

5.5. Relâchement des produits de fission en cas d'accident de fusion du cœur

Ce paragraphe traite des relâchements de produits de fission depuis le combustible dégradé ou du corium en cas d'accident de fusion du cœur, dans la cuve et hors de la cuve du réacteur (pour ce dernier cas, il s'agit d'un accident ayant conduit à une défaillance de la cuve avec écoulement de corium dans l'enceinte de confinement). Il traite également de leur transfert depuis la cuve du réacteur vers l'enceinte de confinement par le mélange gazeux produit lors du développement de l'accident dans le cœur (mélange de vapeur d'eau et d'hydrogène, l'hydrogène résultant principalement de l'oxydation du zirconium (Zr) des gaines) en cas de brèche dans le circuit primaire. Il décrit enfin le comportement des produits de fission dans l'enceinte de confinement.

La figure 5.52 synthétise l'enchaînement des différents processus concernant les relâchements de produits de fission et leurs transferts jusqu'à l'environnement en cas d'accident de fusion du cœur. Les principaux paramètres gouvernant ces différents processus sont également cités dans la figure 5.52. Leurs effets sur les relâchements de produits de fission depuis le cœur du réacteur, leurs transferts dans le circuit primaire et

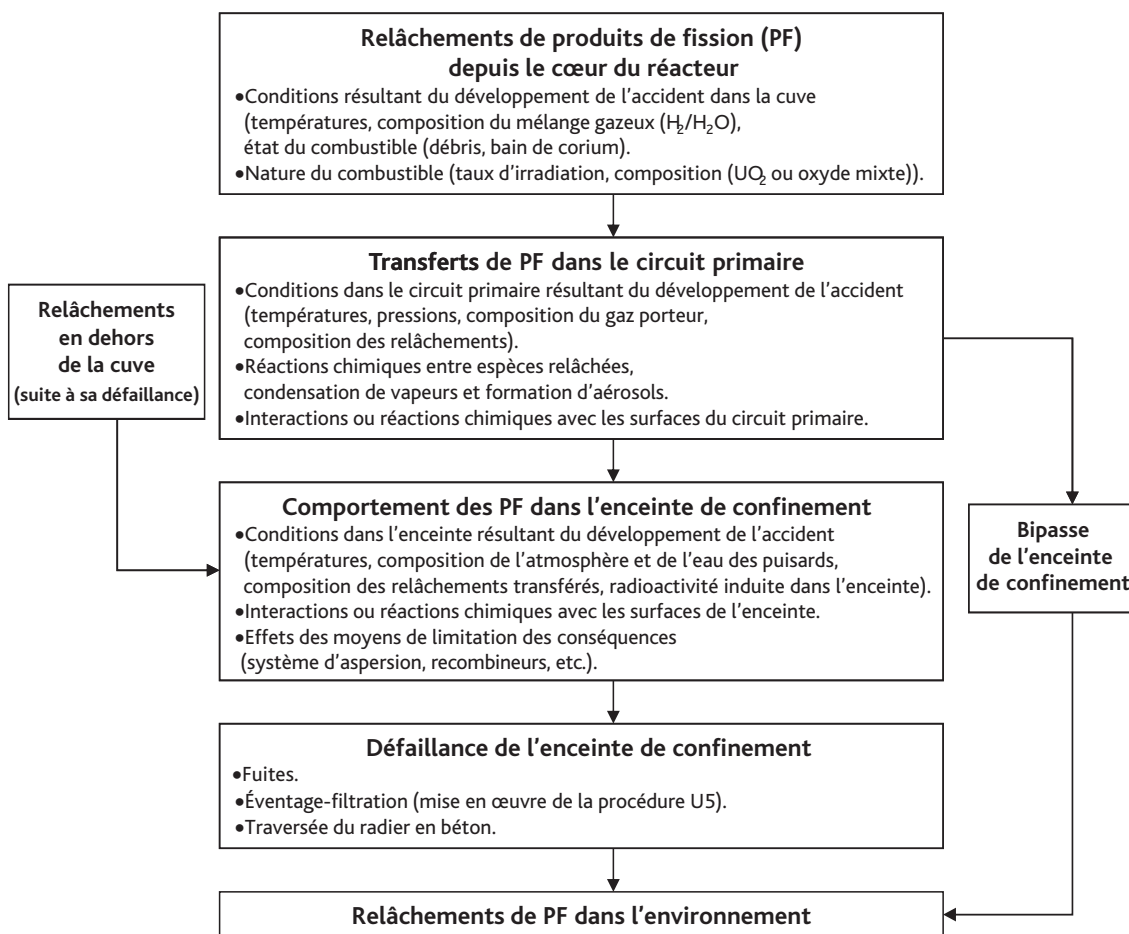


Figure 5.52. Description synthétique des processus liés aux relâchements de produits de fission et à leurs transferts jusqu'à l'environnement en cas d'accident de fusion du cœur.

leur comportement dans l'enceinte de confinement font l'objet de présentations plus détaillées dans les paragraphes qui suivent.

Des rapports OCDE/CSNI publiés en 1994 [1] et 2000 [2] présentent une vue d'ensemble du sujet. Des états de l'art plus récents sont disponibles pour la chimie de l'iode [3] et les aérosols nucléaires [4].

5.5.1. Inventaire et importances relatives des produits de fission

Les produits de fission (PF) sont créés lors des réactions de fission résultant de l'effet des neutrons sur le combustible, avec un rendement spécifique à chacun d'entre eux, dépendant du type de fission (neutrons thermiques pour l' ^{235}U ou le ^{239}Pu , neutrons rapides pour l' ^{238}U , etc.). Il est à noter que, pour certains produits de fission, par exemple le ruthénium (Ru), les rendements de fission peuvent être très différents d'un isotope à l'autre, selon que les fissions concernent l' ^{235}U ou le ^{239}Pu : le rendement de fission en % du ^{103}Ru est de 5,8 % à partir du ^{239}Pu et de 3,0 % à partir de l' ^{235}U ; en revanche, celui du ^{106}Ru est de 5,0 % à partir de ^{239}Pu mais seulement de 0,38 % à partir de l' ^{235}U .

L'inventaire des produits de fission en masse ou en nombres d'atomes s'accroît de façon quasi linéaire en fonction du taux de combustion, à raison d'environ 75 kg/(GWj/t) pour atteindre, compte tenu des décroissances radioactives de certains isotopes de produits de fission, environ 2 tonnes de produits de fission dans un cœur de REP de 900 MWe à l'équilibre. Le tableau 5.9 précise le détail de cet inventaire pour chaque produit de fission et chaque noyau lourd, ainsi que l'évolution de l'activité totale du cœur, depuis l'arrêt du réacteur jusqu'à un mois après cet arrêt.

Dans les conditions nominales d'irradiation d'un REP, les produits de fission présents dans la matrice du combustible sont dans des états chimiques divers [5] :

- sous forme d'*oxydes dissous* pour près de la moitié d'entre eux, en particulier pour le strontium (Sr), l'yttrium (Y), le zirconium (Zr), le lanthane (La), le cérium (Ce), le néodyme (Nd) ;
- sous forme de *précipités d'oxydes* pour le baryum (Ba) et le niobium (Nb) principalement ;
- sous forme de *précipités métalliques* pour le molybdène (Mo), le technétium (Tc), le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), le palladium (Pd) ;
- principalement sous forme d'*atomes dissous* pour les produits de fission volatils le brome (Br), le rubidium (Rb), le tellure (Te), l'iode (I) et le césium (Cs), l'état chimique de ces produits de fission n'est cependant pas complètement connu. En effet, au-delà d'une certaine température, ils peuvent migrer radialement dans les pastilles de combustible et venir se condenser dans des zones plus froides en formant des composés plus complexes avec des éléments du combustible ou d'autres produits de fission ; par exemple, le césium peut former des composés tels que des molybdates et des uranates de césium ;
- sous forme d'*atomes dissous* ou de *bulles de gaz localisées dans des positions intergranulaires ou intragranulaires* ; pour les gaz de fission, le xénon (Xe) et le krypton (Kr). Il est à noter que les gaz accumulés aux joints de grains sont les plus facilement relâchés en situation accidentelle.

Tableau 5.9. Évolution des activités des produits de fission et des actinides dans un REP 900 MWe (1) après l'arrêt du réacteur (AU = arrêt d'urgence).

Produits de fission	Masse totale à l'AU en kg (2)	Activités en fraction de l'activité totale			
		à l'AU	à 1 heure	à 1 jour	à 1 mois
As	7,39E-03	0,20%	0,01%	0,00%	0,00%
Se	3,14E+00	0,58%	0,02%	0,00%	0,00%
Br	1,16E+00	1,17%	0,20%	0,00%	0,00%
Kr	2,21 E+01	2,32%	1,46%	0,03%	0,06%
Rb	2,03E+01	3,22%	0,84%	0,01%	0,00%
Sr	5,51 E+01	4,50%	3,85%	2,57%	6,10%
Y	2,89E+01	5,84%	5,11%	3,40%	8,16%
Zr	2,10E+02	4,73%	3,83%	4,63%	10,30%
Nb	3,24E+00	7,09%	5,68%	5,93%	13,18%
Mo	1,84E+02	4,28%	2,28%	2,90%	0,01%
Tc	4,52E+01	4,82%	2,50%	2,77%	0,01%
Ru	1,37E+02	1,85%	3,11%	3,67%	10,27%
Rh	2,36E+01	2,30%	3,42%	4,96%	10,26%
Pd	5,93E+01	0,19%	0,33%	0,18%	0,00%
Ag	3,97E+00	0,14%	0,11%	0,12%	0,05%
Cd	4,00E+00	0,03%	0,02%	0,01%	0,00%
In	8,20E-02	0,13%	0,03%	0,01%	0,00%
Sn	2,65E+00	0,66%	0,15%	0,02%	0,01%
Sb	8,98E-01	1,76%	0,68%	0,17%	0,06%
Te	2,62E+01	3,85%	4,16%	2,88%	0,69%
I	1,27E+01	5,70%	8,94%	6,39%	0,65%
Xe	3,07E+02	4,33%	3,60%	5,12%	0,41%
Cs	1,61 E+02	3,82%	1,27%	0,46%	1,61%
Ba	8,21 E+01	4,67%	3,75%	3,46%	3,45%
La	6,99E+01	4,71%	5,22%	3,57%	3,25%
Ce	1,63E+02	3,61%	5,04%	7,41%	16,01%
Pr	6,21 E+01	3,10%	4,63%	5,49%	11,76%
Nd	2,07E+02	0,68%	1,07%	1,25%	0,82%
Pm	1,24E+01	0,65%	1,22%	1,65%	1,48%
Sm	3,57E+01	0,21%	0,46%	0,54%	0,00%
Eu	8,90E+00	0,08%	0,19%	0,29%	0,36%
Actinides					
U	6,99E+04	9,37%	3,91%	0,00%	0,00%
Np	3,15E+01	9,37%	22,76%	29,86%	0,02%
Pu	5,89E+02	0,05%	0,11%	0,19%	0,80%
Am	6,18E+00	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Cm	2,09E+00	0,01%	0,03%	0,06%	0,21%

(1) REP 900 MWe avec du combustible UO_2 enrichi à 3,70 % $d^{235}\text{U}$, 72,5 tonnes d'uranium initial, combustible chargé par quart de cœur (taux de combustion des assemblages : 10,5 GWj/tU pour le premier quart (1 cycle d'irradiation), 21 GWj/tU pour le 2^e quart (2 cycles), 31,5 GWj/tU pour le 3^e quart (3 cycles) et 42 GWj/tU pour le dernier quart (4 cycles)).

(2) Masse totale des isotopes stables et des isotopes radioactifs.

Les produits de fission radioactifs, en particulier ceux de période courte, sont minoritaires en masse mais porteurs de l'essentiel de la radioactivité et de la puissance résiduelle. Leur importance relative peut être appréciée selon deux critères principaux :

- leur impact dosimétrique en cas de rejet dans l'environnement : il varie selon la période et la nature des rayonnements émis ; à titre d'illustration la figure 5.53 indique les poids relatifs des produits de fission et des actinides sur la dose aux poumons, la figure 5.54 donnant le même type de renseignement pour les conséquences à long terme (cancers latents). Les poids relatifs indiqués pour les différents éléments proviennent d'études menées pour l'US NRC [6]. Les valeurs minimales et maximales indiquées sur les graphiques résultent d'études menées par l'IRSN sur la variabilité et les incertitudes des taux de relâchement ;
- leur contribution à la puissance résiduelle générée dans le combustible ou le corium, illustrée sur la figure 5.55 : la puissance résiduelle influe sur la progression de l'accident, par exemple sur l'instant de défaillance de la cuve ou sur l'instant de traversée du radier par le corium.

Les produits de fission stables, majoritaires en masse, peuvent avoir un effet sur la dégradation du cœur car la formation d'eutectiques dioxyde d'uranium-produits de fission (UO_2 -PF) tend à abaisser la température de fusion du combustible [7] ; la concentration des produits de fission dans le combustible n'est pas négligeable à fort taux de combustion (ils peuvent représenter plus de 10 % du nombre total d'atomes

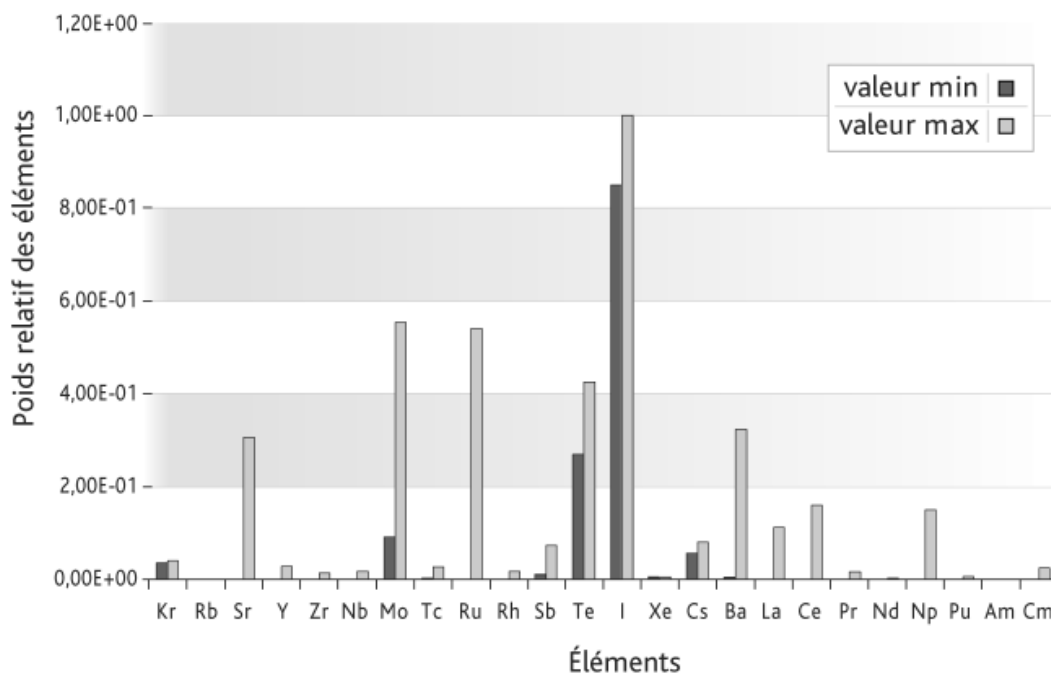


Figure 5.53. Poids relatifs des produits de fission relâchés lors d'un accident de fusion du cœur d'un REP (100 % de fusion du cœur) sur la dose aux poumons.

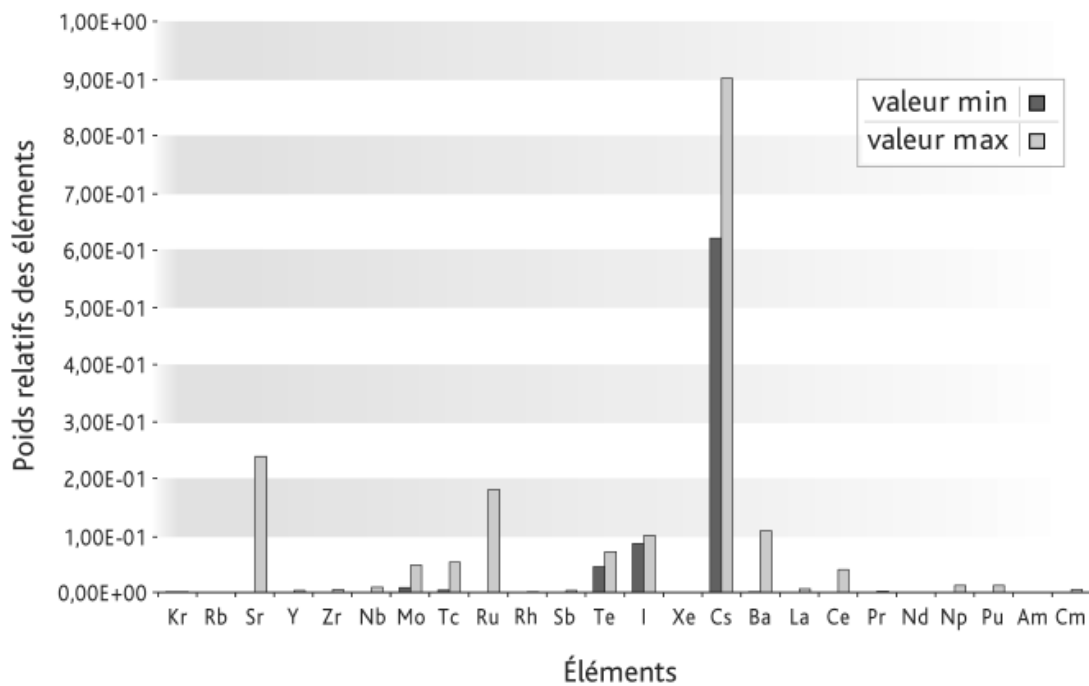


Figure 5.54. Poids relatifs des produits de fission relâchés lors d'un accident de fusion du cœur d'un REP (100 % de fusion du cœur) sur les cancers latents (exposition à long terme).

au-delà de 50 GWj/t). Par ailleurs, dans des conditions oxydantes, l'hyperstœchiométrie du combustible (teneur en oxygène supérieure à la teneur stœchiométrique UO_2) abaisse sa température de fusion [8].

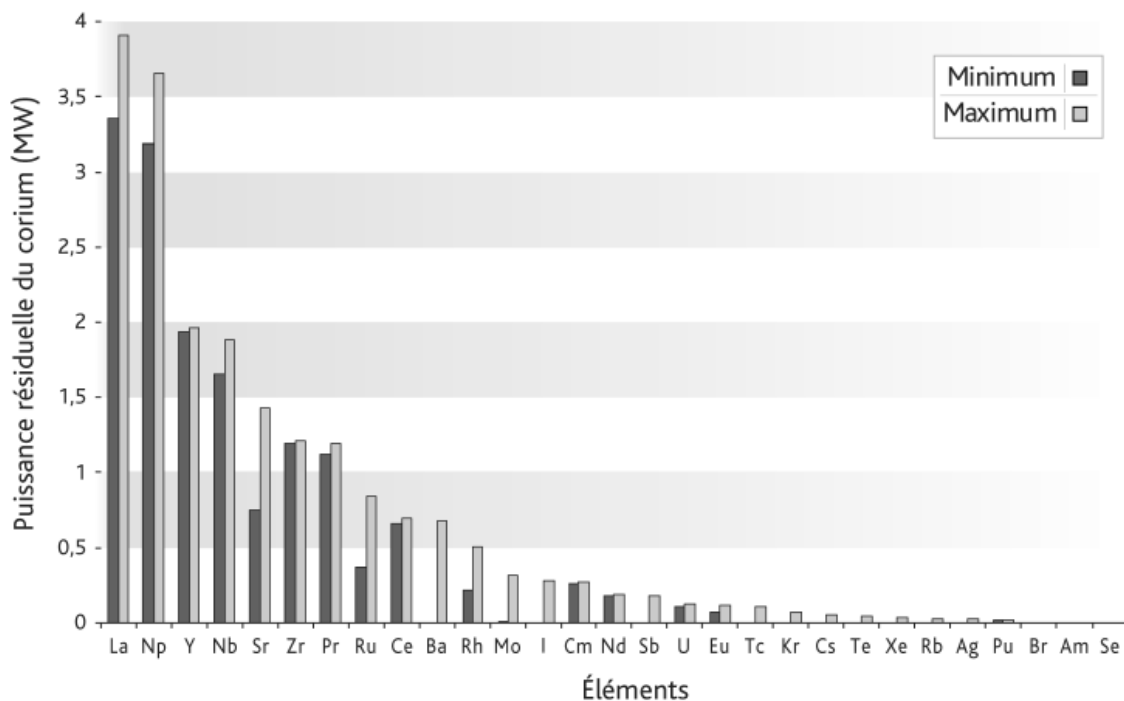


Figure 5.55. Puissances résiduelles minimale et maximale associées aux éléments présents dans le corium au moment de la défaillance de la cuve lors d'un accident de perte de réfrigérant primaire par une grosse brèche dans le circuit primaire.

5.5.2. Relâchements de produits de fission dans la cuve

L'état chimique des produits de fission présents initialement dans la matrice du combustible sous forme d'atomes ou d'oxydes dissous, de précipités d'oxydes et de précipités métalliques n'est pas figé et certains produits de fission peuvent passer d'un état chimique à un autre selon la température du combustible, la teneur en oxygène dans le combustible (qui augmente notamment avec le taux de combustion) et le taux de combustion (accroissement de la concentration des produits de fission dans la matrice du combustible). C'est en particulier le cas pour le molybdène qui précipite essentiellement sous forme métallique dans le combustible mais peut aussi être à l'état oxydé (notamment à la périphérie des pastilles dans le combustible MOX), ou pour le niobium et le strontium dont les oxydes peuvent être en partie dissous et en partie précipités dans le combustible.

5.5.2.1. Phénomènes physiques impliqués dans les relâchements de produits de fission

► Les gaz de fission

Pendant l'irradiation du combustible dans le réacteur, des gaz de fission sont créés sous forme atomique dans les grains d' UO_2 . Ces atomes de gaz diffusent en direction des joints de grains ou précipitent sous la forme de bulles intragranulaires nanométriques, ce qui ralentit leur migration vers les joints de grains ; les bulles peuvent être remises en solution sous l'action des pointes de fission (défauts créés sur le trajet des fragments de fission juste après leur création) qui accélèrent l'alimentation en gaz des joints de grains. Arrivés à la surface des grains, majoritairement par diffusion atomique, mais également par migration de bulles, les gaz de fission s'y accumulent jusqu'à coalescer sous forme de bulles plus grosses remplissant les joints et pouvant trouver un chemin jusqu'au volume « libre » du crayon [9].

Au début de l'accident, les gaz comportent :

- des atomes de gaz dissous dans la matrice du combustible ;
- des bulles de gaz intragranulaires peu mobiles ;
- des gaz accumulés aux joints de grains (bulles intergranulaires).

Leurs relâchements répondent à des mécanismes différents. La première phase de relâchement, souvent appelée *burst release*, correspond au *déstockage des gaz accumulés dans des positions intergranulaires*, auxquels il faut évidemment ajouter les gaz qui ont déjà été relâchés dans le plenum des crayons pendant le fonctionnement du réacteur (de l'ordre de quelques pour cent à 10 % selon le taux de combustion, la puissance d'irradiation et le type de combustible). Ces relâchements interviennent au début de la montée en température, autour de 1 000 °C, parfois moins pour les combustibles à fort taux de combustion.

La deuxième phase correspond au *relâchement des gaz intragranulaires par un processus de diffusion activé thermiquement*, en commençant par les atomes dissous. Enfin, la troisième phase du relâchement correspond au *relâchement des gaz*

piégés dans les bulles intragranulaires nanométriques ; la dernière bouffée intervenant souvent au moment de la fusion du combustible.

Il est donc important, pour la modélisation des relâchements de gaz, de bien quantifier les parts respectives de ces trois phases, lesquelles correspondent à des positions radiales différentes dans les pastilles de combustible et sont fonction du type de combustible (la part de gaz intergranulaires est plus élevée pour les combustibles à haut taux de combustion [pour ces combustibles la structure granulaire à la périphérie des pastilles est dégradée, ce qui conduit à davantage de porosités où les gaz peuvent s'accumuler] et les combustibles MOX).

Lors d'un accident de fusion du cœur, la totalité des gaz de fission est relâchée du combustible lorsque la fusion de celui-ci se produit.

► Les produits de fission non gazeux

Il est généralement admis que les relâchements de produits de fission non gazeux se font selon un double processus : (i) diffusion jusqu'aux joints de grains des produits de fission en solution dans la matrice du combustible ou des précipités de ces produits de fission lorsque la limite de solubilité de ces derniers dans le combustible est dépassée ; (ii) vaporisation avec transfert de masse à la surface des grains. Ce dernier processus dépend des réactions chimiques impliquant les produits de fission dans le combustible : par exemple, la formation d'espèces telles que des molybdates, des uranates ou des zirconates peut déterminer les transferts des produits de fission césium, baryum et strontium dans le combustible ; de même les réactions d'oxydation ou de réduction des précipités de produits de fission par la vapeur d'eau ou l'hydrogène affectent significativement les transferts de ces espèces dans le combustible. Il faut noter que les données thermodynamiques de base concernant la formation et la destruction à haute température de ces espèces présentent des incertitudes qui affectent le calcul de la chimie des produits de fission – donc de leurs transferts – dans le combustible et par voie de conséquence le calcul de leurs relâchements du combustible. La capacité de prédiction des modèles de relâchement est discutée au paragraphe 5.5.2.3.

Au-delà des relâchements hors de la matrice du combustible, des interactions chimiques avec les gaines ou les éléments de structure du cœur peuvent réduire la volatilité de certains éléments par la formation d'espèces plus réfractaires.

Enfin, hors du cœur, une fraction significative des produits de fission se condense dans les zones plus froides des structures supérieures de la cuve, avant même d'atteindre les branches chaudes du circuit primaire ou l'enceinte de confinement ; c'est notamment le cas pour les produits de fission peu volatils.

De façon qualitative, les principaux paramètres physiques qui influencent les relâchements de produits de fission sont les suivants :

- la *température* du combustible, qui est le paramètre principal, du moins jusqu'à la perte de l'intégrité des assemblages combustibles dans le cœur conduisant à une modification de la géométrie du cœur ;
- les *conditions d'oxydoréduction* au niveau du combustible, qui jouent un rôle majeur. La cinétique de relâchement des produits de fission volatils est en

particulier accélérée dans des conditions oxydantes. Par ailleurs, les relâchements globaux de certains produits de fission sont très sensibles aux conditions d'oxydoréduction. Par exemple, les relâchements de molybdène sont accrus en présence de vapeur d'eau, ceux du ruthénium peuvent être très élevés sous air ; à l'inverse, les relâchements de baryum (de même que ceux du strontium, du rhodium, du lanthane, du cérium, de l'euprotium (Eu), du neptunium (Np)) sont accrus dans des conditions réductrices ;

- les *interactions avec les gaines ou avec les éléments de structure*, qui peuvent jouer un rôle non négligeable. Par exemple la présence d'étain (Sn) dans les gaines retarde les relâchements des éléments volatils que sont le tellure et l'antimoine (Sb). Le baryum, qui contribue de manière importante à la puissance résiduelle (par son descendant ^{140}La), est également partiellement piégé dans les gaines (probablement par formation de zirconates) ainsi que dans les aciers de structure ;
- le *taux de combustion* du combustible, qui conduit, s'il est plus élevé, à des relâchements plus rapides pour les produits de fission volatils et plus importants pour les espèces peu volatiles, telles que le niobium (Nb), le ruthénium, le cérium, le neptunium (Np) ;
- la *nature du combustible*, qui joue un rôle significatif : les relâchements à partir de combustible MOX sont plus élevés qu'à partir de combustible UO_2 , phénomène probablement lié à la microstructure hétérogène des combustibles MOX, avec la présence d'amas riches en plutonium (Pu), sièges de taux de combustion locaux très élevés ;
- enfin, l'*état physique du combustible* (fragmenté, solide, liquide) au cours de sa dégradation dans la cuve, qui joue un rôle important : le passage d'une géométrie « crayons dégradés » à une géométrie « lit de débris » s'accompagne d'un accroissement des relâchements, par augmentation du rapport surface/volume du combustible, alors qu'au contraire, le passage d'une géométrie lit de débris à un bain de corium ralentit les relâchements de produits de fission, ce d'autant plus qu'une croûte solide peut se former au-dessus du bain.

► Degrés de volatilité comparés des différents produits de fission

Les connaissances acquises notamment grâce à l'apport des expériences analytiques VERCORS et des essais intégraux Phébus (§ 7.3), permettent de classer schématiquement les produits de fission, y compris les gaz de fission, en quatre catégories de volatilités décroissantes (figure 5.56) :

- *les gaz de fission et produits de fission volatils* (Kr, Xe, I, Cs, Br, Rb, mais aussi Te, Sb et l'argent (Ag)) : leurs relâchements hors du combustible sont quasi totaux avant même d'atteindre la formation d'un bain de corium. La cinétique de relâchement de ces éléments est accélérée dans des conditions oxydantes et légèrement moins rapide pour Te et Sb que pour les autres produits de fission volatils à cause d'interactions avec l'étain des gaines ;
- *les produits de fission semi-volatils* (Mo, Ba, Y, Rh, Pd, Tc) : leurs taux de relâchement peuvent être très élevés, dans certains cas équivalents à ceux des produits

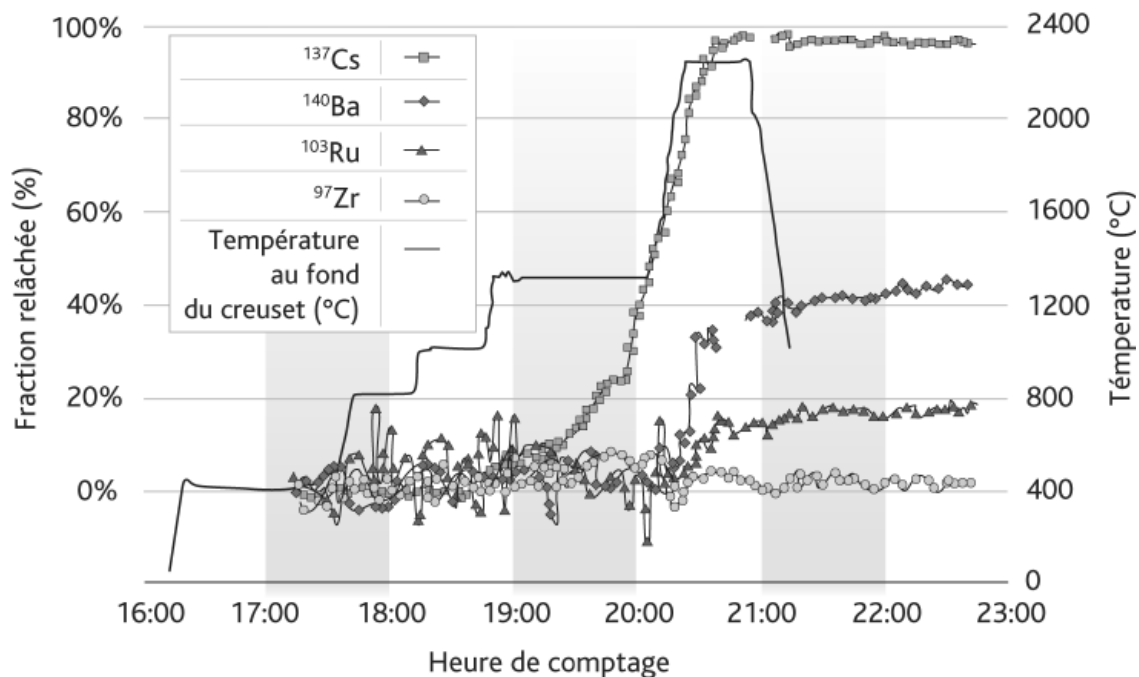


Figure 5.56. Illustration des quatre classes de volatilité des produits de fission par les résultats d'un essai VERCORS [10].

de fission volatils, mais il existe, d'une part une très grande sensibilité aux conditions d'oxydoréduction, d'autre part une rétention importante dans les structures internes supérieures de la cuve ;

- *les produits de fission peu volatils* (Sr, Nb, Ru, La, Ce, Eu, Np) : leurs taux de relâchement sont faibles mais significatifs, de l'ordre de quelques pour cent à 10 % pendant la dégradation des crayons combustibles (avant la perte de la géométrie des assemblages). Ces taux de relâchement peuvent atteindre, pour certains d'entre eux, des valeurs supérieures à 10 % pour des combustibles à très haut taux de combustion dans des conditions particulières (c'est le cas notamment du ruthénium sous air). Cependant, la rétention de ces produits de fission dans les structures internes supérieures de la cuve devrait être importante ;
- *les produits de fission non volatils* (Zr, Nd) : aucun relâchement significatif de ces deux éléments n'a été mis en évidence expérimentalement. Ce sont les deux produits de fission les plus réfractaires.

► Les actinides

La plupart des données quantitatives sur les relâchements des actinides au cours d'un accident de fusion du cœur proviennent du programme VERCORS [10]. L'uranium et le neptunium ont un comportement proche de celui des produits de fission peu volatils alors que celui du plutonium est plutôt à rapprocher de celui des produits de fission non volatils.

5.5.2.2. Programmes expérimentaux

Les programmes expérimentaux relatifs aux relâchements de produits de fission comportent principalement des expériences analytiques effectuées sur des tronçons de

combustibles irradiés. Elles sont utilement complétées par des essais intégraux, réalisés avec des assemblages combustibles à échelle réduite, en particulier pour étudier les effets des évolutions de la géométrie du cœur (notamment la formation d'un lit de débris et d'un bain de corium) lors de sa dégradation sur les relâchements de produits de fission.

► Expériences analytiques

Cinq programmes analytiques d'envergure ont été conduits depuis la fin des années 1970 ; il s'agit des programmes allemand SASCHA [11], américain HI/VI [12], canadien CRL [13], japonais VEGA [14] et français HEVA/VERCORS [15] ; ce dernier programme est décrit un peu plus en détail en raison de ses apports notables pour le développement et la validation des modèles de relâchement de produits de fission mis au point par l'IRSN (§ 5.5.2.3) :

- le programme SASCHA, historiquement le premier a été réalisé par FzK avec du combustible UO_2 non irradié, dans diverses atmosphères d'argon, d'air et de vapeur d'eau. Les pastilles d' UO_2 étaient spécialement fabriquées *en y incluant des additifs simulant les produits de fission du combustible*. Bien que ceci soit peu représentatif de l'implantation réelle des produits de fission dans le combustible liée à l'irradiation, le programme SASCHA a contribué à obtenir de premières estimations des relâchements d'iode et de césium jusqu'à environ 2 000 °C ;
- le programme HI/VI a été réalisé par ORNL entre 1981 et 1993 (13 essais au total). La configuration expérimentale, du moins pour les essais VI, était proche de celle retenue pour le programme VERCORS, avec une boucle expérimentale équipée de tubes à gradient thermique (TGT) pour prélever les espèces vapeurs relâchées (prélèvements permettant de déterminer les concentrations et les températures de condensation), de filtres pour prélever les aérosols, d'un condensateur et de pièges de récupération des gaz actifs. Les échantillons combustibles étaient des tronçons d' UO_2 irradiés d'environ 15 cm de longueur, gainés et fermés aux extrémités. Un trou était réalisé dans la gaine à mi-hauteur. Ce programme a donné *des résultats représentatifs très importants concernant les relâchements de produits de fission, mais limités aux produits de fission de période longue* (essentiellement ^{85}Kr , ^{106}Ru , ^{125}Sb , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{144}Ce et ^{154}Eu), car les échantillons n'étaient pas ré-irradiés avant les essais ;
- le programme CRL réalisé par AECL était un programme très analytique portant sur des combustibles CANDU. Il a comporté de nombreux essais effectués sur des fragments de combustible irradié (de 100 mg à 1 g) ou sur de courts tronçons de combustible gainés. L'utilisation d'un four résistif ne permettait pas de dépasser une température de 2 000 °C lors des essais. Certains échantillons ont préalablement été ré-irradiés pour permettre de mesurer les relâchements des produits de fission de périodes courtes. L'un des enseignements importants de ce programme a été la première quantification des *relâchements importants de ruthénium sous air* ;
- le programme VEGA, réalisé par JAERI (Japon), était très proche en termes de configuration et de conditions expérimentales du programme VERCORS,

en particulier de la série des essais VERCORS HT (voir l'alinéa suivant). Dix essais ont été réalisés, huit avec du combustible UO_2 et deux avec du combustible MOX, certains d'entre eux dans une *atmosphère de vapeur d'eau jusqu'à la fusion du combustible*. Certains échantillons ont été préalablement ré-irradiés, mais dans des conditions non optimales (durée de l'irradiation trop courte par rapport à une irradiation en réacteur et durée de décroissance longue, ce qui n'a pas permis d'obtenir un contenu suffisant en produits de fission de périodes courtes). Une des particularités de ce programme est la réalisation *d'essais sous pression à 10 bars*, qui ont notamment montré une réduction des relâchements de césium ;

- le programme HEVA/VERCORS, réalisé par le CEA avec des financements de l'IRSN (IPSN à l'époque) et d'EDF, a eu pour objectif de quantifier les relâchements de produits de fission et d'actinides (cinétiques et taux de relâchement globaux) hors d'un combustible nucléaire irradié, soumis à des conditions représentatives d'un accident de fusion du cœur. Les essais, réalisés dans une cellule de haute activité, ont été menés avec différents types d'échantillons de combustibles irradiés dans un REP (environ 20 g de combustible), dans différentes conditions expérimentales. La plupart des échantillons étudiés ont été ré-irradiés quelques jours à basse puissance dans un réacteur expérimental pour reconstituer un inventaire de produits de fission de périodes courtes. Les échantillons ont été ensuite chauffés dans un four à induction dans une atmosphère mixte de vapeur d'eau et d'hydrogène simulant les conditions d'un accident de fusion du cœur (figure 5.57). Les relâchements de produits de fission depuis l'échantillon de combustible ont été quantifiés par des mesures par spectrométrie gamma de la décroissance de l'activité des produits de fission dans l'échantillon de combustible au cours de l'essai. Vingt-cinq essais ont été réalisés entre 1983 et 2002, en trois phases : huit essais HEVA (relâchements de produits de fission volatils et de quelques produits de fission semi-volatils jusqu'à 2 100 °C), six essais VERCORS (relâchements de produits de fission volatils, semi-volatils et de quelques produits de fission peu volatils jusqu'à 2 300 °C, température à laquelle se produisent les premiers mouvements de combustible dans l'échantillon), 11 essais HT/RT (relâchements de tous types de produits de fission jusqu'à la fusion du combustible). Ils ont permis d'établir *une base de données étendue sur les relâchements de produits de fission* : les paramètres qui ont varié au cours de ces essais sont la température maximale atteinte (en-deçà ou au-delà de la fusion du combustible), les conditions d'oxydoréduction, le taux de combustion, le type de combustible (généralement UO_2 ; deux essais ont été réalisés avec du MOX) et sa géométrie initiale (combustible intact ou débris de combustible pour simuler la formation d'un lit de débris lors d'un accident de fusion du cœur).

Il subsiste cependant des incertitudes sur les relâchements de produits de fission. C'est en particulier le cas pour les combustibles UO_2 à très hauts taux de combustion (70 GWj/t et au-delà), pour les combustibles MOX, ainsi que pour les accidents avec entrée d'air dans la cuve ou avec renoyage du combustible dans la cuve.

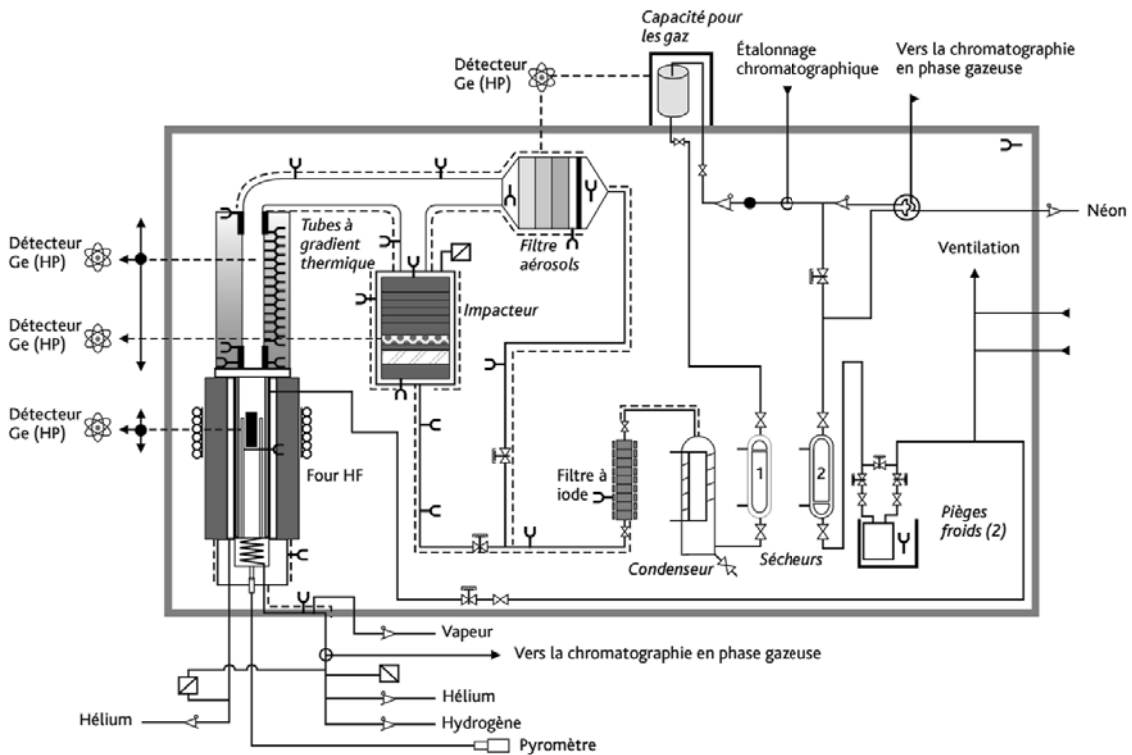


Figure 5.57. Boucle expérimentale utilisée pour les essais du programme VERCORS HT [15].

Le programme VERDON, réalisé dans l'installation du CEA du même nom, dans le cadre du programme international Terme Source [16], vise à couvrir ces sujets, hors les aspects liés au renoyage. Des essais consacrés aux relâchements de produits de fission à partir d'échantillons de combustible à hauts taux de combustion, d'échantillons de combustibles MOX et d'échantillons de combustibles dans une atmosphère en air sont réalisés depuis 2011 dans une installation similaire à celle des essais VERCORS HT.

► Essais intégraux

Le programme Phébus-PF est parmi les programmes de relâchement de produits de fission réalisés le plus représentatif des conditions d'un accident de fusion du cœur, notamment pour ce qui concerne les relâchements à partir du combustible, les transferts dans le circuit primaire et le comportement dans l'enceinte de confinement des produits de fission [16]. Dans ce programme, quatre assemblages de 20 crayons combustibles (dont trois ré-irradiés afin de disposer d'inventaires représentatifs des produits de fission de périodes courtes), présentant des taux de combustion compris entre 20 et 40 GWj/tU, ont été amenés jusqu'à la fusion du combustible, et pour trois essais, jusqu'à la formation d'un bain de corium. Un essai spécifique a été mené pour étudier la dégradation d'un lit de débris jusqu'à la formation d'un bain de corium. Ce programme et les enseignements qui en ont été tirés sont décrits dans le paragraphe 7.3.

Pour ce qui concerne le relâchement des produits de fission dans la cuve, l'apport essentiel du programme Phébus-PF par rapport aux essais analytiques a été une meilleure compréhension, d'une part des relâchements de produits de fission en fonction

du développement de l'accident dans la cuve, d'autre part de l'effet sur ces relâchements des interactions chimiques avec les matériaux des gaines ou des structures en acier du cœur. Par exemple, de plus faibles relâchements de produits de fission ont été observés à partir de bains de corium par comparaison aux relâchements à partir de combustibles solides. Les mouvements de combustible dans le cœur lors de la dégradation (effondrement des crayons combustibles avec formation de débris, écoulement de corium dans des zones froides en bas des assemblages) conduisent à des pics de relâchements de produits de fission. Pour ce qui concerne l'effet des interactions chimiques, le cas du baryum est exemplaire, avec un relâchement beaucoup moins élevé que dans les essais analytiques ; cette différence de comportement est attribuée à des interactions avec les gaines des crayons combustibles et peut-être avec le fer provenant de la fusion des structures en acier du cœur, qui réduiraient la volatilité du baryum.

Pour les autres produits de fission, les résultats en termes de relâchements totaux sont très cohérents avec ceux obtenus lors des essais analytiques.

5.5.2.3. Modèles physiques et logiciels de simulation

Deux approches sont utilisées pour la modélisation des relâchements de produits de fission dans les logiciels de calcul : une approche simplifiée, qui permet une implémentation aisée dans les logiciels de calcul intégraux (voir le chapitre 8), et une approche mécaniste décrivant au mieux l'ensemble des phénomènes physiques. Ces deux approches peuvent être illustrées par les deux outils utilisés à l'IRSN : le logiciel franco-allemand ASTEC qui utilise des modèles de relâchement semi-empiriques et le logiciel mécaniste MFPR développé conjointement par l'IRSN et l'institut russe IBRAE.

► Approche simplifiée utilisée dans le logiciel ASTEC

Le logiciel ASTEC [17] modélise les relâchements de produits de fission en retenant trois catégories de relâchement :

- les relâchements de produits de fission dits *volatils* (Xe, Kr, I, Br, Cs, Rb, Sb, Te) sont gouvernés par leur *diffusion* dans les grains du combustible, le coefficient de diffusion étant fonction de la température, mais également de la teneur en oxygène du combustible. Ce coefficient est identique pour tous les produits de fission, sauf pour Sb et Te, pour lesquels un retard aux relâchements est appliqué pour tenir compte de leur rétention dans les gaines, tant que celles-ci ne sont pas totalement oxydées ;
- les relâchements de produits de fission dits *semi-volatils* sont gouvernés par les *transferts de masse* induits par leur vaporisation aux joints de grains. Les pressions de vapeur sont déterminées à l'aide de corrélations thermodynamiques établies en utilisant les solveurs GEMINI 2 (pour Sr, Ru, Ba, La) ou FACT (pour Mo, Ce, Eu) qui calculent l'état d'équilibre du système chimique impliqué en minimisant son enthalpie libre. Il est à noter que le même mécanisme de transfert de masse est appliqué à l'ensemble des produits de fission pour les relâchements à partir du bain de corium ;

- les relâchements des autres produits de fission, dits *non volatils*, sont gouvernés par la *vaporisation de l'UO₂* « surstœchiométrique » (UO_{2+x} avec une teneur en oxygène supérieure à la teneur stœchiométrique UO₂), lorsqu'il s'oxyde jusqu'à atteindre la formation de UO₃. Cette catégorie contient également les actinides U, Np, Pu, Am, Cm.

► Approche mécaniste utilisée dans le logiciel MFPR

Le logiciel MFPR [18] est un code mécaniste 0-D qui traite les relâchements de produits de fission à partir du combustible UO₂ solide. Les produits de fission sont supposés présents dans la matrice du combustible sous forme atomique ou sous forme oxyde. Deux modélisations sont réalisées : l'une concerne les gaz de fission, la seconde les autres produits de fission.

La modélisation des gaz de fission inclut l'ensemble des phénomènes physiques précédemment décrits au paragraphe 5.5.2.1 : diffusion intragranulaire des atomes et des bulles jusqu'aux joints de grains avec modélisation des mécanismes de formation (nucléation, croissance) et de destruction (remise en solution) des bulles. Les relâchements ont lieu à partir des joints de grain après coalescence et connexion des bulles de gaz entre elles.

En 2013, la modélisation des autres produits de fission concerne 13 éléments : Cs, I, Te, Mo, Ru, Sb, Ba, Sr, Zr, La, Ce, Nd, Eu. Ceux-ci sont supposés diffuser jusqu'à la surface des joints de grains, certains s'oxydant lors de leur transfert au sein de la matrice combustible. Ils forment alors trois phases distinctes, une phase métallique, une phase ternaire, dite phase grise, composée des produits de fission sous forme d'oxydes, une phase spécifique dédiée à la forme CsI (iodure de césium). Les relâchements depuis le combustible sont gouvernés par la mise en équilibre thermodynamique de ces trois phases avec les gaz contenus dans les espaces entre les grains de combustible (joints de grains).

La validation des modèles de relâchement simplifiés et mécanistes est bien avancée : les relâchements calculés des produits de fission volatils reproduisent correctement les observations expérimentales, les résultats d'ASTEC sous-estiment toutefois légèrement les relâchements à température intermédiaire (entre 1 000 °C et 1 500 °C) du fait de l'absence de prise en compte des produits contenus dans les espaces intergranulaires. Les incertitudes les plus élevées concernent les résultats relatifs aux produits de fission semi-volatils et peu volatils, notamment en raison de la difficulté de traiter correctement les réactions chimiques avec les éléments de structure (barres de commande, structures internes du cœur du réacteur, etc.).

5.5.2.4. Relâchements de matériaux de structure

La radioactivité des matériaux de structure, liée essentiellement à leur activation, est relativement faible. Il est cependant important d'évaluer les relâchements de ces matériaux pour deux raisons : d'une part, ils peuvent réagir chimiquement avec les produits de fission, par exemple l'iode avec l'argent des barres de commande en argent-indium-cadmium (Ag-In-Cd), ou le tellure avec l'étain des gaines ; d'autre part, ils contribuent

significativement à la quantité d'aérosols émise dans l'enceinte de confinement. Les matériaux de structure s'agglomèrent avec les aérosols contenant des produits de fission, augmentant la taille moyenne des particules, ce qui contribue à un accroissement de leur sédimentation.

Les relâchements de composants des barres de commande en argent-indium-cadmium (barres des réacteurs de 900 MWe) dépendent essentiellement de leurs mécanismes de dégradation décrits au paragraphe 5.1.1.2. Lorsque les gainages des crayons en argent-indium-cadmium et les tubes guides de ces crayons sont percés, l'alliage liquide Ag-In-Cd est mis en contact avec le fluide environnant et se vaporise ; les taux de relâchement dépendent alors des pressions de vapeur de ces trois métaux. Ceci est bien connu et correctement modélisé. L'incertitude restante concerne la description des phénomènes de dégradation des crayons des barres de commande et des tubes guides. En effet, selon leur dégradation, l'alliage liquide peut être maintenu plus ou moins longtemps à température élevée avant qu'il ne s'écoule vers les zones plus froides dans la partie basse du cœur où il se solidifie, ce qui a un effet sur les quantités vaporisées.

Le carbure de bore des autres types de barres de commande (barres des réacteurs de 1 300 MWe) commence à s'oxyder lorsqu'il est mis en contact avec le fluide environnant, c'est-à-dire après la défaillance du gainage et du tube guide. Les produits d'oxydation obtenus sont de l'oxyde de bore, du monoxyde ou du dioxyde de carbone (en fonction du caractère plus ou moins oxydant du fluide). Au cours de son transfert dans le circuit primaire du cœur du réacteur vers l'enceinte de confinement, l'oxyde de bore se transforme en acide borique. Théoriquement, le monoxyde de carbone pourrait se transformer en méthane dans le circuit primaire lorsqu'y règnent des conditions réductrices ; en pratique, la formation de méthane dans le circuit primaire reste négligeable à basse pression et est très faible à haute pression car les réactions conduisant à sa formation sont trop lentes pour atteindre un rendement notable.

Lorsque les gaines des crayons combustibles sont en zircaloy, des relâchements significatifs d'étain sont observés (l'étain est un des constituants mineurs du zircaloy). C'est en fait la forme oxyde SnO_2 qui est volatile et est alors relâchée. Les mécanismes de dégradation des gaines pilotent les relâchements d'étain. Des modélisations satisfaisantes sont obtenues en considérant que la cinétique de relâchement de l'étain suit celle de l'oxydation des gaines en zircaloy.

5.5.2.5. Bilan et perspectives

La base de résultats d'essais analytiques réalisés avec des tronçons de combustible irradié est relativement étendue pour les combustibles UO_2 à taux de combustion moyen. Elle est complétée par les résultats des essais intégraux de type Phébus-PF. L'ensemble de ces essais a permis d'améliorer la compréhension des effets des différents paramètres influant sur les relâchements, tels que la température, les conditions d'oxydoréduction, les interactions avec les matériaux de structure, en particulier les gaines des crayons combustibles, le taux de combustion, la nature du combustible (UO_2 ou MOX) ainsi que son état (combustible solide ou liquéfié).

Ces résultats ont permis l'élaboration et la validation de modèles de deux types. Les modèles dits mécanistes visent à décrire la plupart des interactions dans le combustible et sont surtout utilisés pour l'interprétation d'essais. Des modèles simplifiés décrivant les phénomènes essentiels sont élaborés à partir des modèles mécanistes ; ces modèles simplifiés sont utilisés dans les logiciels intégraux tel qu'ASTEC (voir le chapitre 8).

Les hypothèses retenues pour l'interprétation des essais concernent principalement les transformations physico-chimiques au sein du combustible ; elles permettent de reproduire correctement les dépendances des relâchements aux différents paramètres (températures, taux de combustion, composition de l'atmosphère environnant le combustible). Outre le comportement des gaz de fission, le code MFPR permet ainsi de déterminer les variations de composition des différentes phases contenant des produits de fission au sein du combustible, ainsi que les spéciations chimiques des éléments concernés. Ces hypothèses souffrent cependant d'un manque de validation, laquelle devrait résulter du programme de micro-analyses d'échantillons combustibles prévu dans le cadre du programme international Terme Source (il s'agit de déterminer les répartitions des produits de fission et si possible les espèces chimiques de produits de fission dans des matrices d'échantillons de combustibles provenant d'essais de dégradation réalisés dans le cadre des programmes VERCORS et VERDON).

La base de données expérimentales est étendue au combustible MOX (deux essais) et au combustible UO_2 à fort taux de combustion (un essai) dans le cadre du programme VERDON, qui fait partie du programme international Terme Source, et qui devrait se terminer en 2014.

Les relâchements lors du renoyage de combustibles à fort taux de combustion sous forme solide ont été étudiés expérimentalement dans le cadre du programme QUENCH-ISTC. Ce programme n'a pas apporté d'enseignements importants quant aux relâchements.

Le cas des accidents avec entrée d'air dans la cuve du réacteur, par exemple lorsque le réacteur est à l'arrêt, est également examiné. Les données disponibles, principalement d'origine canadienne, montrent que, dans ce cas, le ruthénium se comporte comme un produit de fission volatil et peut être presque complètement relâché hors du combustible [19]. Des modèles ont été élaborés et un essai spécifique du programme VERDON en 2012 a été consacré aux relâchements sous air, à partir de combustible MOX.

5.5.3. Transferts de produits de fission (hors gaz de fission) dans les circuits primaire et secondaire

Les produits de fission et les matériaux de structure sont relâchés à partir du cœur essentiellement sous forme de vapeurs. Ces vapeurs se refroidissent dans la partie haute de la cuve puis dans le circuit primaire. Un certain nombre de phénomènes se produisent au cours de ce refroidissement :

- la condensation de vapeurs sur des germes de nucléation, formant des particules fines ; ce phénomène est généralement appelé nucléation homogène ;
- la condensation de vapeurs sur des particules préexistantes ; ce phénomène est généralement appelé nucléation hétérogène ;
- la condensation de vapeurs sur les parois, formant des dépôts.

Les niveaux de température auxquels se produisent ces phénomènes dépendent de la forme chimique des produits de fission et des matériaux de structure ; la chimie des produits de fission est traitée au paragraphe 5.5.6. Après condensation des vapeurs, les transferts de produits de fission et matériaux de structure dans le circuit primaire se font principalement sous forme d'aérosols, à l'exception notable de ceux de l'iode et du ruthénium qui dans certaines conditions sont transférés sous forme de gaz. Les principaux processus intervenant dans ces transferts sont représentés sur la figure 5.58.

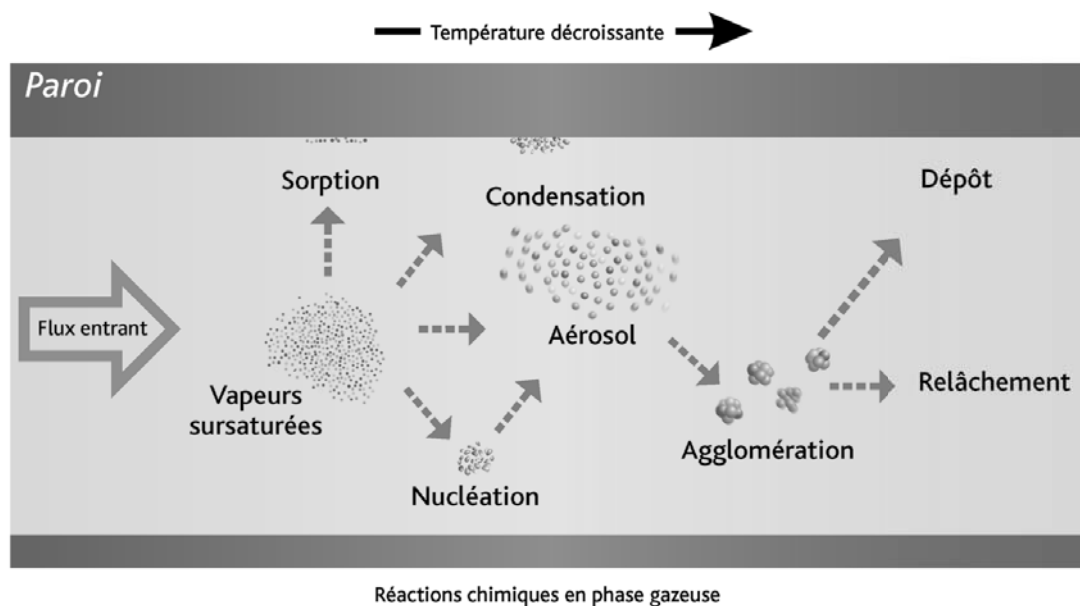


Figure 5.58. Processus déterminant les transferts de produits de fission dans le circuit primaire (transferts sous forme d'aérosols).

5.5.3.1. Phénomènes physiques intervenant dans les transferts d'aérosols

► Phénomènes de nucléation

La formation de particules par nucléation homogène peut être décrite à l'échelle des atomes et des molécules produits ou à une échelle plus macroscopique en considérant directement la formation de particules. La description macroscopique, plus simple à modéliser, donne des résultats proches de la description à l'échelle atomique ; elle est donc généralement utilisée dans les logiciels de calcul pour traiter la nucléation homogène.

La nucléation hétérogène correspond à une condensation de vapeurs sur des particules d'aérosols préexistantes, composées d'éléments moins volatils qui se sont condensés à plus hautes températures. Les modèles traitant la diffusion des molécules dans le fluide porteur sont considérés comme satisfaisants.

► Phénomènes de coagulation (ou d'agglomération)

Les aérosols formés par nucléation ont des mouvements relatifs par rapport au fluide qui les transporte, dus en particulier à la diffusion brownienne, à la turbulence et à la gravité (sédimentation). Ces mouvements conduisent à des collisions entre aérosols qui provoquent leur agglomération. Les aérosols grossissent donc au cours de leur transport ; leur taille est typiquement de quelques micromètres dans le circuit primaire.

Ces phénomènes sont bien compris et les modèles disponibles donnent des résultats de calcul satisfaisants pour les conditions des expériences. Il faut cependant noter que certains paramètres des modèles, tels que le facteur de forme des particules, qui traduit leur écart par rapport à la sphéricité, sont mal connus ; cette méconnaissance n'entraîne cependant pas d'incertitudes significatives.

► Dépôts par condensation de vapeurs

Les vapeurs de produits de fission et de matériaux de structure sortant du cœur du réacteur vont en partie se déposer par condensation sur les parois froides. Ce phénomène de dépôt est généralement modélisé en utilisant une analogie entre transferts de masse et transferts de chaleur, qui consiste à considérer que les nombres adimensionnels qui les gouvernent (les nombres de Sherwood et de Nusselt) ont les mêmes valeurs. Ceci suppose de connaître les propriétés des espèces vapeurs en jeu, en particulier leur pression de saturation. L'aspect chimique associé est traité au paragraphe 5.5.6.

Avant la réalisation des essais intégraux Phébus-PF, la confiance dans les modèles de dépôt par condensation était importante. Mais ces essais ont montré que les dépôts par condensation pouvaient être sous-estimés d'un facteur allant jusqu'à deux. Plusieurs hypothèses ont été explorées par des calculs CFD ; ces calculs ont permis de conclure qu'il s'agissait d'effets liés au fait que l'écoulement du fluide dans le circuit n'était stabilisé ni thermiquement, ni hydrauliquement [20]. Dans une telle situation, les coefficients d'échange de chaleur et de transfert de masse sont augmentés et, en conséquence, les dépôts le sont également.

► Dépôts par sédimentation

Les aérosols sont soumis à l'action de la gravité qui dévie leurs trajectoires vers le bas. De ce fait, ils peuvent se déposer sur des surfaces horizontales. Ce phénomène de dépôt n'a une importance significative que pour des vitesses faibles du fluide transportant les aérosols et donc des temps de transit importants dans les circuits.

Le phénomène est bien compris et les modèles disponibles donnent des résultats de calcul satisfaisants dans les conditions des expériences.

► Dépôts par diffusion brownienne ou turbulente

Le mouvement brownien des particules, notamment pour celles dont le diamètre est inférieur à $0,1 \mu\text{m}$, peut amener ces particules en contact avec des parois où elles se déposent. Ce phénomène n'est significatif qu'en régime d'écoulement laminaire ; à vitesse

d'écoulement élevée, les aérosols se déposent sur les parois par diffusion turbulente. Les phénomènes sont bien compris et les modèles disponibles donnent, là encore, des résultats de calcul satisfaisants dans les conditions des expériences.

► Dépôts par impaction

Ce phénomène intervient surtout lors de changements de géométrie dans le circuit : coudes, changements de section, obstacles, etc. Dans un tel cas, l'inertie des aérosols les éloigne des lignes de courant et peut les amener en collision avec les parois. Un facteur important est la taille des aérosols : les dépôts par impaction concernent principalement des aérosols de grande taille.

Dans le circuit primaire, les dépôts par impaction les plus importants se produisent dans les coudes et les changements de section (par exemple, à l'entrée des tubes des générateurs de vapeur). Ces dépôts sont modélisés à l'aide de corrélations physiques qui donnent généralement des résultats satisfaisants. Le cas des dépôts dans le circuit secondaire à la suite d'une rupture de tubes de générateur de vapeur est traité ci-après.

► Dépôts par thermophorèse

Lorsque des aérosols sont transportés par un fluide chaud dans un circuit dont les parois sont plus froides que le fluide, le gradient de température entre le centre de l'écoulement chaud et l'écoulement plus froid le long de la paroi conduit à un nombre de chocs des molécules du fluide porteur avec les aérosols plus important au centre de l'écoulement qu'au voisinage de la paroi. Il en résulte un mouvement des aérosols vers la paroi, ce qui favorise leur dépôt. De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées et ont permis d'élaborer des formulations des vitesses de dépôt par thermophorèse communément admises [21]. Parmi les expériences, on peut citer les essais TUBA-thermophorèse qui ont été menés à l'IPSN [22].

La validation des modèles par le calcul des expériences TUBA-thermophorèse est satisfaisante. Cependant, les essais intégraux Phébus-PF ont fait apparaître des différences significatives entre les résultats de calculs et les résultats expérimentaux pour les dépôts par thermophorèse dans les générateurs de vapeur : les calculs surestiment les dépôts d'environ un facteur 2 – ceci est vrai pour l'ensemble des logiciels utilisés pour les calculs des accidents de fusion du cœur. Plusieurs pistes ont été explorées pour expliquer ces écarts, en particulier, celle de l'influence des différences entre les essais Phébus et les essais sur lesquels les modèles ont été validés (par exemple, les différences de température entre le fluide et la paroi ou les différences des concentrations d'aérosols). Des calculs CFD de suivi des trajectoires des aérosols ont été également réalisés [24], mais aucune explication convaincante n'a été trouvée. Pour les accidents de fusion du cœur à la suite d'une grosse brèche dans le circuit primaire, les écarts entre les résultats des calculs et les résultats expérimentaux ont peu d'effet sur les relâchements calculés dans l'enceinte de confinement car la rétention dans le circuit primaire est faible. En revanche, pour les accidents avec bipasse de l'enceinte de confinement (par exemple, V_LOCA, voir § 4.2.1.3), la rétention dans les tuyauteries a une influence importante sur les rejets envisageables.

► Dépôts par diffusiophorèse

Lorsque la paroi du circuit primaire est plus froide que la température de saturation de la vapeur d'eau, il y a condensation. Cette condensation induit des flux de gaz qui entraînent des particules vers la paroi [23]. Les modèles disponibles pour le calcul des dépôts par diffusiophorèse reposent en particulier sur les résultats des essais TUBA-diffusiophorèse qui ont été réalisés par l'IPSN [25]. Ils donnent des résultats satisfaisants pour le calcul des dépôts dans le circuit primaire.

► Remise en suspension mécanique

Plusieurs phénomènes tels que, par exemple, la production de vapeur associée à un renoyage du cœur, peuvent induire des débits très importants dans les tuyauteries. Des particules déposées peuvent alors être entraînées mécaniquement. Cet entraînement peut être important dans un écoulement fortement turbulent et pour des dépôts secs. Les phénomènes de remise en suspension sont assez complexes ; en simplifiant, on peut retenir qu'il y a remise en suspension lorsque les forces aérodynamiques exercées sur les aérosols déposés sur la paroi l'emportent sur les forces d'adhésion à la paroi. Plusieurs modèles ont été élaborés, par exemple en considérant des dépôts d'aérosols sur une seule couche ou sur plusieurs couches. Leur validation repose principalement sur les résultats des essais STORM [26] qui ont été réalisés au Centre commun de recherche d'ISPRA en Italie.

Un état de l'art sur la remise en suspension des aérosols, réalisé dans le cadre du réseau européen SARNET, a permis de conclure que la validation des modèles n'était pas suffisante, notamment pour évaluer les rejets associés aux accidents avec bipasse de l'enclaustrage de confinement (type V_LOCA ou rupture de tubes de générateur de vapeur) pour lesquels la rétention des aérosols dans les tuyauteries est un facteur important de limitation des rejets.

► Revolatilisation

Il s'agit du phénomène inverse du dépôt par condensation de vapeurs. Lorsque les conditions thermodynamiques dans le circuit primaire (température du fluide transportant les aérosols, conditions d'oxydoréduction et concentration des vapeurs dans le fluide) changent, les vapeurs déposées peuvent se revolatiliser. Compte tenu de l'importance des aspects chimiques associés, la revolatilisation est traitée au paragraphe 5.5.6.

Il convient de noter que ce phénomène a été clairement mis en évidence lors des essais intégraux Phébus-PF et lors des essais VERCORS.

► Dépôts dans le circuit secondaire (générateurs de vapeur et tuyauteries)

Lors d'une rupture de tubes d'un générateur de vapeur (brèche initiale ou brèche induite), la partie secondaire de ce générateur de vapeur peut être sèche ou noyée, ce qui peut avoir un effet important sur les dépôts d'aérosols dans le circuit secondaire et donc sur les rejets. Actuellement, des hypothèses minorantes de dépôt sont utilisées

lors de l'évaluation de la rétention des aérosols du côté secondaire du générateur de vapeur accidenté (ces hypothèses majorent donc les rejets calculés) dans la mesure où il n'existe que très peu d'expériences réalisées dans des conditions représentatives. C'est pourquoi une évaluation plus réaliste de la rétention des aérosols dans le circuit secondaire d'un générateur de vapeur accidenté a été jugée nécessaire et ceci a conduit à la réalisation du programme expérimental ARTIST [27] à l'Institut Paul Scherrer (PSI) en Suisse dans le cadre d'un consortium international. Un nouveau modèle de rétention des aérosols utilisable pour les cas où le côté secondaire du générateur de vapeur est noyé a ainsi été développé.

5.5.3.2. Programmes expérimentaux, modèles physiques et logiciels de simulation

Les phénomènes relatifs à la physique des aérosols ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques par le passé, souvent en dehors du domaine nucléaire ; ces études ont permis d'établir des modèles de base. Ces modèles, sur lesquels il y a un bon consensus, ont été implémentés dans les logiciels de calcul utilisés pour traiter les accidents de fusion du cœur, tels que le module SOPHAEROS du code intégré ASTEC pour l'IRSN.

Pour ce qui concerne les transferts d'aérosols dans les circuits primaire et secondaire, deux axes d'études complémentaires ont été considérés comme prioritaires dans le cadre du réseau d'excellence européen SARNET :

- la remise en suspension mécanique : un effort a été conduit pour mieux apprécier la validité des modèles à partir des données existantes [28] (programme STORM réalisé par JRC/IE (Joint Research Centre/Institute for Energy) à la fin des années 1990) ;
- les dépôts dans le secondaire d'un générateur de vapeur accidenté : comme indiqué ci-dessus, ce sujet a fait l'objet du programme ARTIST réalisé par PSI, dont l'IRSN a été partenaire [29]. Le générateur de vapeur expérimental représentait la conception des générateurs de vapeur construits par FRAMATOME, avec toutefois une hauteur réduite à 3,8 m. Les structures internes du générateur de vapeur et les structures supérieures (séparateurs et sécheurs) étaient représentées à l'échelle 1 par rapport à un générateur de vapeur réel de la centrale suisse de Beznau. Les expérimentations ont porté sur la rétention des aérosols dans les tubes rompus au voisinage de la brèche et au-delà de la brèche, dans les séparateurs et les sécheurs, en l'absence d'eau du côté secondaire. La rétention dans un générateur de vapeur noyé a également fait l'objet d'investigations. Les facteurs de rétention déduits de ces expériences (secondaire sec ou noyé) sont utilisés pour apprécier la validité des modèles de rétention dans le secondaire d'un générateur de vapeur accidenté.

5.5.3.3. Bilan et perspectives

Les phénomènes de transport d'aérosols dans le circuit primaire sont aujourd'hui généralement bien connus et des modèles satisfaisants ont été élaborés pour les

décrire, souvent à partir de données expérimentales recueillies en dehors du domaine du nucléaire. Les phénomènes de dépôt les plus importants, tels que la thermophorèse et la diffusiphorèse, ont fait l'objet d'expérimentations spécifiques à des fins de validation des modèles.

Les modèles décrivant les phénomènes de remise en suspension mécanique de dépôts sous l'effet de forts débits sont moins bien validés. Un effort est conduit dans le cadre du réseau d'excellence européen SARNET en vue d'améliorer ces modèles.

La rétention des aérosols dans la partie secondaire d'un générateur de vapeur accidenté reste mal quantifiée, ce qui conduit à utiliser des coefficients de rétention minorants dans les études de sûreté. Ce sujet fait l'objet d'études complémentaires sur la base des résultats du programme international ARTIST.

5.5.4. Relâchements de produits de fission en dehors de la cuve

Des relâchements de produits de fission et d'aérosols en dehors de la cuve peuvent résulter de plusieurs phénomènes susceptibles de se produire dans l'enceinte de confinement :

- des relâchements d'aérosols à partir de l'eau d'un puisard en ébullition ;
- des relâchements lors de l'interaction corium-béton ;
- la remise en suspension d'aérosols déposés sur les parois de l'enceinte.

Les aspects spécifiques à l'iode et au ruthénium, dont la chimie est complexe, sont traités au paragraphe 5.5.6.

5.5.4.1. Phénomènes physiques

► Relâchements à partir de l'eau d'un puisard en ébullition

Les aérosols relâchés dans l'enceinte de confinement lors d'un accident avec fusion du cœur se retrouvent essentiellement, après sédimentation, dans l'eau du puisard. Si celle-ci entre en ébullition, il peut y avoir remise en suspension d'aérosols. Les essais REST [30] réalisés par FzK (Allemagne) dans le passé ont permis d'élaborer des modèles semi-empiriques, en distinguant les aérosols solubles et les aérosols insolubles.

► Relâchements lors de l'interaction corium-béton

Ces relâchements concernent principalement des produits de fission semi-volatils et des produits de fission peu volatils, les produits de fission volatils ayant été relâchés précédemment lors de la dégradation et de la fusion du cœur dans la cuve. Les taux de relâchement dépendent de la composition du corium, en particulier de sa teneur en zirconium métallique qui gouverne le potentiel oxygène dans le corium et influe sur la forme chimique des produits de fission et donc sur leur volatilité. La composition du béton (béton siliceux ou béton silicocalcaire) joue

également un rôle, notamment du fait des différences en termes de production de gaz résultant de l'érosion du béton.

Les relâchements en question peuvent être estimés à partir des pressions de vapeur des produits de fission calculées à l'aide d'un logiciel de thermodynamique tel que GEMINI pour différentes compositions du corium et différents types de béton. Les valeurs les plus importantes sont obtenues pour un corium riche en zirconium et un béton siliceux. Les seuls éléments dont les relâchements sont significatifs (supérieurs à 1 %) sont le baryum et le strontium.

Les taux de relâchement obtenus étant faibles, il n'a pas été jugé opportun de mettre en place des programmes de R&D en vue d'améliorer les résultats.

► Remise en suspension d'aérosols déposés sur les parois de l'enceinte de confinement

Certains événements tels qu'une combustion d'hydrogène ou une interaction corium-eau peuvent conduire à des vitesses de gaz importantes au voisinage des parois de l'enclume de confinement. Une remise en suspension d'aérosols déposés est alors possible. Cette remise en suspension n'est pas traitée par les modèles existants car l'influence de ces phénomènes n'apparaît pas devoir être significative en termes de conséquences radiologiques dans l'environnement.

5.5.4.2. Programmes expérimentaux, modèles physiques et logiciels de simulation

L'effet des relâchements envisageables à partir d'un puisard en ébullition et lors de l'interaction corium-béton apparaît relativement faible sur les rejets en cas d'accident de fusion du cœur. Des modèles spécifiques permettant d'évaluer ces rejets existent, mais ils ne sont pas implémentés dans le logiciel de calcul intégral ASTEC présenté au chapitre 8.

5.5.4.3. Bilan et perspectives

Des relâchements de produits de fission peuvent se produire en dehors de la cuve en cas d'ébullition de l'eau du puisard (relâchements d'aérosols) ou lors d'une interaction du corium avec le béton du radier. Les études menées sur ces deux sujets n'ont mis en évidence que des taux de relâchement faibles, par rapport aux taux de relâchement dans la cuve.

La possible remise en suspension d'aérosols déposés sur les parois de l'enclume de confinement lors d'événements « violents » tels qu'une combustion d'hydrogène, n'a pas non plus fait l'objet d'investigations détaillées car elle ne contribue pas significativement aux rejets dans l'environnement.

5.5.5. Comportement des aérosols dans l'enceinte de confinement

Les aérosols relâchés dans l'enceinte de confinement sont soumis à des phénomènes d'agglomération, de dépôt et éventuellement de remise en suspension à partir des dépôts. Les phénomènes physiques de base sont les mêmes que pour les transferts d'aérosols dans le circuit primaire. Ils dépendent des conditions thermo-hydrauliques dans l'enceinte de confinement (taux d'humidité, condensation ou non de la vapeur d'eau). Les phénomènes de dépôt prédominants sont la sédimentation et la diffusiophorèse. Par ailleurs, des systèmes de sûreté tels que l'aspersion peuvent avoir une influence importante sur la concentration d'aérosols dans l'enceinte de confinement.

5.5.5.1. Phénomènes physiques

► Phénomènes d'hygroscopicité et d'agglomération

Les phénomènes d'agglomération des aérosols sont les mêmes que dans le circuit primaire. Ils conduisent au grossissement des particules, ce qui accélère leur dépôt par sédimentation.

L'hygroscopicité peut jouer un rôle important. Certains éléments tels que l'hydroxyde de césium ont en effet la capacité d'absorber des molécules d'eau jusqu'à former des gouttelettes. Il en résulte, ici encore, un grossissement des aérosols et donc une accélération de leur sédimentation.

Des modèles permettent de calculer la taille des gouttes formées à l'équilibre en fonction de la température et du taux d'humidité.

Une difficulté pour l'utilisation de ce type de modèle réside dans les limites de la connaissance des espèces chimiques formées par les produits de fission. Il était communément admis, avant les essais Phébus-PF, que le césium était relâché dans l'enceinte de confinement sous forme d'hydroxyde, très hygroscopique. Les deux premiers essais du programme Phébus-PF ont montré que ce n'était pas le cas. Des calculs thermodynamiques prenant en compte les relâchements de molybdène ont montré que la forme chimique la plus probable du césium est le molybdate de césium, ce qui est cohérent avec la volatilité mesurée du césium lors des essais en question. Cette constatation n'est cependant pas directement extrapolable à toutes les situations accidentelles envisageables car la formation du molybdate de césium dépend des conditions d'oxydoréduction dans le circuit primaire. Par ailleurs, les mêmes essais ont montré que les aérosols étaient formés d'agglomérats composés de matériaux de structure et de produits de fission relâchés, la majorité de ces éléments étant peu solubles. Ces agglomérats se révèlent être beaucoup moins hygroscopiques que l'hydroxyde de césium.

Il convient donc d'être prudent à propos de l'hygroscopicité des aérosols et des évaluations des vitesses de sédimentation des aérosols dans l'enceinte. Cependant,

ces incertitudes n'ont sans doute que très peu d'effet sur l'estimation des rejets hors de l'enceinte de confinement.

► Lessivage des dépôts par condensation de la vapeur d'eau

Les aérosols déposés sur les parois de l'enceinte de confinement peuvent être lessivés par l'eau résultant de la condensation de vapeur d'eau et être entraînés dans les puisards. Un traitement simple du phénomène dans les logiciels de calcul des rejets consiste à considérer que les aérosols insolubles ne sont pas lessivés et que les aérosols solubles le sont. La difficulté est toutefois la même que celle exposée plus haut à propos de l'hygroscopicité des aérosols : il existe des incertitudes sur la nature des espèces chimiques composant les aérosols et donc sur leur solubilité. La majeure partie des espèces chimiques du baryum et du césium étant solubles, ces deux éléments sont considérés comme solubles.

► Rabattement des aérosols par l'aspersion dans l'enceinte de confinement

Pour les REP français, l'objectif premier de l'aspersion dans l'enceinte de confinement est d'éviter une montée trop importante de la pression dans cette enceinte. Ce système permet également d'abaisser fortement, en quelques heures, la concentration des aérosols en suspension. Dans le passé, des modèles simples fondés sur l'utilisation d'une constante de temps étaient retenus pour évaluer les concentrations en suspension ; des études plus récentes permettent une meilleure description physique des phénomènes mis en jeu dans les logiciels de calcul utilisés aujourd'hui.

Le rabattement des aérosols par l'aspersion dans l'enceinte de confinement dépend des caractéristiques des gouttes, en particulier de leurs masses, de leurs vitesses et de leurs températures au cours de la chute. Les évolutions de ces paramètres dépendent des phénomènes d'évaporation et de condensation, ainsi que de la coalescence des gouttes.

Les mécanismes de piégeage des aérosols par les gouttes comprennent :

- la capture inertielle et l'interception, mécanismes qui concernent principalement les gros aérosols ;
- la diffusion brownienne, mécanisme surtout efficace pour les petites particules au voisinage des gouttes ;
- la capture phorétique, liée aux mouvements des particules dans un champ de températures, surtout efficace en partie haute de l'enceinte de confinement avant que les gouttes ne soient en équilibre thermique avec l'atmosphère.

5.5.5.2. Programmes expérimentaux, modèles physiques et logiciels de simulation

Les mécanismes de base intervenant dans le dépôt des aérosols dans l'enceinte de confinement (dépôt par diffusiophorèse et thermophorèse sur les parois de l'enceinte de confinement, dépôt par sédimentation) sont bien connus et des modèles ont été

élaborés pour les décrire, souvent à partir de données recueillies en dehors du domaine nucléaire. Ils ont été, lorsque nécessaire, validés par des expérimentations spécifiques telles que les expériences PITEAS relatives à l'étude du comportement des aérosols dans l'enceinte de confinement réalisées par l'IPSN à Cadarache [31].

Plus récemment, dans les années 2000, les travaux de R&D ont permis d'approfondir les questions relatives au rabattement des aérosols par l'aspersion, en vue de quantifier la cinétique et l'efficacité du rabattement des aérosols et de l'iode gazeux dans les enceintes de confinement des réacteurs REP français. Ces travaux comprennent :

- les essais CARAIDAS [32], réalisés par l'IRSN dans un réservoir cylindrique de 5 m de hauteur et de 0,6 m de diamètre, qui ont permis de déterminer les efficacités individuelles des différents mécanismes de collecte des aérosols et des espèces gazeuses iodées par les gouttes en régime permanent, dans différentes conditions représentatives d'un accident de fusion du cœur (température, pression, humidité, pH des gouttes, concentration d'iode) ;
- en termes de modélisation, l'élaboration d'une description détaillée de l'évolution physique des gouttes au cours de leur chute ainsi que des différents mécanismes de captation des aérosols, qui a été implémentée dans le logiciel intégral ASTEC. Elle a été validée sur les résultats des essais CSE [33] réalisés aux États-Unis pour la partie thermohydraulique et des essais CARAIDAS pour la partie aérosols.

5.5.5.3. Bilan et perspectives

Les différents phénomènes gouvernant le comportement des aérosols dans l'enceinte de confinement sont généralement bien connus et des modèles physiques ont été élaborés pour les décrire, souvent à partir de données déterminées en dehors du domaine nucléaire. Les phénomènes de dépôt les plus importants tels que la diffusio-phorèse et la sédimentation ont fait l'objet d'expérimentations spécifiques à des fins de validation des modèles correspondants.

5.5.6. *Chimie des produits de fission*

Lors d'un accident de fusion du cœur, les produits de fission sont relâchés du combustible sous forme de vapeurs. La forme chimique sous laquelle ils sont relâchés dépend de l'équilibre avec la phase condensée dans laquelle ils se trouvent dans le combustible. Cet équilibre varie au cours d'un accident, principalement à cause des variations de température et des conditions d'oxydoréduction. Une fois relâchés, les produits de fission vont se trouver dans un environnement différent lors de leurs transferts dans le circuit primaire, avec des variations de la température et de la composition du fluide porteur et leur spéciation chimique dans le circuit primaire va évoluer. Les réactions chimiques principales ont lieu en phase gazeuse, mais les vapeurs peuvent aussi réagir avec les parois des tuyauteries. Les matériaux de structure relâchés hors du cœur jouent également un rôle (matériaux des barres de commande en argent-indium-cadmium ou en carbure de bore, étain des gaines en zircaloy, etc.).

La majorité des produits de fission est relâchée dans l'enceinte de confinement sous forme condensée (aérosols) ou s'y condense rapidement. Le comportement des aérosols en suspension dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement est déterminé essentiellement par les processus de dépôt décrits au paragraphe 5.5.5.1 ; la chimie des produits de fission a peu d'effet sur ces processus. Une fraction importante des aérosols est rabattue vers l'eau du puisard, où ils sont dissous en fonction de leur solubilité.

Deux produits de fission ont un comportement particulier : en effet, de l'iode [3] et du ruthénium peuvent être présents en quantité significative sous forme gazeuse dans l'enceinte de confinement. Ces deux éléments dont les radiotoxicités sont élevées (§ 5.5.1) ont une chimie complexe, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide, et peuvent réagir avec les surfaces peintes et les surfaces métalliques dans l'enceinte de confinement. Leurs interactions avec les produits de radiolyse de l'eau et de l'air, formés par le rayonnement émis par les produits de fission dans les puisards et l'atmosphère de l'enceinte de confinement jouent également un rôle important.

5.5.6.1. Phénomènes physiques

► Chimie des produits de fission en phase gazeuse dans le circuit primaire

La spéciation chimique des produits de fission dans le circuit primaire lors d'un accident de fusion du cœur peut être approchée en supposant, en première approximation, l'équilibre thermodynamique des réactions chimiques atteint, avec la connaissance des concentrations des différents éléments chimiques et des propriétés thermodynamiques des différentes espèces chimiques susceptibles d'être formées. Cependant, compte tenu de la complexité des systèmes chimiques impliqués, notamment à cause du nombre important d'éléments impliqués dans les réactions chimiques (produits de fission, éléments provenant de la dégradation des barres de commande et des structures du cœur, hydrogène et oxygène composant les molécules du gaz porteur), les bases de données thermodynamiques existantes ne sont pas suffisamment exhaustives ; de plus, certaines données thermodynamiques existantes présentent des incertitudes significatives. Pour ces raisons, les espèces chimiques des produits de fission présentes dans le circuit primaire ne peuvent pas être déterminées avec certitude par les calculs thermodynamiques.

Par ailleurs, l'équilibre thermodynamique n'est pas toujours atteint (c'est le cas notamment lorsque les vitesses des réactions chimiques sont trop lentes pour que les concentrations à l'équilibre des espèces formées soient obtenues). Si l'équilibre thermodynamique est très probablement atteint à haute température dans la cuve au voisinage du cœur (les réactions chimiques à haute température sont très rapides), il ne l'est sans doute pas dans les branches froides où les températures sont plus basses et, pour certaines espèces, dans les zones du circuit primaire où la température du fluide porteur décroît rapidement (notamment dans les générateurs de vapeur). Ainsi, dans les zones où la température décroît rapidement, les vitesses des réactions deviennent suffisamment lentes pour avoir un effet sur la spéciation des produits de fission : les espèces formées ne correspondent pas toujours aux espèces qui se formeraient si l'équilibre thermodynamique était atteint.

Les études menées pour déterminer les espèces formées se sont d'abord intéressées aux éléments volatils, notamment l'iode, et au système réactionnel simple limité aux éléments Cs, I, O, H [34] en tenant compte de l'influence de l'acide borique. Ces études ont conduit à conclure, que, en l'absence de bore, l'iode est transporté sous forme d'iodure de césium CsI, le césium restant se trouvant sous forme d'hydroxyde CsOH. La présence de bore peut conduire à la formation de borate de césium, moins volatil que l'hydroxyde de césium ; une partie de l'iode peut alors se transformer en acide iodhydrique HI, plus volatil que l'iodure de césium [36]. Ces études se sont appuyées sur des résultats d'expérimentations réalisées avec des produits de fission simulés, telles que celles du programme anglais FALCON [35].

Les résultats de ces premières études ont conduit les développeurs de logiciels de calcul tels que MELCOR (code américain, voir le chapitre 8), à fixer les formes chimiques des éléments transportés, sans tenir compte des réactions chimiques. Les logiciels de calcul, tels que SOPHAEROS (SOPHAEROS est un module de calcul du code intégré ASTEC, voir le chapitre 8), pour lesquels la modélisation du transport des produits de fission dans le circuit primaire a été développée plus récemment, calculent la spéciation chimique des produits de fission. Il ne s'agit pas de calculs thermodynamiques des systèmes réactionnels complets, mais de calculs simplifiés limités aux systèmes réactionnels les plus importants pour la spéciation des produits de fission, réalisés en utilisant une base de données thermodynamiques aussi étendue et validée que possible.

Les formes chimiques qui avaient été retenues sur la base des premières études mentionnées plus haut ont été remises en cause principalement par les résultats du programme Phébus-PF (§ 7.3). Un point fort de ce programme est que la source de produits de fission et de matériaux de structure est la plus réaliste qu'il soit possible de réaliser, tant du point de vue de sa composition que de la cinétique des relâchements, puisqu'elle provient d'une grappe de crayons combustibles irradiés en cours de dégradation.

Lors des essais Phébus-PF, les formes chimiques ne sont pas déterminées directement, compte tenu des limites de détection des différentes techniques pour des matériaux radioactifs en faibles quantités. En revanche, des indications indirectes sont fournies par la volatilité des éléments (températures auxquelles ils se condensent) et leur solubilité dans l'eau ou l'acide.

Pour ce qui concerne le césium, les résultats des essais du programme Phébus-PF (§ 7.3) ont montré qu'avec un fluide porteur riche en vapeur d'eau, il se trouvait majoritairement sous forme condensée à 700 °C, ce qui est incompatible avec la forme hydroxyde qui est en phase vapeur à cette température. Ces essais ont également montré qu'avec un gaz porteur riche en vapeur d'eau, les relâchements de molybdène sont plus importants qu'initialement prévu, et que le molybdène se retrouve dans le circuit primaire à une concentration bien supérieure à celle du césium, favorisant ainsi la formation de molybdate de césium, espèce moins volatile que l'hydroxyde de césium. La concentration de cette espèce est correctement calculée par le logiciel ASTEC qui dispose des données thermodynamiques relatives aux espèces impliquant l'élément molybdène. Après avoir pris connaissance des résultats des essais Phébus-PF, les développeurs du

logiciel de calcul MELCOR de l'US NRC ont modifié ce logiciel pour prendre en compte la formation de molybdate de césium.

Pour ce qui concerne l'iode, les calculs réalisés avec le logiciel ASTEC prédisent la formation d'iodure de césium ou de rubidium (de propriétés équivalentes). Les essais Phébus, particulièrement l'essai FPT2, ont montré que ce n'est pas toujours le cas. Suivant les conditions d'oxydoréduction et la concentration des éléments provenant des barres de commande dans le circuit primaire (Ag, In et Cd ou B), il peut y avoir absence ou présence d'iodure de césium et d'au moins une espèce plus volatile. Cette spéciation chimique n'est pas prévue par les modèles. Le programme expérimental CHIP conduit par l'IRSN à Cadarache, consacré à la chimie de l'iode dans le circuit primaire en cas d'accident de fusion du cœur, vise à fournir des indications sur les réactions chimiques impliquées et les espèces formées. Ce programme est présenté en détail au paragraphe 5.5.6.2.

► Interactions des produits de fission avec les parois du circuit primaire

Les vapeurs de produits de fission peuvent réagir avec les parois du circuit primaire. Certains éléments tels que le tellure peuvent être chimiquement adsorbés, ce qui accroît les dépôts. Toutefois, ceci semble ne pas se produire lorsque suffisamment d'étain (constituant du zircaloy) est transporté avec le tellure pour former du tellurure d'étain. Lorsque la dégradation des gaines en zircaloy conduit à un relâchement significatif d'étain, le tellure peut être davantage transporté par les aérosols dans l'enceinte de confinement.

Les vapeurs de produits de fission condensées sur les parois métalliques vont réagir avec celles-ci. C'est en particulier le cas pour le césium dans la branche chaude du circuit primaire. Ceci a été mis en évidence par de nombreux programmes expérimentaux tels que le programme DEVAP [37], réalisé au centre CEA de Grenoble pour l'IRSN, et le programme Phébus-PF. Au cours de ce dernier, des essais de revaporisation de dépôts sur des échantillons de la branche chaude de l'essai FPT1 ont montré que les interactions entre le césium et l'acier peuvent conduire à la formation de plusieurs espèces de volatilités différentes [38]. Des phénomènes de revolatilisation de produits de fission déposés peuvent se produire après leur relâchement principal à partir du cœur lors d'un accident de fusion du cœur, ce qui peut conduire, notamment en cas de défaillance différée de l'enceinte de confinement (défaillance 24 heures au moins après le début de l'accident par mode δ ou mode ε par exemple, voir § 4.3.3.3), à des rejets sur le long terme ; ces rejets sont déterminés par la volatilité des espèces composant les dépôts.

► Chimie de l'iode dans le circuit primaire

Dans le circuit primaire, l'iode est susceptible de s'allier à un nombre important d'autres éléments (produits de fission ou matériaux de structure), notamment le césium, le rubidium, l'argent, l'indium et le cadmium. L'iode peut aussi y être présent sous forme atomique (I), sous forme moléculaire (I₂) ou sous forme d'acide iodhydrique (HI) ; ces espèces présentent la particularité d'être gazeuses dans les conditions régnant dans le circuit primaire en cas d'accident de fusion du cœur.

À la suite d'études menées après l'accident de TMI-2, il était généralement admis dans les années 1980-1990 que l'iode était principalement transporté sous la forme d'iodure de césium CsI. En 1995, l'US NRC a conduit de nouvelles études visant à mieux estimer les rejets vers l'enceinte de confinement en cas d'accident de fusion du cœur d'un réacteur ; celles-ci ont fait l'objet du rapport de référence NUREG 1465 [40], qui indique qu'une fraction significative de l'iode (5 %) peut être relâchée dans l'enceinte de confinement sous forme volatile (I et HI). La détermination de ce pourcentage ne reposait pas sur des résultats expérimentaux, mais sur des calculs, pour plusieurs séquences accidentelles, de la thermodynamique du système simple Cs, I, O, H, complétés d'évaluations de l'effet des vitesses des réactions chimiques sur la spéciation de l'iode. Comme indiqué plus haut, lorsque les vitesses de réaction sont suffisamment faibles, l'iode n'a pas le temps de réagir complètement avec le césium dans le circuit primaire et il y reste alors des fractions non négligeables d'iode volatil (I et HI).

Les résultats des essais Phébus-PF ont montré que le comportement de l'iode dans le circuit primaire est en réalité plus complexe : l'iode n'y est pas toujours majoritairement présent sous forme d'iodure de césium, mais forme des espèces avec d'autres éléments relâchés lors de la dégradation du combustible et des matériaux de structure. Des évaluations thermodynamiques ont notamment montré que l'argent et le cadmium des barres de commande en argent-indium-cadmium peuvent affecter la chimie de l'iode dans le circuit primaire selon les conditions d'oxydoréduction et les niveaux de température. Un travail important de compilation et de vérification des données thermodynamiques des espèces qui pourraient être présentes dans ce circuit a été réalisé, et a permis l'implémentation de bases de données étendues dans des logiciels de calcul tels qu'ASTEC. Cependant, malgré ces efforts, les calculs thermodynamiques ne permettent toujours pas de retrouver le comportement de l'iode observé lors des différents essais du programme Phébus-PF.

Autre résultat notable des essais Phébus-PF, la présence d'iode gazeux dans l'enceinte de confinement dès le début de la dégradation du combustible ne peut pas être expliquée par des réactions chimiques dans l'enceinte ; elle est attribuée à une arrivée d'iode gazeux en provenance du circuit primaire. Les fractions d'iode gazeux transporté dans ce circuit à un instant donné par rapport à la totalité de l'iode (iode gazeux et aérosols d'iode) peuvent atteindre 30 % lors de l'essai FPT0 et 4 % lors de l'essai FPT1 [39, 41]. Il convient de noter que :

- lors de ces deux essais, les fractions maximales d'iode gazeux ont été mesurées au moment où la teneur en hydrogène dans le circuit primaire était la plus importante (de l'ordre de 50 %) ;
- il s'agit d'estimations pour une brèche en branche froide ; les résultats de l'essai FPT1 tendent à montrer que la fraction d'iode gazeux serait plus importante pour une brèche en branche chaude ;
- la différence des concentrations d'iode entre les deux essais (30 fois moins d'iode lors de l'essai FPT0, réalisé avec du combustible très peu irradié) suggère une influence des vitesses des réactions de formation de composés iodés sur la fraction d'iode gazeux ;

- la relation entre la fraction d'iode gazeux et la concentration d'hydrogène est moins claire pour l'essai FPT2 ;
- le cas de l'essai FPT0 est particulier dans la mesure où le combustible d'essai était très peu irradié et où, de ce fait, les concentrations d'iode n'étaient pas représentatives d'une séquence accidentelle réelle.

Les trois essais Phébus FPT0, FPT1 et FPT2 ont été réalisés avec une barre de commande en alliage argent-indium-cadmium, matériau des barres de commande des REP de 900 MWe. L'essai FPT3 a quant à lui été réalisé avec une barre de commande en carbure de bore B_4C , matériau des barres de commande des REP de 1 300 MWe et de 1 450 MWe. Lors de cet essai, la fraction d'iode sous forme gazeuse mesurée dans l'enceinte de confinement a été largement plus importante que lors des autres essais du programme : elle est supérieure à 80 % [43]. Parmi les hypothèses qui pourraient expliquer ce résultat, l'absence d'argent, d'indium et de cadmium – qui réduit le nombre d'éléments avec lesquels l'iode peut se combiner chimiquement – ainsi que la présence de concentrations élevées d'acide borique provenant de l'oxydation de la barre de commande ; l'acide borique peut se combiner avec le césium, empêchant la formation d'iodure de césium. Les réactions de combinaison de l'iode avec d'autres éléments seraient moins importantes et l'iode resterait davantage sous forme gazeuse. Le programme expérimental CHIP conduit par l'IRSN à Cadarache vise à vérifier ces hypothèses.

Il convient toutefois d'être prudent dans l'extrapolation de ces résultats expérimentaux à des séquences accidentelles réelles d'un réacteur de puissance. Si les résultats des essais FPT0 et FPT1 ont été pris en compte vers l'an 2000 dans les études relatives aux rejets envisageables en cas d'accident de fusion du cœur en retenant une fraction de 5 % d'iode gazeux dans le fluide sortant par la brèche du circuit primaire, des études complémentaires sont nécessaires pour tenir compte des implications pour un réacteur de puissance des résultats de l'essai Phébus FPT3.

► Chimie de l'iode dans le puisard de l'enceinte de confinement

L'iode relâché dans l'enceinte de confinement sous forme d'aérosols se comporte comme les autres aérosols (§ 5.5.5) qui sont majoritairement entraînés vers l'eau du puisard. La majorité des iodures métalliques (CsI , RbI , CdI_2 , InI) sont solubles, à l'exception notable de l'iodure d'argent AgI . Les iodures solubles sont dissous dans l'eau et forment des ions I^- et IO_3^- .

La quantité importante de produits de fission qui se retrouve dans le puisard de l'enceinte de confinement y crée des débits de dose importants d'où la formation de produits de radiolyse de l'eau comprenant des molécules et des radicaux réactifs tels que $\cdot OH$, $\cdot O_2^-$, H_2O_2 , etc. De nombreuses réactions chimiques se produisent, dont le résultat net est l'oxydation radiolytique des ions iodure I^- en iode volatil I_2 . La formation de I_2 dépend de nombreux paramètres, le plus important étant le pH de l'eau ; si celui-ci est maintenu basique, le taux de production de I_2 est très faible.

L'eau du puisard contient également des composés organiques provenant notamment des peintures immergées dans le puisard. Les réactions de l'iode avec les radicaux

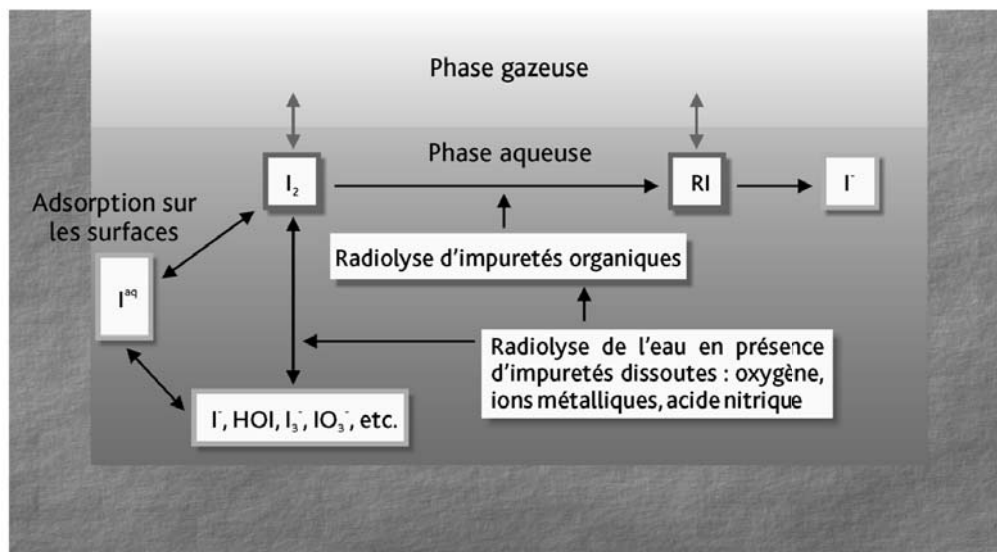


Figure 5.59. Principales réactions impliquant l'iode en phase liquide dans le puisard de l'enceinte de confinement (tiré de [3], reproduit avec l'autorisation de l'OCDE).

organiques formés par décomposition de ces composés organiques du fait des débits de dose, produisent des iodures organiques volatils tels que l'iodure de méthyle CH_3I , ou peu volatils tels que les composés de poids moléculaires plus élevés.

Ces réactions en phase liquide (figure 5.59) ont été étudiées de manière approfondie, à la fois expérimentalement et théoriquement, et les phénomènes associés sont globalement bien compris [45, 46]. Il subsiste toutefois des incertitudes sur l'effet de certaines impuretés telles que, par exemple, les ions $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ produits par la radiolyse des gaz de l'atmosphère de l'enceinte (la radiolyse produit notamment de l'acide nitrique HNO_3 qui est entraîné vers le puisard par la vapeur d'eau qui se condense), les ions $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ provenant des surfaces en acier en contact avec la phase liquide présente dans le puisard (ces ions proviennent de réactions de corrosion), ou les ions Cl^- qui pourraient provenir de la pyrolyse des câbles lors d'un accident où interviendrait un incendie dans l'enceinte de confinement. L'effet de ces impuretés fait donc encore l'objet de programmes expérimentaux menés en particulier au Canada et en Suisse, notamment dans le cadre du programme international BIP (*Behaviour of Iodine Project*) réalisé sous l'égide de l'OCDE.

Lors des premiers essais du programme Phébus-PF, l'argent provenant des barres de commande en alliage argent-indium-cadmium a réagi dans le puisard avec l'iode en phase liquide pour former de l'iodure d'argent insoluble. Si l'argent est suffisamment en excès par rapport à l'iode (s'agissant d'une réaction entre des particules d'argent et l'iode solubilisé sous forme d'iodure I^- ou sous forme d'iode I_2 , le nombre de sites actifs à la surface des particules d'argent doit être suffisamment élevé pour réagir avec une grande partie de l'iode), la concentration des ions iodure I^- diminue très fortement dans le puisard, conduisant à une très faible production par radiolyse d'iode gazeux I_2 . Ces phénomènes ont été quantifiés et des modèles ont été mis au point à partir des résultats d'expériences dédiées, notamment les essais Phébus-RTF consacrés à l'étude

des réactions de l'iode avec l'argent dans le puisard [47], réalisés par AECL au Canada et les essais consacrés à l'étude de la stabilité de l'iodure d'argent AgI réalisés par PSI en Suisse dans le cadre du programme Phébus-PF [48].

► Chimie de l'iode dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement

L'iode gazeux présent dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement a deux origines :

- l'iode gazeux sortant par la brèche du circuit primaire ;
- l'iode gazeux produit par des réactions radiolytiques dans l'eau du puisard.

Les transferts d'iode gazeux à partir du puisard obéissent à des lois classiques de transfert de masse. Des modèles de transfert de masse existent, applicables à un puisard avec évaporation et sans évaporation de vapeur d'eau vers l'atmosphère de l'enceinte de confinement.

L'iode présent dans la phase gazeuse de l'enceinte de confinement réagit avec les différentes surfaces de cette enceinte, principalement les surfaces métalliques et les surfaces peintes. Il s'agit de réactions d'adsorption et de désorption, tant physiques que chimiques. Ces réactions sont fonction de la température et du débit de dose.

Les données existantes sur l'adsorption et la désorption de l'iode proviennent d'expériences réalisées à l'échelle du laboratoire ou d'essais plus globaux tels que les essais dans l'installation RTF [49] au Canada et l'installation CAIMAN [50] en France. Les paramètres expérimentaux explorés ont été principalement le type de peinture, son vieillissement, la température et le débit de dose. Les corrélations qui en ont été déduites correspondent à des cinétiques du premier ordre.

En matière de sûreté, les interactions de l'iode avec les peintures sont très importantes car elles conduisent à la formation d'iodures organiques gazeux qui ne sont pas retenus par les filtres, en particulier en cas d'ouverture du dispositif de décompression-filtration de l'enceinte (procédure U5, voir § 4.3.3.3). Les taux de production d'iodure organique ont été établis à partir des résultats d'un grand nombre d'essais à petite échelle avec des surfaces peintes sur lesquelles de l'iode avait été préalablement déposé, exposées sous rayonnement à une atmosphère représentative de celle de l'enceinte de confinement. Ces essais ont montré que l'effet du rayonnement est plus important que celui de la température. Les résultats des essais ont été utilisés pour développer des modèles semi-empiriques. Toutefois, compte tenu de la dispersion des résultats et de la difficulté à distinguer l'influence des différents paramètres, les modèles ne permettent de retrouver les résultats expérimentaux qu'à environ un ordre de grandeur près.

L'iode moléculaire I_2 est oxydé sous rayonnement par les produits de radiolyse des gaz de l'atmosphère de l'enceinte (ozone et oxydes d'azote) pour former des oxydes et des nitroxydes d'iode ; ces composés sont moins volatils que l'iode moléculaire, notamment parce qu'ils peuvent réagir avec la vapeur d'eau pour former

des composés qui sont entraînés vers le puisard. Plusieurs réactions se produisent simultanément (figure 5.60) :

- la formation et la destruction sous rayonnement des espèces oxydantes (ozone et oxydes d'azote) ;
- les interactions des espèces oxydantes avec les surfaces métalliques et avec les surfaces peintes ;
- les réactions des espèces oxydantes avec l'iode ;
- les réactions de l'iode avec les surfaces métalliques et avec les surfaces peintes.

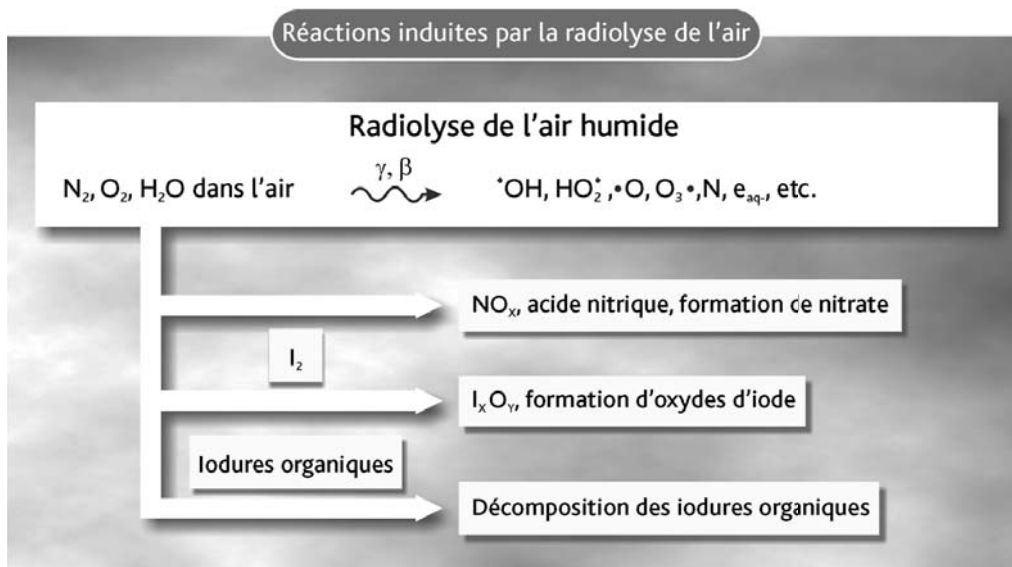


Figure 5.60. Principales réactions impliquant l'iode et les produits de radiolyse dans l'atmosphère de l'enceinte (tiré de [3], reproduit avec l'autorisation de l'OCDE).

Les essais réalisés lors des premières études sur l'effet des produits de radiolyse de l'air, notamment de l'ozone, avaient mis en œuvre des concentrations d'iode élevées ; les modèles qui en avaient été déduits étaient difficilement extrapolables aux conditions d'une situation accidentelle de fusion du cœur d'un réacteur de puissance. Des essais réalisés plus récemment (programme PARIS [51]) ont permis une meilleure compréhension des phénomènes et d'identifier les paramètres les plus influents.

L'iode organique CH_3I est également détruit par les réactions avec les produits de radiolyse de l'air. Les essais réalisés montrent que le taux de destruction de l'iode organique est proportionnel à la dose et que la température n'a qu'un faible effet sur la vitesse de la réaction de destruction.

Un mécanisme important qui abaisse la concentration d'iode gazeux dans l'enceinte de confinement est sa captation par les gouttes de l'aspersion [32]. Les processus mis en jeu sont :

- le transfert de l'iode de la phase gazeuse aux gouttes ;
- les transferts à l'interface gaz-gouttes et dans les gouttes ;
- les réactions chimiques en phase liquide dans le puisard.

La captation de l'iode moléculaire gazeux dépend du pH des gouttes ; elle est plus efficace si le pH est basique, ce qui est le cas lors de l'utilisation de l'aspersion dans l'enceinte de confinement en mode direct. L'iode organique CH_3I n'est pas capté efficacement par les gouttes, contrairement à l'iode moléculaire I_2 .

Les essais RECI [52], réalisés par l'IRSN au début des années 2000, ont étudié les interactions possibles de l'iode dans les recombineurs. Les phénomènes qui interviennent alors sont :

- l'échauffement des aérosols d'iodures métalliques (CsI , AgI , CdI_2 , etc.) lors de leur passage entre les plaques des recombineurs ;
- la vaporisation et la dissociation des iodures conduisant à la formation d'iode dissocié gazeux dans les zones les plus chaudes ;
- la trempe thermique à la sortie des recombineurs qui entraîne la formation d'iode moléculaire gazeux et d'aérosols fins par nucléation.

Les essais RECI à petite échelle ont été complétés plus récemment par des essais à plus grand échelle utilisant des recombineurs réels dans le cadre du projet OCDE/THAI [53]. La production d'iode gazeux par dissociation des iodures au niveau des recombineurs a été quantifiée et son impact sur les rejets d'iode en cas d'accident de fusion du cœur évalué. Il n'est pas nul, mais inférieur à celui lié à d'autres phénomènes tels que l'iode gazeux injecté depuis le circuit primaire dans l'enceinte de confinement.

► Chimie du ruthénium

Comme indiqué plus haut au paragraphe 5.5.2, du ruthénium peut être relâché en quantités importantes à partir du combustible lors d'un d'accident avec dégradation du combustible en présence d'air. Il peut s'agir d'un accident de fusion du cœur d'un réacteur, après la percée de la cuve, ou d'un accident de manutention de combustible irradié, voire d'un accident de dénoyage d'une piscine d'entreposage de combustibles irradiés [54]. Le ruthénium peut avoir un impact dosimétrique important en cas de rejet dans l'environnement, voisin de celui de l'iode à court terme et de celui du césium à moyen terme [6]. Par ailleurs, sa chimie est très complexe.

Le ruthénium, qui se trouve sous forme métallique dans le combustible, est, en présence d'air, relâché principalement sous forme de dioxyde RuO_2 . Lorsqu'il atteint des zones plus froides du circuit primaire, le dioxyde RuO_2 peut, soit se condenser sur les parois, soit s'oxyder, ce qui conduit à la formation de tétraoxyde RuO_4 gazeux. Le tétraoxyde gazeux peut à son tour réagir avec les parois et se déposer sur celles-ci sous forme de dioxyde RuO_2 . Dans les zones plus froides du circuit primaire, cette dernière réaction peut, du fait de sa cinétique, ne pas être complète et une fraction du ruthénium peut alors subsister sous forme de tétraoxyde gazeux. Le comportement du ruthénium dans le circuit primaire a été étudié lors des essais RUSSET [55–57] réalisés par AEKI (Hongrie) et des essais réalisés par VTT [58] en Finlande. Ces essais de vaporisation de ruthénium dans différentes conditions d'oxydoréduction ont mis en évidence, malgré des dépôts importants sur les parois des circuits, l'existence de ruthénium gazeux dans les zones les plus froides de ces circuits. Lors des essais RUSSET, des pressions partielles de

ruthénium gazeux correspondant à l'équilibre entre le tétraoxyde gazeux et le dioxyde déposé ont été mesurées à des températures de l'ordre de 600 à 700 °C.

Comme cela a été dit plus haut, le tétraoxyde de ruthénium gazeux peut réagir avec les parois des tuyauteries et y rester piégé. Ces effets ont été étudiés expérimentalement par VTT [58] en Finlande. Les dépôts de ruthénium (sous forme de RuO_2 , le tétraoxyde ayant été réduit lors des réactions avec les parois) ont été mesurés sur des tubes en alumine et en acier. Les dépôts sur les tubes en alumine sont faibles alors que les dépôts sur les tubes en acier sont importants, sauf en présence de vapeur d'eau ; ce dernier résultat n'est pas expliqué. La conclusion tirée de ces essais est qu'une fraction significative de ruthénium peut être relâchée sous forme gazeuse dans l'enceinte de confinement.

Le comportement de ce ruthénium gazeux dans l'enceinte de confinement a fait l'objet d'expérimentations à l'IRSN [59–63] dans le cadre du programme « ruthénium enceinte », partie du programme international Terme Source. Ont été étudiés les phénomènes d'adsorption et de désorption du ruthénium gazeux des parois en acier et des surfaces peintes ; l'effet des rayonnements qui conduisent à la formation de produits de radiolyse de l'air tels que l'ozone ; les réactions du ruthénium déposé sur les parois de l'enceinte ou dissous dans l'eau du puisard avec ces produits, qui peuvent entraîner une revolatilisation de ruthénium gazeux.

Les résultats de ces essais suggèrent que, si du tétraoxyde de ruthénium gazeux est présent dans l'enceinte de confinement, une part significative de ce ruthénium gazeux peut rester en suspension dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement malgré les dépôts sur les parois de celle-ci. Ils suggèrent par ailleurs que le ruthénium déposé sur les parois ou dissous dans l'eau du puisard peut être revolatilisé sous l'effet des rayonnements. Les cinétiques de ces réactions ont été établies, permettant de bâtir des modèles utilisables pour déterminer les quantités de ruthénium présentes sous forme gazeuse dans l'enceinte de confinement d'un réacteur de puissance lors d'un accident de fusion du cœur.

5.5.6.2. Programmes expérimentaux, modèles physiques et logiciels de simulation

► Chimie des produits de fission dans le circuit primaire

Pour ce qui concerne le comportement des produits de fission dans le circuit primaire, les comparaisons entre résultats de calculs et expériences sont menées surtout pour les dépôts de produits de fission sur les parois du circuit primaire et pour les quantités de produits de fission relâchées dans l'enceinte de confinement. Les travaux d'interprétation réalisés dans le domaine, notamment pour les essais Phébus-PF et VERCORS HT avec le logiciel ASTEC, ont permis de compléter les bases de données thermodynamiques utilisées pour les calculs relatifs à la chimie des produits de fission dans le circuit primaire. Les résultats obtenus en utilisant les bases de données thermodynamiques complétées, dorénavant intégrées dans le logiciel ASTEC, sont satisfaisants, excepté pour simuler le comportement de l'iode mesuré lors des essais Phébus-PF.

En particulier, les calculs ASTEC ne prédisent pas correctement les fractions d'iode gazeux présentes dans le circuit primaire. Le programme expérimental CHIP a donc été démarré en 2005 en vue d'obtenir des données complémentaires sur la chimie de l'iode dans le circuit primaire, tant en termes de thermodynamique qu'en termes de cinétique chimique. Ce programme comprend deux types d'essais réalisés par l'IRSN à Cadarache :

- des essais analytiques où sont étudiés des systèmes chimiques comportant, en plus de l'hydrogène et de l'oxygène (éléments constituant du gaz porteur), l'iode et un seul autre élément en vue d'obtenir des données sur la cinétique et la thermodynamique des réactions chimiques impliquant l'iode ;
- des essais à plus grande échelle permettant d'étudier des systèmes chimiques plus complexes comportant un plus grand nombre d'éléments (représentatifs des produits de fission, des composants des barres de commande et des structures du cœur) en vue d'obtenir des données sur les quantités d'iode volatil dans le circuit primaire en fonction des éléments présents et des conditions aux limites (conditions d'oxydoréduction, concentrations des éléments, températures, vitesses d'écoulement du gaz porteur).

Ces essais sont complétés par des revues bibliographiques permettant d'établir des bases de données cinétiques et thermodynamiques pour le développement de modèles cinétiques ; lorsque les données sont manquantes ou trop incertaines, elles sont obtenues à l'aide de méthodes de chimie théorique (calculs *ab initio*). Les modèles sont ensuite validés par comparaison avec les résultats des essais CHIP. Ils sont progressivement implantés dans le logiciel ASTEC.

Le comportement du ruthénium est étudié dans le cadre des programmes expérimentaux menés par AEKI et par VTT décrits au paragraphe précédent (§ 5.5.6.1). Les résultats obtenus confirment qu'une part significative du ruthénium est transportée sous forme métastable gazeuse RuO_4 jusqu'au volume libre de l'enclume de confinement, même si le ruthénium gazeux se dépose sur les tuyauteries en acier.

► Chimie des produits de fission dans l'enclume de confinement

La recherche dans ce domaine porte principalement sur la chimie de l'iode et sur celle du ruthénium, tant en termes d'expérimentation qu'en termes de modélisation.

La chimie de l'iode dans l'enclume de confinement en cas d'accident de fusion du cœur a fait l'objet de nombreux programmes de recherche dans plusieurs pays depuis les années 1980. Il existe des revues détaillées qui présentent les principales avancées obtenues dans ce domaine (voir notamment [3]).

Jusqu'au milieu des années 1990, avant que les premiers résultats des essais Phébus-PF aient été analysés, les programmes de recherche concernant la chimie de l'iode dans l'enclume de confinement en cas d'accident de fusion du cœur ont essentiellement été consacrés à l'étude de la volatilisation d'iode moléculaire à partir du puisard et de son adsorption sur les surfaces métalliques et peintes de l'enclume, car il était fait l'hypothèse que l'iode était relâché dans l'enclume exclusivement sous forme d'aérosols

de Csl, que ces aérosols étaient entraînés vers le puisard et qu'ils conduisaient à la formation d'iodures I^- par solubilisation du Csl.

Les programmes de recherche réalisés à cette époque ont notamment permis d'obtenir une compréhension et une modélisation satisfaisantes de la cinétique des réactions chimiques impliquant, avec ou sans rayonnement, les espèces inorganiques de l'iode dans le puisard (principalement les iodures I^- , les iodates IO_3^- et l'iode moléculaire I_2) [45, 46]. Les principaux paramètres influençant la cinétique des réactions et la volatilisation d'iode moléculaire à partir du puisard sont le pH, le débit de dose, la température et les conditions d'oxydoréduction dans la phase liquide. L'effet de chacun de ces paramètres sur la volatilité de l'iode a été étudié en détail (jusqu'à une température de 80 °C à 90 °C dans le puisard). Il s'avère que le pH est le paramètre qui a l'influence la plus importante : un pH basique (dans le puisard ou dans les gouttes de l'aspersion) réduit fortement la volatilité de l'iode dans l'enceinte de confinement.

Des résultats de ces programmes, il a été conclu que l'effet de températures élevées (au-delà de 90 °C) et celui de la présence d'impuretés dans le puisard sur la volatilité de l'iode devaient être quantifiés. Le programme EPICUR conduit par l'IRSN (dans le cadre du programme international Terme Source) et décrit dans le détail ci-dessous, et le programme OCDE/BIP conduit par l'organisme canadien AECL visent à obtenir des données suffisantes pour pouvoir modéliser ces effets. Il est à noter que l'institut suisse PSI conduit un programme complémentaire au programme OCDE/BIP pour étudier l'effet de la présence d'impuretés dans le puisard sur la volatilité de l'iode.

Des programmes de recherche ont également permis d'obtenir une base de données pour évaluer les vitesses d'adsorption de l'iode moléculaire sur les parois métalliques et les parois peintes de l'enceinte de confinement et d'obtenir des premiers résultats permettant d'évaluer la production d'iodures organiques à partir des surfaces peintes (voir par exemple les références [49, 50] qui présentent les résultats obtenus lors des essais globaux RTF réalisés par le canadien AECL et les essais CAIMAN réalisés pour l'IRSN par le CEA).

Les résultats obtenus lors des essais du programme Phébus-PF ont cependant montré que d'autres processus pouvaient affecter la volatilité de l'iode dans l'enceinte de confinement, notamment :

- les relâchements d'iode gazeux à partir du circuit primaire ; cet iode gazeux qui n'est pas produit par les réactions chimiques intervenant dans le puisard, peut réagir directement avec les parois peintes de l'enceinte de confinement et conduire à terme à un relâchement d'iodures organiques. Par ailleurs, l'iode gazeux peut aussi réagir avec les produits de radiolyse des gaz de l'atmosphère de l'enceinte. Jusqu'au milieu des années 1990, toutes ces réactions chimiques dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement n'ont été que très peu étudiées ;
- les relâchements d'argent provenant de la dégradation des barres de commande en argent-indium-cadmium ; l'argent qui se retrouve dans le puisard conduit à la formation d'iodure d'argent, ce qui réduit fortement la volatilisation d'iode gazeux à partir du puisard. Comme les réactions dans l'atmosphère de l'enceinte

de confinement, l'influence de l'argent sur la chimie de l'iode dans le puisard n'avait pas fait l'objet de programmes de recherche spécifiques.

Depuis, des programmes de recherche consacrés à l'étude de l'influence de l'argent sur la volatilité de l'iode dans l'enceinte de confinement ont été réalisés par l'organisme canadien AECL dans le cadre du programme international Phébus-PF et par l'institut suisse PSI [48, 49] ; ils ont permis la modélisation des réactions impliquant l'argent qui est implémentée dans la plupart des logiciels intégrés de calcul des accidents de fusion du cœur et notamment dans le logiciel ASTEC. Ces modèles permettent de rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de l'argent sur la volatilité de l'iode.

Un programme de recherche consacré à l'étude des réactions entre les produits de radiolyse des gaz de l'atmosphère de l'enceinte de confinement et l'iode gazeux a été récemment réalisé par AREVA-NP en collaboration avec l'IRSN [51]. Les résultats de ces essais ont permis de progresser dans la compréhension et la modélisation des réactions chimiques ayant un effet sur la volatilité de l'iode mais ils ne permettent pas de quantifier cet effet avec précision. Il est à noter que les réactions entre les produits de radiolyse de l'air et l'iode gazeux dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement réduisent la volatilité de l'iode ; les produits formés réagissent en effet avec la vapeur d'eau et forment des composés qui sont entraînés vers le puisard.

L'IRSN a engagé en 2005 le programme EPICUR, réalisé dans le cadre du programme international Terme Source, qui vise à étudier plus particulièrement les processus ayant un effet insuffisamment quantifié sur la volatilité de l'iode dans l'enceinte de confinement :

- la formation d'iodures organiques dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement à partir des surfaces peintes ;
- la radiolyse de l'iode dans le puisard, notamment pour des températures élevées (au-delà de 90 °C) ;
- la radiolyse de l'iode dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement.

L'installation EPICUR (schématisée sur la figure 5.61) comprend un réservoir qui peut contenir une phase liquide dans sa partie basse ; le réservoir peut être soumis à une irradiation par des sources de ^{60}Co ; des coupons peints (surfaces de faibles dimensions) peuvent être placés dans ce réservoir, dans la phase liquide ou dans la phase gazeuse. La phase liquide peut contenir des ions iodures ou de l'iode moléculaire solubilisé selon son pH. De même, de l'iode peut être déposé sur les coupons peints avant qu'ils ne soient introduits dans le réservoir.

L'iode volatil (moléculaire et organique) produit sous rayonnement, soit à partir de la phase liquide, soit à partir des coupons peints, ainsi que les aérosols d'oxydes d'iode produits sous rayonnement dans l'atmosphère du réservoir sont entraînés en continu par un débit de gaz et recueillis dans des filtres sélectifs qui permettent de séparer les aérosols d'iode, l'iode moléculaire et l'iode organique. L'utilisation d'iode contenant de l'iode ^{131}I permet de réaliser au cours d'un essai des mesures par spectrométrie gamma à chaque étage de filtration ce qui permet de déterminer les cinétiques des processus de production d'iode volatil.

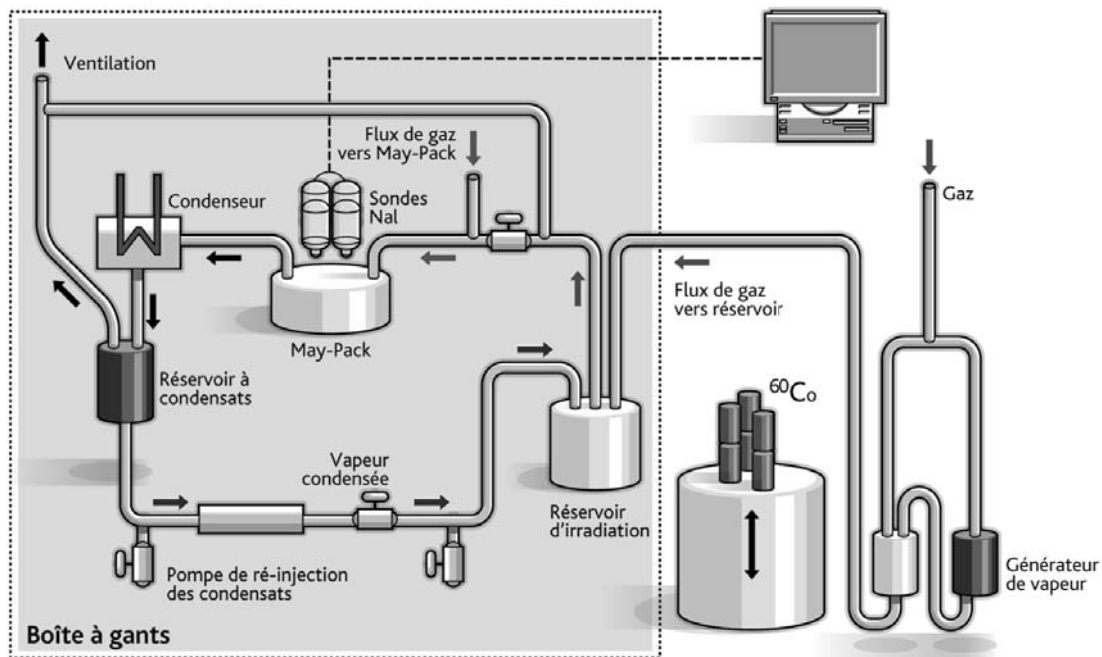


Figure 5.61. Vue schématique de l'installation EPICUR.

À l'IRSN, l'interprétation des essais est réalisée à l'aide du logiciel ASTEC. La première partie du programme, qui concernait la radiolyse de l'iode en phase liquide, a été pleinement exploitée et a permis d'améliorer les modèles de radiolyse de l'iode dans le puisard. Les résultats obtenus montrent par ailleurs que les relâchements d'iode organique à partir de la phase liquide sont faibles. En revanche, ils montrent que les relâchements d'iode organique à partir de coupons peints placés dans l'atmosphère du réservoir sont importants. Il reste à examiner si ce mécanisme de production d'iode organique au niveau des surfaces peintes dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement peut avoir un effet sur les rejets envisageables en cas d'accident de fusion du cœur.

Il est à noter que, en plus des essais consacrés à l'étude de l'influence de la présence d'impuretés dans le puisard sur la volatilité de l'iode, certains essais du programme OCDE/BIP, complémentaires des essais EPICUR, sont consacrés à l'étude de la formation d'iodures organiques à partir des surfaces peintes dans l'enceinte de confinement, en vue de valider les modèles des réactions impliquant des iodures organiques, développés notamment à partir des résultats des essais EPICUR.

En parallèle, l'interprétation des essais du programme Phébus-PF est poursuivie, avec la participation de certains partenaires étrangers du programme. Une attention particulière est portée aux résultats de l'essai Phébus FPT3. Les premières analyses de ces résultats montrent en effet que la concentration d'iode gazeux dans l'enceinte de confinement, très importante au début de l'essai, a décru rapidement et que le piégeage d'iode sur les surfaces peintes de l'enceinte est important.

En 2010, l'IRSN a publié une synthèse qui présente dans le détail la modélisation de la chimie de l'iode dans l'enceinte de confinement en cas d'accident de fusion du cœur

implémentée dans le logiciel ASTEC et son utilisation pour l'interprétation de l'essai Phébus FPT2 [65].

Pour ce qui concerne le comportement du ruthénium dans l'enceinte de confinement, un programme expérimental a été mené à l'IRSN entre 2004 et 2008 [59, 63]. Y ont été notamment étudiées :

- l'adsorption du ruthénium gazeux par les surfaces métalliques et par les surfaces peintes de l'enceinte de confinement et sa désorption à partir de ces surfaces ;
- la revolatilisation du ruthénium déposé sur les surfaces de l'enceinte de confinement sous l'action de l'ozone et des rayonnements ;
- la revolatilisation du ruthénium depuis la phase liquide du puisard sous l'action de l'ozone et des rayonnements.

Les résultats de ce programme ont permis de développer des modèles de la chimie du ruthénium dans l'enceinte de confinement du réacteur en cas d'accident de fusion du cœur.

5.5.6.3. Bilan et perspectives

► Chimie des produits de fission dans le circuit primaire

Les résultats des essais intégraux Phébus-PF ont conduit à réexaminer un certain nombre d'hypothèses concernant la chimie des produits de fission dans le circuit primaire, en particulier pour ce qui concerne le césium et l'iode. Des études récentes d'accidents de dégradation de combustible sous air ont également montré que la chimie du ruthénium devait être réexaminée.

Le césium n'est pas nécessairement sous forme d'hydroxyde CsOH, comme cela était supposé avant la réalisation des essais Phébus, mais peut être sous forme de molybdate, moins volatil. Ceci est dorénavant pris en compte par les modèles ; des phénomènes de revolatilisation à partir des dépôts dans le circuit primaire ont également été observés, qui peuvent conduire à des rejets différés, après les phases de relâchement principales associées à la dégradation du combustible, dans l'enceinte de confinement.

La chimie de l'iode est plus complexe. L'iode n'est pas toujours sous forme d'iodure de césium dans le circuit primaire ; les essais Phébus-PF ont montré que, en dehors des formes gazeuses, deux autres espèces au moins pouvaient être présentes en fonction des conditions régnant dans le circuit primaire (autres éléments présents, conditions d'oxydoréduction, niveaux de température dans le circuit primaire). Une part de l'iode est également sous forme gazeuse dans le circuit primaire jusqu'à son relâchement dans l'enceinte de confinement. L'exploitation des résultats des essais du programme Phébus-PF, ainsi que des résultats d'études spécifiques utilisant l'ensemble des données expérimentales disponibles, a conduit à retenir un pourcentage d'iode gazeux de 5 % par rapport à la totalité de l'iode relâché dans l'enceinte de confinement pour les études relatives aux rejets en cas d'accident de fusion du cœur. Toutefois, lors du dernier essai du programme Phébus-PF (Phébus FPT3), le pourcentage observé a dépassé 80 % ; ceci

est sans doute dû à des conditions chimiques très différentes dans le circuit primaire lors de cet essai, liées à l'absence d'espèces provenant de la dégradation d'une barre de commande en alliage argent-indium-cadmium et à la présence d'espèces provenant de la dégradation d'une barre de commande en carbure de bore (pour cet essai, la barre en alliage argent-indium-cadmium avait été remplacée par une barre en carbure de bore). Il convient toutefois d'être prudent quant aux conséquences de ce résultat en termes de rejets envisageables au cours d'un accident de fusion du cœur, pour deux raisons :

- dans les réacteurs de puissance de 1 300 MWe et 1 450 MWe, les barres de commande ne sont pas uniquement en carbure de bore mais une partie de ces barres est en alliage argent-indium-cadmium ;
- au cours de l'essai Phébus FPT3, la concentration d'iode gazeux dans l'enceinte de confinement a décru rapidement, avec un piégeage important de cet iode sur les surfaces peintes.

Concernant plus particulièrement la chimie de l'iode dans le circuit primaire, des revues critiques des données thermodynamiques relatives aux différentes espèces chimiques possibles ont été menées, permettant de réaliser des calculs de spéciation chimique. Toutefois, ces calculs ne permettent pas de retrouver le comportement de l'iode dans le circuit primaire observé lors des essais Phébus-PF, notamment l'existence d'iode gazeux et de plusieurs espèces non gazeuses différentes de l'iodure de césium. Une hypothèse possible est que les calculs thermodynamiques sont insuffisants pour modéliser la chimie de l'iode dans le circuit primaire, notamment dans des zones où la température décroît fortement (à la sortie du cœur du réacteur, à l'entrée des générateurs de vapeur), et qu'ils doivent être complétés par des calculs de la cinétique des réactions chimiques ; la cinétique de certaines réactions peut en effet conduire, si elle est suffisamment lente, à des réactions incomplètes de l'iode avec des éléments métalliques tels que le césium, l'argent ou le cadmium, et à de l'iode gazeux. Le programme expérimental CHIP, qui fait partie du programme international Terme Source, vise à permettre d'identifier les réactions chimiques importantes de l'iode et à déterminer les données cinétiques nécessaires à la réalisation de calculs de cinétique chimique.

Des expérimentations réalisées en Hongrie et en Finlande ont montré, que, en cas d'accident de fusion du cœur avec percée de la cuve et entrée d'air, le ruthénium relâché du combustible peut être transporté sous forme gazeuse métastable RuO_4 jusqu'au volume libre de l'enceinte de confinement, bien qu'une part importante du ruthénium soit retenue sur les tuyauteries. Des données complémentaires concernant le comportement du ruthénium dans le circuit primaire ont été recueillies lors d'un essai réalisé dans l'installation VERDON du CEA dans le cadre du programme international Terme Source (§ 5.5.2.2), consacré à l'étude de la dégradation en présence d'air d'un combustible irradié, des relâchements de produits de fission et des transferts associés dans le circuit primaire.

Enfin, les données expérimentales sur la revolatilisation des produits de fission déposés dans le circuit primaire sont insuffisantes pour pouvoir quantifier l'effet possible de ce processus sur les rejets en cas d'accident de fusion du cœur. Des expérimentations complémentaires visant à permettre cette quantification sont conduites dans le cadre du projet OCDE/STEM mené par l'IRSN et qui a débuté en 2011.

► Chimie des produits de fission dans l'enceinte de confinement

Lors d'un accident de fusion du cœur, les deux produits de fission dont la chimie dans l'enceinte de confinement peut influencer fortement les rejets radioactifs et leurs conséquences sont l'iode et le ruthénium¹³. Ceci est dû au fait que ces deux produits de fission peuvent exister sous forme gazeuse dans les conditions régnant dans l'enceinte. Ces espèces gazeuses pourraient être relâchées dans l'environnement soit par les fuites directes ou indirectes de l'enceinte de confinement, soit lors de la mise en œuvre de la procédure d'éventage-filtration de l'enceinte de confinement.

Iode

Pour ce qui concerne la chimie de l'iode dans l'enceinte de confinement en cas d'accident de fusion du cœur, de nombreuses études, tant expérimentales que théoriques, ont été menées ; ces études ont été consacrées à la chimie de l'iode dans le puisard et dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement, à ses interactions avec les surfaces de l'enceinte, à l'influence des rayonnements sur ces différents processus [3]. Les modèles disponibles décrivant cette chimie sont, soit mécanistes avec plusieurs centaines de réactions, soit simplifiés avec un ensemble de réactions réduit. C'est en général le dernier type de modèle qui est utilisé dans les logiciels de calcul intégrés tel qu'ASTEC [65].

Malgré ces efforts de recherche, des incertitudes importantes subsistent concernant l'estimation des rejets d'iode radioactif en cas d'accident de fusion du cœur. Ceci a été mis en évidence dans le cadre des *International Standard Problems* (ISP) de l'OCDE comparant résultats de calculs et expériences : l'ISP-41 sur la chimie de l'iode dans l'enceinte de confinement pour un essai RTF réalisé par l'organisme canadien AECL et l'ISP-46 sur la chimie de l'iode dans le circuit primaire et dans l'enceinte de confinement pour l'essai Phébus PFT1. C'est en particulier le cas pour la formation d'iodures organiques dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement. Les programmes expérimentaux EPICUR et OCDE/BIP visent à fournir des données nouvelles à ce sujet, ainsi que sur certains aspects liés à la radiolyse de l'iode en phase liquide et en phase gazeuse.

L'effet de l'aspersion, qui permet une captation partielle de l'iode gazeux par les gouttes, a été quantifié et des modèles validés sont disponibles.

Des expériences analytiques ont mis en évidence que les interactions entre les aérosols d'iode et les plaques de recombineurs d'hydrogène pouvaient conduire à la formation d'iode gazeux dans l'enceinte de confinement. Une expérimentation à plus grande échelle a été réalisée dans le cadre du projet OCDE/THAI conduit par Becker Technology en Allemagne [53]. La transposition de ces résultats aux recombineurs des enceintes de confinement montre que la production d'iode gazeux par les recombineurs dans l'enceinte de confinement est non nulle mais plus faible que celle due à d'autres sources telles que par exemple l'iode gazeux provenant du circuit primaire.

13. D'autres produits de fission peuvent être des contributeurs importants aux conséquences radiologiques en cas d'accident de fusion du cœur avec défaillance de l'enceinte de confinement, notamment le césium, mais leur chimie dans l'enceinte de confinement n'est pas aussi déterminante sur leur comportement en cas de rejet.

Une autre source d'iode gazeux dans l'enceinte de confinement est liée à la décomposition sous rayonnement des iodures métalliques (par exemple l'iodure de césium) et des oxydes d'iode déposés sur les parois de l'enceinte. Ceci fait partie des thèmes d'études expérimentales du projet OCDE/STEM mené par l'IRSN et qui a débuté en 2011.

Ruthénium

Pour ce qui concerne la chimie du ruthénium dans l'enceinte de confinement en cas d'accident de fusion du cœur, les expériences réalisées montrent qu'une partie du ruthénium peut être sous forme gazeuse dans l'enceinte de confinement. Des expérimentations ont permis d'étudier l'adsorption du ruthénium gazeux sur les surfaces de l'enceinte et sa désorption à partir de ces surfaces ainsi que la reévaporation du ruthénium déposé ou piégé dans la phase liquide du piscinard sous l'effet des rayonnements [59, 63]. Les cinétiques de ces différents processus ont été établies de façon à pouvoir évaluer les concentrations de ruthénium gazeux dans l'enceinte de confinement au cours d'un accident de fusion du cœur.

5.5.7. Conclusion

Les relâchements et les transferts de produits de fission dans le circuit primaire lors d'un accident de fusion du cœur ont fait l'objet de nombreux programmes de recherche. Les relâchements de produits de fission à partir du combustible dans le cœur du réacteur sont globalement bien compris ; des améliorations des modélisations physiques sont cependant attendues d'ici fin 2014 sur la base des résultats de quelques essais complémentaires (programme VERDON réalisé par le CEA dans le cadre du programme international Terme Source). Pour ce qui concerne les relâchements à partir du corium en dehors de la cuve, le niveau des connaissances acquises apparaît aujourd'hui satisfaisant.

Les transferts et le comportement de produits de fission dans le circuit primaire et l'enceinte de confinement sont régis par des processus physiques relevant principalement de la physique des aérosols et des processus chimiques. La physique des aérosols est bien établie et les modèles correspondants apparaissent satisfaisants. Quelques compléments restent néanmoins souhaitables pour mieux traiter certaines situations complexes ; cela concerne par exemple la rétention des aérosols dans les circuits secondaires des générateurs de vapeur lors d'un accident avec ruptures de tubes de générateurs de vapeur. La situation est différente pour les processus chimiques. Si l'analyse des résultats des programmes réalisés de 1990 à 2010, notamment ceux du programme Phébus-PF, a permis de faire progresser la compréhension des processus les plus importants et leur modélisation, des programmes complémentaires restent nécessaires pour réduire les incertitudes, particulièrement pour ce qui concerne la chimie de l'iode. Des améliorations de la modélisation sont cependant attendues d'ici 2015 sur la base des résultats expérimentaux des programmes ISTP (CHIP, EPICUR) et OCDE/BIP2 et THAI2. Les travaux qui sont conduits sur ce sujet font intervenir des aspects de cinétique chimique dans des systèmes réactionnels complexes.

Les modèles développés sont implémentés dans des logiciels tels qu'ASTEC, qui jouent un rôle de capitalisation des connaissances et sont utilisés pour réaliser des études de sûreté pour les réacteurs de puissance. Ce point est détaillé au chapitre 8.

Références

- [1] A.L. Wright, Primary System Fission Product Release and Transport, A state-of-the-art report to the Committee on the Safety of Nuclear Installations, NUREG/CR-6193, NEA/CSNI/R(94)2, ORNL/TM-12681, 1994.
- [2] Insights into the Control of the Release of Iodine, Caesium, Strontium and other Fission Products in the Containment by Severe Accident Management, Report NEA/CSNI/R(2000)9, 2000.
- [3] B. Clément (coordinator) *et al.*, State of the Art Report on Iodine Chemistry, Report NEA/CSNI/R(2007)1, 2007.
- [4] H.J. Allelein (coordinator) *et al.*, State of the Art Report on Nuclear Aerosols, Report NEA/CSNI/R(2009)5, 2009.
- [5] H. Kleykamp, The chemical state of the fission products in oxide fuels, *Journal of Nuclear Materials* **131**, 221-246, 1985.
- [6] D.J. Alpert, D.I. Chanin, L.T. Ritchie, Relative Importance of Individual Elements to Reactor Accident Consequences Assuming Equal Release Fractions, NUREG/CR-4467, SAND85-2575, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, March 1988.
- [7] Y. Pontillon *et al.*, Lessons learnt from VERCORS tests. Study of the active role played by UO_2 - ZrO_2 -FP interactions on irradiated fuel collapse temperature, *Journal of Nuclear Materials* **344**, 265-273, 2005.
- [8] M. Barrachin, P.Y. Chevalier, B. Cheynet, E. Fischer, New modelling of the U-Zr-O phase diagram in the hyper-stoichiometric region and consequences for the fuel rod liquefaction in oxidising conditions, *Journal of Nuclear Materials* **375**, 397-409, 2008.
- [9] S. Valin, Étude des mécanismes microstructuraux liés au relâchement des gaz de fission du dioxyde d'uranium irradié, Thèse à l'Institut national polytechnique de Grenoble, 1999.
- [10] Y. Pontillon *et al.*, Behaviour of fission products under severe accident conditions: The VERCORS experimental programme - part 1: General description of the programme - part 2: Release and transport of fission gases and volatile fission products - part 3: Release of low-volatile fission products and actinides, *Nuclear Engineering and Design* **240** (7), 1843-1852, 2010.
- [11] H. Albrecht *et al.*, Release of Fission and Activation Products during Light Water Reactor Core Meltdown, *Nuclear Technology* **46**, 559-565, 1979.

- [12] R.A. Lorenz, M.F. Osborne, A summary of ORNL Fission Product release tests with recommended release rates and diffusion coefficients, ORNL/TM-12801 – NUREG/CR-6261, 1995.
- [13] D.S Cox *et al.*, Fission Product releases from UO_2 in air and inert conditions at 1700-2350 K: analysis of the MCE-1 experiment, ANS-ITM on the safety of thermal reactors, Portland, USA, 1991.
- [14] T. Kudo *et al.*, VEGA; an experimental study of radionuclides release from fuel under severe accident conditions, *ANS Water reactor fuel performance meeting*, Kyoto, October 2005.
- [15] G. Ducros *et al.*, Fission Product release under severe accidental conditions; general presentation of the program and synthesis of VERCORS 1 to 6 results, *Nuclear Engineering and Design* **208** (2), 191-203, 2001.
- [16] B. Clément, The Phébus Fission Product and Source Term International Programme, *Int. Conf. Nuclear Energy for New Europe*, Bled, Slovenia, 2005.
- [17] W. Plumecoq *et al.*, Fission product release modelling in the ASTEC integral code: the status of the ELSA module, *8th Int. Conf. On CANDU fuel*, Honey Harbour, Ontario, 2003.
- [18] G. Nicaise *et al.*, Analysis of accidental sequence tests and interpretation of fission product release: interdependence of Cs, Mo and Ba release, *8th Int. Conf. On CANDU fuel*, Honey Harbour, Ontario, 2003.
- [19] R.D. Barrand, R.S. Dickson, Z. Liu, D.D. Semeniuk, Release of fission products from CANDU fuel in air, steam and argon atmosphere at 1500-1900 °C: the HCE3 experiment, Canadian Nuclear Society, *6th Int. Conf. CANDU fuel*, Niagara Falls, 26-30 Sept., 1999.
- [20] M. P. Kissane, I. Drosik, Interpretation of fission-product transport behaviour in the Phébus FPT-0 and FPT-1 tests, *Nuclear Engineering and Design* **236** (11), 1210-1223, 2006.
- [21] L. Talbot *et al.*, Thermophoresis of particles in a heated boundary layer, *Journal of Fluid Mechanics* **101**, 737-758, 1980.
- [22] A. Zoulalian, T. Albiol, Analysis of fluid-wall interactions in an open material system where the residence time distribution of a fluid is known. Application of aerosol deposition by diffusiophoresis, *Canadian Journal of Chemical Engineering* **73** (6), 800-897, 1995.
- [23] M. Missirlian, Modélisation des dépôts d'aérosols par diffusiophorèse dans un écoulement. Application aux réacteurs à eau sous pression en situation accidentelle, thèse de l'université de Provence/Aix-Marseille I, 1999.
- [24] C. Housiadas, K. Müller, J. Carlsson, Y. Drossinos, Two-dimensional effects in thermophoretic particle deposition: the Phébus FP steam generator, *Journal of Aerosol Science* **32** (Suppl. 1), 1029-1040, 2001.

- [25] A. Zoulalian, T. Albiol, Evaluation of aerosol deposition by thermo- and diffusiophoresis during flow in a circular duct – application to the experimental programme 'Tuba diffusiophoresis', *Canadian Journal of Chemical Engineering* **76** (4), 799-805, 1998.
- [26] A. De los Reyes *et al.*, International Standard Problem 40 – Aerosol Deposition and Resuspension, Final Comparison Report, NEA/CSNI/R(99)4, 1999.
- [27] S. Guntay, D. Suckow, A. Dehbi, R. Kapulla, ARTIST: introduction and first results, *Nuclear Engineering and Design* **231** (11), 109-120, 2004.
- [28] A. Bujan, L. Ammirabile, A. Bieliauskas, B. Toth, ASTEC V1.3 code SOPHAEROS module validation using the STORM experiments, *Progress in Nuclear Energy*, **52** (8), 777-788, 2010.
- [29] T. Lind, A. Dehbi, S. Guntay, Aerosol retention in the flooded steam generator bundle during SGTR, *Nuclear Engineering and Design*, **241**, 357-365, 2011.
- [30] W. Shoek, M. Wagner-Amb, Resuspension of fission product aerosols from the boiling sump, *Proceedings of the International Centre for Heat and Mass Transfer*, pp. 539-546, 1990.
- [31] V. Saldo, E. Verloo, A. Zoulalian, Study on aerosol deposition in the PITEAS vessel by settling, thermophoresis and diffusiophoresis phenomena, *J. Aerosol Science* **29** (suppl. 2), S1173-S1174, 1998.
- [32] V. Fournier-Bidoz, V. Layly, D. Roblot, J. Vendel, Efficiency of the PWR spray system – information derived from the CARAIDAS tests, Rapport scientifique et technique IRSN, 2000.
- [33] R.K. Hilliard, A.K. Postma, Large-scale fission product containment tests, *Nuclear technology* **53** (2), 163-175, 1981.
- [34] E.C. Beahm, C.F. Weber, T.S. Kress, Iodine chemical forms in LWR Severe Accidents, NUREG/CR-5942 (ORNL/TM-11861), April 1992.
- [35] A.M. Beard, L. Codron, A. Mason, Boric acid experiments: vaporisation, deposition on Inconel and interaction with caesium hydroxide, EUR 15766/1 EN, Commission of the European Communities.
- [36] E. Hontanon, M. Lazaridis, Y. Drossinos, The effect of chemical interactions on the transport of caesium in the presence of boron, *J. Aerosol Sci.* **27** (1), 19-38, 1996.
- [37] G. Le Marois, M. Megnin, Assessment of fission product deposits in the reactor coolant system: the DEVAP program, *Nuclear Safety* **35** (2), 213-222, 1994.
- [38] A.B. Anderson, A. Auvinen, P.D.W. Bottomley, C.J. Bryan, N.E. Freemantle, J.P. Hiernaut, J.K. Jokiniemi, A.F. Kingsbury, A.T. Tuson, Revaporisation tests on samples from Phébus FP: final report, European Commission 4th framework programme, Report ST: RVP(00)-P029, 2000.

- [39] B. Clément, N. Hanniet-Girault, G. Repetto, D. Jacquemain, A.V. Jones, P. von der Hardt, LWR Severe Accident Simulation: Synthesis of the results and interpretation of the Phébus FP experiment FPT0, *Nuclear Engineering and Design* **226** (1), 5-82, 2003.
- [40] L. Suffer, S.B. Burson, C.M. Ferrell, Accident Source Terms for Light-Water Nuclear Power Plants, NUREG-1465, 1995.
- [41] N. Hanniet, D. Jacquemain, An overview of the iodine behaviour in the first two Phébus tests FPT0 and FPT1, *Proceedings of OECD Workshop on Iodine Aspects in Severe Accident Management*, Vantaa (Finland), NEA/CSNI/R(99)7.
- [42] N. Hanniet, S. Dickinson, F. Funke, A. Auvinen, L. Herranz, E. Kraussmann, Iodine behaviour under LWR accident conditions: lessons learnt from analyses of the first two Phebus FP tests, *Nuclear Engineering and Design* **236** (12), 1293-1308, 2006.
- [43] Ph. March *et al.*, First Results of the Phébus FPT3 test, *Proceedings of ICONE 14, 14th International Conference on Nuclear Engineering*, Miami, Florida, USA, July 17-20, 2006.
- [44] B. Xerri, S. Canneaux, F. Louis, J.Trincal, F. Cousin, M. Badawi, L. Cantrel, Ab initio calculations and iodine kinetic modeling in the reactor coolant system of a pressurized water reactor in case of severe nuclear accident, *Computational and Theoretical Chemistry* **990**, 194-208, 2012.
- [45] J.C. Wren, J.M. Ball, G.A. Glowa, The Chemistry of Iodine in Containment, *Nuclear Technology* **129**, 297, 2000.
- [46] E. Krausmann, A state-of-the art report on iodine chemistry and related mitigation mechanisms in the containment, Report EUR 19752 EN, 2001.
- [47] J.M. Ball, G.A. Glowa, J.C. Wren, Summary of the Phébus Radioiodine Test Facility, *Proceeding of the 4th Technical Seminar of the Phébus FP Programme*, Marseille, France, March 2000.
- [48] S. Güntay, R.C. Cripps, B. Jäckel, H. Bruchertseifer, On the radiolytic decomposition of colloidal silver iodide in aqueous solution, *Nuclear Technology* **150**, 303-314, 2005.
- [49] G.J. Evans, W.C.H. Kupferschmidt, R. Portman, A.S. Palson, G.G. Sanipelli, Radiochemical analysis of iodine behaviour in the Radioiodine Test Facility, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **180** (2), 225-235, 1994.
- [50] L. Cantrel, Radiochemistry of iodine : Outcomes of the CAIMAN programme, *Nuclear Technology* **156** (1), 11-28, 2006.
- [51] L. Bosland, F. Funke, N. Girault. G. Langrock, PARIS project: Radiolytic oxidation of molecular iodine in containment during a nuclear reactor severe accident - Part1. Formation and destruction of air radiolysis products - Experimental results and modelling, *Nuclear Engineering and design* **238** (12), 3542-3550, 2008.

- [52] F. Deschamps, J.C. Sabroux, Étude de la production d'iode gazeux par un aérosol d'iodure de césium soumis à des températures élevées dans l'air humide, ASFERA, *Actes du 18^e congrès français sur les aérosols*, Paris, 11-12 décembre, 2002.
- [53] CSNI report, OECD/NEA THAI Project Hydrogen and Fission Product Issues Relevant for Containment Safety Assessment under Severe Accident Conditions, Final Report, JT03285992, NEA/CSNI/R(2010)3, 2010.
- [54] D.A. Powers, L.N. Kmetyk, R.C. Schmidt, A review of the technical issues of air ingress during severe accidents, US NRC NUREG/CR-6218, 1994.
- [55] L. Matus, O. Prokopiev, B. Alföldy, A. Pintér, Z. Hózer, Oxidation and release of ruthenium in high temperature air, IRSN-AEKI Phébus FP Programme Agreement, Report on in-kind contribution of AEKI part 1, November 2002.
- [56] L. Matus *et al.*, Oxidation and release of ruthenium from short fuel rods in high temperature air, IRSN-AEKI Phébus FP Programme Agreement, Report on in-kind contribution of AEKI part 2 and part 3, December 2004.
- [57] I. Nagy *et al.*, Oxidation and release of ruthenium from short fuel rods above 1500 °C, EUR 21752 EN, April 2005.
- [58] U. Backman, M. Lipponen, A. Auvinen, J. Jokiniemi, R. Zilliacus, Ruthenium behaviour in severe nuclear accident conditions – final report, VTT report PR03/P27/04, June 2004.
- [59] C. Mun, L. Cantrel, C. Madic, A literature review on ruthenium behaviour in nuclear power plant severe accidents, *Nuclear Technology* **156** (3), 332-346, 2006.
- [60] C. Mun, J.-J. Ehrhardt, J. Lambert, C. Madic, XPS investigation of ruthenium deposited onto representative inner surfaces of nuclear reactor containment buildings, *Applied Surface Science* **253** (18), 7613-7621, 2007.
- [61] C. Mun, L. Cantrel, C. Madic, Study of RuO₄ decomposition in dry and moist air, *Radiochimica Acta* **95** (11), 643-656, 2007.
- [62] C. Mun, L. Cantrel, C. Madic, Oxidation of ruthenium oxide deposits by ozone, *Radiochimica Acta* **96** (6), 375-384, 2008.
- [63] C. Mun, L. Cantrel, C. Madic, Radiolytic oxidation of ruthenium oxide deposits, *Nuclear Technology* **164** (2), 245-254, 2008.
- [64] L. Cantrel, E. Krausmann, Reaction kinetics of a fission product mixture in a steam-hydrogen carrier gas in the Phébus primary circuit, *Nuclear Technology* **144** (1), 1-15, 2003.
- [65] L. Bosland, L. Cantrel, N. Girault, B. Clément, Modeling of iodine radiochemistry in the ASTEC severe accident code: description and application to FPT2 Phébus test, *Nuclear Technology* **171** (1), 88-107, 2010.