

Note Technique DEN/DDCC



Page 1/34

Direction de l'Energie Nucléaire Direction du Démantèlement pour les Centres Civils

Comportement physico-chimique et thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà (PNGMDR 2016-2018 art 46-1)

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives Centre de Saclay – DEN/DDCC – Bâtiment 121 – Point courrier 5 Etablissement public à caractère industriel et commercial R.C.S. PARIS B 775 685 019

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 2/34
de la recherche à l'industrie	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	CHAI HAN H SI CHAI J AU DO 4 29/06/17 17/06/2010 17/06/2010 00/06 (6 : 20/06/17	
	NOTE TECHNIQUE	<u>Date</u> : 29/06/2017 DEN/DDCC	Indice : A

RESUME / CONCLUSIONS

Les études du comportement physico-chimique des colis d'enrobés de boues bitumées se déroulent selon 3 axes :

- Une étude de sûreté complémentaire a été menée sur la maîtrise des risques incendie des colis de boues bitumées en condition de stockage. L'étude conclut à l'existence de marges de sûreté très importantes. En effet, l'énergie délivrée par des réactions exothermiques éventuelles (ou suite à un autre apport d'énergie ou à la prise en compte de conditions aux limites extrêmes) n'est pas suffisante pour élever jusqu'à 180 ℃ la température d'un enrobé entreposé à une température ambiante de l'ordre de 30 ℃.
- 2. L'impact potentiel d'une pression de gonflement des boues bitumées, en conséquence de la reprise d'eau à très long terme, est étudiée afin d'analyser le comportement mécanique des argilites du Callovo-Oxfordien en champ proche des alvéoles MAVL. Les expériences de laboratoire à volume contraint imposé mettent en évidence une pression de gonflement atteinte de 20MPa.
- 3. Le caractère robuste et enveloppe d'un code de calcul intégré de radiolyse et de gonflement de fûts, suite à la présence de bulles d'hydrogène a été testé, puis validé. Il permet de quantifier de manière majorante les taux de gonflement (70% au maximum) et les débits d'hydrogène maximaux (<10 L/an/fût primaire) conséquence de la radiolyse de la matrice bitumeuse. Ainsi, le colis de stockage béton de référence actuel pour un stockage à Cigeo, contenant 4 fûts primaires d'enrobés de boues bitumées, conserve sa capacité de résistance mécanique, son intégrité physique et donc sa capacité de confinement. Une marge de sûreté significative additionnelle existe. Les calculs ont été poussés jusqu'à prendre en compte un taux de gonflement de 100%, sans que la résistance mécanique du colis de stockage béton ne soit mise en défaut.</p>

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 3/34
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	C3-AL1 I- NA131 IS C3-HA11 AU1 Dio 4 23/08/17 17/10/12/2002 00/056 IB (20/05/17	■ () ■ () () () () () () () () () (
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

SOMMAIRE

1.	INTR	DDUCTION	4
2.	LES A	XES DU PROGRAMMES DE RECHERCHE	4
3.	CONT	EXTE GENERAL : RAPPEL DES ACQUIS ET QUESTIONNEMENTS	5
4. TEN	LES C //PERA	ARACTERISTIQUES ET LES PROPRIETES DE STABILITE DES ENROBES DE BOUES BITUMEES VIS-A-VIS DE LA TURE ET DE L'IRRADIATION	7
4	.1	LES PROPRIETES DES ENROBES ET LES EVOLUTIONS DANS LE TEMPS	7
	4.1.1	Évolution des caractéristiques rhéologiques avec la température	7
	4.1.2	Évolution des caractéristiques de conduction thermique avec la température	8
	4.1.3	Évolution des caractéristiques rhéologiques avec l'irradiation	9
	4.1.4	Évolution des caractéristiques de conduction thermique avec la présence de gaz de radiolyse	9
4	.2	LES PROPRIETES REACTIVES LIEES AUX SELS CONTENUS	10
	4.2.1	Méthodes de détermination de la réactivité chimique des enrobés de boues bitumées	10
	4.2.2	Prise en compte de la variabilité des compositions chimiques	12
	4.2.3 d'enr	Conditions opérationnelles d'exclusion du déclenchement des réactions exothermiques dans un volume obé 14	
4	.3	LES MARGES DE SURETE VIS-VIS DES RISQUES D'AUTO-ECHAUFFEMENT EN CONDITION D'ENTREPOSAGE PUIS DE STOCKAGE	16
	4.3.1	Limites de sûreté vis-à-vis du confinement des matières des enrobés de boues bitumées	16
	4.3.2	Caractérisation du niveau d'agression par un incendie des enrobés en stockage	18
	4.3.3	Présentation des marges sûreté vis-à-vis des caractéristiques de l'enrobé	20
	4.3.4	Présentation des marges sûreté vis-à-vis des caractéristiques des fûts d'enrobé	21
5. RIS	CONO QUE IN	CLUSION SUR LES PROPRIETES DE STABILITE THERMIQUE DES COLIS DE BOUES BITUMEES ET LA MAITRISE I CENDIE)U 22
6.	PROP	RIETES DE CONFINEMENT A LONG TERME - REPRISE EN EAU	24
6	5.1	MECANISMES DE REPRISE EN FAU DE LA MATRICE BITUMINEUSE	
	6.1.1	Connaissances générales des mécanismes de reprise en eau	24
	6.1.2	Influence de la composition de la solution au contact des enrobés de bitume	25
	6.1.3	Evolution du modèle analytique COLONBO	26
6	5.2 I	REPRISE EN EAU SOUS CONTRAINTE	27
7.	сом	PORTEMENT SOUS RADIOLYSE-TERME SOURCE H2	29
7	'.1 S	SYNTHESE DES EXPERIENCES D'IRRADIATION EXTERNE A FAIBLES DEBITS DE DOSE (BITUME STEL)	29
7	.2 9	Synthese des calculs de terme source H2 et de gonflement induit (bitume STEL)	30
7	'.3 I	NTERPRETATION EN TERMES DE CONTRAINTE DE GONFLEMENT ET D'IMPACT SUR LA TENUE MECANIQUE DU COLIS DE STOCKAGE	31
8.	CONC	CLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	32
8	8.1 (CONCLUSION SUR LA MAITRISE DU RISQUE INCENDIE	32
8	8.2	Conclusion sur la reprise en eau a long terme en volume contraint	33
8	8.3 (Conclusion sur la maitrise du terme source H2	33

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 4/34	
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	CHAR HAN RENDEREN DANN AN DO 4 29/00/17 17/00/2000 00/00/10 17/00/2000 00/00/10 10/00/17		
		Date : 29/06/2017	Indice : A	

1. INTRODUCTION

Au titre de l'article 46.1 de l'arrêté PNGMDR 2016-2018, il est demandé que « Le CEA, en lien avec l'ANDRA et les propriétaires de déchets bitumés, poursuive les études sur le comportement des colis de déchets bitumés (notamment réactivité et vieillissement) en vue de disposer des données scientifiques et techniques nécessaires à l'évaluation de leur comportement physico-chimique et thermique pendant la phase réversible du stockage et au-delà. Si elle l'estime nécessaire, l'ANDRA communique au CEA en amont des études les éléments sur le comportement des colis bitumés dont elle souhaite disposer pour l'élaboration de la démonstration de sûreté de CIGEO. Pour le 30 juin 2017, le CEA remet un rapport décrivant l'ensemble des résultats disponibles aux ministres chargés de l'énergie, de la sûreté nucléaire et de la défense.

Le présent rapport PNGMDR synthétise l'ensemble des acquis scientifiques et technique obtenus en 2015, au travers d'un programme de recherche quadripartite initié en 2012 par le CEA, l'ANDRA, EDF et AREVA ⁱⁱⁱ; Des études complémentaires ont été ensuite conduites par le CEA, afin de traiter les interrogations complémentaires de l'IRSN suite à son instruction, entre fin 2015 et mi-2016, des 14 dossiers scientifiques de résultats issus du programme de recherche quadripartite.

2. LES AXES DU PROGRAMMES DE RECHERCHE

Le programme de recherche sur le comportement des colis de boues bitumées traite 3 axes :

- 1. La stabilité thermique des colis en vue de la maîtrise du risque incendie en stockage,
- 2. La quantification du terme source H₂ de radiolyse, en vue de la maîtrise des configurations de ventilation en stockage,
- 3. l'enjeu de la tenue mécanique de l'argilite du site de stockage Cigéo COX au contact immédiat de l'alvéole de stockage, en conséquence de la reprise en eau à long terme des fûts d'enrobés de boues bitumées.

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 5/34	
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	C 3-ALI 1-ALI 1 KIC 3-ALI DO 4 23/08/17 110000000000000000000000000000000000		
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A	
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC			

3. CONTEXTE GENERAL : RAPPEL DES ACQUIS ET QUESTIONNEMENTS

Les colis d'enrobés de boues bitumées sont fabriqués par un procédé thermique ; les boues sont issues d'opérations préalables de traitement de décontamination d'effluents radioactifs liquides, par coprécipitation de sels entrainant les radionucléides. Les boues de sels de coprécipitation ainsi produites sont mélangées à une matrice de bitume à des températures de fonctionnement du procédé comprises entre 150 °C et 180 °C. La matrice bitume assure ainsi après refroidissement le confinement des sels et des radioéléments. Le bitume est obtenu à partir de coupes de pétrole et possède l'avantage d'être extrêmement tolérant vis-vis de la variabilité physico-chimique des boues de coprécipitation.

La production de colis d'enrobé de boues bitumées a débuté en 1966 à Marcoule. À ce jour, environ 60000 fûts d'enrobés de boues bitumées sont entreposées sur le site du CEA Marcouleⁱⁱⁱ, et environ 12000 sur le site d'Areva La Hague^{iv}.

Des accidents d'exploitation du procédé d'enrobage par le bitume ont eu lieu, du fait de l'occurrence de réactions exothermiques incontrôlées à haute température. L'accident le plus marquant sur le procédé de bitumage est survenu le 11 mars 1997 dans l'usine japonaise de Tokaï Mura. Cet accident a conduit à un incendie de quelques fûts suite à une mauvaise gestion de l'intervention et de la ventilation après échauffement de colis de boues bitumées venant d'être produits, et encore en cours de refroidissement.

Un questionnement fort a donc toujours existé sur les conditions garantissant une fabrication sûre des colis de boues bitumées. De nombreuses études ont ainsi été réalisées au niveau international. La maîtrise du risque à la fabrication des colis de boues bitumées repose sur un contrôle de la température lors du processus de mélange du bitume et des sels, ainsi que sur une surveillance de la température de refroidissement du contenu des fûts après production, associée à des moyens d'intervention adaptés pour être utilisés si un échauffement était détecté pendant la phase de refroidissement.

Cette situation de risque ne concerne pas les colis de boues bitumées après refroidissement, qui sont entreposés à température ambiante dans les installations du CEA et d'AREVA, depuis de longues périodes, jusqu'à plus de quarante années pour certains à Marcoule. Ils font l'objet de programmes de surveillance. Une reprise de réactivité spontanée, à caractère exothermique, n'est pas physiquement engageable dans les conditions nominales de fonctionnement des installations d'entreposage.

La question s'est par ailleurs légitimement posée pour la future mise en stockage géologique (Cigéo) et de subsurface des colis de boues bitumées. Aujourd'hui, la reprise de ces fûts en vue de leur transport puis de leur stockage dans les futures installations de stockage à l'étude par l'Andra (Cigéo d'une part pour les colis bitume MAVL, site de sub-surface pour les colis bitumes FAVL) conduit à une revue des agressions potentielles. Ainsi, le scénario d'une agression due à un incendie à proximité des colis de boues bitumées stockés en alvéole de stockage MAVL à Cigéo a fait l'objet d'études approfondies depuis 2012

À ce sujet, la CNE2 (Commission Nationale d'Évaluation instituée par la loi n° 2006-739 du 28 juin 2006) dans son rapport N°6 de 2012^v avait demandé :

« les colis de boues bitumées, prévus en option lors de la première période d'exploitation de Cigéo, soulèvent de nombreux problèmes spécifiques. Compte tenu des connaissances actuelles, les incertitudes sur leur comportement, notamment à court terme en cas d'incendie, conduisent à recommander de ne pas les prévoir pour la première phase d'exploitation d'un stockage. Pour se prononcer de manière définitive, la Commission exige de recevoir pour décembre 2014 une démonstration en vraie grandeur avec une analyse de sûreté du comportement en stockage du colis primaire et de son conteneur, dans les conditions les plus pénalisantes.»

Les exploitants nucléaires (CEA, AREVA, ANDRA, EDF) ont donc co-construit un programme de recherche, présenté devant l'IRSN et la CNE2 qui en ont validé les orientations. Les résultats du programme de recherche ont été présentés en janvier 2015 à la CNE2, puis à l'IRSN dans le cadre de son instruction de la stratégie de gestion des déchets du site de Marcoule en 2015 et 2016. Les résultats du programme de recherche sont exposés dans la suite du présent rapport PNGMDR. Les principales conclusions de ce dossier d'études sont :

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 6/34
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	S 23-ALS 1- PARTIE IN 12 - ALS ALS S D0 4 23 - 60 - 17 - 17 - 40 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10	
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

- Les essais de montée en température jusqu'à 300 ℃ sur des compositions représentatives d'enrobés de boues bitumées industrielles simulant inactifs ont montré l'absence d'inflammation jusqu'à cette température.
- Les calculs effectués ont également expliqué qu'une restitution instantanée d'énergie chimique n'était pas possible sur l'ensemble du volume à l'échelle d'un fût d'enrobés de boues bitumée.
- Les essais d'incendie à l'échelle réelle réalisés sur le colis de stockage béton, contenant 4 fûts primaires de boues bitumées, ont montré que la sollicitation thermique était limitée à 120 ℃ sur l'enrobé de boues bitumées, température bien en deçà des 300 ℃ définis pour les essais de comportement. Une marge de sûreté conséquente existe.

Le rapport N°9 de la CNE conclut en 2015, sur la base du dossier de résultats des études des 4 exploitants nucléaires, de la manière suivante :

« La Commission considère que les études de tenue des colis de boues bitumées lors d'un incendie important démontrent la robustesse des colis de stockage ainsi que l'inertie chimique des enrobés bitumineux lors d'une montée en température jusqu'à 300 °C.

Les nouvelles données sur les essais à l'échelle 1 dissipent les craintes liées aux incendies d'origine externe aux colis dans les installations de Cigéo et confirment leur récupérabilité suite à de tels incendies. La Commission considère que le CEA, Areva, EDF et l'Andra ont acquis les éléments nécessaires à l'établissement de l'analyse de sûreté qui devra être transmise à la Commission conformément à sa demande du

Lors de l'examen du devenir des fûts d'enrobés de boues bitumées présents sur le site de Marcoule, dans le cadre de la réunion de la Commission de Sûreté des Laboratoires, Usines et Déchets du 7 juillet 2016, il a été communiqué à l'IRSN que les effets de l'irradiation sur les caractéristiques rhéologiques des colis de boues bitumées étaient négligeables, et ne modifiaient pas en conséquence les démonstrations expérimentales conduites sur des colis d'enrobés de boues bitumées simulant inactifs. Le CEA a par la suite synthétisé les connaissances acquises sur ce sujet spécifique dans une note technique^{vi}, qui a été diffusée en décembre 2016 aux autorités de sûreté (ASN et ASND) et à l'IRSN. Les résultats acquis sur des échantillons d'enrobés non irradiés^{vii} sont ainsi transposables aux enrobés de boues bitumées les plus anciens vieillis sous auto-irradiation.

Dans le même cadre d'instruction de la maîtrise des risques incendie des colis de boues bitumées, le CEA a annoncé à l'IRSN et à l'ASND qu'il allait éditer, pour fin 2017, une note d'étude complémentaire intégrant des éléments nouveaux renforçant l'analyse des marges de sûreté vis-à-vis de la réactivité chimique potentielle des enrobés soumis à une montée en température.

Dans le cadre de l'instruction du DOS de la future installation de stockage Cigéo (à l'étude sous la maîtrise d'ouvrage de l'Andra), par les GPU (Groupe Permanent pour les Laboratoires et Usines) et GPD (Groupe Permanent pour les Déchets), en mai 2017, l'IRSN a émis l'hypothèse que le risque d'un auto-échauffement de l'enrobé bitume ne pouvait pas être exclu dès 40°C. Cette hypothèse repose sur une interprétation d'éléments des dossiers d'études de la stabilité thermique, **interprétation qui n'est pas démontrée par les faits expérimentaux**.

En effet, cette basse température (40 °C environ) est caractéristique des premières fluctuations de puissance mesurées au cours des essais de microcalorimétrie ; ces fluctuations :

- ne peuvent pas être attribuables au déclenchement de réactions chimiques entre composés de l'enrobé ;
- ne sont pas significatives en termes d'énergie délivrée ;

rapport N %. »

- ne peuvent pas provoquer un auto-échauffement de l'enrobé.

La température de déclenchement de réactions exothermiques significatives est beaucoup plus élevée. En effet, certains principes des réactions chimiques exothermiques sont à respecter pour qu'elles aient lieu. Il s'avère notamment qu'il est physiquement impossible :

 de faire réagir deux fois des sels potentiellement réactifs à une température donnée – ces sels ont déjà été portés à des températures beaucoup plus importantes lors de la phase de fabrication de l'enrobé (entre 160°C et 180°C);

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 7/34
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	CHAR HENRIER RICHARD AND DO 4 20109/17 1704/25000004 07056-19 (2000)17	
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

- de restituer à une basse température (40 °C) la totalité de l'énergie thermique potentielle des réactions exothermiques significatives se déroulant à une température plus élevée, typiquement au-delà de 200 °C;
- de restituer instantanément toute l'énergie chimique contenu dans un fût d'enrobés de boues bitumées car il s'agit d'un matériau très difficile à réchauffer. En cas de réaction exothermique, seule une fine pellicule réagirait à un moment donné comme cela a été calculé dans les dossiers d'étude remis par les exploitants nucléaires^{viii}.

Ces points clés seront développés en détail dans la suite du rapport.

4. LES CARACTERISTIQUES ET LES PROPRIETES DE STABILITE DES ENROBES DE BOUES BITUMEES VIS-A-VIS DE LA TEMPERATURE ET DE L'IRRADIATION

Ce chapitre décrit les informations basées sur les travaux conduits au CEA depuis plusieurs années ^{ix x xi}. Ces travaux ont été complétés par les nouvelles recherches, entamées en 2012, sur le comportement des enrobés de boues bitumée. Les travaux récents présentent également une démonstration de sûreté garantissant la maîtrise des risques de dispersion des matières radioactives contenues dans les enrobés. Elle s'applique à toutes les situations de gestion des fûts d'enrobé de boues bitumées : entreposage actuel, transport, et mise en stockage futur.

La caractérisation de la stabilité thermique des enrobés de boues bitumées dans le temps et dans des conditions défavorables d'un scénario incidentel d'échauffement externe, nécessite de connaître :

- la dynamique des transferts de chaleur internes ;
- les conditions et la dynamique de production de l'énergie réactive interne, du fait de la présence de composés chimiques potentiellement réactifs dans certaines plages de température.

Le comportement d'ensemble du colis primaire d'enrobé de boues bitumées soumis à un apport d'énergie thermique externe dépend des caractéristiques thermiques de l'enrobé telles que :

- la capacité thermique (énergie nécessaire pour élever la température de l'enrobé) ;
- la diffusivité (capacité à transmettre l'énergie thermique à l'intérieur d'un matériau.

Pour un matériau liquide ou peu visqueux, une caractéristique rhéologique essentielle comme la viscosité de l'enrobé doit être prise en compte dans les quantifications des transferts d'énergie par convection interne. Dans le cas du bitume, cette composante intervient au-delà de 110 °C de température pour des enrobés non irradiés (neufs). Pour des enrobés anciens, l'auto-irradiation, qui se traduit dans le temps par une dose intégrée durcissant la matrice bitume, conduit à une augmentation de la viscosité et repousse les transferts de masse par convection interne à des températures plus élevées.

Les effets d'un apport éventuel d'énergie à l'intérieur de l'enrobé par les sels contenus est évalué en connaissant :

- l'énergie chimique totale délivrée par les sels enrobés de bitumes,
- la température de démarrage des réactions de restitution de cette énergie,
- et la rapidité des phénomènes réactifs en milieu solide ou très visqueux.

4.1 LES PROPRIETES DES ENROBES ET LES EVOLUTIONS DANS LE TEMPS

4.1.1 Évolution des caractéristiques rhéologiques avec la température

À température ambiante, les enrobés de boues bitumées et le bitume sont des liquides très visqueux. À cette température, la viscosité du bitume est de 10⁸ Pa.s, celle des enrobés les plus visqueux de 10⁷ Pa.s. A titre de comparaison, la viscosité de l'eau est de 10⁻³ Pa.s, soit une viscosité des enrobés d'un facteur 10 milliards plus élevé. Leur comportement est donc assimilé à un solide. Il est nécessaire de faire monter la température interne pour qu'ils puissent s'écouler librement. Une viscosité inférieure à 20 Pa.s est, en pratique, nécessaire. Les mouvements de transferts de masse liés à la convection n'apparaissent que si l'enrobé est suffisamment chaud (température supérieure à 100 °C) dans l'ensemble de son volume et qu'un gradient de température s'oppose à la gravité (point chaud supérieur à 140 °C).





Figure 1 : Effet de la dose totale d'irradiation et de la température sur la viscosité d'un enrobé STEL

4.1.2 Évolution des caractéristiques de conduction thermique avec la température

La capacité thermique augmente faiblement avec la température. Elle dépend du rapport entre les sels et le bitume. La capacité du bitume pur est de l'ordre 2200 J/kg à la température ambiante. La capacité thermique des enrobés est de 1400J/kg à 1500 J/kg à la température ambiante pour monter jusqu'à 1800 J/kg vers 300 °C.

La diffusivité a été évaluée à partir d'essais de montée en température d'échantillon d'enrobé de 1 à 2 kg. Ces essais consistent à porter à une température connue les parois externes de l'échantillon et de suivre l'évolution de la température interne en plusieurs points notamment au centre de l'échantillon. En comparant les mesures aux calculs sur une longue durée, il est possible de déterminer la diffusivité du milieu soit 7.8 10⁻⁸ m.s⁻² pour le bitume et de 1 à 1.2 10⁻⁷ m.s⁻² pour les enrobés.





La diffusivité étant très faible, une élévation de la température en surface ne provoquera une augmentation de température au centre d'un fût qu'au bout de plusieurs heures.

La diffusivité dépend du produit de la capacité thermique par la densité, dont les deux paramètres évoluent en sens inverse en fonction de la température. Ce paramètre reste donc stable avec la température.

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 9/34
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	CHAT HINK IN KINCHATS AND DO 4 29/08/17 17/08/25/09/17 17/08/25/09/09 08/09/19 (20/06/17	
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

4.1.3 Évolution des caractéristiques rhéologiques avec l'irradiation

L'irradiation prolongée du bitume, et donc de l'enrobé de boues bitumées, conduit à l'augmentation de leur viscosité. Cette augmentation de la viscosité est fonction de la dose intégrée tout au long de l'entreposage. Dans le cas des enrobés de boues bitumées cette dose est directement déduite des matières radioactives contenues. La dose intégrée augmente rapidement les premières dizaines d'années après fabrication, puis compte tenu de la décroissance radioactive, augmente moins vite au-delà. Pour un fût d'enrobé moyen, l'augmentation de la viscosité pour une durée séculaire est de l'ordre d'une décade.



Figure 3 : Corrélation calcul/expérience sur la loi de rhéo-vieillissement pour des enrobés STEL débit de dose = 100 Gy/h et T° = 22 °C

La variation de la viscosité en fonction de la dose intégrée est très faible : une variation de température de moins de 10 °C annule complètement l'effet de la dose.

4.1.4 Évolution des caractéristiques de conduction thermique avec la présence de gaz de radiolyse

L'irradiation a un deuxième effet sur les enrobés de boues bitumées en provoquant la formation de dihydrogène par cassure des liaisons hydrogène du bitume. Le taux de production est très faible car moins de 10 L/an au maximum aux premiers temps après fabrication et par fût. Cet hydrogène se solubilise jusqu'à hauteur de 5% environ dans la matrice bitume, puis au-delà forme des bulles de dihydrogène. Ces bulles vont grossir par différents phénomènes : les plus grosses vont happer les plus petites, les bulles en montant vont coalescer. Ces bulles vont s'échapper depuis la surface libre supérieure par l'action de la poussée d'Archimède, qui est proportionnelle au volume de la bulle. Cette montée va être ralentie par les effets de viscosité de l'enrobé qui va s'opposer au mouvement ascendant des bulles.

Il est alors possible de calculer le temps de montée d'une bulle à partir de ces deux paramètres. La taille des bulles varie de 0,5 à quelques millimètres.





Figure 4 : Temps de montée des bulles en fonction de la viscosité de l'enrobé

A la température stabilisée d'entreposage ou de stockage, les bulles mettent plus d'une année pour arriver à la surface.

A l'opposé, les plus petites bulles mettent moins d'une heure pour remonter du fond du fût à la surface si la viscosité est de l'ordre de 10 Pa.s. Cette valeur de viscosité correspond à une température de 380K ou 110 °C selon la Figure 1.

Ainsi, s'ils étaient portés au-delà de 110 °C, tous les enrobés contenant initialement des gaz de radiolyse les auront laissé s'échapper. Le comportement d'un enrobé ancien est donc identique au comportement d'un enrobé non irradié, au-dessus de cette température, qui serait atteinte potentiellement dans le cas du scénario incidentel étudié d'incendie en alvéole de stockage (Cf. §.4.3.2). Les expériences de stabilité thermique, et comportement en scénario incidentel d'incendie, réalisés sur des compositions d'enrobés de boues bitumées simulant inactifs sont donc bien représentatifs du comportement des enrobés industriels irradiés. Tous ces phénomènes sont détaillés dans une note dédiée ^{vi}.

4.2 LES PROPRIETES REACTIVES LIEES AUX SELS CONTENUS

4.2.1 Méthodes de détermination de la réactivité chimique des enrobés de boues bitumées

Sans apport d'énergie interne, la température de l'enrobé ne peut pas dépasser la température de ses parois. La seule source possible d'énergie pouvant être produite dans la masse d'enrobé est celle issue d'éventuelles réactions chimiques exothermiques, qui nécessitent cependant deux conditions pour se produire :

- atteindre une température seuil de déclenchement afin de franchir la barrière d'énergie s'opposant à la réaction spontanée,
- le transfert de l'énergie produite localement dans certaines zones par des réactions exothermiques doit s'effectuer vers les volumes de l'enrobé n'ayant pas encore réagis.

Afin de caractériser les possibles réactions exothermiques entre sels enrobés de bitume, des mesures de dégagement d'énergie, en fonction de la température, ont été effectuées. Les essais ont consisté :

- à faire monter très lentement en température des petits échantillons d'enrobé afin que la température dans tout le volume soit homogène,
- à mesurer ensuite l'écart de puissance par rapport à la puissance nécessaire pour uniquement réchauffer l'échantillon.

Ces essais dits de microcalorimétrie s'effectuent sur des échantillons d'un demi-gramme environ, sur une gamme étendue de température comprise entre $30 \,^{\circ}$ et $300 \,^{\circ}$ et à une vitesse imposée d'élévation de la température de $0.1 \,^{\circ}$ /minute.

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 11/34	
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage			
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A	
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC			

Plusieurs informations sont extraites des mesures de microcalorimétrie :

- La première est l'énergie dégagée. Elle est calculée à partir de la surface entre la courbe de puissance instantanée et la ligne de référence. Cette information donne l'énergie supplémentaire qui peut être apportée à l'enrobé par les réactions exothermiques entre composés chimiques, ou éventuellement soustraite pour les réactions endothermiques.
- L'énergie chimique est limitée. Quand les réactifs sont consommés, la réaction s'arrête, l'énergie n'est plus produite. La courbe correspondant à la puissance délivrée revient à zéro sur la ligne de référence.
- Les réactions chimiques ne se produisent pas spontanément. Il est nécessaire d'apporter une énergie initiale pour que les premières réactions s'amorcent. C'est la barrière d'énergie. Sans cette barrière d'énergie, toutes les réactions chimiques se seraient déjà produites. Cette barrière d'énergie est franchie quand le matériau est suffisamment chauffé. La température d'amorçage est propre à chaque réaction chimique. Sur les courbes, elle correspond à la température de début des pics. Il est nécessaire de bien séparer le pic correspondant à une réaction particulière.
- L'observation d'un pic sur la courbe de résultat permet de produire deux autres informations essentielles: la puissance maximale instantanée de la réaction et la température à laquelle elle est délivrée.

Sur l'exemple de la Figure 5, la température de 45 °C ne doit être affectée qu'à la première fluctuation. L'essentiel de l'énergie délivrée correspond au deuxième pic, dont la température d'amorçage est de 200 °C.

Le travail de décomposition de la contribution des pics de réactivité fait l'objet d'analyse détaillée complémentaire : il viendra compléter les éléments déjà produits dans le corpus documentaire existant ^{xii} xⁱⁱⁱ. Ce travail identifiera les gammes de températures conduisant à des productions significatives d'énergie réactive capables d'induire un auto-échauffement, et les gammes de température pour lesquelles l'énergie délivrée ne constitue qu'une fluctuation de la réponse du matériau au cycle de chauffe imposé par l'équipement expérimental de mesure.

Cela se concrétisera par l'édition d'une Note Technique en fin d'année 2017, conformément à l'engagement pris par le CEA en juillet 2016 devant l'ASND.



Figure 5 : Profil de restitution de l'énergie suite à une mesure calorimétrie selon une montée en température régulière de 0.1 ℃ par minute pour un échantillon de l'ordre d'un demi-gramme

La production éventuelle d'énergie à l'intérieur d'un enrobé de boues bitumées repose sur une réaction entre plusieurs espèces chimiques (sels) présentes. Il s'agit d'un phénomène non réversible. Il faut savoir que lors de son processus de fabrication, l'enrobé est porté à des températures supérieures à 160 °C. Sa température de coulée est de 130 à 145 °C. Pour un fût d'enrobé mis en entreposage sur plusieurs décennies, avant son futur stockage, les réactions chimiques susceptibles de se déclencher dans cette gamme de température ont déjà eu lieu, sans effet délétère. Ceci est confirmé par les résultats des études de microcalorimétrie.

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 12/34
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	CHAR HAN STREET AND DO 4 29/06/17 17/06/00 17/06/00 06/056 18 (20/06/17	
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

La physique des phénomènes mis en jeu distingue clairement des plages de températures caractéristiques. Ainsi, elle ne permet pas d'associer une énergie qui ne peut être délivrée qu'à haute température (au-delà de 200 $^{\circ}$ et jusqu'à 300 $^{\circ}$), à une température plus basse (en dessous de 200 $^{\circ}$ jusqu'à l'ambiante). Tout postulat d'affectation de cette énergie thermique en dehors de sa plage de température de libération, ne tiendrait pas.

Dans un milieu hétérogène comme un enrobé, la puissance est de plus limitée par une diffusion très faible des espèces réactives et produites, contrairement à ce qui peut se produire dans un milieu gaz ou dans un milieu liquide. Les espèces produites par réaction thermique peuvent même conduire à l'isolement des espèces réactives, en formant une pellicule non réactive, autour d'une de ces espèces.

Cela se traduit par une énergie réactive de faible intensité et étalée dans le temps.

Figure 6 : Profil de restitution de l'énergie suite à une mesure calorimétrie selon l'isotherme 300 ℃ pour une masse de 504 mg d'un échantillon d'enrobé STEL-Marcoule.

En conclusion, la production d'énergie chimiques à partir des sels solides dispersés dans du bitume ne peut pas conduire à des réactions chimiques violentes.

La puissance délivrée sous forme d'énergie volumique dépend des concentrations locales en sels et de la diffusivité de ceux-ci dans l'enrobé. Dans un matériau comme l'enrobé, cette diffusivité est très faible car les transferts de masse ne sont pas possibles à basse température, soit en dessous de 140 °C en pratique. Seule la diffusion dans un solide intervient.

A l'échelle d'un fût d'enrobé de boues bitumées, de 600 mm de diamètre, les variations éventuelles de concentration locales (sels de taille inférieure à 100 microns) sont largement atténuées par le facteur d'échelle (6000) qui moyenne les écarts. Une concentration majorante locale ne peut être extrapolée à l'ensemble d'un fût. La connaissance des concentrations à l'échelle d'un fût est suffisante pour décrire le comportement thermique d'un colis d'enrobé.

4.2.2 Prise en compte de la variabilité des compositions chimiques

Les domaines de variabilité des sels contenus dans la matrice bitume sur la totalité de la durée de production d'enrobés bitumineux ont été établis ⁱⁱⁱ.

Comportement physico-chimique et thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà

	Page 13/34
18 3 26 8 13 70 1 25/06/17	

Date : 29/06/2017

NT

COMPRESS TOTAL

Indice : A

NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC

Figure 7 : Les périodes de production pour l'installation d'enrobage par bitume des boues de la STEL à Marcoule- Nature des sels de coprécipitation mis en œuvre.

Cela a permis d'établir la liste complète des plages de compositions chimiques:

- la nature de tous les sels susceptibles d'être présents dans les fûts d'enrobés de bitume quels que soient les traitements de coprécipitation appliqués aux effluents liquides,
- des quantités minimales, moyennes et maximales de chaque sel considéré afin d'établir le domaine de variabilité de composition,
- les modes de productions.

La variabilité des compositions chimique des domaines anciens de production des colis de la STEL-Marcoule est de plus confortée par des campagnes d'analyses chimiques et radiochimiques réalisées sur des prélèvements de microéchantillons d'enrobés actifs, lors des opérations de reprise pour ré-entreposage.

Ainsi, deux périodes caractéristiques ont été identifiées pour les productions de la STE de La Hague et cinq périodes pour les productions de la STEL de Marcoule. Les principaux composants sont identifiés dans la Figure 7 ci-dessus. Les composants présents en petites quantités, dit mineurs, et tels que Ti(OH)₄ et MnO₂ ont fait l'objet d'une analyse complémentaire (elle démontre l'absence de réactivité associée aux sels mineurs).

Un modèle de variation des grandeurs caractéristiques des réactions exothermiques a été établi pour chaque période de production, à partir d'une approche par la méthodologie des plans d'expérience. Cela consiste à identifier des compositions théoriques prédéterminées permettant par analyse mathématique de connaître l'impact de chaque composant individuel tout en optimisant le nombre d'essais et mesures sur l'ensemble du domaine de variation des compositions réelles industrielles possibles. Chaque composition théorique correspondant à des mélanges de différentes proportions de sels et de bitume, a été produite par extrusion au laboratoire, reproduisant les caractéristiques physico-chimiques des enrobés, et a été analysée au moyen de microcalorimétries.

Après reconstruction des modèles, pour toute composition chimique donnée d'enrobé possible dans les domaines industriels de compositions, la valeur attendue du paramètre thermique recherché est déterminable. La sensibilité quantitative des paramètres à un réactif (sel) est ainsi établie.

Figure 8 : Exemple d'influence des composants principaux d'un enrobé STEL-Marcoule sur l'énergie produite en J/g sur la plage complète 30 °C-300 °C

La fraction de bitume joue un rôle de dilution du système physico-chimique de l'enrobé, en réduisant la réactivité quand la part de bitume augmente. Deux composants modifient l'énergie produite : NaNO₃ et Mg(NO₃)₂. A l'inverse du bitume, quand leurs teneurs augmentent, l'énergie délivrée augmente également. Il est possible d'établir une loi donnant l'énergie dégagée en fonction des concentrations du mélange constituant l'enrobé d'un fût.

4.2.3 Conditions opérationnelles d'exclusion du déclenchement des réactions exothermiques dans un volume d'enrobé

Les réactions chimiques internes ne se produisent que si un seuil de température est franchi. La température interne est guidée par les transferts de chaleur par conduction dans l'enrobé. La viscosité de ce dernier est telle que les échanges thermiques par transfert de masse sont négligeables en dessous de 140 °C.

L'équation de transfert thermique décrivant la variation de la température en tout point d'un cylindre (géométrie du fût d'enrobé de boues) et en fonction du temps est de la forme suivante :

ат	1	ā 7	ðT∖	ā i	/ āT∖
ρ€p – q	+ r	or {k	$r \frac{1}{\partial r}$	+ _	$\left(\frac{kr}{\partial z} \right)$

Energie slockée sous forme de changement de lempérature – Energie produite localement + Energie arrivant horizontalement selen le rayon + Enerie arrivant verticalement

Dans les conditions d'un fût d'enrobé, la faible conductivité thermique des enrobés conduit à des gradients élevés de température entre la paroi extérieure et le centre du fût et leur faible diffusivité à une faible vitesse de propagation du front de chaleur. Ces deux facteurs conduisent, lors d'un échauffement par l'extérieur, à l'activation par dépassement de la température de démarrage des réactions exothermiques d'une très faible partie du volume de l'enrobé en fonction du temps.

Figure 9 : Profils de température (degrés Celsius) à l'intérieur d'un fût chauffé de 30 ℃ à 130 ℃ après 2 et 4 heures de chauffage

Avec une température même très basse de référence (ici 60 °C), la zone activée même après 4 heures, se résume à quelques centimètres d'épaisseur, et non à la totalité de la profondeur du fût (et donc du volume du fût). **Une réaction globale est exclue.**

En effet, les temps de mise en température sont très importants par rapport à la durée de l'incendie pénalisant considéré dans les études de sûreté. Il faudrait plus d'une dizaine d'heures pour que les effets d'une hausse de température imposée en paroi extérieure du colis primaire soient significatifs au centre de ce colis.

Figure 10 : Tracé des courbes iso-températures en fonction du rayon et du temps selon l'hypothèse d'un cylindre infini pour une température initiale de 30 °C et une température appliquée de 130 °C à la paroi du fût par la suite. La diffusivité de l'enrobé est de 1.2 10⁻⁷ Pa.s. Le rayon du fût est de 0.3 m.

Ainsi, pour obtenir une augmentation de température de $20 \,^{\circ}$ C, en passant de $30 \,^{\circ}$ C à $50 \,^{\circ}$ C, au centre d'un colis de boues bitumées, il faut attendre presque 24 heures, alors que les parois extérieures sont portées à $130 \,^{\circ}$ C.

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 16/34
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	C3-A1 (- A1 - A1 - X - X - X - A1 - A1 - D0 - 4 - 29/08/17 	
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

Le déclenchement de réactions exothermiques au passage de la température seuil ne provoque pas d'accélération du front mais simplement une augmentation de l'élévation de la température locale. Tout comme le flux de chaleur externe, le flux de chaleur interne produit se diffuse dans l'ensemble du volume et fuit vers le milieu extérieur dans les mêmes conditions que le flux venant de l'extérieur.

La vitesse d'atteinte de la température de déclenchement dans l'enrobé est contrôlée par la diffusivité de l'enrobé qui engendre de ce fait un effet retard important. L'énergie dégagée par les réactions exothermiques dans un fût est donc contrôlée par la diffusivité de l'enrobé et par la sollicitation en température des parois externes du fût, qui doit être supérieure à la température de déclenchement de ces réactions.

A l'échelle d'un fût, la restitution de l'énergie liée aux réactions exothermiques est particulière lente, car :

- d'une part les réactions se font dans un milieu hétérogène entre des sels solides,
- et d'autre part il est impossible de chauffer l'ensemble du volume rapidement : le front de chaleur progresse très lentement pour atteindre le cœur du fût, quelle que soit la température appliquée à la surface extérieure.

4.3 Les marges de surete vis-vis des risques d'auto-echauffement en condition d'entreposage puis de stockage

Faire une démonstration de sûreté revient à considérer les grands principes directeurs suivants :

- Identifier une fonction à maintenir. Dans le cas des enrobés de boues bitumées, cette fonction est *la maîtrise* de la dispersion des matières radioactives contenues. Elle ne serait plus remplie si la matrice formée par le bitume brûlait;
- Identifier les agresseurs potentiels. Dans le cas des enrobés et de la maîtrise de la dispersion des matières radioactives, l'agresseur potentiel est l'apport d'énergie externe au colis de boues bitumées, induite par un incendie, et pouvant provoquer la combustion de l'enrobé;
- Définir les scénarios où l'agresseur peut conduire à la perte de la fonction de sûreté à maintenir ;
- Vérifier la maîtrise du risque en identifiant les barrières qui s'opposent à la réalisation des scénarios, avec les marges disponibles.

Cette démonstration introduit des marges à toutes les étapes, notamment :

- En se fixant des critères à ne pas dépasser, inférieurs à la résistance réelle pour les conditions de réalisation des fonctions à maintenir;
- En maximisant à l'opposé les contraintes apportées par les agresseurs ;
- En minimisant le rôle des lignes de défense mises en place.

4.3.1 Limites de sûreté vis-à-vis du confinement des matières des enrobés de boues bitumées

Les programmes d'essais engagés dans le cadre du programme de recherche sur la connaissance du comportement des enrobés de boues bitumées soumis à une sollicitation thermique externe, ont permis d'établir des critères de sûreté à respecter garantissant notamment le confinement des matières radioactives contenues dans l'enrobé.

La perte de la fonction de confinement des matières radioactives sous forme solides ou aérosols ne peut avoir lieu qu'en cas de combustion de la matrice. *Cette combustion nécessite la présence simultanée d'un combustible, d'un comburant et d'une énergie d'activation. C'est le triangle du feu.*

Le combustible est l'enrobé lui-même et plus exactement le bitume.

Le comburant est l'oxygène de l'air. La présence d'oxygène en quantité suffisante dans l'environnement du fût d'enrobés de boues bitumées est donc nécessaire. Ainsi, un enrobé de boues bitumées contenu dans un fût fermé, ou un fût d'enrobé placé dans un conteneur fermé, ne pourra pas brûler car le composant nécessaire à la combustion, l'oxygène, n'est pas présent en quantité suffisante.

L'énergie d'activation peut être apportée soit par une température locale supérieure à 300 °C, soit par une source d'ignition en contact direct avec l'enrobé porté entièrement dans son volume à 230 °C.

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 17/34
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	CHAR HINK IN KICHARD AD DO 4 25/00/17 17/MAZ 2000 00/26 (6.) 20/00/17	
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

Ce principe général est à la base de l'ensemble des dossiers de sûreté construits par les exploitants nucléaires, pour exploiter les ateliers de fabrication des colis de boues bitumées, exploiter les entreposages et gérer les transports.

Une dégradation partielle par pyrolyse de l'enrobé ne peut intervenir qu'à partir de 200 °C, mais elle nécessiterait l'apport permanent d'énergie pour la poursuite du phénomène. Ce phénomène est de plus très lent car il faut élever la température de l'enrobé. C'est également un phénomène réversible dès que la température chute en dessous de 200 °C. Aucune situation correspondant à un maintien en température supérieure à 200 °C sur une longue durée n'a été identifiée en condition de stockage.

En dessous de cette température, l'enrobé subit des évolutions de ses caractéristiques thermo-physiques liées notamment à la baisse de la viscosité avec la montée en température. Au-dessus de 140°C dans l'ensemble du volume, les boucles de convection internes permettent une meilleure homogénéisation de sa température. En dessous de 110°C, l'enrobé se comportement plutôt comme un solide à l'échelle de temps d'un scénario enveloppe d'incendie. Cela se traduit par des transferts de chaleur guidés principalement par la conduction en interne, et des échanges thermiques aux parois. Entre les deux, cohabitent des zones fluides et des zones très visqueuses.

Vers 80 °C, les bulles de gaz internes de radiolyse s'échapperaient, compte tenu de la chute de la viscosité et de l'augmentation de la diffusivité du dihydrogène ; à 110 °C, elles auront toutes disparu.

L'ensemble de ces critères est résumé dans le schéma de la Figure 11 suivante.

Figure 11 : Critères de sûreté relatifs aux colis d'enrobés de boues bitumées

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 18/34
de la recherche à l'industrie	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	63-A3 (- NA 5) 33 (- NA 5) A3 (- A5	
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

4.3.2 Caractérisation du niveau d'agression par un incendie des enrobés en stockage

De manière générale, le déroulement d'un incendie sera influencé par :

- la nature des charges calorifiques externes au colis d'enrobé bitume ;
- le génie civil qui délimite la zone d'influence du feu, la dispersion des fumées et la quantité d'oxygène disponible au départ du feu, et également l'énergie absorbée dans les parois et la restitution de celle-ci sous une forme dégradée par rayonnement ;
- la quantité d'air circulant (débit de ventilation) dans le volume disponible.

Dans l'installation de stockage Cigéo, les conditions les plus pénalisantes seraient rencontrées :

- si le conteneur de stockage en béton, dans lequel seront positionnés 4 fûts métalliques d'enrobés de boues bitumées, n'était plus protégé par la hotte de transfert,
- si un feu se déclarait dans un volume réduit avec un régime concomitant de ventilation permettant une oxygénation optimale du foyer.

Les 4 exploitants nucléaires porteurs du programme de recherche quadripartite ont en conséquence considéré que cette situation ne se rencontrerait qu'en phase terminale de remplissage d'une alvéole, avec une ventilation maintenue.

Le foyer attendu correspondrait à celui de l'équipement de transfert du colis de stockage.

Les cibles à protéger sont les colis primaires contenant les enrobés de boues bitumées. Ceux-ci sont constitués :

- pour les colis produits sur le site d'AREVA La Hague, d'un conteneur métallique en inox ;
- pour les colis produits sur le site du CEA-Marcoule, d'un premier conteneur métallique de type « fût pétrolier» positionné dans un surfût métallique en inox.

Ces colis primaire sont insérés dans un conteneur béton formé d'un corps cubique en béton armé avec 4 logements pour les colis primaires et d'un couvercle en béton armé fixé sur le corps.

C'est la configuration de colis retenue pour la réalisation des essais d'agression incendie.

Afin de connaître les températures atteintes dans l'enrobé de boues bitumées, plusieurs essais à l'échelle réelle ont été réalisés par l'ANDRA, notamment en recréant l'environnement et les conditions attendues dans l'alvéole de stockage à Cigéo^{xiv}, ou en soumettant aux conditions normées d'un feu bien ventilé les colis de stockage^{xv}.

Ainsi, dans le premier cas, un volume correspondant à la taille d'une alvéole a été construit avec des parois faites de béton. La ventilation a été reproduite par un circuit d'air dont les orifices de sorties reproduisent l'espace entre conteneurs de stockage et les passages de fourche. Le foyer a été reproduit par un assemblage de buchettes de bois.

Dans le second cas, le conteneur a été mis dans un four muni de brûleurs à gaz permettant de produire une température de l'ordre de 900 à 1000 °C dans l'atmosphère du four.

Figure 12 : Dispositif d'essai à l'échelle réelle mis en place pour tester la tenue des colis de stockage béton contenant 4 fûts d'enrobés de boues bitumées (Donnés Andra).

Les températures internes dans le conteneur béton et dans l'enrobé ont été mesurées par un réseau de thermocouples adaptés. Les essais feu réels ont démontré les faits suivants :

- Dans le cas d'un conteneur de stockage béton à paroi épaisse de l'ordre de 100 mm, les températures mesurées dans l'enrobé les plus élevées ont été égales au maximum à environ 100°C.
- Dans le cas d'un conteneur de stockage béton à paroi plus épaisse de 200 mm, retenu en référence dans le concept de stockage actuel Cigéo, les températures les plus élevées atteintes sont de 70 ℃.

Figure 13 : Températures mesurées proches de la surface extérieure dans l'enrobé avec un conteneur béton de faible épaisseur 100 mm (données Andra).

Dans la configuration actuelle, la température de l'enrobé dans la zone proche des parois est donc toujours inférieure à 100 °C dans les conditions les plus pénalisantes d'incendie. Cette température n'est pas capable

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 20/34
de la recherche à l'industrie	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	CHAR HAN STOCKAST ALL DO 4 29/08/17 17/10/10/10/10/10/10/10/10/10/10/10/10/10/	
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE	DEN/DDCC	

d'initier la combustion de l'enrobé, qui demande une température de 300 °C. Elle est également très inférieure à la température de début des phénomènes de pyrolyse. Cette température est également inférieure à la température de coulée de l'enrobé. Elle indique enfin qu'une énergie liée aux réactions chimiques a déjà été consommée lors du processus de fabrication.

4.3.3 Présentation des marges sûreté vis-à-vis des caractéristiques de l'enrobé

Ainsi, la démonstration de sûreté vis-à-vis de la tenue en température des enrobés prend pour référence une température de 180 °C à ne pas excéder pour garantir l'absence de pyrolyse, qui intervient à la température de 200 °C, soit 20 °C au-dessus.

La marge réelle est encore plus importante car la perte irréversible de la fonction de sûreté de confinement des matières radioactives qui interviendrait dans le cas des enrobés, est située au-dessus de 300° C, soit à une température plus élevée de 120° C.

Les contraintes liées à l'agression sont de plus maximisées car elles ne tiennent pas compte des pertes thermiques vers l'extérieur du colis, ni de l'étalement dans le temps de la production d'énergie des réactions exothermiques. La démonstration de base consiste à vérifier que l'énergie délivrée par les réactions exothermiques éventuelles n'est pas suffisante pour élever la température de l'enrobé de $30 \,^{\circ}$ C à $180 \,^{\circ}$ C. Ceci préserve une marge de $20 \,^{\circ}$ C par rapport à la limite de $200 \,^{\circ}$ C correspondant au début de la pyrolyse. A l'échelle d'un gramme d'enrobé de boue bitumée, caractérisée par une capacité thermique minimale de 1.5J/g, cela représenterait une énergie supérieure à 150 * 1.5 = 225 J/g devant être produite par les réactions exothermiques.

Une marge supplémentaire est introduite au niveau des mesures de puissance réalisées par microcalorimétrie. Une puissance arbitraire de 0.5 mW/g est ainsi ajoutée au signal des microcalorimétries, pour créer artificiellement une marge supplémentaire, et englober toutes les fluctuations et toutes les incertitudes sur le signal mesuré●. Sur la gamme de température de 30 à 180 °C, cela représente 45 J/g.

Une autre marge est introduite en ajoutant également l'énergie restituée entre 180 ℃ et 200 ℃ Ø.

La démonstration d'absence d'atteinte de la température critique est obtenue de la façon suivante si l'énergie restituée ne dépasse pas 225J/g, en additionnant :

- L'énergie restituée sur la plage 30 ℃ à 180 ℃ €
- L'énergie restituée sur la plage 180 à 200 ℃ ②
- L'énergie arbitraire apportée à hauteur de 0.5 mW/g 1

Figure 14 : Principes de la démonstration de sûreté en relation avec l'énergie dégagée par les réactions exothermiques

Le procédé de fabrication des enrobés de la STEL-Marcoule exige que la réactivité des boues à incorporer dans le bitume ne dépasse pas 50J/g. La non-atteinte de cette valeur est vérifiée, selon un test douanier de mesure

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 21/34
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	C SHAR SHAR SHI XI SHAR SHI XI SHAR SHI S DO 4 2005/17 1704/20000001 1704/20000001 0005619 (2005001	
		Date : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

thermique, avant chaque nouvel enrobage par du bitume. Elle est largement inférieure à 180 J/g si l'on tient compte de la marge sur les incertitudes de mesure.

4.3.4 Présentation des marges sûreté vis-à-vis des caractéristiques des fûts d'enrobé

Dans une configuration où l'enrobé est contenu dans un fût, la sollicitation de l'enrobé n'est pas uniforme dans le volume ; elle est de plus limitée dans le temps. Le paragraphe précédent postule une hypothèse forte, qui est l'absence de perte thermique et l'occurrence des réactions exothermiques sur l'ensemble du volume de façon instantanée. Ces 2 hypothèses, pour rappel, sont très majorantes.

En pratique, l'énergie chimique ne peut être libérée instantanément dans l'ensemble du volume et les échanges thermiques sur les parois externes changent en fonction de la température du milieu extérieur. Les caractéristiques des enrobés (isolant et à faible diffusivité de la chaleur) empêchent le déclenchement des réactions exothermiques à cœur quand le fût est à la température ambiante à l'origine.

Figure 15 : Influence de la durée de la sollicitation sur la température interne (6 heures et 24 heures) avec une température de 130 °C appliquée en paroi extérieure d'un fût d'enrobés

Pour une sollicitation thermique de 6 heures de 30° C à 130° C, puis retour à 30° C, l'élévation de la température est inférieure à 10° C à cœur. Pour une sollicitation de 24 heures, l'élévation est de 40° C.

Un fût d'enrobé présente une inertie thermique très importante vis-à-vis d'un échauffement externe. Considérer une température homogène et égale à la température des parois extérieures est une hypothèse très pénalisante et physiquement irréaliste sur des échelles de temps inférieures à plusieurs jours.

Une marge conséquente existe donc entre la configuration réelle et l'hypothèse (non physiquement réaliste) d'un environnement adiabatique retenue dans le cadre de l'étude de la réactivité chimique faite sur des échantillons de moins d'un gramme présenté au paragraphe précédent.

Afin de démontrer, plus encore, la présence de marge dans le cas réel, un calcul a été effectué impliquant une sollicitation longue en température (24 heures à 130 °C en parois extérieures), un dégagement d'énergie de 225J/g (soit la quantité d'énergie pour élever la température de l'enrobé de 30 °C à 180 °C en conditions adiabatiques) et une température de déclenchement des réactions exothermique basse (50 °C).

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 22/34
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	CHAILE HAND IN A CHAILE AU DO 4 25105117 170000 170000 000000 H2 120000	
		Date : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE	DEN/DDGG	

Figure 16 : Comparaison entre le cas adiabatique pris en référence dans la démonstration de sûreté et les températures atteintes au cours du temps (24 h à 130 °C, 225J/g délivrés localement dès 50 °C)

Ces nouveaux calculs confirment les données expérimentales obtenues sur les échantillons de quelques kilogrammes. Les réactions chimiques se déroulant au sein de l'enrobé ne sont pas assez énergétiques pour provoquer localement un auto-échauffement ; la vitesse de montée en température est trop lente au centre du fût pour impliquer l'ensemble du volume.

La démonstration apportée dans les dossiers d'études des exploitants nucléaires remis en 2015 est ainsi confirmée par ces nouveaux calculs, avec des marges nouvelles dégagées.

Le travail se poursuivra jusqu'à fin 2017, en vue de compléter la connaissance du comportement des enrobés de boues bitumées avec des marges additionnelles. Cela se réalisera en confortant le domaine d'occurrence des réactions exothermiques tant en termes d'énergie dégagée dans la gamme de température attendue qu'en termes de température de déclenchement de ces réactions.

5. CONCLUSION SUR LES PROPRIETES DE STABILITE THERMIQUE DES COLIS DE BOUES BITUMEES ET LA MAITRISE DU RISQUE INCENDIE

- La dispersion des matières radioactives contenues dans un fût d'enrobé de boues bitumées n'est physiquement possible qu'en cas de sollicitation thermique incidentelle à au moins 300°C, ce qui provoquerait sa combustion par auto-inflammation. Cette température élevée ne peut pas être atteinte directement dans les fûts d'enrobés de boues bitumées conditionnés par 4 dans un conteneur de stockage béton, configuration envisagée en référence au stockage futur Cigéo. En effet, les tests expérimentaux reproduisant un évènement incidentel de type incendie d'origine externe au colis, avec un foyer très majorant en termes de puissance et d'énergie, ont été réalisés avec le design actuel des conteneurs de stockage. Tous les résultats indiquent que la température maximale atteinte dans le colis de stockage béton, et en surface des fûts de bitume, est de 100°C.
- D'autres effets empêchent par ailleurs la combustion de l'enrobé, notamment l'obligation d'une disponibilité de quantités importantes d'oxygène, selon le principe du triangle du feu (combustible, comburant et source d'ignition); les volumes de vides résiduels, occupés par l'air, sont très faibles à l'intérieur du conteneur de stockage béton.

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 23/34
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	CHAR HINK HINK CHART AN DO 4 25/08/17 17/18/10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 1	
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

- La pyrolyse de l'enrobé commence vers 200 °C. Elle nécessite un apport permanent d'énergie pour qu'elle puisse continuer. Cette configuration nécessiterait un maintien de cette température pendant plusieurs jours et n'affecterait qu'une partie du contenu d'un fût d'enrobé. Elle est réversible si la température baisse. Comme elle constitue un début de dégradation du confinement, ce critère a pourtant été retenu pour bâtir la démonstration de sûreté et disposer ainsi d'une marge conséquente vis-à-vis de la combustion, soit 100 °C.
- Comme la température extérieure au colis de stockage, liée à une situation incidentelle d'incendie, est insuffisante pour franchir les seuils de sûreté dégagés, l'énergie interne susceptible d'être apportée par des réactions exothermiques a également été prise en considération. Cette énergie dans la gamme de températures de 30 ℃ à 200 ℃ se révèle insuffisante pour élever la température de l'enrobé au-delà de 200 ℃. De plus, la libération d'énergie est un processus lent, qui se répartit dans un temps très long dans le cas d'un fût d'enrobé échelle 1. Elle n'a pas d'incidence significative sur les températures internes atteintes. Elle ne peut pas provoquer un auto-échauffement et, de fait, ne peut pas conduire aux températures hautes nécessaires pour déclencher une combustion.
- Les réactions exothermiques ne peuvent se produire que si la température de déclenchement permettant de franchir la barrière d'activation est atteinte, et qu'elles ne se sont pas produites auparavant. Or, les composés présents ont déjà été portés à des températures élevées lors du processus d'enrobage : 160 à 170 °C dans l'extrudeuse, supérieur à 120 °C à la coulée. Si une réaction chimique est possible dans cette gamme de température, elle a donc eu lieu au moment du refroidissement après la fabrication. Elle ne pourra plus se produire par la suite car les composés ont déjà réagi ensemble. Un déclenchement de réactions exothermiques à partir des températures basses n'est pas envisageable.
- Il faudrait de plus que les réactions exothermiques apportent suffisamment d'énergie pour provoquer un autoéchauffement de l'enrobé. La réactivité des boues est maintenant vérifiée. Elle doit être inférieure à 50J/g sur la gamme 30-180°C, pour la production de la STEL-Marcoule par exemple, soit une augmentation de température dans des conditions adiabatique de moins de 40°C. Ceci est très insuffisant pour faire monter la température réelle de l'intérieur d'un fût à une température de plus de 200°C.

Le travail de recherche qui sera conduit d'ici la fin de l'année 2017 permettra de quantifier plus précisément les températures de début de réaction, les énergies mises en jeu et d'augmenter les marges de sûreté pour chaque composition d'enrobés.

Les expériences de sollicitations thermiques ont été réalisées sur des matériaux simulant inactifs, donc non irradiés. Or sous irradiation, la matrice bitume se radiolyse, ce qui conduit à la présence de bulles de dihydrogène dispersées. Il a été démontré que la présence de bulles, et donc d'un milieu diphasique, pourrait modifier les échanges thermiques internes par conduction. Cette influence disparait si toutes les bulles contenues s'échappent du volume. Ceci se produit en environ une heure dans le cas d'un enrobé STEL qui serait chauffé à une température de 110°C. Cette température est nettement inférieure aux températures reliées aux réactions chimiques, et inférieure aux températures de référence pour les changements de caractéristiques physiques de l'enrobé. Il y a donc découplage entre l'échappement des bulles initialement présentes et les phénomènes de réactions exothermiques, dans le cas du scénario incidentel d'une sollicitation d'un fût d'enrobé de boues bitumées actives par un incendie externe. Les transferts de masse dans l'enrobé interviennent également quand la majorité des bulles initialement présentes se sont échappées. La démonstration de la maîtrise des risques liés à l'incendie est ainsi confirmée pour les enrobés réels soumis à irradiation interne, même si les expériences ont été réalisées sur des enrobés de boues bitumées non irradiés.

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 24/34
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	CHAR HOM RENDERED TO AN I DO 4 29/08/17 17/18/12/09/19 17/18/12/2009 08/156 (5:12/15/17)	
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

6. PROPRIETES DE CONFINEMENT A LONG TERME - REPRISE EN EAU

En situation de stockage, l'arrivée d'eau au contact des colis d'enrobés de bitume conduira progressivement au relâchement d'espèces minérales présentes dans les enrobés. La reprise en eau des enrobés est susceptible d'être également accompagnée par un phénomène de gonflement de la matrice bitumineuse. Le gonflement se développerait dans un premier temps en milieu libre, en fonction du taux de vide présent dans le colis et l'alvéole de stockage. Le phénomène de gonflement sera ensuite susceptible d'évoluer en milieu contraint dans l'hypothèse où l'enrobé occuperait la totalité du vide disponible dans le colis, et dans l'hypothèse de la disparition de tous les vides initiaux des alvéoles de stockage.

Le modèle conceptuel construit par l'Andra, retenu pour évaluer la sûreté à long terme du stockage des colis de déchets bitumeux, considère un relâchement des radionucléides contrôlé uniquement par les propriétés de solubilité du sel le plus soluble (NaNO₃) parmi l'ensemble des sels contenus dans les enrobés. Ce modèle est en fait très majorant de la réalité des phénomènes, car les radionucléides sont en fait retenus dans les autres sels dits insolubles tels que BaSO₄, PPFNi, etc. Ce modèle de comportement, basé sur la solubilité des sels, ne considère pas tous les processus liés aux mécanismes de transfert d'eau et de solutés dans le bitume :

- aucune propriété de confinement n'est ainsi attribuée par l'Andra à cette matrice, conduisant à une majoration des relâchements dans la solution d'altération.
- Toutefois malgré le caractère majorant de ce modèle, il permet de montrer l'absence d'impact radiologique à long terme sur le concept de stockage retenu par l'Andra, en lien avec les processus de reprise en eau puis de migration des radionucléides dans la barrière géologique.

L'objectif du programme de R&D conduit par les laboratoires de recherche du CEA est d'apporter des éléments de compréhension quant aux mécanismes de reprise en eau des enrobés de bitume, pour proposer :

- un modèle prenant en compte la réalité physico-chimique de ces mécanismes,
- et permettant d'adapter au plus juste niveau le caractère majorant des modèles de relâchement des radionucléides par les enrobés de bitume.

6.1 MECANISMES DE REPRISE EN EAU DE LA MATRICE BITUMINEUSE

La démarche déployée considère conjointement :

- un programme expérimental centré sur l'acquisition des données nécessaires à la compréhension et la quantification des phénomènes de reprise d'eau et de libération de sels sur des enrobés modèles,
- et un programme complémentaire d'intégration de ces données dans un modèle opérationnel capable de simuler l'altération du colis et le relâchement des espèces chimiques contenues dans l'enrobé (sels solubles, sels peu solubles et radionucléides) en conditions d'environnement du stockage géologique.

6.1.1 Connaissances générales des mécanismes de reprise en eau

La présence d'eau au contact des enrobés de bitume conduit à la prise en eau des enrobés et au relâchement des sels et des radionucléides en solution. Les mécanismes à l'origine de ces phénomènes sont :

- l'adsorption des molécules d'eau à la surface du bitume ;
- la diffusion de l'eau au sein de l'enrobé de bitume sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique de l'eau (suivant une loi de Fick) entre la surface et le cœur du colis ; la reprise d'eau par les sels solubles¹ et leur solubilisation intervient dès lors que l'activité chimique de l'eau dans le bitume atteint une valeur seuil, correspondant à celle d'une solution saline saturée (soit une activité chimique de 0,74). Si l'activité chimique de l'eau au contact des enrobés est inférieure ou égale à 0,74, aucune reprise d'eau par phénomène osmotique n'est attendue, ce qui est également observé expérimentalement ;
- la formation d'une zone altérée, perméable à toutes les espèces, observée expérimentalement. A partir des mesures de porosité, l'évolution dans le temps de l'épaisseur de la zone perméable et son évolution dans le temps a été évaluée ;
- le relâchement des sels solubles par transfert dans la zone perméable selon un phénomène diffusif ; Le relâchement des sels peu solubles est limité non seulement par leur diffusion à travers la zone perméable mais aussi par leur concentration à saturation dans la zone perméable ;
- le relâchement des radionucléides est limité par leur transfert diffusif ainsi que par leur concentration à saturation dans la zone perméable.

¹ Essentiellement NaNO₃ et en moindre quantité Na₂SO₄.

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 25/34
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	CHAR HINK HIS CHART AN DO 4 29/08/17 17/18/10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 1	
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

Si les sels peu solubles² et de faible taille ne contribuent pas directement à la prise en eau d'origine osmotique, il a été montré que leur présence en forte quantité forme au sein de l'enrobé un réseau percolant. L'existence de ce réseau percolant faciliterait le transfert de l'eau au sein de l'enrobé, accélérant ainsi les phénomènes de prise en eau et de relâchement de sels associés.

La force motrice responsable de la reprise en eau est le gradient de concentration entre les poches salines et la solution d'altération, et donc la force ionique dans les poches. La valeur de cette force ionique ne dépend pas seulement de la solubilité des sels fortement solubles (sulfate de sodium et nitrate de sodium), mais de l'ensemble des conditions chimiques locales (pH, équilibre sels inorganiques/solutions, présence de produits d'hydrolyse).

La présence de sels conduit à une élévation de pH, et à une hydrolyse du bitume, conduisant à la libération de produits d'hydrolyse susceptibles de complexer les cations des sels inorganiques des enrobés.

En fonction des conditions chimiques locales, ce phénomène de complexation induit une augmentation de la solubilité des sels et donc une augmentation de la force ionique locale.

De fait, le gradient de concentration entre les poches salines et le milieu extérieur augmente, impliquant une augmentation de la différence de pression osmotique. La reprise en eau augmente alors et induit un gonflement, dépendant de la perméabilité de la membrane bitume.

Enfin, ce gonflement conduit localement à une ouverture de porosité. L'interaction entre les sels solubilisés et la surface du bitume hydrolysé pourrait alors être à l'origine du maintien de cette porosité ouverte, malgré le comportement visqueux du bitume initialement sain.

L'ensemble des éléments de connaissances acquis dans le cadre de ce programme expérimental permet donc de décrire les paramètres physico-chimiques de premier ordre à l'origine des mécanismes de reprise d'eau de la matrice bitumeuse et d'en maîtriser l'ordonnancement au cours du temps. La description structurale (et microstructurale) des mécanismes mis en jeu constitue l'axe des études identifiées pour la poursuite de ce programme scientifique.

6.1.2 Influence de la composition de la solution au contact des enrobés de bitume

Dans les conditions d'environnement du futur stockage géologique, les scenarii considérés par l'Andra prévoient une resaturation en eau supérieure à 95% du site de stockage au-delà d'une période de 100 000 ans après fermeture du site. Cette eau entrant alors en contact avec les colis de déchet présentera un pH très basique et la valeur maximale retenue est égale à 13,2 car représentative de la solution porale d'un ciment frais.

Les conditions de pH basique de la solution aqueuse peuvent avoir une influence sur le comportement sous eau des enrobés de bitume. En premier lieu, pour une valeur de pH supérieure à 12,5, la matrice bitumineuse s'hydrolyse, modifiant les propriétés physico-chimiques et microstructurales de la matrice bitumeuse. Ce phénomène se caractérise par le relâchement en solution de produits d'hydrolyse, la sorption d'alcalins à la surface de la matrice hydrolysée et par l'apparition de piqûres observées à la surface altérée de la matrice (Figure 17).

Figure 17. Analyse microstructurale d'une matrice bitumeuse non altérée (à gauche) et d'une matrice bitumeuse altérée (à droite) dans une solution basique (pH 13,2).

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 26/34
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	CHAR IF MARK 2000 AU DO 4 2000 17 1100 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

D'autre part, la chimie de la solution d'altération (ici le pH) joue au premier ordre sur la solubilité des sels, notamment de l'hydroxyde de fer, celui-ci se comportant comme un sel de faible solubilité en milieu basique et de forte solubilité en milieu neutre. Les conditions de pH ont ainsi des conséquences directes sur la prépondérance du phénomène osmotique sur le transport de l'eau au sein du matériau (amplitude, cinétique du phénomène).

Les quantités d'eau reprises par l'enrobé de bitume STEL sont plus importantes dans des conditions d'altération en eau pure (de l'ordre d'un facteur 2 après 900 jours de mise sous eau) et elles ne semblent pas proportionnelles à la racine carrée du temps, quelles que soient les conditions d'altération (eau pure ou eau cimentaire). Ce constat contredirait l'hypothèse du régime diffusif majoritaire comme élément moteur de la reprise d'eau.

Toutefois, en envisageant un changement de pente après une dizaine de jours d'altération, la linéarité en √t est acquise dans chacune des deux zones (Figure 18). Les ruptures de pente observées sur le graphe de la Figure 18 seraient alors dues à des changements de force ionique, provoqués par l'hydrolyse du bitume et la modification des valeurs locales de pH, conduisant à une modification de la composition chimique de la solution contenue dans les poches salines de l'enrobé. La robustesse de cette hypothèse mécanistique de l'altération en milieu eau cimentaire (pH 13,2) implique la poursuite des expériences d'altération.

Figure 18. Evolution de la quantité d'eau prise lors de l'altération des enrobés de bitume STEL en eau pure et en eau dit cimentaire (pH 13,2).

Ainsi, les conditions de pH de l'eau au contact des enrobés de bitume influencent la microstructure et les mécanismes de reprise en eau de la matrice bitumeuse. Des conditions de pH basiques représentatives d'une eau cimentaire (pH 13,2) ne génère pas davantage de reprise eau et donc de gonflement (par reprise en eau) comparativement à des conditions d'eau pure.

6.1.3 Evolution du modèle analytique COLONBO

Le modèle et code de calcul COLONBO est développé au CEA dans le cadre du programme de recherche sur le comportement à long terme des colis de bitumes. Il est dédié au calcul de la cinétique de relâchement chimique et radiologique des enrobés de bitume en volume non contraint, selon une approche opérationnelle. Initialement, dans les années 2000, les versions analytiques et numériques du code COLONBO étaient développées conjointement pour les études de comportement à long terme des matrices de conditionnement. Pour le cas spécifique de la matrice bitumeuse, seule la version analytique, qui peut être considérée comme le noyau phénoménologique et mathématique de base du modèle, a été maintenue.

Dans ce modèle, le gonflement et la porosité sont supposés constants au cours de l'altération sous eau de la matrice bitumeuse, de même que les coefficients d'activité et les coefficients de diffusion des différentes espèces considérées pour permettre l'établissement d'une résolution analytique du système considéré. Dans cette approche, la zone saine (non-altérée) de l'enrobé n'est pas prise en compte car la diffusion de l'eau dans cette zone apparaît comme secondaire vis-à-vis du développement de la zone altérée. La résolution en géométrie 1D

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 27/34
de la recherche à l'industrie	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	CHAR HINK HINK CHART AN DO 4 25/08/17 17/18/10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 1	
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

plane proposée dans la version analytique du modèle, sans limitation de volume de la solution de lixiviation, a été adaptée à des géométries 1D cylindrique et sphérique. Ces résolutions ont été étendues dans le cadre plus général d'un volume de solution d'altération fini. Le développement de la version analytique permet le calcul de l'évolution temporelle du terme source au niveau de l'enveloppe externe du colis pour des géométries 1D plane, 1D cylindrique et 1D sphérique, en tenant compte d'un volume d'eau externe limité (et représentatif des conditions de stockage).

Pour le modèle opérationnel, le pH de l'eau porale permet de fixer une donnée d'entrée du calcul, à savoir l'activité de l'eau au contact du colis. Ce modèle a été testé initialement en considérant des conditions de reprise en eau pure et pour des conditions de pH inférieures à celui de l'eau cimentaire actuellement considérée comme représentative d'une eau porale de ciment frais (pH 13,2)

Un plan d'actions a par conséquent été défini et mis en œuvre avec un objectif d'extension du domaine de validité du modèle vers des conditions de pH plus élevées en s'appuyant sur les résultats expérimentaux acquis dans ces conditions de pH.

La validation initiale du modèle COLONBO a été menée en comparant les cinétiques de reprise d'eau et de relâchement des sels issues conjointement des calculs et des essais menés au laboratoire. Le choix d'une évolution en √t pour l'interprétation des cinétiques de reprise d'eau, a été lié à un comportement supposé majoritairement diffusif et est conforté par les observations expérimentales les plus récentes. Les ruptures de pente par rapport au comportement théorique, unique, envisagé pour COLONBO sont observées et sont interprétées à la fois sur des données expérimentales de reprise d'eau et de libération des sels. Cette apparente disparité est traitée dans le cadre d'une analyse statistique des résultats expérimentaux qui a permis d'établir une loi de comportement statistiquement représentative associée à une valeur de coefficient de diffusion de référence pour l'eau, indépendamment de la composition de l'eau d'altération considérée.

Figure 19. Cinétique de reprise en eau des enrobés de bitume STEL en milieu eau pure (à gauche) et en milieu eau cimentaire (pH 13,2) (à droite) - Comparaison des données acquises expérimentalement et par régression en √t.

Ainsi, les développements les plus récents du code COLONBO permettent d'étendre la loi analytique du code caractérisant l'altération de la matrice bitumeuse à des géométries 1D cylindrique et sphérique. De plus, l'analyse statistique des données expérimentales de l'altération de la matrice bitumeuse valide l'extension du domaine de validité du modèle opérationnel COLONBO pour des conditions de pH (13.2) représentatives des conditions d'environnement de stockage.

6.2 REPRISE EN EAU SOUS CONTRAINTE

Dans les conditions d'environnement où les enrobés de bitume subissent une contrainte mécanique de compression, les mécanismes liés à l'altération sous eau tels que décrits précédemment (absorption/diffusion d'eau, formation d'une zone altérée poreuse, relâchement des sels, ...) restent valides. Cependant la couche

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 28/34
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	CHAI HINK HINK CHAIT AT DO 4 23/08/17 17/08/19 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	.
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

poreuse dans le cas des déformations libres et située près de la surface étant re-comprimée, la porosité a tendance à se refermer, entrainant une diminution notable des propriétés de transfert de l'eau au sein de la matrice bitumeuse. Ainsi, l'application d'une contrainte de compression limite les phénomènes de reprise d'eau et de gonflement macroscopique. La conséquence potentielle, identifiée par l'Andra, est un remplissage progressif, à long terme, partiel ou total, des vides résiduels présents dans les alvéoles de stockage MAVL contenant ces colis de déchets, puis, éventuellement, l'apparition puis le développement d'une pression de gonflement une fois les vides remplis. La question à traiter est celle des conséquences d'une montée potentielle en pression sur le comportement mécanique des argilites du Callovo-Oxfordien, via le revêtement en béton, et à l'extrados de l'alvéole.

Des premiers calculs théoriques ont été réalisés par l'Andra, dans le cadre du programme de recherche quadripartite : les résultats indiquent un faible impact potentiel du gonflement des colis de boues bitumées sur l'extrados des alvéoles. Pour autant, le besoin est identifié de disposer de données physiques relatives aux taux de gonflement des enrobés par reprise d'eau, en volume contraint. L'étude en conditions de volume constant est menée en collaboration avec le centre de recherche scientifique SCK-CEN (Belgique).

Ainsi, des expériences d'altération sous eau d'enrobés de bitume STEL ont été initiées depuis environ 3 ans et se poursuivent à ce jour. La solution d'altération est une solution d'hydroxyde à pH 13,2, représentative des conditions d'environnement de stockage.

Dès la mise sous eau des enrobés de bitume (2 enrobés de bitume STEL), une augmentation de pression est observée, pour atteindre environ 16-18 MPa après 600 jours de mise sous eau (Figure 20).

Figure 20. Evolution de la pression de gonflement des enrobés STEL en fonction du temps

A ce stade de l'avancée des expériences, les valeurs de pression mesurée lors de la reprise en eau des enrobés de bitume n'excèdent pas 20 MPa. La valeur maximale d'asymptote reste encore à déterminer, en poursuivant les expériences sur de plus longues échéances.

Cette valeur de pression générée dans les conditions des expériences c'est-à-dire à volume quasi-constant, seront complétés par des expériences à contre pression-constante afin d'évaluer les vitesses de déformation pouvant être générées par la prise en eau des enrobés.

De plus, l'impact potentiel de la pression de gonflement des boues bitumées, conséquence de la reprise d'eau, sur le comportement mécanique des argilites du callovo-Oxfordien en champ proche des alvéoles MAVL sera in fine à quantifier en tenant compte des conditions opérationnelles de l'environnement de stockage. En effet, ce dernier se caractérise par des volumes de vide nombreux et significatifs, qu'il est essentiel de prendre en compte dans l'évaluation globale de l'évolution des alvéoles à long terme et de sa capacité à compenser des déplacements et contraintes de pression. Ces vides résiduels ont une capacité à absorber des gonflements potentiels du colis primaire de boues bitumées. Ils sont de plus types : espaces centimétriques entre le fût primaire de boues bitumées et le surfût métallique le contenant, espaces centimétriques entre le conteneur béton de stockage et le surfût métallique, espaces pluri-centimétriques dans l'alvéole entre les conteneurs de stockage béton, espaces pluri-décimétriques au-dessus des empilements de conteneurs de stockage béton, espaces

	Comportement physico-chimique et thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	NT	Page 29/34
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE		C 5-AL 9-AL 9 (10 C 5-AL 9 A) DO 4 29/08/17 11111111111111111111111111111111111	
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

endommagés à l'extrados des alvéoles suite au creusement initial, …). Un travail scientifique collaboratif entre les équipes du CEA et les équipes de recherche d'EDF est en cours pour modéliser les phénomènes physiques (dont le couplage mécanique) mis en jeu.

7. COMPORTEMENT SOUS RADIOLYSE-TERME SOURCE H₂

7.1 SYNTHESE DES EXPERIENCES D'IRRADIATION EXTERNE A FAIBLES DEBITS DE DOSE (BITUME STEL)

Le bitume sous irradiation se radiolyse et produit du dihydrogène. La production de ce gaz conduit à un gonflement du colis de boues bitumées, dont l'ampleur dépend de la capacité de la matrice à évacuer plus ou moins rapidement l'hydrogène produit.

Les études et recherches de l'effet du débit de dose sur ce gonflement et sur les caractéristiques rhéologiques des enrobés de bitume STEL ont été conduites jusqu'à présent en mettant en œuvre des débits de doses importants, de l'ordre de 5 kGy/h, permettant l'obtention rapide de doses intégrées comparables à celles qu'intégreront les fûts d'enrobés réels pendant la période d'entreposage sur le site producteur des enrobés STEL (Marcoule) puis pendant la période d'exploitation du site de stockage. Les études récentes intègrent l'effet de plus faibles débits de dose, jusqu'à 100 Gy/h, plus proches des conditions réelles, le débit de dose moyen des enrobés de bitume STEL étant inférieur à 1 Gy/h.

La comparaison des données acquises à fort (>700 Gy/h) et faible (<700 Gy/h) débit de dose conforte les connaissances acquises sur le comportement sous irradiation de la matrice bitumeuse :

- Le débit de dose influence la cinétique de production d'hydrogène et l'évolution de la rhéologie de la matrice. Ces deux phénomènes conduisent à une évolution de gonflement non linéaire en fonction du débit de dose. Notamment pour une dose intégrée donnée, la viscosité des enrobés de bitume augmente lorsque le débit de dose diminue du fait de la réticulation (et scission) des chaines polymères caractérisant la structure de la matrice bitumineuse qui augmente globalement la masse molaire moyenne des enrobés bitumes.
- 2. la teneur en sels dans l'enrobé influence également le gonflement radiolytique de l'enrobé avec l'observation d'une teneur en sels caractéristique pour laquelle le gonflement est maximal (pour un débit de dose donné). Ceci a été mis en évidence à 700 Gy/h sur des enrobés STEL pour lesquels la teneur en sels caractéristique est d'environ 35 % (Figure 21). Cette teneur caractéristique résulterait de la compétition entre :
 - a. le débit de production d'hydrogène de radiolyse limité par la teneur en matière radiolysable de l'enrobé, elle-même limitée par la teneur en sel de l'enrobé,
 - b. la viscosité de l'enrobé variant de manière inverse avec la teneur en sels.

Figure 21. Gonflement des enrobés STEL irradié avec un débit de dose de 700 Gy/h et une dose intégrée de 3 MGy en fonction de la teneur en sels et schématisation des phénomènes en compétition influençant le gonflement (TG_{max} : Taux de Gonflement maximal et Tc : Teneur Caractéristique en sel)

de la recherche à l'industrie	Comportement physico-chimique et thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	NT	Page 30/34
		C 3-AL 3-BAL 25 (25 (24 (25 (25 (25 (25 (25 (25 (25 (25 (25 (25	
		Date : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE		

Ainsi, une évolution de la teneur en sel au-delà de 35 % n'induit pas davantage de gonflement et le taux de gonflement des enrobés de bitume n'évolue pas de manière linéaire avec le débit de dose mais résulte de mécanismes en compétition entre la production d'hydrogène et l'évolution de la viscosité de la matrice.

Une campagne d'irradiation complémentaire à plus faible débit dose (100 Gy/h) sera dimensionnée pour l'acquisition de données complémentaires (gonflement, viscosité, ...) de façon à couvrir au mieux les plages d'intérêt.

7.2 SYNTHESE DES CALCULS DE TERME SOURCE H2 ET DE GONFLEMENT INDUIT (BITUME STEL)

Le code de calcul JACOB3 développé au CEA pour l'évaluation du gonflement radiolytique des enrobés bitumineux au cours du temps a été déployé pour toutes les familles produites industriellement à la STEL de Marcoule. Le code permet de disposer d'un outil de modélisation opérationnel intégrant :

- Un module permettant de calculer le terme source hydrogène ;
- Un module intégrant la loi rhéologique qui rend compte de l'évolution de la viscosité avec la dose ;

Afin de couvrir la variabilité radiologique des domaines de composition industriels, différents spectres types et enveloppes radiologiques alpha et béta-gamma ont été retenus (activités alpha et béta-gamma maximales).

Les enrobés de bitumes produit à la STEL de Marcoule ont été classés en 3 familles dépendant de l'année de fabrication :

- Famille Werner A dont la date de production est comprise entre 1979 et 1986
- Famille Werner B dont la date de production est comprise entre 1987 et 1994
- Famille STEL QP fabriquée à partir de 1995 selon le suivi « qualité produit ».

L'évolution de la viscosité des enrobés de bitume a été prise en compte en considérant un domaine de variation de viscosité variant de 1,65 MPa à 50 MPa, déterminé au cours de l'ensemble des campagnes d'irradiation des enrobés de bitume STEL.

Sur la base de cet outil de calcul, des taux de gonflement sont déterminés :

- pour les enrobés les moins actifs produits à la STEL de Marcoule, les taux de gonflement sont d'environ 6% au maximum, dans le cas où l'activité béta-gamma est maximale.
- pour les enrobés les plus actifs et pour des valeurs de viscosité retenue en donnée d'entrée très pénalisantes, le taux de gonflement atteindrait 70% au-delà de quelques décennies.

Les données montrent que quelles que soient les conditions ou hypothèses de calculs (pénalisantes), le terme source en H₂ n'excède jamais 10 L/an/fût primaire (Figure 22). Il est très rapidement inférieur à 1L/an/fût pour les fûts d'enrobés de bitume les moins actifs, et inférieur à 3 L/an/fût pour les plus actifs, au bout de quelques décennies après fabrication.

Figure 22. Evolution du terme source H₂ pour un enrobé STEL de composition et d'activité radiologique pénalisante et gonflement associé pour deux viscosités différentes caractérisant le domaine d'évolution de la viscosité au cours de l'irradiation (à gauche spectre béta-gamma maximal, à droite spectre alpha maximal).

Le caractère robuste et enveloppe du code a été validé et permet donc de quantifier de manière majorante les taux de gonflement (70% au maximum) et les débits d'hydrogène maximaux (<10 L/an/fut primaire) conséquence de la radiolyse de la matrice bitumeuse.

7.3 INTERPRETATION EN TERMES DE CONTRAINTE DE GONFLEMENT ET D'IMPACT SUR LA TENUE MECANIQUE DU COLIS DE STOCKAGE

Le comportement mécanique de colis de stockage béton sous l'effet du gonflement des enrobés sous radiolyse a été simulé par une mise en pression interne correspondante au gonflement des 4 fûts d'enrobé bitumineux. Le calcul mené sous CAT3M prend en compte explicitement le ferraillage du colis béton, à l'aide d'éléments finis linéiques ayant des nœuds communs avec le béton (maillages conformes).

Les principaux résultats acquis montrent que :

- Le comportement du surfût et des armatures de ferraillage du conteneur reste dans le domaine élastique.
- Dans le béton du conteneur, les contraintes principales sont maximales dans les zones singulières, mais restent inférieures à la limite en traction pour un gonflement de 70%.
- Dans le béton de remplissage, de la fissuration en traction peut apparaitre dans les zones singulières à partir d'un gonflement de 50 %. La plasticité se développe également dans les zones singulières à partir d'un gonflement de 30 %. Elle reste localisée dans ces zones jusqu'à un gonflement de 80 %.

Figure 23. Modélisation du maillage du corps du conteneur de stockage (à gauche) et de la déformation plastique dans le béton de remplissage du conteneur pour un taux de gonflement maximal (à droite).

En considérant, par hypothèse très majorante, un gonflement jusqu'à 100% des colis primaires d'enrobés de bitume, suite au phénomène de radiolyse, les simulations réalisées montrent que dans le champ des hypothèses des calculs, le colis de stockage béton de référence actuel pour un stockage à Cigeo conserve sa capacité de résistance mécanique, son intégrité physique et donc sa capacité de confinement.

8. CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

8.1 CONCLUSION SUR LA MAITRISE DU RISQUE INCENDIE

La démonstration de sûreté vis-à-vis de la tenue en température des colis d'enrobés de boues bitumées en stockage prend pour référence une température de 180 °C à ne pas excéder pour garantir l'absence de pyrolyse, qui n'intervient qu'à partir de la température de 200 °C, soit une marge de 20 °C.

La marge réelle de sûreté est beaucoup plus importante et égale à 120 °C : en effet, la perte irréversible de la fonction de sûreté de confinement des matières radioactives dans les enrobés bitumes ne peut s'atteindre qu'audessus de 300 °C, température d'inflammation du bitume

Une démonstration de sûreté complémentaire a été apportée dans l'étude :

- Un premier niveau de marge supplémentaire de sûreté a été pris en compte dans les études, telles que celles liées à des fluctuations et incertitudes sur les signaux mesurés au cours des expériences de détermination des propriétés thermiques. Elles confortent les conclusions précédentes : ces fluctuations et incertitudes ne sont pas assez énergétiques pour provoquer localement un auto-échauffement de l'enrobé en-dessous de 180 ℃.
- Un second niveau de marge de sûreté supplémentaire a été considéré, dans le cas réel du stockage. Un calcul a été effectué impliquant une sollicitation longue en température des colis (24 heures à 130 °C en parois extérieures), avec un dégagement d'énergie de 225J/g (soit la quantité d'énergie pour élever la température de l'enrobé de 30 °C à 180 °C en conditions adiabatiques qui ne sont pas physiquement réalistes) et une température de déclenchement hypothétique de réactions exothermique basse (50 °C).

	Comportement physico-chimique et thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	NT	Page 33/34
de la recherche à l'industrie			
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE	DEN/DDCC	

Cette démonstration de sûreté complémentaire conclut que l'énergie délivrée par des réactions exothermiques éventuelles (ou suite à un autre apport d'énergie ou à la prise en compte de conditions aux limites extrêmes) n'est pas suffisante pour élever jusqu'à 180 ℃ la température d'un enrobé entreposé à une température ambiante de l'ordre de 30 ℃.

Le travail de recherche dédié à la maîtrise du risque incendie sera poursuivi d'ici la fin de l'année 2017. Il produira une synthèse des températures de début de réaction réellement significatives, associées aux énergies mises en jeu, et représentative de chaque domaine industriel des compositions d'enrobés.

8.2 CONCLUSION SUR LA REPRISE EN EAU A LONG TERME EN VOLUME CONTRAINT

Des expériences d'altération sous eau et à volume contraint d'enrobés de bitume STEL sont en cours. La solution d'altération est représentative des conditions d'environnement de stockage (solution d'hydroxyde à pH 13,2 caractéristique de l'environnement cimentaire des alvéoles de stockage MAVL). A ce stade de l'avancée des expériences, les valeurs de pression mesurées lors de la reprise en eau des enrobés de bitume atteignent 20 MPa. La valeur maximale d'asymptote reste encore à déterminer, en poursuivant les expériences sur de plus longues échéances. Cette valeur de pression générée dans les conditions des expériences à volume quasi-constant, sera complétée par de nouvelles expériences à contre pression-constante. L'objectif est d'évaluer les vitesses de déformation pouvant être générées par la prise en eau des enrobés. De plus, l'impact potentiel de la pression de gonflement des boues bitumées, conséquence de la reprise d'eau à très long terme, sur le comportement mécanique des argilites du callovo-Oxfordien en champ proche des alvéoles MAVL sera *in fine* à quantifier en tenant compte des conditions opérationnelles de l'environnement de stockage. Un travail scientifique collaboratif entre les équipes du CEA et les équipes de recherche d'EDF est en cours pour modéliser les phénomènes physiques mis en jeu lors de la reprise en eau à volume contraint, dont le couplage mécanique avec l'environnement.

8.3 CONCLUSION SUR LA MAITRISE DU TERME SOURCE H2

Les études expérimentales complémentaires d'irradiation externe menées ont permis de quantifier les rendements de radiolyse d'enrobés de boues bitumées aux faibles débits de dose, plus représentatifs des conditions réelles. Sur ces bases, et quelles que soient les conditions ou hypothèses de calculs retenues (pénalisantes), le terme source en H₂ de radiolyse n'excède jamais 10 L/an/fût primaire. Il est très rapidement inférieur à 1L/an/fût pour les fûts d'enrobés de bitume les moins actifs, et inférieur à 3 L/an/fût pour les plus actifs, au bout de quelques décennies après fabrication.

Le caractère robuste et enveloppe d'un code intégré de radiolyse et de gonflement de fûts suite à la présence de bulles d'hydrogène a été testé, et validé. Il permet de quantifier de manière majorante les taux de gonflement (70% au maximum) et les débits d'hydrogène maximaux (<10 L/an/fut primaire) conséquence de la radiolyse de la matrice bitumeuse.

En considérant, par hypothèse très majorante, un gonflement jusqu'à 100% des colis primaires d'enrobés de bitume, suite au phénomène de radiolyse, les simulations réalisées par le passé sont confortées. Elles montrent que dans le champ des hypothèses des calculs, le colis de stockage béton de référence actuel pour un stockage à Cigeo, contenant 4 fûts primaires d'enrobés de boues bitumées, conserve sa capacité de résistance mécanique, son intégrité physique et donc sa capacité de confinement.

	Comportement physico-chimique et	NT	Page 34/34
de la recherche à l'industrie	thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà	CHALEHALE STORAL AU DO 4 29/06/17 17/MAZ 2000 07/06/16 (20/06/17	
		<u>Date</u> : 29/06/2017	Indice : A
	NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC		

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

^{iv} Composition chimique et variabilité associée aux boues et enrobés bitumineux de STE 2 et STE3 Note AREVA DMDR13-0032 du 5 décembre 2014.

^v Commission Nationale d'Évaluation des recherches et études relatives à la gestion des matières et des déchets radioactifs, Rapport d'évaluation N[°]6 de novembre 2012

^{vi} Prise en compte des effets de l'irradiation interne sur le comportement en situation d'incendie d'un enrobé de boues bitumées, Note CEA/DANS/SP2S NT-16-40 du é décembre 2016.

^{vii} Bilan des 8 essais de tenue au feu d'enrobés de boues bitumées à l'échelle du kg (Campagne d'essais 2013), Note CEA/DEN/DANS/SP2S/NT/14-016/A de décembre 2014

viii Comportement en température des colis d'enrobés de boues bitumées, Note DEN/DANS/SP2S/NT/14-035-A de décembre 2014

^{ix} M. Mouazen, Evolution des propriétés rhéologiques des enrobés bitume, vers une loi vieillissement/viscosité, Thèse de doctorat, ENSMP, 2011

× A. Marchal, Modélisation du gonflement radiolytique d'enrobés bitumineux, Thèse de doctorat, ENSMP, 2015

xi A. Akou, Gonflement radiolytique des enrobés bitumineux aux faibles débits de dose, DEN/MAR/DTCD/SPDE/NT/2014/DO n 25/indice A

xⁱⁱ Etude de la variabilité de la composition chimique des enrobés bitumineux sur le comportement thermique : méthodologie, Note CEA DEN/MAR/DTCD/SPDE/NT 2014/DO n °23 du 11 décembre 2014

xⁱⁱⁱ Plan d'expérience pour l'étude de la réactivité thermique des enrobées STE La Hague (STE2/STE3) et STEL Marcoule (Période 3/4), Note CEA/DPAD/CMDT/NT/2014-012 du 19 décembre 2014

xiv Synthèse des essais d'incendie réel sur un colis de stockage MAVL dans sa configuration de stockage, Note ANDRA CG-TE-D-NSY-AMOA-SR1-0000-14-0116

^{xv} Synthèse des résultats des trois essais thermiques sur les colis de stockage B2.1 d'enrobés bitumineux, Note ANDRA CG-TE-D-NSY-AMOA-SR1-0000-14-0118

ⁱ Programme de R&D CEA-Andra-AREVA-EDF sur le comportement des colis de boues bitumées, NT CEA/DEN/DADN DO 103, 23/03/2013.

ⁱⁱ Le stockage souterrain des colis de déchets bitumés. Rapport du Cabinet du Haut-commissaire à l'énergie atomique. Janvier 2014.

ii Domaine de composition des enrobés bitumineux produits par la STEL de Marcoule, Note CEA/DEN/DADN DO 260 du 15 décembre 2014