation des pastilles de combustible irradié montrent que c'est probablement U_4O_9 qui se forme vers 250 °C et que la distribution des produits de fission dans cet oxyde n'est pas perturbée. La cinétique de formation de U_3O_8 pour un combustible irradié est plus lente que pour UO_2 non irradié. Le combustible passe par les mêmes étapes, à laquelle s'ajoute l'oxydation des produits de fission. Ceux qui sont gazeux ou qui forment des composés volatils (Xe, Kr, Cs, I, ..) sont relâchés aux joints de grains à toutes les étapes de l'oxydation, avec la progression de l'oxygène dans les oxydes. Dans le combustible MOX, la solution solide $(U_{1-y}Pu_y)O_{2+x}$ accepte un écart important à la stoechiométrie ($- 0,25 < x < 0,25$). L'oxygène entraîne des changements de phase avec passage à $(U_{1-y}Pu_y)_3O_8$ et $(U_{1-y}Pu_y)_4O_9$.

Aucun modèle de relâchement des radionucléides par UO_2 oxydé n'a réellement été proposé.