

	DIFFUSION RESTREINTE	CEA/DEN/MAR/DTCD/SECM-NT DR 4 19/05/15  15KKGQ000014 diffusé le : 19/05/15
	Note Technique CEA/DEN	Page 1/52

Direction de l'Energie Nucléaire
Centre de Marcoule
Département d'études du traitement et du conditionnement des déchets
Service d'étude et comportement des matériaux de conditionnement

Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance



DEN/MAR/DTCD/SECM/NT/2015-10

Document émis dans le cadre de l'accord de coopération CEA/AREVA
dans le domaine du cycle du combustible nucléaire n°A5649

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Marcoule - DTCD/SECM - BP 17171 - 30207 Bagnols sur Cèze Cedex
Tél. : 33 - 4 66 79 66 10 - Fax : 33 - 4 66 79 18 80 - bruno.lorrain@cea.fr

Etablissement public à caractère industriel et commercial
R.C.S. PARIS B 775 685 019



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 2/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

NIVEAU DE CONFIDENTIALITE				
DO	DR	CCEA	CD	SD
	X			

PARTENAIRES/CLIENTS	ACCORD	

REFERENCES INTERNES CEA			
DIRECTION D'OBJECTIFS	DOMAINE	PROJET	EOTP

SUIVI DES VERSIONS			
INDICE	DATE	NATURE DE L'EVOLUTION	PAGES, CHAPITRES
A	19/05/2015	Document initial	

	NOM	FONCTION	Visa
VERIFICATEUR			
EMETTEUR			



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 3/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

MOTS CLEFS

Verres UMo, reliquat, creuset froid.

RESUME / CONCLUSIONS

La dernière coulée de verre à la fin d'une campagne d'élaboration de verre UMo est une vidange totale du creuset froid. A l'issue de cette vidange totale, il reste, le long des parois froides du creuset et de l'agitateur, de la matière : le reliquat.

Cette note décrit la structure, la microstructure et la composition des reliquats UMo. Ce descriptif s'appuie sur les caractérisations des sept reliquats résultants des essais technologiques de qualification des verres UMo. Les durées de ces essais () sauf pour l'essai de longue durée (H08CV16) qui correspond à une campagne de vitrification de (). Les teneurs massiques moyennes du verre élaboré vont de () massiques en MoO₃ environ.

Les reliquats obtenus à l'issue de ces essais ont une masse moyenne de () chacun. Les épaisseurs du reliquat sont ().

Les reliquats sont constitués de trois strates :

- La strate n° 1 est constituée d'un matériau dont les caractéristiques chimiques et microstructurales sont proches de celles de la fritte de démarrage.
- La strate n°2 est une couche hétérogène en partie cristallisée. Elle contient, à plus de 80 % massique, des cristaux de molybdate de calcium, des phosphates de calcium et du ruthénium. L'épaisseur de cette strate varie d'un échantillon de reliquat à l'autre en fonction de sa localisation dans le four. L'épaisseur de cette strate augmente avec la durée de la campagne et la teneur en molybdène dans le verre au cours de l'élaboration.
- La strate n°3 peut être assimilée au verre UMo issu de la vidange totale. L'épaisseur de cette strate dépend de la localisation de l'échantillon de reliquat dans le four.

Un modèle prédictif, reliant la composition élémentaire moyenne des éléments chimiques dans le reliquat à la durée de la campagne et la teneur en MoO₃ moyenne dans le verre élaboré, a été établi.

De manière à affecter une performance de comportement à long terme aux colis de reliquats, un conteneur de reliquat UMo (CSD-RU) constitué de () modèles pénalisants a été considéré.

Les données expérimentales nécessaires au paramétrage du modèle opérationnel ont été acquises. Les vitesses initiales d'altération ont été obtenues à basse température (30°C et 50°C). Par ailleurs, la récupération du reliquat () conduit à une surface réactive qui a été estimée à partir de deux reliquats provenant des essais technologiques de vitrification des UMo en creuset froid. La granulométrie laser a permis d'obtenir la surface des fractions inférieures au millimètre et les plus gros morceaux ont été mesurés par tomographie. Ramenée à un reliquat () la surface développée est ainsi estimée à environ 140 m².

A partir de l'ensemble des données obtenues, des calculs de radioactivité et radiotoxicité potentielles relâchées sont proposées en considérant un scénario de production nominal de 10 colis moyens CSD-RU et en le comparant au scénario de production de l'ensemble des colis CSD-U (1000 colis). Les résultats montrent que la contribution des reliquats UMo devient rapidement minoritaire par rapport à l'ensemble de la production des colis UMo.



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 4/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

RESUME / CONCLUSIONS DE NIVEAU DO

La dernière coulée de verre à la fin d'une campagne d'élaboration de verre UMo est une vidange totale du creuset froid. A l'issue de cette vidange totale, il reste, le long des parois froides du creuset et de l'agitateur, de la matière : le reliquat.

Cette note décrit la structure, la microstructure et la composition des reliquats UMo et présente des calculs de performance de CLT d'un colis CSD-RU constitué de trois reliquats UMo.



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique	Page 5/52
<u>Accord</u> : A5649	
<u>Ref.</u> : SECM/NT/2015-10	
<u>Chrono</u> : 15KKGQ000014	
<u>Date</u> : 19/05/2015	<u>Indice</u> : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

[Redacted]



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 6/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.



[REDACTED]



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique	Page 7/52
<u>Accord</u> : A5649	
<u>Réf.</u> : SECM/NT/2015-10	
<u>Chrono</u> : 15KKGQ000014	
<u>Date</u> : 19/05/2015	<u>Indice</u> : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.



[Redacted content]



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 8/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.



[Redacted content]



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique	Page 9/52
<u>Accord</u> : A5649	
<u>Réf.</u> : SECM/NT/2015-10	
<u>Chrono</u> : 15KKGQ000014	
<u>Date</u> : 19/05/2015	<u>Indice</u> : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

[REDACTED]



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 10/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

La dernière coulée de verre à la fin d'une campagne d'élaboration de verre UMo est une vidange totale du creuset froid. A l'issue de cette vidange totale, il reste, le long des parois froides du creuset et de l'agitateur, de la matière qui correspond à l'auto-creuset auquel vient s'ajouter le verre figé à la coulée. Cet ensemble auto-creuset + verre figé à la coulée est appelé reliquat. Cette note présente les caractéristiques des reliquats issus des différentes campagnes d'essais UMo menés sur le PEV: masse, structure, microstructure, composition. Les reliquats ayant contribué à cette analyse sont ceux des essais H08CV13, H08CV15, H08CV16, H09UMo01CV01, H09UMo02CV02, H09UMo03CV03, H09UMo04CV04 [1].

A partir de ces résultats de caractérisation, un modèle est proposé pour prédire la composition moyenne du reliquat en fonction de la durée de la campagne et de la teneur moyenne en molybdène dans le verre au cours de la campagne. Les principales caractéristiques du reliquat réel sont précisées, ainsi que des éléments de durabilité chimique de ces reliquats.

De manière à affecter une performance de Comportement à Long Terme (CLT) aux colis de reliquat, un conteneur (CSD-RU) constitué de reliquats UMo modèles pénalisants a été considéré.

Chaque essai d'élaboration de verre UMo sur la plateforme technologique PEV a conduit à un reliquat qui, une fois refroidi, a été retiré après ouverture du four (figure 1).



La caractérisation de l'ensemble de ces reliquats doit permettre d'appréhender, d'une part, les caractéristiques générales du reliquat UMo et, d'autre part, la sensibilité de ces caractéristiques en fonction des paramètres d'élaboration, en particulier la durée de la campagne et la composition du verre élaboré. La prise en compte de reliquats issus d'essais durant lesquels des modes dégradés ou transitoires ont été testés permet de renforcer la robustesse de cette analyse.



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 12/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

[REDACTED]

[REDACTED]

Après la vidange du four et le refroidissement du reliquat, celui-ci est retiré [REDACTED]. Le reliquat qui repose sur la sole est reconstitué dans une gamelle circulaire ce qui permet de conserver la localisation des échantillons situés sur la sole du four. Le reliquat prélevé sur la sole est pesé, le reste est classé selon son positionnement dans le creuset et pesé également. Le tableau suivant indique la masse totale de reliquat récupéré dans le four et dans la mesure du possible, les masses correspondant à chacune des localisations.

| [REDACTED] |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| [REDACTED] |
| [REDACTED] |
| [REDACTED] |
| [REDACTED] |
| [REDACTED] |

[REDACTED]

La masse moyenne de reliquat récupéré est de [REDACTED] par campagne d'essai. Il n'est pas identifié de lien entre les variations de masse des reliquats et les conditions d'élaboration. Les conditions opératoires lors de la vidange totale sont vraisemblablement les plus déterminantes sur la masse résiduelle de matière dans le four.

La taille caractéristique des morceaux de reliquats récupérés (hors débris) est de plusieurs centimètres.

[REDACTED]

Plusieurs prélèvements ont été effectués sur les différents essais. Les reliquats sont structurés en trois strates parallèles à la paroi refroidie. L'épaisseur totale varie selon la localisation dans le creuset : le reliquat est plus épais [REDACTED] que sur [REDACTED]

[REDACTED]

Reliquat sole typique



Photographies des différentes tranches de reliquat UMo.

La figure 3 montre les différentes strates considérées sur un échantillon typique du reliquat prélevé sur la sole à l'issue de l'essai longue durée (H08CV16).

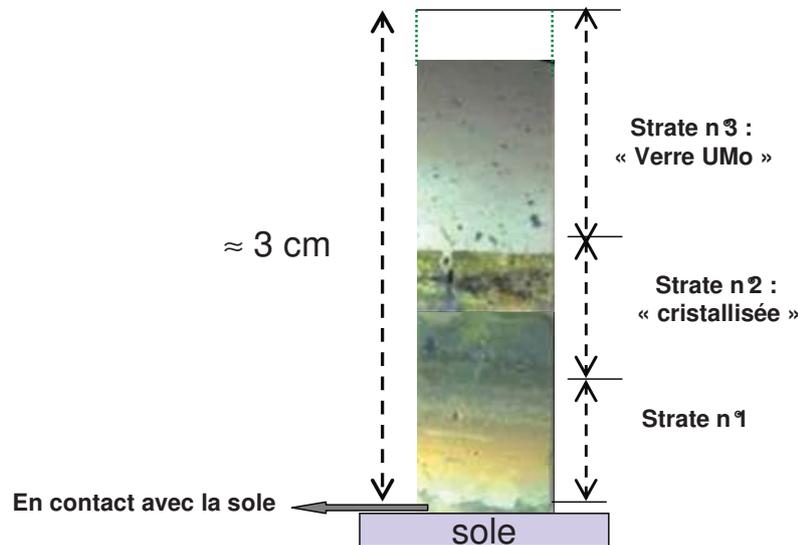


Figure 3. Visualisation des différentes strates dans le reliquat de verre UMo - Essai H08CV16 - Prélèvement de reliquat sole - coupe verticale.

Ces strates peuvent être décrites de la façon suivante, en allant de la paroi refroidie à l'intérieur du four.

- * La strate n°1 est au contact de la paroi refroidie. Des paillettes du verre de démarrage (fritte de verre ou verre UMo) non fondues sont observées au contact direct de la paroi refroidie. L'aspect visuel de la strate n°1 est proche de celui du verre de démarrage. L'épaisseur de cette strate varie d'un échantillon à l'autre en fonction de sa localisation dans le four.
- * La strate n°2 est d'aspect cristallisé. Elle a une apparence granuleuse, de couleur jaune-vert-gris. Son épaisseur varie selon la localisation du reliquat dans le creuset : la strate n°2 est plus épaisse sur la sole que sur la virole et l'agitateur. Des variations notables d'épaisseur de cette couche sont aussi notées en fonction de la localisation des échantillons sur la sole : l'amplitude de ces variations est indiquée dans le tableau 3. L'épaisseur de cette strate cristallisée constitue la principale différence visuelle entre les reliquats UMo. Elle semble augmenter avec la durée de la campagne et la teneur en molybdène visée dans le verre. Les fluctuations d'épaisseur sont surtout observées sur le reliquat prélevé [REDACTED]
- * La partie de la tranche de reliquat correspondant à la strate n°3 a l'aspect visuel du verre UMo. Sa partie supérieure correspond à la surface libre du reliquat où quelques grains sous-millimétriques sont observés. Ils correspondent vraisemblablement à des grains de poussières qui ont adhéré à la surface du verre. L'épaisseur de cette strate est plus élevée sur le reliquat prélevé [REDACTED] que sur [REDACTED]. La masse totale de reliquat restant dans le creuset après la vidange du four augmente avec l'épaisseur de cette strate sur [REDACTED]



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 15/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]

Des caractérisations complémentaires aux observations visuelles ont été réalisées sur les reliquats UMo. Ces caractérisations ont eu pour objet de décrire :

- la microstructure du reliquat strate par strate (microscopie, diffraction X),
- la composition chimique du reliquat dans son ensemble et selon sa localisation (virole, sole, agitateur) ainsi que la composition chimique des différentes strates.

Strate n°1

La strate n°1 est au contact de la paroi refroidie . Son aspect visuel diffère selon la nature du verre de démarrage. Sa microstructure s'apparente à celle du verre de démarrage.

Le reliquat issu d'un essai réalisé à partir d'un démarrage sur fritte de verre UMo [REDACTED] (tableau 4) conduit à une strate n°1 dont la partie inférieure est homogène et a une composition chimique comparable à celle de la fritte de verre. Dans ce cas-là, la partie supérieure de la strate n°1 s'apparente davantage à un verre UMo faiblement chargé en déchet : des cristaux de phosphate de calcium et de molybdate de calcium sont observés en faible concentration par rapport à un verre UMo typique.

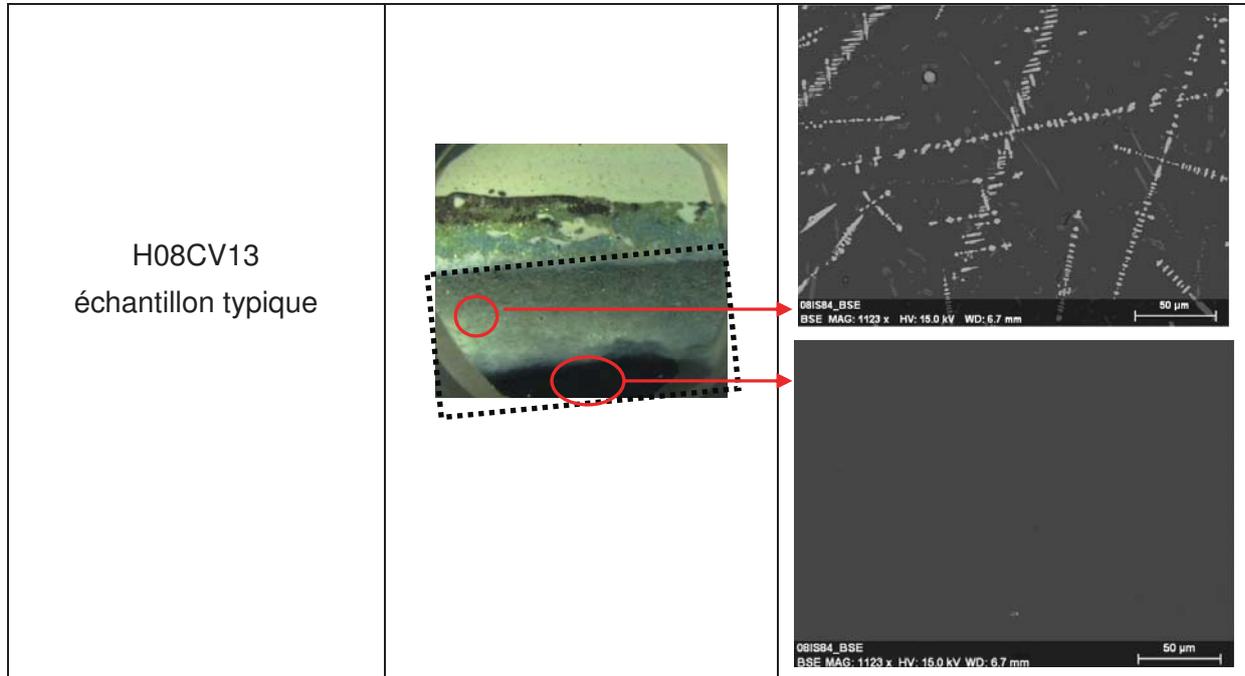


Tableau 4. Microstructure strate n°1 pour un démarrage sur fritte de verre- Prélèvement de reliquat sole - coupe verticale.

Strate n°2

L'observation au microscope électronique à balayage des strates n°2 fait apparaître une couche constituée d'un empilement d'hétérogénéités (tableau 5). Les principales hétérogénéités sont :

- des cristaux de molybdate de calcium contenant également du néodyme,
- des cristaux de phosphate de calcium contenant également du néodyme.

Entre ces cristaux, une phase borosilicatée est aussi identifiée. Du ruthénium métal ou oxyde est également observé systématiquement. Par ailleurs, des cristaux toujours très minoritaires ont été observés de façon variable selon les échantillons. Enfin, des inclusions métalliques ont aussi généralement été observées de façon éparsée dans les reliquats. Les analyses au microscope électronique à balayage faites sur ce type d'inclusions métalliques indiquent que leurs compositions sont variables : Ti, Si, Mo, Cr, Ni, [REDACTED]

[REDACTED]

	DIFFUSION RESTREINTE		Note Technique	Page 17/52
			Accord : A5649 Réf. : SECM/NT/2015-10 Chrono : 15KKGQ000014	
		Date : 19/05/2015	Indice : A	
Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.				

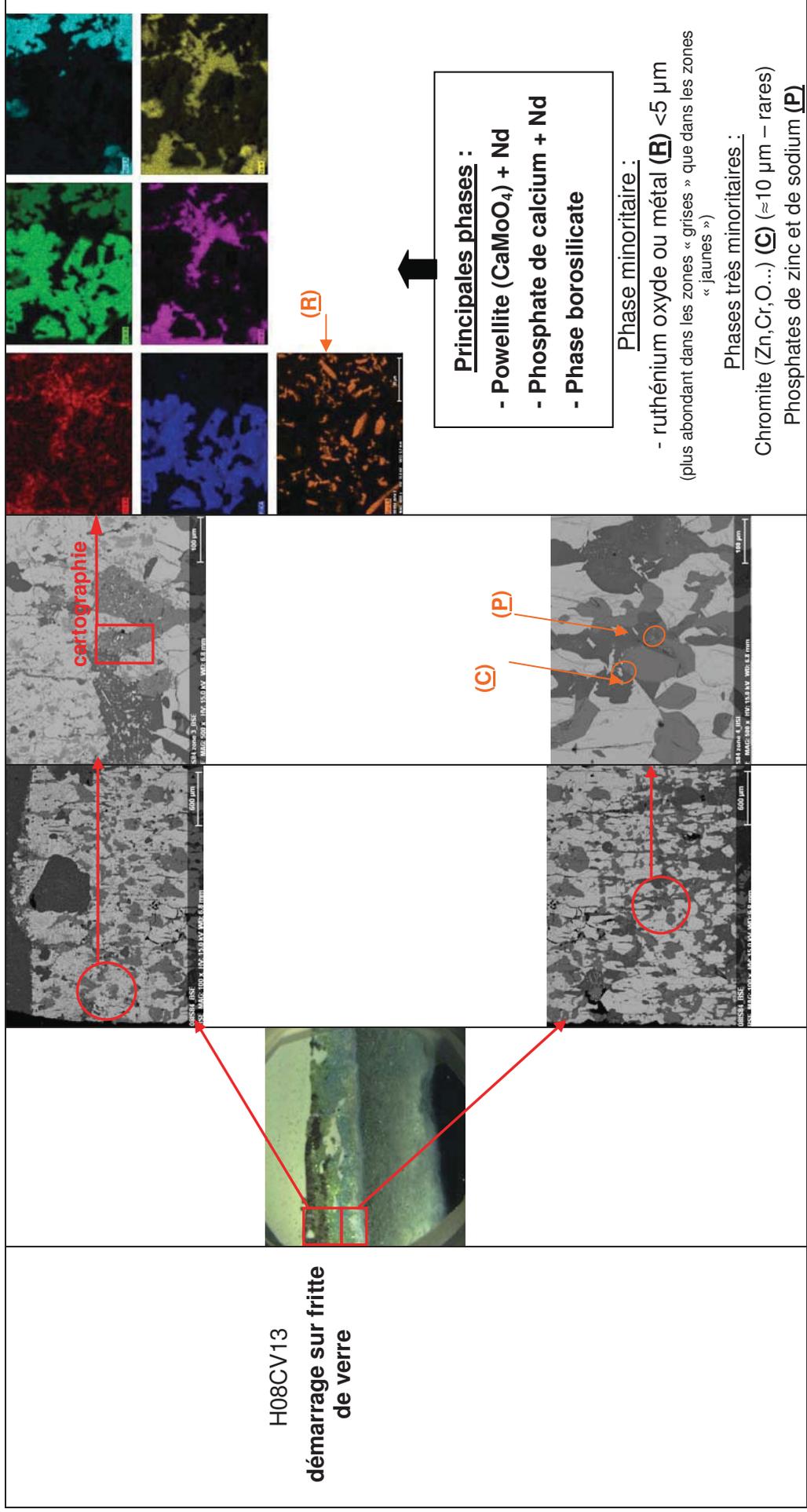


Tableau 5. Microstructure strate n°2 - Prélèvement de reliquat sole - coupe verticale.

	DIFFUSION RESTREINTE	Note Technique	Page 18/52
		<u>Accord</u> : A5649 <u>Réf.</u> : SECM/NT/2015-10 <u>Chrono</u> : 15KKGQ000014	
		<u>Date</u> : 19/05/2015	<u>Indice</u> : A
		Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.	

Strate n°3

La strate n°3 a l'aspect visuel d'un verre UMo. Son examen au microscope électronique à balayage confirme que la microstructure est celle, classique, d'un verre UMo (tableau 6). Dans le cas de l'essai « longue durée », H08CV16, certains échantillons de reliquat présentent dans la strate 3 des amas gris. L'analyse au microscope électronique à balayage de ces amas montre qu'il s'agit d'amas à base de molybdate de calcium, phosphate de calcium et de ruthénium. Il s'agit donc des principales hétérogénéités de la strate n°2 mais sous une forme plus dispersée.

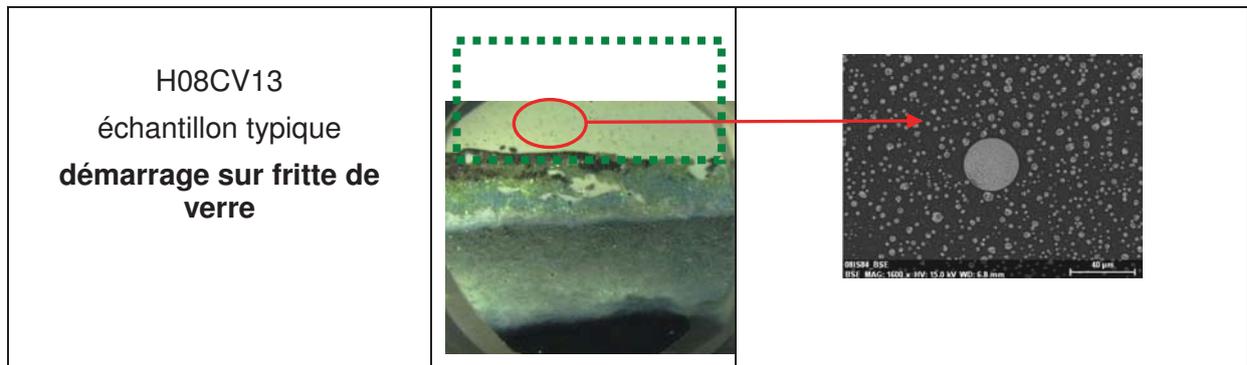


Tableau 6. Microstructures typiques et particulières de la strate n°3 - Prélèvement de reliquat sole - coupe verticale.

Par ailleurs, il convient de noter que le même type de microstructure est observé sur tous les reliquats UMo indépendamment de la nature du verre de démarrage [REDACTED] qui affecte uniquement la microstructure de la strate n°1.

[REDACTED]

[REDACTED]

Des échantillons de reliquat typiques ont été prélevés sur la sole à l'issue de l'essai UMo de longue durée, H08CV16. Ils ont été découpés horizontalement pour séparer les strates n°1, n°2 et n°3. Les matériaux une fois broyés ont été analysés chimiquement. Le tableau 7 ci-dessous indique les compositions des strates n°2 et n°3 analysées. Il les compare à la composition du verre UMo coulé lors de la vidange totale de l'essai H08CV16.



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 20/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

Concernant la strate n°2, les résultats de ces analyses sont cohérents avec les observations faites par microscopie. Ainsi les éléments chimiques entrant dans la composition des molybdates de calcium et de néodyme, des phosphates de calcium et de néodyme, et du ruthénium constituent plus de 80 % de la masse de la strate n°2. Concernant les isotopes inactifs des éléments les plus radioactifs, ces analyses semblent indiquer un enrichissement en césium et strontium de cette strate comparativement aux teneurs attendues dans les verres UMo [REDACTED]. Cependant, les teneurs de ces deux éléments dans la strate n° 2 restent faibles. Ces analyses font aussi apparaître une surconcentration en néodyme d'un facteur [REDACTED] dans la strate n°2 par rapport au verre UMo coulé en conteneur. Cette conclusion peut être étendue à l'américium puisque le néodyme est le traceur non radioactif de l'américium [2].

Concernant la strate n°3, deux échantillons ont été analysés et ils conduisent à des résultats proches. La composition moyenne qui est tirée de ces analyses est proche de celle du verre UMo coulé à la vidange totale. Ce résultat confirme les observations visuelles et microstructurales faites sur la strate n°3 et conduit à assimiler le matériau de la strate n°3 au verre UMo de la vidange totale de l'essai H08CV16.

[REDACTED]

Pour chaque essai UMo, des analyses chimiques ont été pratiquées sur des échantillons représentatifs de diverses zones de reliquat. Ces échantillons représentatifs sont obtenus en mélangeant et concassant à l'échelle du centimètre la totalité ou la moitié du reliquat de la zone considérée. Un prélèvement de quelques centaines de grammes de ce mélange concassé est broyé. La poudre obtenue est analysée chimiquement. Pour chaque essai ont été réalisés a minima une analyse d'un échantillon représentatif d'au moins ¼ de sole et d'un échantillon représentatif d'au moins la moitié du reliquat de la virole.

Pour chaque essai, une composition moyenne du reliquat, X_i (tableau 8), est calculée à [REDACTED]



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 22/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

des verres UMo obtenues par le biais de bancs de mesure ou d'extrapolation de mesures sont résumées dans le Tableau 9.

	Densité 25°C	Coefficient de dilatation moyen 50-500°C (°C ⁻¹)	Cp de 20 à 600°C (J/g.K)	Conductivité thermique entre 20 et 500°C (W/m.K)	Conductivité thermique à 1250°C (W/m.K)
Fritte de démarrage (strate n°1)	2,68	8,4.10 ⁻⁶	0,75 à 1,17	1,07 ± 0,15	9,0
Strate cristallisée (strate n°2)	3,78	12,7.10 ⁻⁶	0,66 à 0,86	1,41 ± 0,24	2.4 ^[1]
Verre UMo (strate n°3)	2,73	9,3.10 ⁻⁶	0,73 à 1,49	1,04 ± 0,13	6,0

[1] Mesurée par la méthode laser flash

Tableau 9. Propriétés physiques des différentes strates.

La caractérisation des différents reliquats Umo conduit à mettre en évidence les points suivants :

La masse de reliquat récupéré est en moyenne de : les masses de reliquat ont fluctué d'un essai à l'autre.

Le reliquat est structuré en 3 strates.

La strate n°1 est constituée d'un matériau dont les caractéristiques chimiques et microstructurales sont proches de celles du verre de démarrage. La partie supérieure de la strate n°1 est intermédiaire entre la fritte de verre et le verre UMo. L'épaisseur de cette strate varie d'un échantillon à l'autre en fonction de sa localisation dans le four. L'épaisseur de cette strate diminue dans les zones de fort gradient thermique, elle varie typiquement de :

La strate n°2 est une couche hétérogène en partie cristallisée. Elle contient à plus de 80 % massiques, des cristaux de molybdate de calcium, des phosphates de calcium et du ruthénium. L'épaisseur de cette strate varie d'un échantillon à l'autre en fonction de sa localisation dans le four : elle augmente avec la durée de la campagne et la teneur en molybdène dans le verre au cours de l'élaboration.

La strate n°3 peut être assimilée au verre UMo issu de la vidange totale. L'épaisseur de cette strate dépend de la localisation de l'échantillon de reliquat. Son épaisseur augmente avec l'augmentation de la masse totale de reliquat.



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 23/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

La composition chimique globale du reliquat peut être calculée comme une somme pondérée de trois compositions typiques de chacune des strates évoquées précédemment :

- composition du verre de démarrage : elle représente la contribution de la strate 1, sa masse dans le reliquat est supposée constante,
- composition d'une couche hétérogène telle que celle analysée pour la strate n°2 : au vu de l'évolution de la strate n°2 en fonction des teneurs en Mo et des durées de campagne, sa masse est supposée augmenter proportionnellement avec la durée des campagnes et les teneurs en molybdène,
- composition du verre coulé à la vidange totale représentative de la strate n°3 : elle est attribuée à la masse de reliquat restant.

Il découle de ces constats et hypothèses que X_i , la teneur moyenne en élément i dans le reliquat, peut obéir à une formule du type :

$$X_i = \frac{m_{i1}}{m_{r1}} + \frac{m_{i2}}{m_{r2}} \cdot (f_i - v_{f_i}) + \frac{m_{i3}}{m_{r3}} \cdot v_{m_{Mo}} + \frac{m_{i4}}{m_{r4}} \cdot (c_i - v_{c_i}) \quad (1)$$



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 26/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

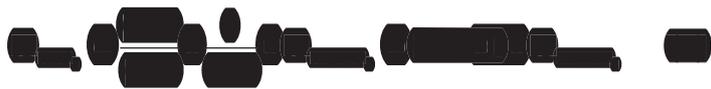
Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

[REDACTED]

- [REDACTED]
- [REDACTED]
- [REDACTED]

[REDACTED]



[REDACTED]

Comme exprimé dans le descriptif précédent du reliquat UMo, celui-ci est modifié en fonction de la teneur en molybdène et surtout de la durée de la campagne d'élaboration.

La masse totale de reliquat est peu modifiée avec l'allongement de la durée de la campagne UMo [REDACTED], cela a été observé jusqu'à [REDACTED]. Dans la mesure où la quantité de la strate 2 augmente avec la durée de la campagne, le reliquat attendu sur de très longues échéances pourra être assimilé à la strate n°2. Cette hypothèse est pénalisante car elle ne prend pas en compte un possible phénomène d'équilibre qui arrêterait son développement. [REDACTED]

[REDACTED]

De façon générale, l'extrapolation du modèle qui peut être proposée est la suivante :

[REDACTED]

- [REDACTED]
- [REDACTED]



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 27/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

Cette démarche permet d'être « enveloppe » quant à la teneur en molybdène, américium, césium et strontium dans le déchet. L'extrapolation utilisée dans le cas 2 revient à considérer que la totalité du reliquat [REDACTED] est constitué de strate 2.

Dans le cadre des essais d'élaboration de verres UMo réalisés, l'ensemble des éléments chimiques attendus dans la solution UMo n'ont pas été ou n'ont pas pu être introduits dans la solution inactive utilisée.

En effet, du fait du caractère très mineur de certains éléments tels que [REDACTED] ou de leur caractère radioactif (actinides), ils n'ont pas été introduits durant la phase d'essais. Par conséquent, la formule (1) présentée § 4.1. n'est pas directement applicable pour l'évaluation de ces éléments.

Il est proposé de retenir, pour l'évaluation de ces éléments chimiques mineurs et autres actinides de la strate 2, une corrélation basée sur l'utilisation :

- d'un traceur chimique représentatif d'une famille d'éléments et dont la teneur dans la strate 2 est évaluée par la formule (1) ou (2),
- de coefficients de répartition des différents éléments au sein de cette famille.

Les différentes familles traceur chimique / éléments corrélés considérées sont présentées dans le tableau 12 ci-après.

Traceur chimique présent dans la solution de R&D et définition de la famille associée		Éléments chimiques corrélés car non présents dans le solution de R&D
Ru	Métaux nobles	Ag
		Rh
La	Terres rares 3+	Gd
		Sm
		Y
Zn	Éléments de transition	Cd
Nd	Actinides	Am
		Cm
		U
		Np
Ce	Terres rares et actinides	Pu
		Eu

Tableau 12. Éléments traceurs retenus pour les éléments mineurs de la solution UMo.



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 28/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

Selon une hypothèse pénalisante, un colis CSD-RU constitué de reliquats de chacun pour lesquels sont cristallisés (strate 2) et assimilés à du verre UMo est considéré pour évaluer ses performances [2] de CLT.

De manière à acquérir un modèle opérationnel d'altération de type V_0 -S permettant de fournir une estimation de performance pour les colis de reliquats UMo, des mesures de vitesses initiales et de surface ont été menées. Les strates 1 et 3 étant des matériaux connus, la vitesse initiale a été mesurée ici sur la strate 2 en conditions de fort renouvellement de solution à 30 °C et 50 °C. La surface développée est mesurée sur deux reliquats récupérés suite à deux essais technologiques de vitrification des UMo en creuset froid. La granulométrie laser est utilisée pour caractériser les fractions inférieures au millimètre et les plus gros morceaux sont observés par tomographie.

Enfin, de premières estimations du comportement des phases cristallisées de ce colis sont proposées en se basant sur l'influence du pH sur la dissolution des cristaux contenus dans la strate cristallisée. L'ensemble de ces données est utilisé pour proposer des calculs de performance (terme source verre) exprimés en termes de radioactivité et radiotoxicité potentielles relâchées.

Des tests de lixiviation à 100 °C, en mode Soxhlet sous renouvellement permanent d'eau pure ont été pratiqués sur des échantillons de reliquat issu de l'essai longue durée de Une tranche verticale de reliquat a été prélevée dans la zone ainsi que les 3 strates qui la composent (Figure 4).

Les échantillons n'ont pas été polis (sauf l'échantillon de strate 3), ce qui peut contribuer à sous-évaluer leur surface réelle et surestimer les valeurs de vitesse initiale d'altération V_0 issues de ces tests.



Figure 4 . Image des différents échantillons testés en Soxhlet.

La vitesse initiale V_0 a été déterminée à partir des pertes de masse normalisées en bore. Cette vitesse initiale est également comparée à la perte de masse totale de l'échantillon sur la durée de l'essai. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 13 suivant.



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 29/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

Strates	V_0 (B) en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$	$\Delta m/S\Delta t$ en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$	Commentaires
tranche de reliquat complète	n.c.	3,7**	
strate ①	$3,6^* \pm 0,5$	3,3**	Départ linéaire et congruent des éléments B, Si, Na, Mo
strate ② cristallisée	$18^{***} \pm 3$	2,7**	Départ des éléments B, Si, Na, Mo linéaire mais non congruent Relâchement rapide des éléments B, Si, Na
strate ③	$3,9 \pm 0,6$	3,6	Départ linéaire et congruent des éléments B, Si, Na, Mo

n.c. : non calculé car échantillon stratifié

- * valeur probablement surestimée car surface sous-estimée (échantillon non poli, poreux et/ou rugueux).
- ** valeur estimative, erreurs potentielles provenant d'une sous-estimation de la perte de masse en raison de la présence éventuelle de phases condensées en surface et/ou d'une sous-estimation de la surface exposée lorsque les échantillons ne sont pas polis.
- *** la teneur en bore dans la strate 2 est très faible (environ 3 %) ce qui rend peu fiable la valeur de V_0 présentée.

Tableau 13. Résultats de tests d'altération à 100 °C des différentes strates du reliquat.

Le matériau étudié est issu d'un reliquat prélevé au niveau [REDACTED] lors de l'essai technologique de longue durée H08CV16. Les échantillons prélevés correspondent à la strate 2 dont la composition massique est donnée dans le tableau 7.

Les échantillons ne sont pas polis (bruts de tronçonnage). Considérer une surface plus faible que la surface réelle conduit à donner des valeurs majorantes de vitesse initiale d'altération V_0 . Deux pastilles sont retenues pour des expériences à 30 °C et 50 °C. Les surfaces moyennes développées sont les suivantes (surfaces géométriques) :

Pastille 2-1 : $4.38 \text{ cm}^2 \pm 3.7 \%$

Pastille 2-3 : $5.05 \text{ cm}^2 \pm 2.5 \%$

Le test mis en œuvre pour déterminer la vitesse initiale de ce matériau à basse température est de type Soxhlet dérivé (Figure 5). Il permet d'altérer un échantillon à une température choisie, avec une eau pure renouvelée régulièrement et régénérée en circuit fermé par évaporation et condensation sur le principe du Soxhlet classique. L'altération est réalisée dans des réacteurs en Téflon de 60 mL. Après altération, la solution est transférée dans le bouilleur du Soxhlet où elle se concentre.

A intervalles réguliers, des prélèvements sont effectués dans le bouilleur, puis acidifiés et analysés par ICP-AES. Compte tenu des faibles températures et surfaces d'altération, la durée d'altération a été étendue à 7 semaines à 50 °C et 8 semaines à 30 °C.

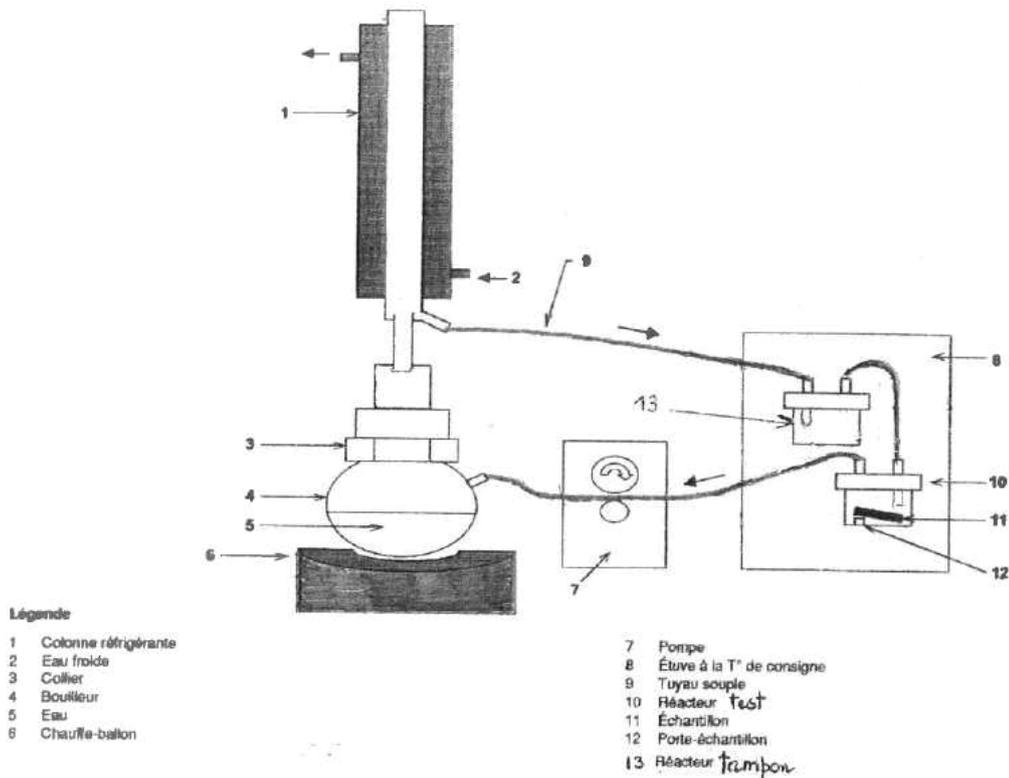


Figure 5. Schéma de principe de l'appareillage Soxhlet dérivé.

[REDACTED]

[REDACTED]

La durée de l'expérience a été de 57 jours. Sur cette échéance, il n'est pas observé de chute de vitesse ; le relâchement des éléments en fonction du temps reste linéaire. Le pH mesuré dans le bouilleur à température ambiante reste inférieur à 6,8 durant tout le test. Le bore est l'élément relâché le plus rapidement. On notera toutefois qu'il n'est présent que dans une faible phase vitreuse résiduelle de la strate 2 (moins de 3 % massique de B_2O_3).

L'incertitude est plus importante sur les premières échéances (supérieure à 30 %) pour lesquelles le relâchement des éléments est relativement faible. La vitesse initiale d'altération est donc mesurée avec le plus de précision sur les quatre dernières échéances (incertitude de 10 %). Dans ces conditions, la vitesse initiale à 30 °C mesurée à partir du bore est de $0,67 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

La vitesse initiale des éléments participants aux phases cristallisées (Mo, Ca, P) est calculée de la même façon et conduit au maximum à une vitesse nettement inférieure de $0,04 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. On notera que les pertes de masse normalisées en molybdène sont faibles bien que la composition massique en MoO_3 soit de 45,9 %, ce qui confirme l'absence de phases labiles. Ces données sont reportées sur les figures suivantes.



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 31/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

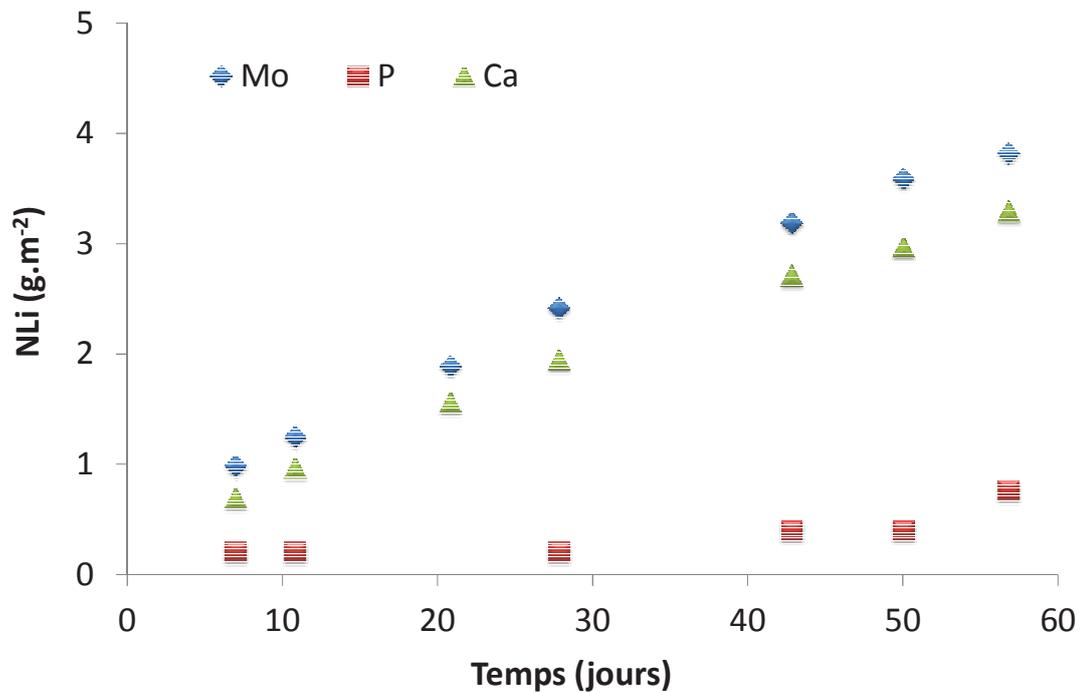
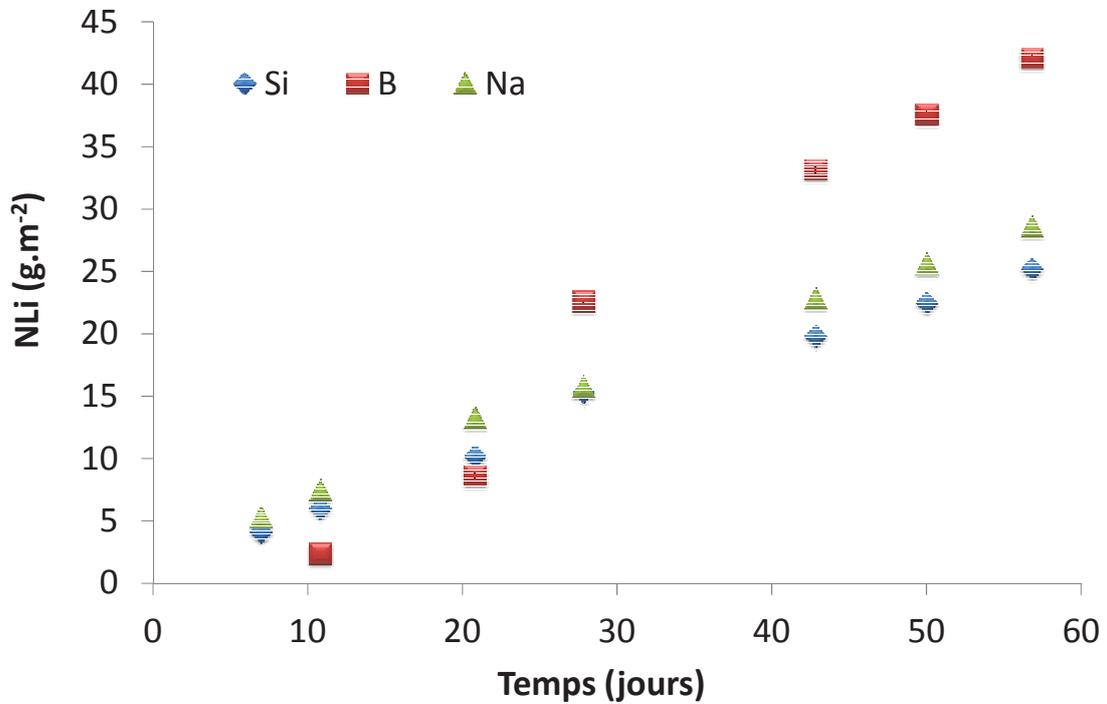


Figure 6. Evolution des pertes de masses normalisées à 30 °C en fonction du temps pour les éléments contenus dans les parties vitreuses avec Si, B, Na (haut) et les phases cristallisées avec Mo, P, Ca (bas).



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 32/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

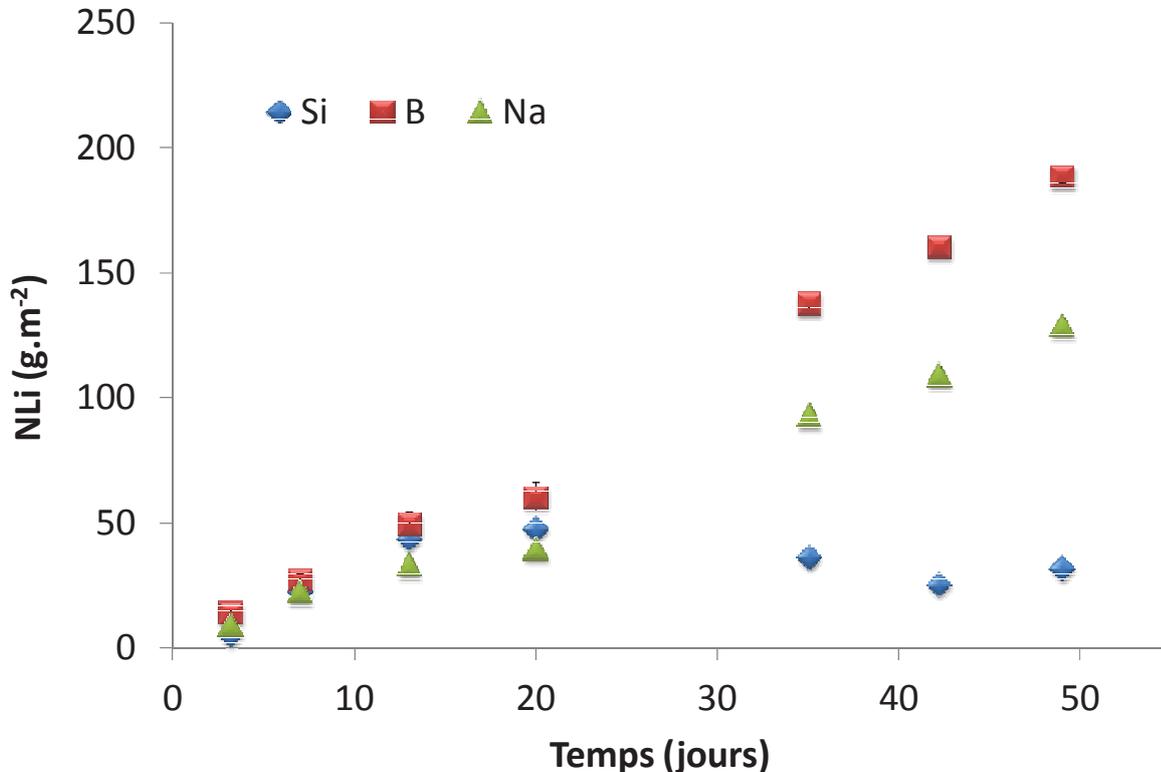
Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

La durée de l'expérience a été de 49 jours. Une chute de vitesse est observée pour le silicium qui semble précipiter au-delà de 15 jours. Le relâchement des autres éléments reste linéaire en fonction du temps. Le pH mesuré dans le bouilleur à température ambiante reste inférieur à 7,2 durant tout le test. Le bore reste l'élément relâché le plus rapidement.

La vitesse initiale d'altération mesurée sur le bore (précision de 10 % sur les quatre premières échéances puis 8 % pour les suivantes) est de $3,9 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. La vitesse initiale de relâchement des éléments participants aux phases cristallisées (Mo, Ca, P) est calculée de la même façon et conduit à une vitesse de $0,34 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Les données sont reportées sur les figures suivantes.



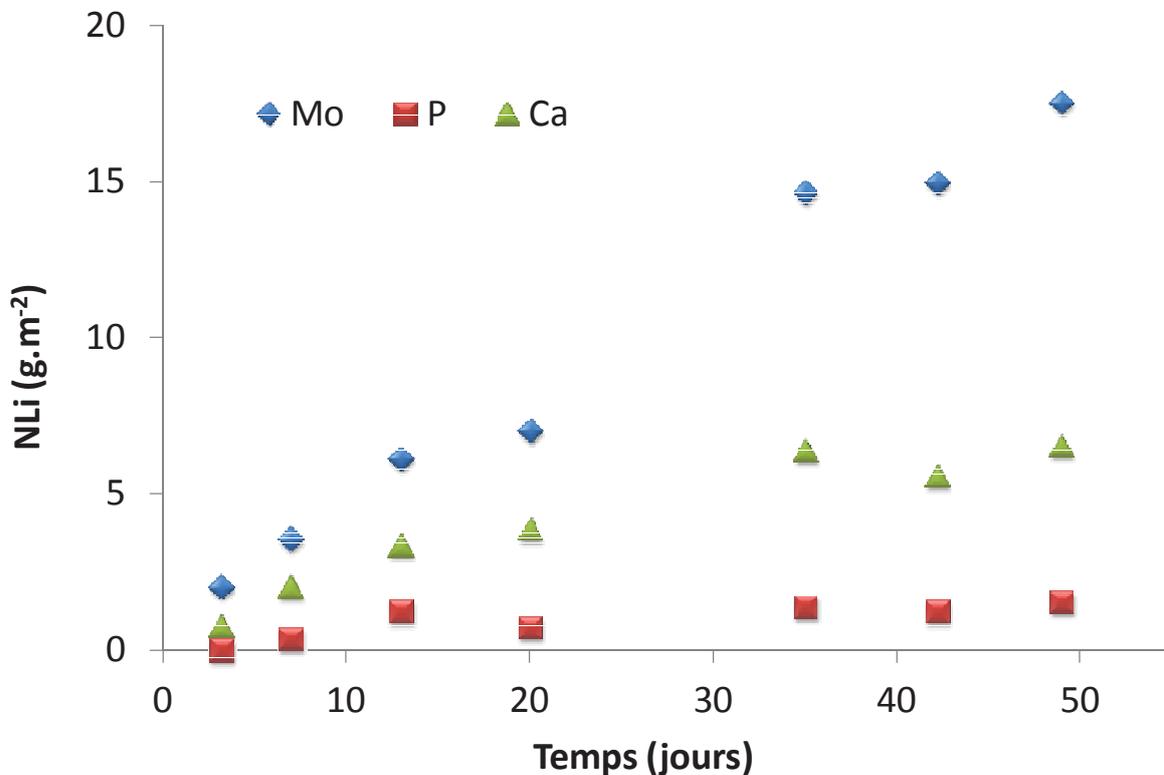


Figure 7. Evolution des pertes de masses normalisées à 50 °C en fonction du temps pour les éléments contenus dans les parties vitreuses avec Si, B, Na (haut) et les phases cristallisées avec Mo, P, Ca (bas).

Les dissolutions du molybdène et du calcium sont quasiment congruentes à 30 °C ce qui pourrait indiquer qu'elles proviennent toutes les deux de la dissolution du molybdate de calcium. Néanmoins cette congruence ne se retrouve pas aussi clairement à 50 °C. Il est important de noter que la composition d'un échantillon de reliquat reportée dans le tableau 7 peut ne pas correspondre exactement aux monolithes utilisés dans les expériences d'altération. Ces différences de compositions sont susceptibles d'expliquer cet écart de comportement entre 30 °C et 50 °C.

Le tableau 14 montre que la vitesse initiale de relâchement du bore est supérieure de 2 ordres de grandeur pour la phase vitreuse située à proximité des phases cristallisées par rapport au verre UMo (valeurs calculées à 30 °C et 50 °C à partir de l'équation $V_0=f(T,pH)$ déterminée sur les verres UMo), voir Annexe 2. Ces vitesses sont toutes les deux normées par rapport à la surface géométrique de l'échantillon. Toutefois, la phase vitreuse située à proximité des phases cristallisées dans le reliquat n'occupe qu'une fraction du volume total de l'échantillon et donc de la surface de contact avec la solution. Deux hypothèses sont alors possibles : soit elle occupe une fraction surfacique égale à sa fraction volumique, auquel cas l'écart de vitesse avec le verre UMo est un peu supérieur aux deux ordres de grandeurs, soit elle se positionne à des joints de grains, auquel cas sa surface peut être plus importante, voire supérieure à la surface du monolithe si l'eau peut percoler dans la profondeur du matériau.

	DIFFUSION RESTREINTE	Note Technique	Page 34/52
		<u>Accord</u> : A5649 <u>Réf.</u> : SECM/NT/2015-10 <u>Chrono</u> : 15KKGQ000014	
		<u>Date</u> : 19/05/2015	<u>Indice</u> : A
		Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.	

En suivant l'élément le plus rapidement relâché, le molybdène, en tant que traceur des phases cristallisées de la strate 2, on note une vitesse 10 fois plus faible pour la strate 2 que pour la phase vitreuse (Tableau 14).

Température (°C)	V_0 (B) – (g.m ⁻² .j ⁻¹) Phase vitreuse	V_0 (Mo) – (g.m ⁻² .j ⁻¹) Phase cristallisée	V_0 calculée – (g.m ⁻² .j ⁻¹) Verre UMo
30	0,67	0,04	$0,56. 10^{-2}$
50	3,9	0,34	$3,26. 10^{-2}$

Tableau 14. Comparaison des vitesses initiales d'altération obtenues sur le reliquat UMo en considérant comme traceur le bore (1^{ère} colonne), le molybdène (2^{ème} colonne) et calcul de la vitesse initiale pour le verre UMo (3^{ème} colonne).

Dans ces conditions, l'utilisation du bore comme traceur est très probablement une hypothèse fortement majorante pour la modélisation opérationnelle. Il est cependant délicat de considérer un autre élément comme traceur du relâchement des radionucléides dans la mesure où la répartition de ces derniers n'est pas connue. Dans les calculs de relâchement, les deux valeurs de vitesses seront considérées.

Suivant le concept de stockage retenu, différents types d'environnements peuvent être à considérer. Le pH est un paramètre qui va influencer au premier ordre les cinétiques d'altération du matériau et la solubilité des minéraux. Des calculs CHESS ont été menés à l'équilibre thermodynamique sur les phases cristallisées majoritaires (molybdate de calcium et phosphate de calcium) pour quantifier l'influence du pH sur les concentrations en ions dissous en équilibre avec ces deux minéraux dans différents types de solutions (eau pure et eau du COx). En eau pure, la dissolution congruente des minéraux conduit à une solution de même rapport stœchiométrique que le minéral de départ. En revanche, l'eau du COx contient du calcium qui va modifier les concentrations en molybdène et en phosphore en équilibre avec le molybdate de calcium et le phosphate de calcium.

Les composés considérés dans la base de données CHESS et sur lesquels ont été réalisés les calculs sont la powellite CaMoO₄ et l'hydroxyapatite Ca₅(PO₄)₃(OH). Pour les solutions d'eau pure et d'eau du COx, le pH est dans un premier temps ajusté autour de 6 par ajout d'HCl puis l'évolution des différentes espèces constitutives de la strate 2 sont suivies (molybdène, phosphore et calcium) en augmentant le pH par ajout de NaOH.

Le tableau suivant donne la concentration de l'eau du COx considérée.



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 35/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	HCO ₃	pH
43	1,0	5,4	8,5	41	14,7	2,43	7,2

Tableau 15. Composition de l'eau du Callovo-Oxfordien (valeurs de concentration en mmol.L⁻¹, pH à 25 °C).

Les figures suivantes reportent l'évolution des concentrations des différents éléments en fonction du pH pour les 2 solutions étudiées pour le molybdate de calcium (Figure 8) et pour le phosphate de calcium (Figure 9).

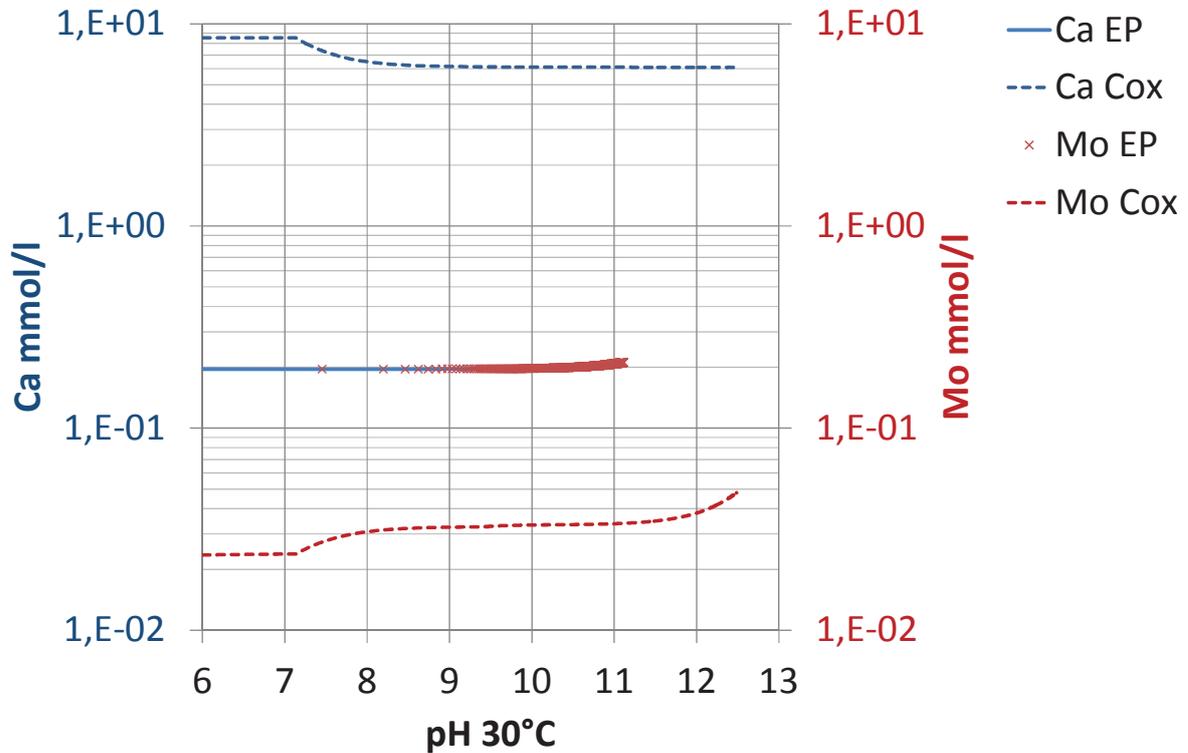


Figure 8. Evolution des concentrations en Ca (bleu) et Mo (rouge) relative à la dissolution de la powellite en fonction du pH pour les solutions d'eau pure (EP) et d'eau du Cox (Cox).

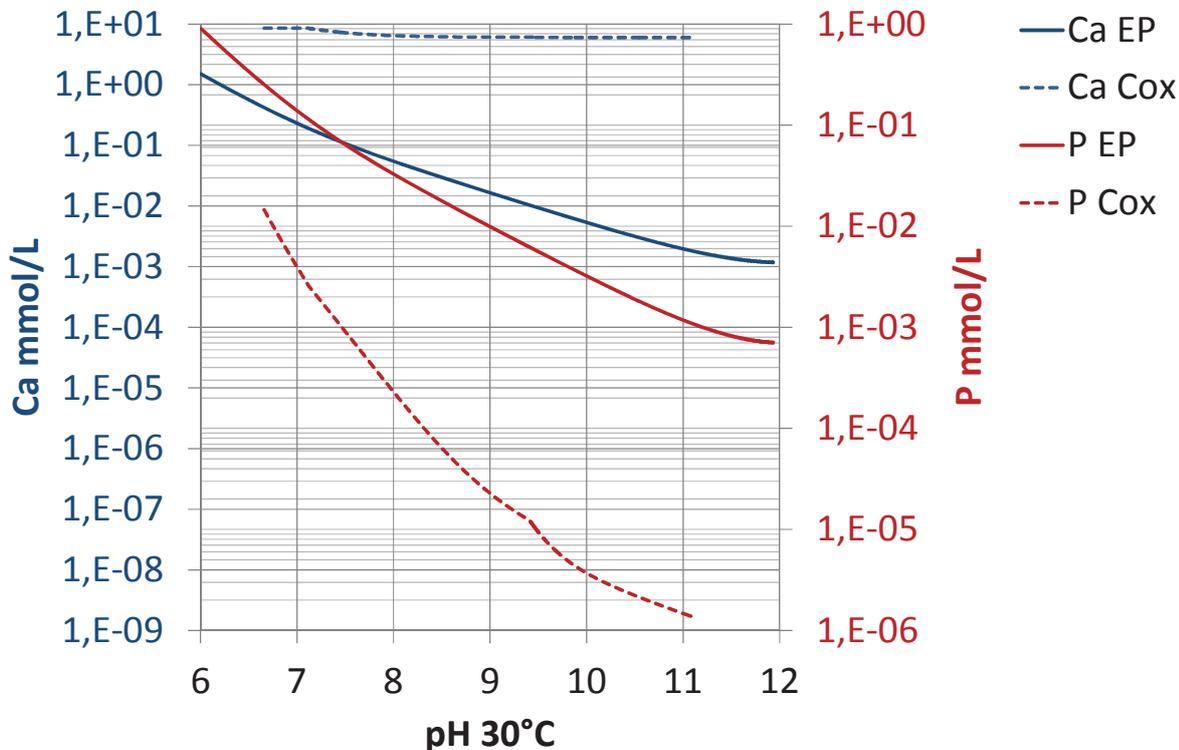


Figure 9. Evolution des concentrations en Ca (bleu) et P (rouge) relative à la dissolution de l'hydroxyapatite en fonction du pH pour les solutions d'eau pure (EP) et d'eau du Cox (Cox).

On note que pour la powellite, la sensibilité aux variations de pH reste extrêmement faible. Ceci est lié aux ions dissous Ca^{2+} et MoO_4^{2-} largement majoritaires sur toute la gamme de pH considéré et au fait qu'aucun autre minéral à base de l'un des deux éléments ne se forme en quantité importante. Toutefois, la précipitation de calcite dans l'eau du COx entre pH 7 et pH 8 a pour effet de diminuer la concentration en calcium à l'équilibre avec la powellite et d'augmenter celle en molybdène. Notons que la base de données CHESS ne comporte pas de complexes dissous du molybdène par OH^- et H^+ . En présence d'eau du COx, les teneurs en Mo sont plus faibles car ces solutions, qui contiennent déjà du calcium, limitent le relâchement du molybdate de calcium.

Une diminution des teneurs en calcium et phosphore avec l'augmentation du pH est observée sur l'hydroxyapatite. De la même manière que précédemment, les fortes concentrations en calcium dans l'eau du Cox conduisent à un relâchement d'autant plus faible du phosphore.

Il semble donc dans cette première approche que le comportement vis-à-vis de l'altération des phases cristallisées majoritaires du reliquat UMo ne soit pas défavorable dans des conditions de pH basique et en eau du COx. Pour les phases vitreuses, on observe généralement une augmentation de la vitesse initiale dans des conditions de pH basique (cf. Annexe 2).



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 37/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

Deux reliquats, issus des essais H13UMo11CV12 et H13UMo20CV17, ont été prélevés. Ils ont été mode opératoire proche de celui pratiqué à l'usine de La Hague,

	H13UMo20CV17	H13UMo11CV12
Masse du reliquat (gros morceaux)		
Masse échantillonné pour tomographie		
Masse des fines [1 ; 1,2] mm		
Masse des fines < 1 mm		

Tableau 16. Récapitulatif des masses des reliquats et des poudres tamisées.

Une fois les reliquats ont été tamisés de façon à ne retenir que les morceaux de taille supérieure à 1,2 mm, pour que cette partie puisse être expertisée par tomographie. Le reste a été tamisé également à 1 mm et pour chaque reliquat, deux lots de poudres (fines) ont été extraits, l'une d'une granulométrie comprise entre 1 et 1,2 mm, l'autre d'une granulométrie inférieure à 1 mm (Tableau 16). Ces poudres ont été échantillonnées en 5 sous-lots pour mesurer la surface spécifique (Tableaux 17 et 18).

H13UMo20CV17										
	Fines inférieures à 1 mm					Fines comprises entre 1 et 1,2 mm				
	R1	R2	R3	R4	R5	O1	O2	O3	O4	O5
Masse prélevée (g)										

Tableau 17. Récapitulatif des prélèvements par échantillonnage des 2 lots de poudres pour le reliquat H13UMo20CV17.

H13UMo11CV12										
	Fines inférieures à 1 mm					Fines comprises entre 1 et 1,2 mm				
	B1	B2	B3	B4	B5	V1	V2	V3	V4	V5
Masse prélevée (g)										

Tableau 18. Récapitulatif des prélèvements par échantillonnage des 2 lots de poudres pour le reliquat H13UMo11CV12.



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 38/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

La technique par granulométrie laser permet de quantifier la répartition des particules en fonction de leur taille, et aussi de connaître la surface spécifique en considérant la densité de la matière analysée. La répartition qui est faite est toujours volumique. Les mesures ont été effectuées sur le granulomètre laser de marque *Malvern*.

Pour les mesures, chaque lot de poudre a été introduit dans l'appareil, l'eau déminéralisée servant de support vecteur à la poudre acheminée jusque dans la fenêtre de mesure. Pour toutes les mesures, le débit de la pompe de recirculation du fluide et l'agitation mécanique dans le bac sont identiques. Pour chaque détermination de chaque sous-lot, 10 mesures successives ont été réalisées, et à partir de la 6^{ème} mesure, la cuve à eau a été soumise à des ultrasons pour mieux séparer les poudres et éviter qu'elles ne s'agglomèrent. L'indice de réfraction qui a été indiqué au logiciel pour les mesures est celui communément utilisé pour la mesure de poudre de verre, proche de la silice (1,6). La densité de la matière considérée est de 2,9 (moyenne pondérée de la densité des différents matériaux en présence).

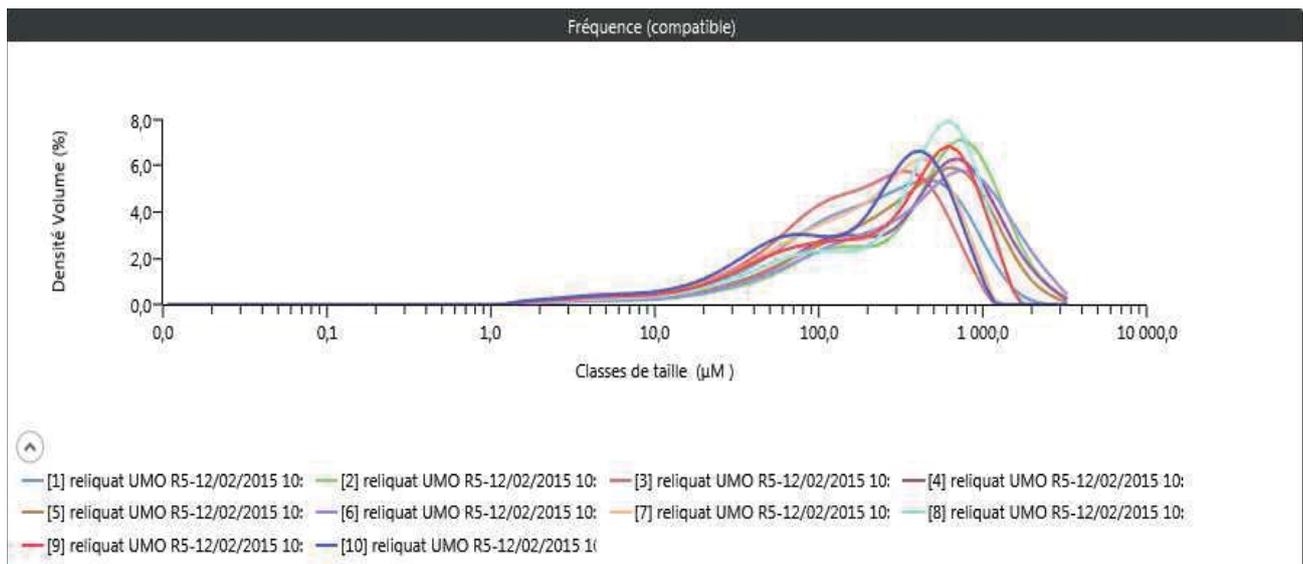


Figure 10. Exemple de répartition granulométrique pour un sous-lot de poudre (R5) pour les dix mesures effectuées.



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 39/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

	Numéro d'enregistrement :	Nom de l'échantillon	Dx (10) (µM)	Dx (50) (µM)	Dx (90) (µM)	Obscuration du laser (%)	Surface spécifique (m ² / kg)
	1	reliquat UMO R5	36,2	238	808	1,65	33,25
	2	reliquat UMO R5	62,2	514	1360	1,73	19,87
	3	reliquat UMO R5	30,4	179	560	1,62	39,26
	4	reliquat UMO R5	50,1	426	1290	1,68	24,33
	5	reliquat UMO R5	49,8	368	1150	1,70	24,57
	6	reliquat UMO R5	56,5	458	1490	1,76	21,53
	7	reliquat UMO R5	30,7	224	653	1,93	38,49
	8	reliquat UMO R5	39,7	398	933	2,05	30,22
	9	reliquat UMO R5	32,2	326	912	2,07	36,50
	10	reliquat UMO R5	24,8	221	624	2,09	46,35
Moyenne			41,2	335	978	1,83	31,44
1xEcart type			12,6	115	330	0,19	8,777
1xRSD			30,6	34,4	33,7	10,17	27,92

Tableau 19. Exemple de valeurs issues du granulomètre laser : 1^{er} décile, médiane et 9^{ème} décile, obturation du laser et la surface spécifique pour les 10 mesures successives.

Pour chaque échantillon (cf. Figure 10 et Tableau 19), des tests statistiques ont été appliqués : test de normalité de Shapiro-Wilk, test de Dixon, tracé de la droite de Henry, pour vérifier que chaque série de mesure suit bien une loi normale, détecter si besoin une ou des valeurs aberrantes, et calculer la valeur moyenne et l'écart-type de chaque série de mesure. Suivant le test de Dixon, aucune valeur aberrante n'a été détectée. Seule la série O3 n'a pas donné de résultat et a dû être exclue de l'ensemble des résultats. Les poudres de granulométrie élevée se sont révélées difficiles à mesurer du fait de la taille importante des particules qui devaient passer dans la fenêtre (d'épaisseur 2 mm) de mesure des lasers.

Les Tableaux 20 et 21 récapitulent les surfaces spécifiques obtenues par mesures granulométriques sur les poudres (fines) issues des reliquats H13UMo20CV17 et H13UMo11CV12. Ces deux tableaux contiennent les moyennes par sous-lots des mesures effectuées, les écarts-types associés, la moyenne par catégorie de poudres (fines inférieures à 1 mm et fines comprises entre 1 et 1,2 mm). Avec la masse des poudres pesées, la surface totale de l'échantillon est calculée. On constate que la surface totale de l'échantillon provient majoritairement des poudres les plus fines (granulométrie inférieure à 1 mm) grâce à deux facteurs : la surface spécifique est environ 220 cm²/g, et la masse pesée des poudres de cette granulométrie est de l'ordre de [REDACTED]



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 40/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

H13UMo20CV17										
	Fines inférieures à 1 mm					Fines comprises entre 1 mm et 1,2 mm				
	R1	R2	R3	R4	R5	O1	O2	O3	O4	O5
Masse prélevée (g)	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████
Surface Spécifique (m ² /kg)	21,88	25,18	18,47	17,22	31,44	1,33	1,278	-	1,235	1,386
Surface spécifique Ecart-type (m ² /kg)	7,17	6,89	4,5	3,55	8,78	0,09313	0,0448	-	0,0507	0,005527
Surface Spécifique Moyenne (cm ² /g)	228,38					13,073				
Ecart-type (cm ² /g)	57,24					0,65				
Masse Totale (g)	1375,2					339,2				
Surface Moyenne (cm ²)	314068,176					4434,192				
Surface moyenne (m ²)	31,41					0,44				
Surface totale par lot (m²)	31,85									

Tableau 20. Calcul de la surface spécifique pour les fines issues du reliquat H13UMo20CV17.

H13UMo11CV12										
	Fines inférieures à 1 mm					Fines comprises entre 1 mm et 1,2 mm				
	B1	B2	B3	B4	B5	V1	V2	V3	V4	V5
Masse prélevée (g)	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████
Surface Spécifique (m ² /kg)	25,81	19,45	19,61	22,93	23,34	1,676	1,261	1,307	1,219	1,275
Surface spécifique Ecart-type (m ² /kg)	9,454	4,381	5,84	5,314	7,604	1,404	0,1554	0,1199	0,0962	0,08011
Surface Spécifique Moyenne (cm ² /g)	222,28					13,476				
Ecart-type (cm ² /g)	26,99					1,86				
Masse Totale (g)	1449,4					240,3				
Surface Moyenne (cm ²)	322172,632					3238,2828				
Surface moyenne (m ²)	32,22					0,32				
Surface totale par lot (m²)	32,54									

Tableau 21. Calcul de la surface spécifique pour les fines issues du reliquat H13UMo11CV12.

	DIFFUSION RESTREINTE	Note Technique	Page 41/52
		<u>Accord</u> : A5649 <u>Réf.</u> : SECM/NT/2015-10 <u>Chrono</u> : 15KKGQ000014	
		<u>Date</u> : 19/05/2015	<u>Indice</u> : A
		Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.	

Il est possible de savoir si les valeurs moyennes des lots de poudres fines (celles inférieures à 1 mm et celles comprises entre 1 et 1,2 mm) sont significativement différentes, autrement dit si les deux lots de poudres issues des deux reliquats sont différents ou non. Le test des valeurs moyennes est appliqué (test de Student), avec auparavant le test de Fisher pour savoir si les écarts-types peuvent être fusionnés. Le Tableau 22 récapitule les données et les calculs des tests de Student. Il en ressort que pour ces deux reliquats, les lots des poudres ne sont pas significativement différents l'un de l'autre.

		Surface spécifique Fines inférieures à 1 mm	Surface spécifique Fines de 1 à 1,2 mm
H13UMo20CV17	Moyenne 1	228,38	13,073
	Ecart-type 1	57,24	0,65
	Nombre valeur	45	50
H13UMo11CV12	Moyenne 2	222,28	13,47
	Ecart-type 2	26,99	1,86
	Nombre valeur	50	40
Test de fusion des deux lots	Ecart-type fusionné	43,98	1,33
	t_{obs}	0,68	1,41
	Test	OK	OK

Tableau 22. Test de Student appliqué pour chaque lot de poudre (celui dont les tailles de particules sont inférieures à 1 mm et comprises entre 1 et 1,2 mm). La valeur t_{obs} est calculée (test de Student) et comparée à la valeur 1,986 ($t_{critique}$ de Student pour une loi bilatérale 97.5 % / 2.5 % à 90 ou 93 degrés de liberté).

Les mesures de surface ont été réalisées par tomographie sur un tomographe de 600 kV¹.

Pour chaque reliquat, un échantillon a été prélevé, [REDACTED] pour le reliquat H13UMo20CV17 et de [REDACTED] pour le reliquat H13UMo11CV12. Chaque échantillon a été inséré dans un tube en plastique, d'un diamètre 200 mm de façon à ce que le contraste de densité soit suffisant pour effectuer les mesures (i.e. que le faisceau X ne soit pas trop atténué par la quantité de matière).

Les échantillons ont été scannés séparément avec les paramètres d'acquisition reportés dans le Tableau 23.

¹ Les mesures ont été réalisées par TomoAdour à Pau (www.tomoadour.com)

Paramètres	Valeur
Tension :	500 kV
Intensité par rotation :	1,2 mA
Epaisseur de coupe :	0,394 mm
Espacement entre coupes :	0,394 mm
Taille de pixel :	0,147 mm
Nombre de projection par coupe :	1080
Détecteurs :	2048
Type de détecteurs :	CdWO4
Encodage de l'image :	16 bit
Format natif :	REC (RAW unsigned 16 bit)
Format d'extraction pour calcul de la surface :	STL

Tableau 23. Résumé des paramètres d'acquisition pour le tomographe industriel 600 kV.

En utilisant un tube comme conteneur de l'échantillon, il y a contact entre les morceaux de verre au sein des agglomérats présents dans les reliquats, et notamment entre les plus petits morceaux. La limite entre les morceaux de verre qui sont en contact n'est pas clairement identifiable. Il est possible que la surface calculée soit ainsi légèrement sous-estimée. La Figure 11 montre les images obtenues sur une coupe, et la dispersion granulométrique de l'échantillon scanné par tomographie.

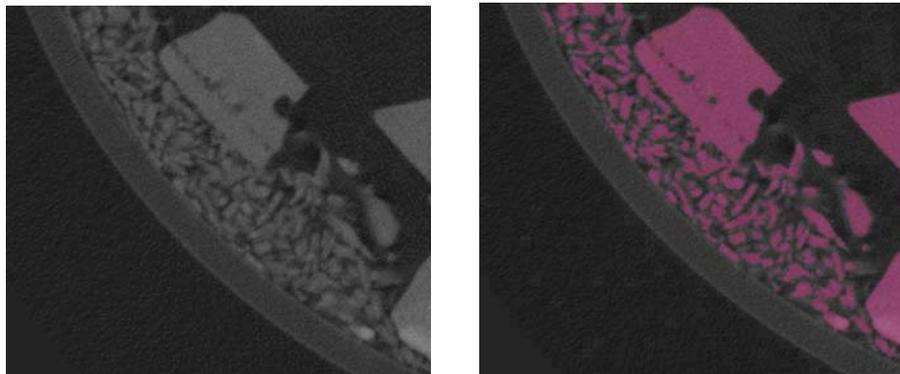


Figure 11. Image d'une coupe obtenue par tomographie à rayons X.

L'expertise par tomographie consiste en plusieurs scans par coupes de hauteur 0,394 mm. L'ensemble des coupes sert ensuite à reconstituer l'image complète de l'échantillon. Comme l'image finale était de taille trop importante, il a fallu couper l'échantillon en deux scans, comme le montre la Figure 12.

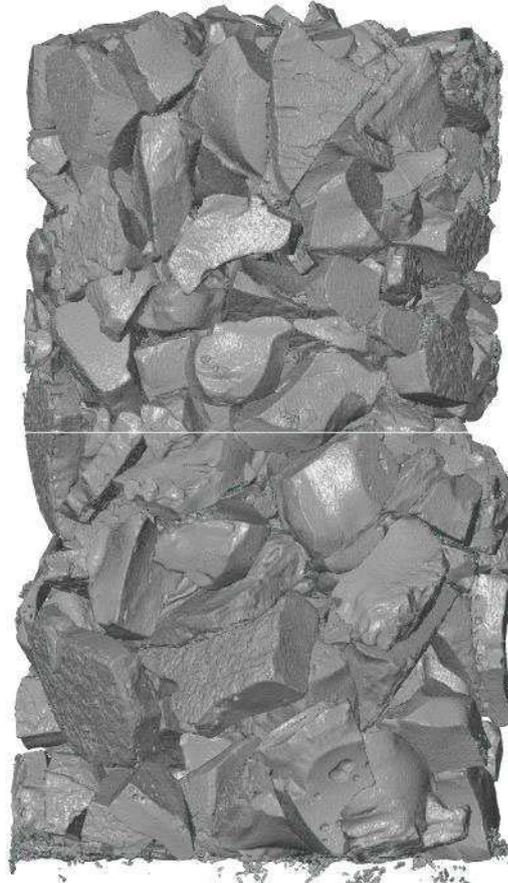


Figure 12. Visualisation des blocs de verre par tomographie aux rayons X.

Une fois le bloc reconstruit, un fichier maillé est extrait de façon à calculer la surface totale de tous les morceaux de verre. La surface a été calculée suite à l'extraction des images (Tableau 22).

	H13UMo20CV17	H13UMo11CV12
Masse échantillonnée pour la tomographie (kg)	█	█
Masse totale des gros morceaux (kg)	█	█
Surface estimée par tomographie (m ²)	1,70	1,83
Surface ramenée à la masse totale (m ²)	9,73	6,52

Tableau 24. Valeurs des surfaces pour les deux échantillons issus des reliquats H13UMo20CV17 et H13UMo11CV12.

5.2.4 Surface totale

La surface totale est la somme des surfaces estimées par tomographie et par granulométrie laser (Tableau 25).



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 44/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

	Surface H13UMo20CV17		Surface H13UMo11CV12	
	Surface estimée (m ²)	% de surface	Surface estimée (m ²)	% de surface
Gros morceaux	9,7	23%	6,5	17 %
Fines < 1 mm	31,4	76 %	32,2	82 %
Fines comprises entre 1 et 1,2 mm	0,4	1 %	0,3	1 %
Totale	41,6		39,1	

Tableau 25. Récapitulatif des surfaces estimées par tomographie et par granulométrie laser sur les deux reliquats H13UMo20CV17 et H13UMo11CV12.

Les répartitions des surfaces suivant la granulométrie sont reprises sur les graphiques suivants (Figures 13 et 14). On note la contribution majeure à la surface totale des particules les plus fines.

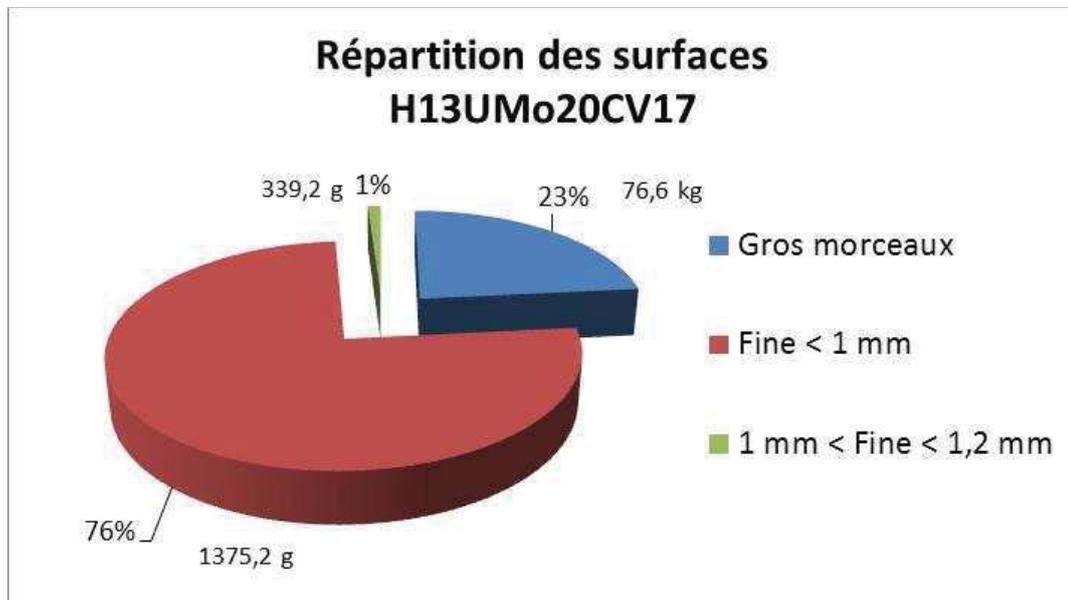


Figure 13. Répartition des surfaces suivant la granulométrie pour le reliquat H13UMo20CV17.

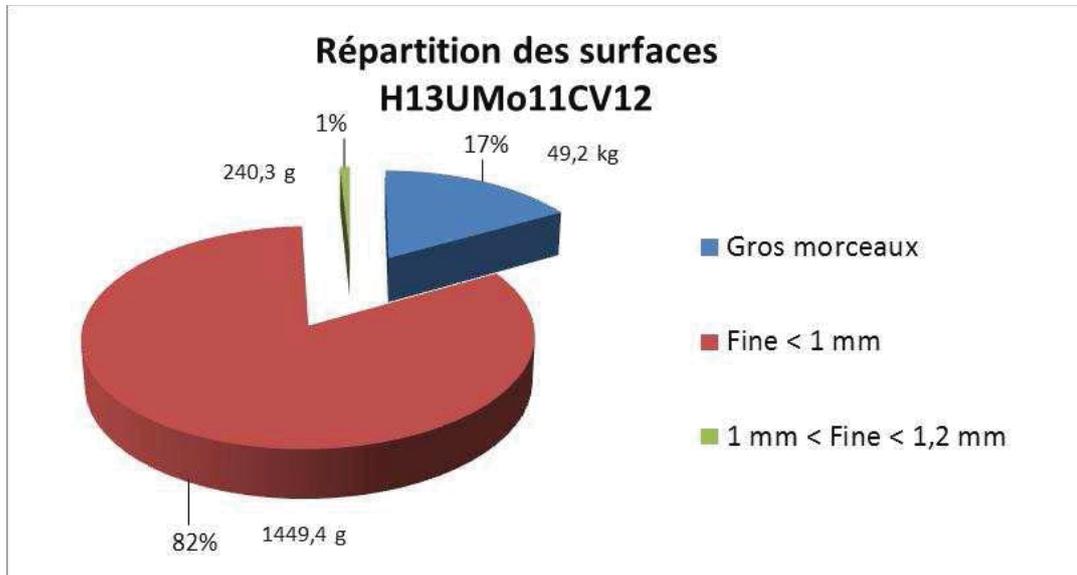


Figure 14. Répartition des surfaces suivant la granulométrie pour le reliquat H12UMo11CV12.

Le Tableau 26 présente des extrapolations des surfaces pour l'équivalent () de matière représentative d'un CSD-RU. La moyenne des deux mesures donne une surface moyenne de 136 m² pour un colis de reliquat ()

	H13UMo20CV17	H13UMo11CV12
Masse totale (kg)	()	()
Surface totale (m ²)	41,6	39,1
Surface extrapolée pour ()	112	161
Surface moyenne par colis (m ²)	136	

Tableau 26. Estimation de la surface moyenne à considérer par colis de reliquat de ()

Les modèles opérationnels d'altération des verres nucléaires (MOP) permettent le calcul d'une estimation majorante du terme source verre en fonction du temps et des conditions d'altération à l'échelle du stockage géologique. L'expression du terme source verre se traduit par le calcul de la quantité de verre altéré par unité de temps (QVA) en fonction des conditions d'altération. Cette quantité est l'intégrale, sur la surface, altérée de la vitesse d'altération $V(t,S)$:

$$QVA = \int_S V(t,S) dS$$

La fraction de verre altéré est le rapport de cette quantité à la masse initiale du colis.

Pour le reliquat de la strate 2, on choisit comme vitesse d'altération majorante la vitesse initiale d'altération du reliquat en eau pure. Dans un premier temps, on considère comme traceur de l'altération en vitesse initiale l'élément le plus rapidement lixivé qui est issu de la phase vitreuse



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 46/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

résiduelle, à savoir le bore. Cette phase vitreuse (dont on ne connaît pas la surface) ne représente qu'une faible proportion de la strate 2 mais est très soluble car fortement chargée en bore et sodium par rapport au silicium. Ce n'est toutefois pas dans cette phase vitreuse résiduelle que sont attendus les radionucléides. Dans un second temps, une vitesse plus réaliste est calculée à partir du molybdène en tant que traceur des phases majoritaires cristallisées.

La vitesse déduite du relâchement en bore ou en molybdène s'applique à une surface totale de 136 m² qui a été déterminée précédemment.

Pour la partie du reliquat qui est assimilée au verre UMo, la vitesse initiale est calculée à partir de l'équation suivante issue des données expérimentales précédemment acquises sur les verres UMo (cf. Annexe 2) :

$$V_0(T, \text{pH}) = V_{0T_0} \exp\left(-\frac{E_{a0}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right) 10^{N_0 \cdot \max(\text{pH}-7; 0)}$$

avec :

- $V_{0T_0} = 1,2 \text{ g/m}^2/\text{j}$ ($\sigma = 0,8 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)
- $E_{a0} = 72 \text{ kJ/mol}$ ($\sigma = 5 \text{ kJ/mol}$)
- $N_0 = 0,29$ ($\sigma = 0,05$)
- $T_0 = 373 \text{ K}$
- $R = 8,315 \text{ J/mol/K}$

Il s'agit de proposer une évaluation du terme source des colis CSD-RU en considérant pour ces derniers un scénario de production nominale de 10 colis moyens CSD-RU. Ce scénario est comparé au scénario de production de l'ensemble des colis CSD-U de verre UMo.

Le calcul du terme source des colis CSD-U repose sur un scénario de production de 1000 colis sur lesquels le relâchement des radionucléides est calculé sur la base du modèle $V_0.S$ qualifié pour ces colis. Le modèle est appliqué en considérant une température constante de 30°C et un pH de 8,5 (pH d'équilibre du verre) avec un début d'altération à 1000 ans.

Le terme source des CSD-RU est basé sur une production de 10 colis moyens en considérant qu'un colis moyen est constitué de reliquats identiques. Chaque reliquat est composé de strate 2 et de verre UMo de vidange finale, ce qui correspond à un reliquat par colis.

Les courbes de relâchement sont exprimées en radioactivité et radiotoxicité cumulées de l'ensemble des radionucléides en sortie de colis. Les figures suivantes comparent le relâchement de radioactivité de 10 colis moyens CSD-RU à l'ensemble de la population de CSD-U. Les contributions de la strate 2 (partie cristallisée) et de la strate 3 (verre figé) sont représentées en traits pointillés.

La figure 15 trace ces différentes contributions en considérant le bore comme traceur de l'altération tandis que la figure 16 considère le molybdène comme traceur. La différence entre ces deux approches reste faible dans la mesure où la décroissance radioactive des radioéléments devient rapidement prépondérante dès que l'ensemble du colis est altéré (en moins d'une centaine d'années). Les figures montrent que les radioactivités et radiotoxicités relâchées pour les colis CSD-RU restent faibles en comparaison à celles des colis CSD-U.



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 47/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

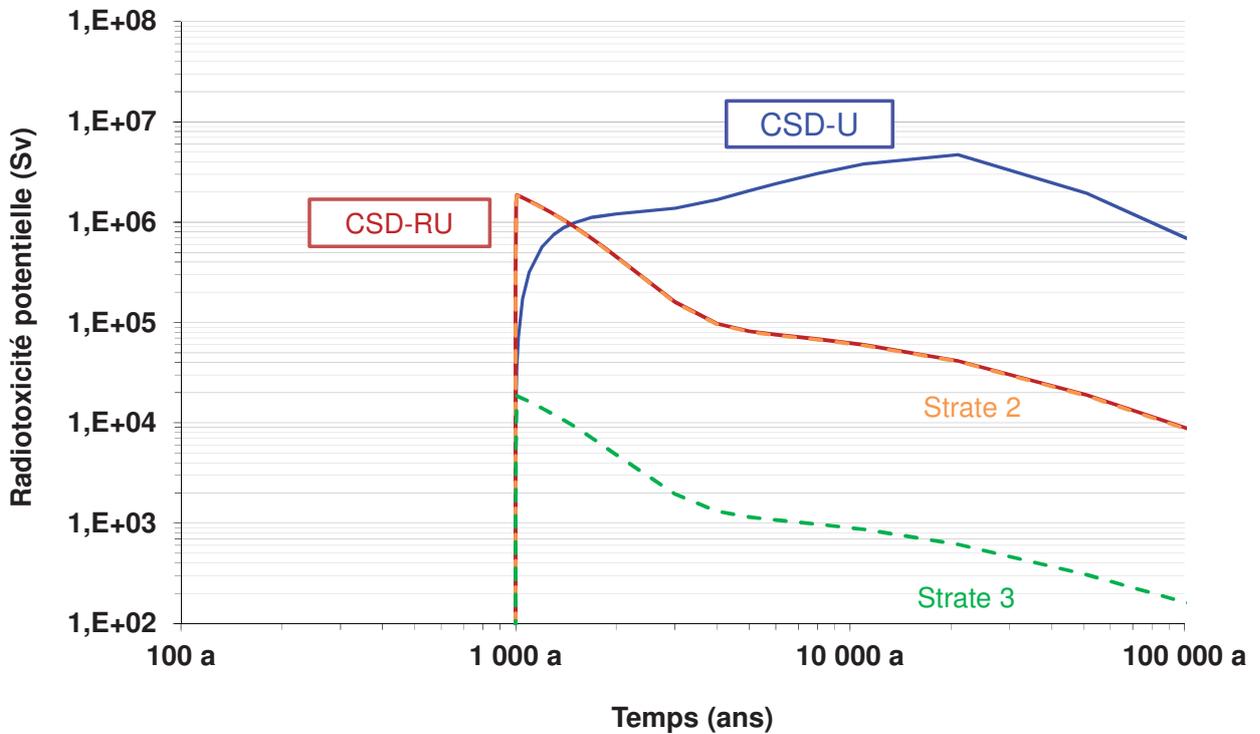
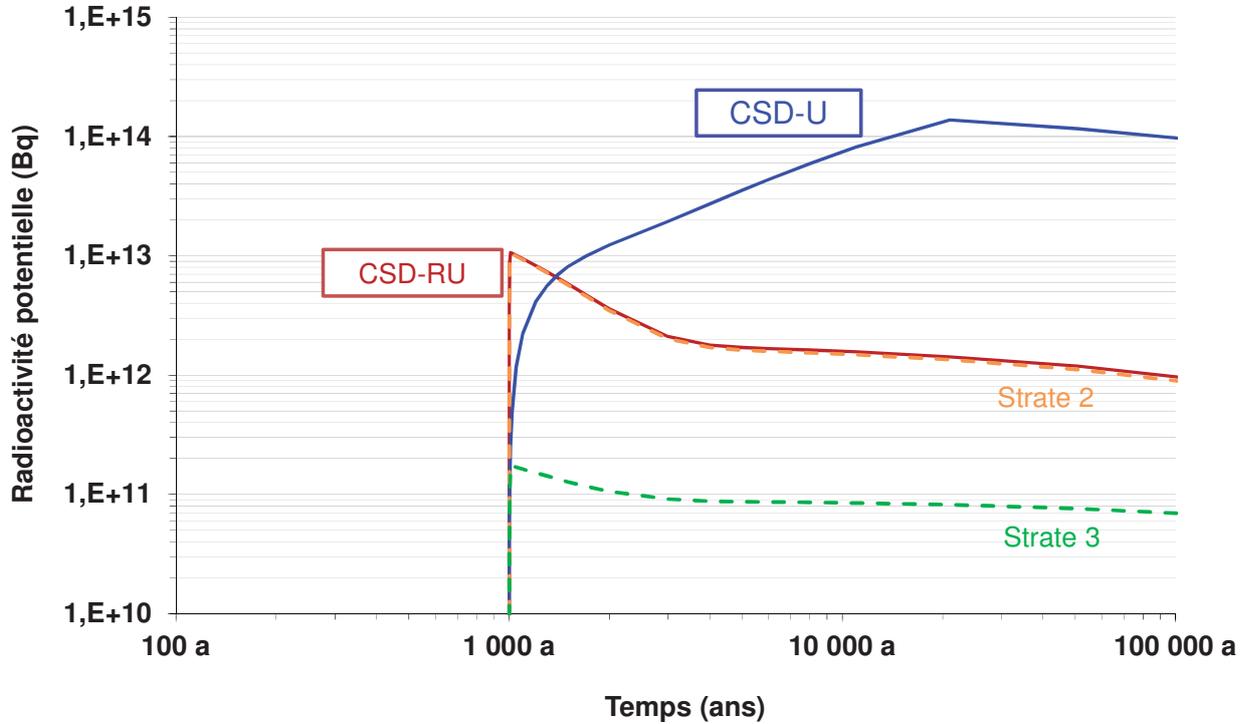


Figure 15. Radioactivité et radiotoxicité relâchées de 1000 CSD-U et de 10 CSD-RU (avec un début d'altération à 1000 ans). Les contributions des strates 2 et 3 sont reportées en traits pointillés et la part totale de reliquat ainsi que des CSD-U est présentée en trait plein. Un modèle V0.5 est appliqué au CSD-RU en prenant le bore de la phase vitreuse résiduelle comme traceur de l'altération.



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 48/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

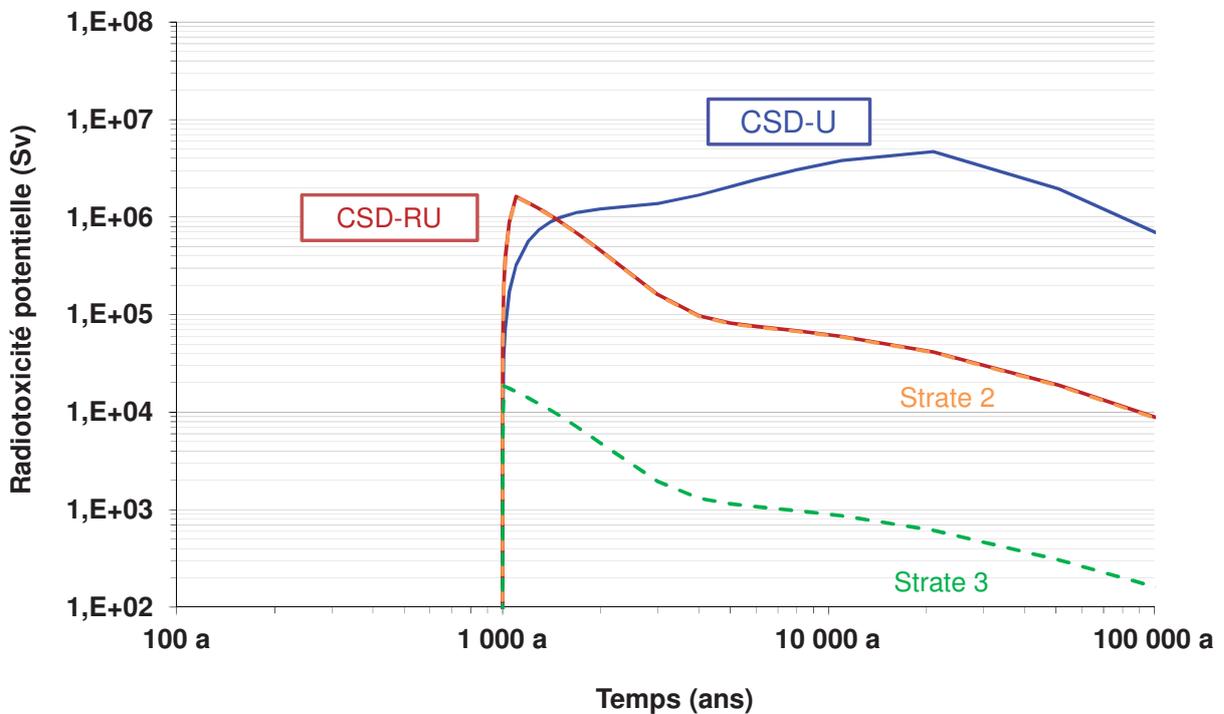
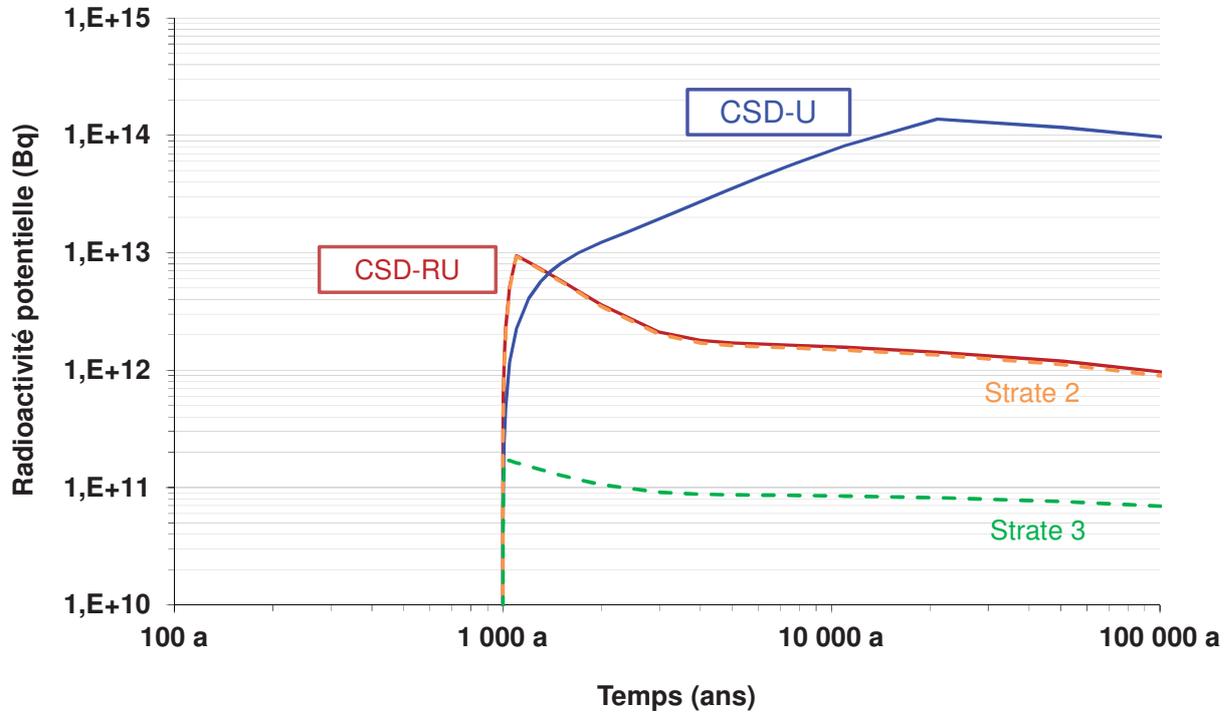


Figure 16. Radioactivité et radiotoxicité relâchées de 1000 CSD-U et de 10 CSD-RU (avec un début d'altération à 1000 ans). Les contributions des strates 2 et 3 sont reportées en traits pointillés et la part totale de reliquat ainsi que des CSD-U est présentée en trait plein. Un modèle V0.5 est appliqué au CSD-RU en prenant le molybdène comme traceur de l'altération des phases majoritaires cristallisées.



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 49/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

Les mesures de vitesse de lixiviation ainsi que la surface développée de reliquat ont permis de proposer un modèle opérationnel d'altération de type V0.S. Les données expérimentales nécessaires au paramétrage du modèle ont été déterminées. Des informations ont été acquises sur les vitesses initiales d'altération à basse température (attendue en stockage géologique pour ces colis).

La surface réactive des reliquats a été mesurée sur deux reliquats échelle 1 par des approches complémentaires. La granulométrie laser a permis d'obtenir la surface des fractions inférieures au millimètre et les plus gros morceaux ont été mesurés par tomographie. Ramenée à un reliquat de [REDACTED] la surface développée considérée pour la modélisation opérationnelle est ainsi estimée à environ 140 m².

A partir de ces données, des calculs de radioactivité et radiotoxicité potentielles relâchées sont proposées en comparant la contribution des colis de reliquats (soit 10 colis constitués de [REDACTED] à [REDACTED] à la production totale des colis UMo (soit 1000 colis). Les résultats montrent que la contribution des CDS-RU devient rapidement inférieure à celle de l'ensemble de la production des colis UMo.

La caractérisation des différents reliquats UMo résultants des essais pilote UMo conduisent à mettre en évidence les points suivants :

Les masses de reliquat ont fluctué d'un essai à l'autre [REDACTED]

Le reliquat est structuré en 3 strates.

La strate n°1 est constituée d'un matériau dont les caractéristiques chimiques et microstructurales sont proches de celles du verre de démarrage. La partie supérieure de la strate n°1 est intermédiaire entre la fritte de verre et le verre UMo. L'épaisseur de cette strate varie d'un échantillon de reliquat à l'autre en fonction de sa localisation dans le four. L'épaisseur de cette strate diminue dans les zones de fort gradient thermique, elle varie typiquement de [REDACTED]

La strate n°2 est une couche hétérogène en partie cristallisée. Elle contient, à plus de 80 % massique, des cristaux de molybdate de calcium, des phosphates de calcium et du ruthénium. L'épaisseur de cette strate varie d'un échantillon de reliquat à l'autre en fonction de sa localisation dans le four. L'épaisseur de cette strate augmente avec la durée de la campagne et la teneur en molybdène dans le verre au cours de l'élaboration.

La strate n°3 peut être assimilée au verre UMo issu de la vidange totale. L'épaisseur de cette strate dépend de la localisation de l'échantillon de reliquat [REDACTED]. L'épaisseur de cette strate augmente avec l'augmentation de la masse totale de reliquat.

La composition chimique du reliquat peut être calculée comme une somme pondérée de trois compositions typiques de chacune des strates sauf pour la teneur en ruthénium pour laquelle une formule spécifique a été proposée. Du fait du caractère mineur ou radioactif de certains éléments, ceux-ci n'ont pas été introduits lors des essais inactifs, une corrélation a été proposée pour évaluer leur teneur dans le reliquat.

Les mesures de vitesse de lixiviation ainsi que la surface développée de reliquat ont permis de proposer un modèle opérationnel d'altération de type V0.S. Les données expérimentales nécessaires au paramétrage du modèle ont été déterminées. Des informations ont été acquises sur les vitesses initiales d'altération à basse température (attendue en stockage géologique pour ces colis).

	DIFFUSION RESTREINTE	Note Technique	Page 50/52
		<u>Accord</u> : A5649 <u>Réf.</u> : SECM/NT/2015-10 <u>Chrono</u> : 15KKGQ000014	
		<u>Date</u> : 19/05/2015	<u>Indice</u> : A
		Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.	

La surface réactive des reliquats ont été mesurées sur deux reliquats échelle 1 par des approches complémentaires. La granulométrie laser a permis d'obtenir la surface des fractions inférieures au millimètre et les plus gros morceaux ont été mesurés par tomographie. Ramenée à un reliquat de [REDACTED] la surface développée considérée pour la modélisation opérationnelle est ainsi estimée à environ 140 m².

A partir de ces données, des calculs de radioactivité et radiotoxicité potentielles relâchées sont proposées en comparant la contribution des colis de reliquats (soit 10 colis constitués [REDACTED] à [REDACTED] à la production totale des colis UMo (soit 1000 colis). Les résultats montrent que la contribution des CDS-RU devient rapidement inférieure à celle de l'ensemble de la production des colis UMo.

7. REFERENCES

- [1] Rapport de synthèse CSD-U - RT DTCD 2009.01
- [2] Méthode de calcul atelier de vitrification R7 et atelier de désentreposage des résidus vitrifiés - colis standards de reliquat de verre UMo - Détermination des paramètres complémentaires et des incertitudes associées - Note AREVA 2012-3415 v2.0



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 51/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.



RN	Strate 2 (kg/CSD-RU)	Strate 3 (kg/CSD-RU)



DIFFUSION RESTREINTE

Note Technique

Page 52/52

Accord : A5649

Réf. : SECM/NT/2015-10

Chrono : 15KKGQ000014

Date : 19/05/2015

Indice : A

Titre : Conditionnement des reliquats UMo en colis CSD-RU produits à La Hague : caractérisation du matériau et estimation de performance.

Annexe 2

Loi de vitesse initiale pour le verre UMo

Une loi mathématique, de la même forme que celle classiquement utilisée pour la dissolution des verres borosilicatés, est proposée pour décrire les variations de la vitesse initiale du verre UMo en fonction du pH et de la température :

$$V_0(T, \text{pH}) = V_{0T_0} \exp\left(-\frac{E_{a0}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right) 10^{N_0 \cdot \max(\text{pH}-7; 0)}$$

Les valeurs V_{0T_0} , N_0 et E_{a0} sont déterminées par la méthode des moindres carrés. Les données retenues proviennent des expériences dédiées aux variations de température pour les différentes conditions de pH. Elles sont représentées sur la Figure 17.

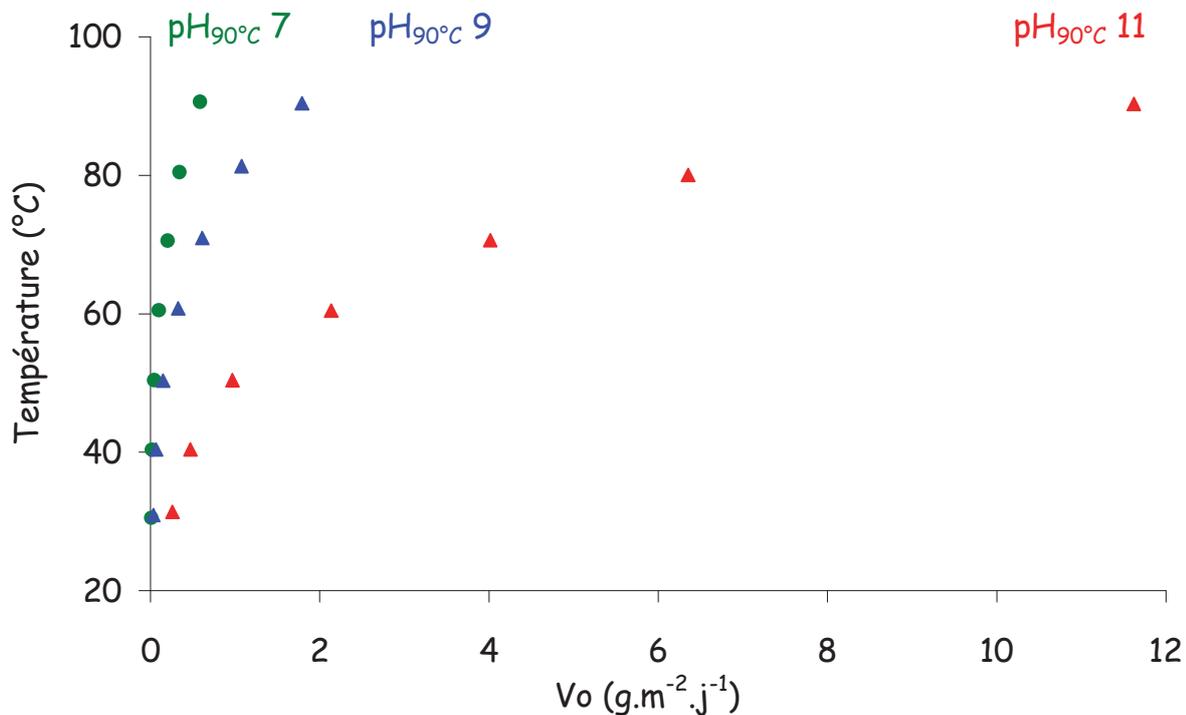


Figure 17. Valeurs moyennes obtenues pour chaque condition expérimentale et utilisées pour l'obtention des paramètres de l'équation (1).

Les paramètres suivants sont déduits de ces résultats expérimentaux :

- $V_{0T_0} = 1.2 \text{ g/m}^2/\text{j}$
- $E_{a0} = 72 \text{ kJ/mol}$
- $N_0 = 0.29$
- $T_0 = 373 \text{ K}$
- $R = 8.315 \text{ J/mol/K}$

Cette loi est valable dans la gamme de température entre 30 °C et 90 °C. L'extrapolation de cette loi à 100 °C donnerait des valeurs de vitesse comprises entre 1.2 g/m²/j et 1.9 g/m²/j suivant les valeurs de pH mesurées dans la nacelle du Soxhlet gros bloc (qui varient entre 6.6 et 7.7). Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur déterminée par test Soxhlet (2.6±0,9).