ETUDE DES MECANISMES DE GENERATION DES MICROPARTICULES DE SILICE RICHES EN CESIUM DE FUKUSHIMA DAICHI PAR SYNTHESE EXPERIMENTALE

H. Laffolley^{1,2*}, M. Yu^{1**}, C. Journeau¹ et B. Grambow²

¹CEA, DES, IRESNE, DTN, Laboratoire d'étude et d'Expérimentation pour les Accidents Graves, Cadarache 13108 St-Paul-Lez-Durance, France ²SUBATECH (IMT Atlantique, CNRS-IN2P3, Université de Nantes), 44307, Nantes, France *Courriel de l'orateur : hugo.laffolley@cea.fr

TITLE

Generation mechanism study of Fukushima Daiichi Cs-bearing microparticles through experimental synthesis

RESUME

L'accident de la centrale nucléaire de Fukushima Daiichi a entraîné des rejets radioactifs d'un nouveau genre dans l'environnement. Ces rejets se caractérisent par des microparticules de silice amorphe riches en césium radioactif et insolubles dans l'eau, transportées sur plusieurs centaines de kilomètres. Le processus de génération et la source de silicium sont, à ce jour, encore sujets à débat, mais plusieurs hypothèses ont été formulées. Une synthèse expérimentale par interaction corium béton dans des conditions proches de l'accident a été entreprise afin de collecter et d'étudier les aérosols générés. Le procédé permet avec succès de générer des particules de silice expérimentales similaires aux vraies, avec malgré tout l'émergence substantielle de particules plus petites (un ordre de grandeur inférieur). Les observations suggèrent que ceci pourrait être de résultat de la compétition entre des phénomènes de génération mécanique d'aérosols et de formation par condensation/nucléation grâce à la découverte de particules combinées.

ABSTRACT

Fukushima Daiichi nuclear power station accident led to a new kind of radioactive release into the environment. This pollution consists of insoluble amorphous silica particles containing radioactive Cs and having a micrometric diameter. The generation process is still under investigation but several hypotheses have been suggested. An experimental synthesis through molten core concrete interaction has been carried on to collect and study the aerosols. The experimental set-up has successfully led to the generation of silica particles similar to those from Fukushima, but also of smaller silica particles with a diameter one order of magnitude below. Analyses suggest that a competition between mechanical melt breakup generation and condensation/nucleation could occur in the experimental set-up thanks to the observation of combined particles.

MOTS-CLÉS: Fukushima Daiichi, CsMP, rejet radioactif, synthèse expérimentale, Plinius / **KEYWORDS**: Fukushima Daiichi, CsMP, radioactive release, experimental synthesis, Plinius

1. INTRODUCTION

Dans la nuit du 14 au 15 mars 2011, une équipe de chercheurs basée à Tsukuba, à 170 km au sud-ouest de la centrale nucléaire de Fukushima Daiichi (1F) a découvert une forme particulière de rejet radioactif (Adachi et al., 2013). Ces particules micrométriques radioactives sont constituées majoritairement de silice vitreuse (ou amorphe) et incluent également d'autres espèces pouvant provenir des réacteurs nucléaires. Parmi ceux-ci, le césium, au travers de ces radioisotopes ¹³⁴Cs et ¹³⁷Cs (demi-vies respectives de 2 et 30 ans) confère à ces microparticules nommées « CsMP de type-A» leur radioactivité (Kogure et al., 2016; Yamaguchi et al., 2016). Les travaux qui ont suivi ont permis d'établir que les CsMP étaient insolubles dans l'eau, et qu'elles avaient été générées abondamment, en faisant une forme de rejet majeur de la catastrophe (Okumura et al., 2019a; Suetake et al., 2019). À ce jour, plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer le mécanisme de formation, mais peu de travaux expérimentaux ou de modélisation ont été entrepris pour éclaircir ce point (Hidaka, 2021; Ohnuki et al., 2019; Rizaal et al., 2020; Zheng et al., 2022).

Parmi ces hypothèses, l'interaction corium¹-béton (ICB) est envisagée comme processus source des CsMP, car le béton basaltique utilisé pour la construction d'1F est riche en silice et présente des similitudes de composition avec les autres éléments mineurs qui composent les CsMP (Journeau and Piluso, 2020). Ceci nécessite que le corium ait rompu la seconde barrière de confinement (circuit primaire et cuve) pour se déverser sur le radier en béton. Les aérosols qui résultent d'une ICB le peuvent selon différents phénomènes : (i) lors de l'arrivée du corium à des températures souvent supérieures à 2000°C sur le béton, ce dernier va se

¹ Le corium est le nom donné au « magma » à haute température formé par la fusion du cœur. Il inclut du combustible, des produits de fission, de l'absorbant neutronique ou encore des matériaux structurels comme des alliages de zirconium ou de l'acier.

^{**} Affiliation actuelle : Departement of Mechanical Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong, China

dégrader et fondre, entrainant la production de gaz, comme de la vapeur d'eau ou du CO₂, qui par ascension dans le bain de corium peut produire des gouttelettes par explosion des bulles de gaz et les mettre en suspension dans l'atmosphère (Powers et al., 1986); (ii) également, le Zr non ou sous-oxydé du corium va réagir avec la silice du béton dans une réaction exothermique capable de générer du SiO gazeux à haute température, qui pourra par la suite se combiner à de l'oxygène et condenser en SiO₂ (Laffolley et al., 2022b; OECD/NEA, 2017).

2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental VITAE (VITi-AErosol) de la plateforme PLINIUS (dédiée à l'étude des accidents graves au CEA Cadarache) a permis d'étudier les aérosols générés lors d'une interaction entre du corium simulant et du béton, dans des conditions représentatives de l'accident d'1F (Journeau et al., 2022). Le mélange représentatif de l'ICB placé dans un creuset en zircone est porté à haute température grâce au chauffage par induction indirecte (couplage inductif sur du tungstène puis transfert thermique radiatif vers le creuset). L'enceinte du four VITI est en acier inoxydable et refroidie par eau. Le chauffage est réalisé dans une atmosphère de N₂, juste au-dessus de la pression atmosphérique en enceinte close pour maximiser les interactions entre les différentes espèces. La température est d'abord montée progressivement jusqu'à environ 1300°C (en 30 minutes) pour laisser les espèces dégazer et pour fondre le béton, puis un échelon de puissance est appliqué pour atteindre une température d'environ 2100°C en 1 à 2 minutes. Le prélèvement d'aérosols est ensuite réalisé grâce à une ligne de collecte chauffée à 150°C et dirigé vers une membrane filtrante très haute efficacité en PTFE (Ø47 mm), vers un dispositif de suivi du nombre de particules Pegasor PPS-M, vers un barboteur et occasionnellement vers un impacteur en cascade Dekati DLPI+.

3. RESULTATS

Ce protocole expérimental est en mesure de générer des particules semblables aux CsMP d'1F, notamment concernant la composition chimique (Laffolley et al., 2022a). En revanche, deux granulométries ont été constatées sur la majorité des essais : des particules micrométriques (PM) et des particules submicrométriques (PSM) (10⁻⁷ ou 10⁻⁸ m). Les PSM sont très largement majoritaires en nombre et en masse, même après un lavage des aérosols à l'eau déminéralisée pour éliminer les aérosols solubles. Lors de l'observation détaillée des PM, il est possible de constater que leur forme est globalement sphérique, mais que l'état de surface est variable selon les particules. Certaines PM ont une surface plutôt lisse, semblable aux CsMP de Fukushima, mais certaines semblent avoir un dépôt de PSM sur leur surface, plus ou moins intégré à la matrice de silice (Figure 1).



Figure 1. CsMP expérimentales par imagerie de microscopie électronique à balayage. Diamètres approximatifs de a) à f) respectivement : 2.0 µm, 3.4 µm, 4.4 µm, 1.8 µm, 2.5 µm et 3.0 µm.

4. DISCUSSION

Lors d'une ICB, deux phénomènes physiques sont avancés pour justifier la production d'aérosols : l'entraînement mécanique et la condensation de vapeur. La dégradation du béton et l'interaction des phases métalliques du corium avec le béton génèrent une grande quantité de gaz qui traversent le bain. Si le flux de gaz est assez important, il forme un régime « bouillonnant » plus agité qu'un bullage, avec la capacité d'entraîner du corium (liquide ou solide) vers l'atmosphère pour générer des aérosols. Dans le cas d'un flux de gaz moindre, c'est l'éclatement des bulles qui provoque des gouttelettes qui peuvent être mises en suspension. S'ajoute donc à ce phénomène la possibilité que les gaz générés par l'ICB condensent et forment des aérosols par nucléation homogène ou hétérogène. De ce fait, l'aspect des particules Figure 1b, Figure 1c, Figure 1e et Figure 1f suggère qu'un phénomène combiné pourrait être à leur genèse. La Figure 2 propose des mécanismes dans lesquels des PM sont formées par entraînement mécanique ou par condensation et

coagulation, proche de la du bain de corium. Puis elles s'éloignent de la source chaude par ascension convective et vont rencontrer des PSM déjà formées dans les zones plus froides. En fonction de la température, la silice amorphe peut être un liquide de viscosité variable, voire un solide ; ayant un impact sur l'aspect final de la particule combinée. Les PM lisses pourraient résulter soit de particules n'ayant pas rencontré de PSM sur leur chemin avant d'être solides, soit de gouttelettes et de PSM, tous deux suffisamment liquides à leur rencontre pour parfaitement coalescer et former une particule lisse. Cette dernière hypothèse peut être supportée par des analyses chimiques qui ont été menées sur certaines CsMP d'1F. Les PM expérimentales ont une composition chimique proche des oxydes légers du corium (béton et acier) avec notamment de l'Al et du Ca (Laffolley et al., 2022a). Or certaines CsMP d'1F présentent un profil de concentration en Cs croissant à mesure que l'on s'éloigne du centre de la particule (Okumura et al., 2019b). Le Cs étant parmi les produits de fission les plus volatils (Pontillon and Ducros, 2010), l'atmosphère de l'enceinte devait en être riche au moment de l'ICB. Si tant est que des PSM aient existé lors de l'accident, leur composition aurait pu être plus riche en Cs et la coalescence avec des PM aurait pu créer ces profils de concentration variable.



Figure 2. Représentation schématique des hypothèses de génération impliquant le processus de condensation et le processus mécanique (explosion de bulles). La nucléation puis coalescence de particules submicrométriques pour mener à des particules micrométriques uniquement n'est pas représentée envisagée.

La faible occurrence de PSM pour les CsMP de Fukushima, ou de particules similaires à celles de la Figure 1 pourrait s'expliquer par la différence d'échelle entre le réacteur et le dispositif expérimental. Les différences majeures sont la masse de corium mise en jeu (et donc ses dimensions géométriques), les dimensions de l'enceinte de confinement, la durée de l'interaction et éventuellement la composition chimique. Par exemple, la hauteur de bain parcourue par une bulle dans le cas du réacteur est 1 à 2 ordres de grandeur supérieurs, la bulle peut donc atteindre sa vitesse terminale ou a minima l'approcher davantage que dans l'expérience et générer plus de gouttelettes. Egalement, pour avoir une collecte efficace dans le dispositif expérimental, la convection est forcée par un gaz porteur à une vitesse de l'ordre de 10 m/s, ce qui peut supposément être bien supérieur à la convection qui a lieu dans le réacteur et donc influencer la thermique des gouttelettes, la nucléation, la coagulation, etc. Enfin, la durée de l'interaction a pu être beaucoup plus longue dans le cas de l'accident avant le rejet vers l'atmosphère, influençant une nouvelle fois la composition du mélange, de l'atmosphère et la dynamique des aérosols.

Concernant, l'étude des CsMP d'1F de type-A, seules des particules micrométriques ont initialement été retrouvées. Cependant des travaux suggèrent qu'il n'y aurait pas de limite de taille minimale grâce à l'observation de particules avec un diamètre de quelques centaines de nanomètres (Okumura et al., 2019c). Ceci pourrait être un biais crée par la méthode d'isolement des CsMP qui consiste à les identifier par des écrans radio-luminescents et de choisir les points les plus radioactifs, souvent révélateurs des plus grosses particules.

Concernant la surabondance expérimentale des PSM vis-à-vis des PM, le procédé de collecte pourrait également y être impliqué de deux façons. Lors du cheminement dans la ligne de collecte, les aérosols passent par un diluteur qui n'a pas une réponse uniforme pour tous les diamètres de particule, favorisant les PSM. Egalement, une modélisation numérique de la section d'essai en suivi de particule (couplé à la thermique) a permis des révéler que l'efficacité de la collecte des particules de diamètre 0.1 µm était deux fois supérieure à celle des particules de diamètre 1 µm.

5. CONCLUSION

Le dispositif expérimental VITAE a été adapté pour étudier la génération d'aérosols lors d'une interaction corium béton pour tenter de comprendre les mécanismes de formation des microparticules de silicate riches en radiocésium rejetées lors de l'accident de Fukushima Daiichi. L'analyse des aérosols insolubles collectés par microscopie électronique à balayage a permis d'observer des particules micrométriques similaires à celles de Fukushima, mais aussi de nombreuses particules submicrométriques, parfois collées ou fusionnées à la surface des plus grosses. Les hypothèses formulées quant aux mécanismes de génération pourraient justifier la composition radialement variable de certaines CsMP de Fukushima, mais aussi faire le parallèle avec des travaux qui ont mené à la découverte de CsMP submicrométriques indiquant qu'il n'existe pas de limite inférieure de taille. La différence entre l'occurrence de ces deux dimensions est en revanche probablement liée à un effet d'échelle entre le réacteur et le dispositif expérimental.

6. **BIBLIOGRAPHIE**

- Adachi, K., Kajino, M., Zaizen, Y., Igarashi, Y., 2013. Emission of spherical cesium-bearing particles from an early stage of the Fukushima nuclear accident. Sci Rep 3, 2554. https://doi.org/10.1038/srep02554
- Hidaka, A., 2021. Identification of Carbon in Glassy Cesium-Bearing Microparticles Using Electron Microscopy and Formation Mechanisms of the Microparticles. Nuclear Technology 1–17. https://doi.org/10.1080/00295450.2021.1929767
- Journeau, C., Bouyer, V., Charollais, F., Chikhi, N., Delacroix, J., Denoix, A., Laffolley, H., Mattassoglio, C., Molina, D., Piluso, P., Sauvecane, P., Thilliez, S., Turquais, B., Suteau, C., 2022. Upgrading the PLINIUS platform toward smarter prototypic-corium experimental R&D. Nuclear Engineering and Design 386, 111511. https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2021.111511
- Journeau, C., Piluso, P., 2020. Molten Core Concrete Interaction, in: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11727-8
- Kogure, T., Yamaguchi, N., Segawa, H., Mukai, H., Motai, S., Akiyama-Hasegawa, K., Mitome, M., Hara, T., Yaita, T., 2016. Constituent elements and their distribution in the radioactive Cs-bearing silicate glass microparticles released from Fukushima nuclear plant. Microscopy (Tokyo) 65, 451–459. https://doi.org/10.1093/jmicro/dfw030
- Laffolley, H., Journeau, C., Delacroix, J., Grambow, B., Suteau, C., 2022a. Synthesis of Fukushima Daiichi Cs-bearing microparticles through molten core-concrete interaction in nitrogen atmosphere. Nuclear Materials and Energy 33, 101253. https://doi.org/10.1016/j.nme.2022.101253
- Laffolley, H., Journeau, C., Thilliez, S., Grambow, B., 2022b. Thermodynamics of aerosols during a molten core-concrete interaction at Fukushima Daiichi Unit 2 conditions. The 10TH European Review Meeting on Severe Accident Research (ERMSAR2022), Karlsruhe, Germany. https://doi.org/10.5445/IR/1000151444
- OECD/NEA, 2017. State-of-the-Art Report on Molten Corium Concrete Interaction and Ex-Vessel Molten Core Coolability 365.
- Ohnuki, T., Satou, Y., Utsunomiya, S., 2019. Formation of radioactive cesium microparticles originating from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident: characteristics and perspectives. Journal of Nuclear Science and Technology 56, 790–800. https://doi.org/10.1080/00223131.2019.1595767
- Okumura, T., Yamaguchi, N., Dohi, T., Iijima, K., Kogure, T., 2019a. Dissolution behaviour of radiocaesium-bearing microparticles released from the Fukushima nuclear plant. Sci Rep 9, 3520. https://doi.org/10.1038/s41598-019-40423-x
- Okumura, T., Yamaguchi, N., Dohi, T., Iijima, K., Kogure, T., 2019b. Inner structure and inclusions in radiocesium-bearing microparticles emitted in the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. Microscopy 68, 234–242. https://doi.org/10.1093/jmicro/dfz004
- Okumura, T., Yamaguchi, N., Kogure, T., 2019c. Finding Radiocesium-bearing Microparticles More Minute than Previously Reported, Emitted by the Fukushima Nuclear Accident. Chem. Lett. 48, 1336–1338. https://doi.org/10.1246/cl.190581
- Pontillon, Y., Ducros, G., 2010. Behaviour of fission products under severe PWR accident conditions The VERCORS experimental programme—Part 2: Release and transport of fission gases and volatile fission products. Nuclear Engineering and Design 240, 1853–1866. https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.06.024
- Powers, D.A., Brockmann, J.E., Shiver, A.W., 1986. VANESA: a mechanistic model of radionuclide release and aerosol generation during core debris interactions with concrete (No. NUREG/CR-4308, SAND-85-1370, 5150148). https://doi.org/10.2172/5150148
- Rizaal, M., Nakajima, K., Saito, T., Osaka, M., Okamoto, K., 2020. Investigation of high-temperature chemical interaction of calcium silicate insulation and cesium hydroxide. Journal of Nuclear Science and Technology 57, 1062–1073. https://doi.org/10.1080/00223131.2020.1755733
- Suetake, M., Nakano, Y., Furuki, G., Ikehara, R., Komiya, T., Kurihara, E., Morooka, K., Yamasaki, S., Ohnuki, T., Horie, K., Takehara, M., Law, G.T.W., Bower, W., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2019. Dissolution of radioactive, cesium-rich microparticles released from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant in simulated lung fluid, pure-water, and seawater. Chemosphere 233, 633–644. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.248
- Yamaguchi, N., Mitome, M., Kotone, A.-H., Asano, M., Adachi, K., Kogure, T., 2016. Internal structure of cesium-bearing radioactive microparticles released from Fukushima nuclear power plant. Scientific Reports 6. https://doi.org/10.1038/srep20548
- Zheng, L., Yan, B., Peng, B., Li, H., Jiang, Z., Ueda, S., 2022. A proposed formation mechanism of the Type-A radiocaesium-bearing microparticles released from Units 2/3 during the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. Journal of Nuclear Materials 563, 153623. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153623