

Matrices de confinement pour les déchets nucléaires : corrosion des métaux dans les conditions de stockage

Céline Cannes

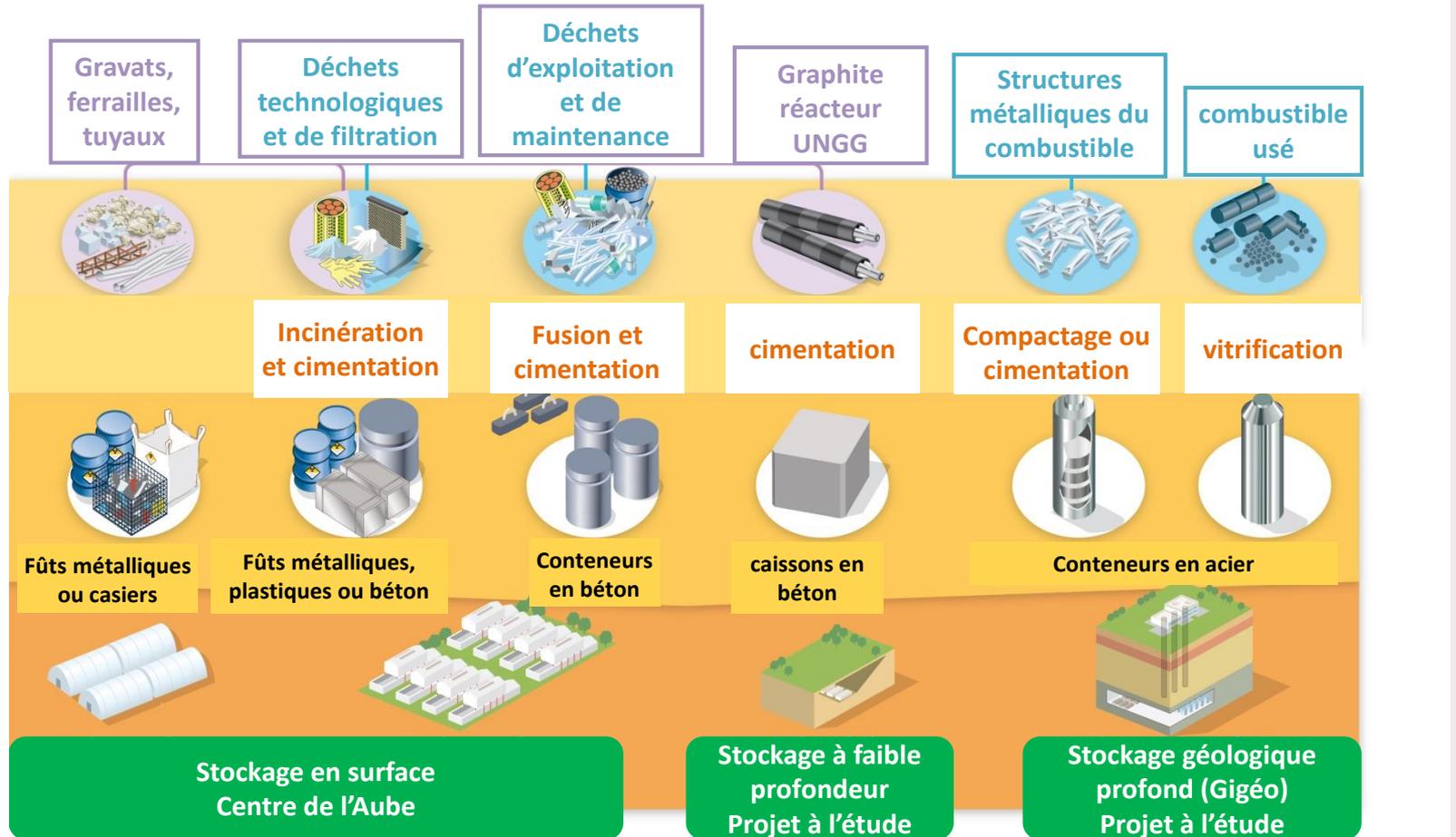
**Unité mixte de recherche
CNRS-IN2P3
Université Paris-Sud 11**

91406 Orsay cedex
Tél. : +33 1 69 15 73 40
Fax : +33 1 69 15 64 70
<http://ipnweb.in2p3.fr>

Gestion des déchets radioactifs

Démantèlement des centrales

Exploitation des centrales



FA - VC

FA - VL

HA et MA-VL → Bq/g

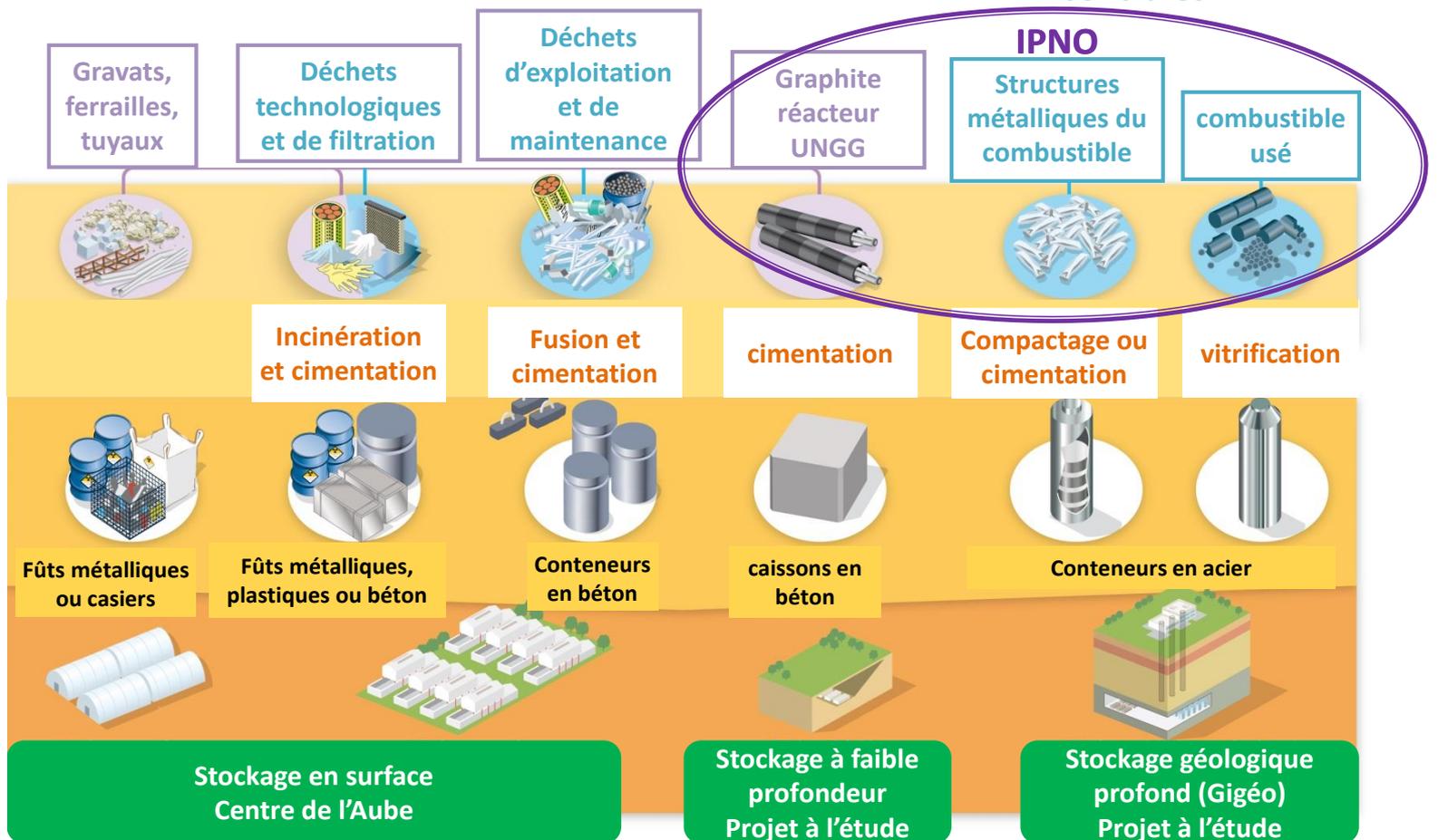
Radioactivité : FA (faible activité) ; MA (moyenne activité) ; HA (haute activité)

Période de vie : VC (vie courte) ; VL (vie longue)

Gestion des déchets radioactifs

Démantèlement des centrales

Exploitation des centrales



Conditionnement par les producteurs

Gestion du stockage par l'Andra

FA - VC

FA - VL

HA et MA-VL → Bq/g

Radioactivité : FA (faible activité) ; MA (moyenne activité) ; HA (haute activité)
Période de vie : VC (vie courte) ; VL (vie longue)

Etudes développées de 2012 -2017 :

**Confinement des
déchets radioactifs par cimentation**

démantèlement des centrales UNGG* :

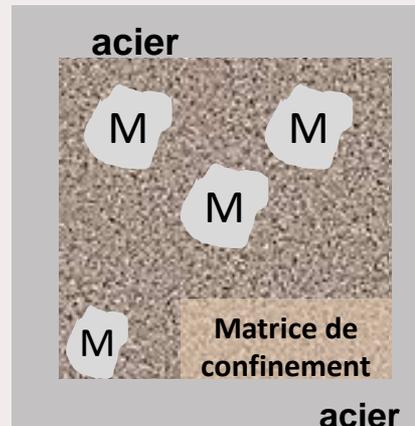
- U (combustible)
- Mg-Zr (gaines du combustible)
- Tube en graphite
- Al (container et bouchon)



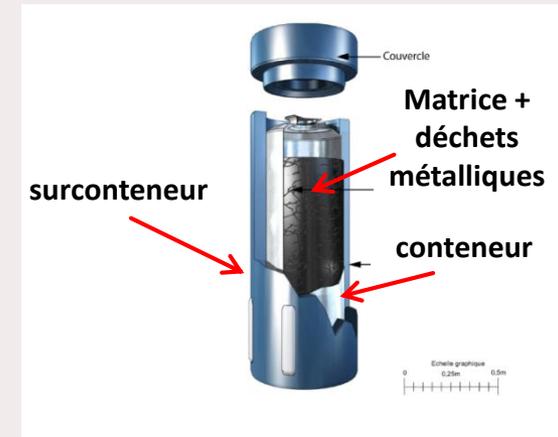
Gaine de combustible des réacteurs UNGG



**Production de déchets
FA et MA - VL**



Colis primaire



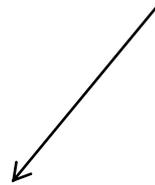
Colis de stockage



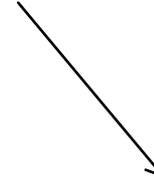
Risque de corrosion des déchets métalliques et du fût en acier

* UNGG : Uranium Naturel Graphite Gaz

Corrosion :
réaction redox entre un métal et un oxydant

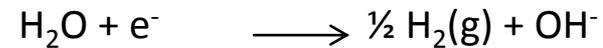


Oxydation du métal
(déchets ou fût)

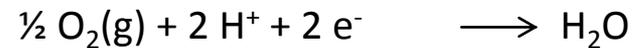


Réduction d'un oxydant

Eau contenue dans les pores :

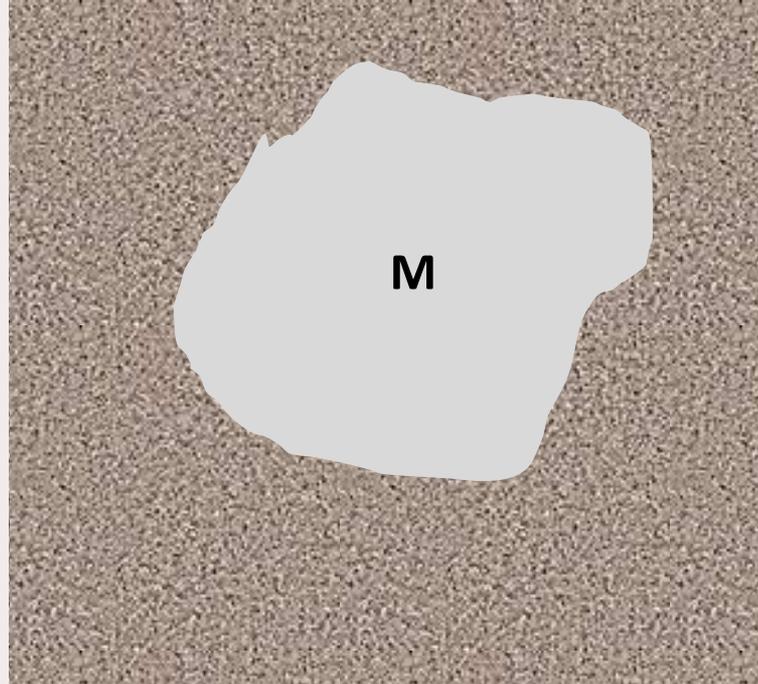


Oxygène piégé dans la matrice :

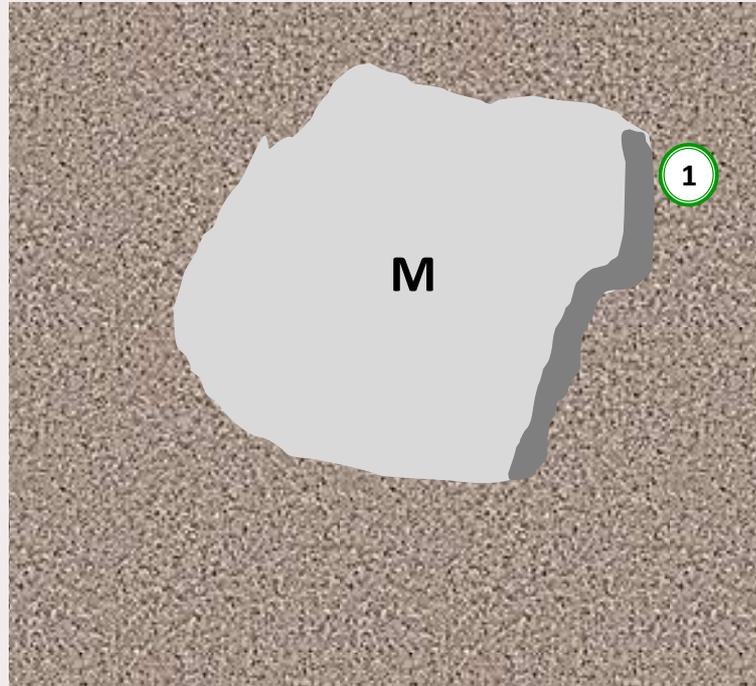


Autres oxydants contenus dans la matrice

Risques engendrés par la corrosion des déchets métalliques



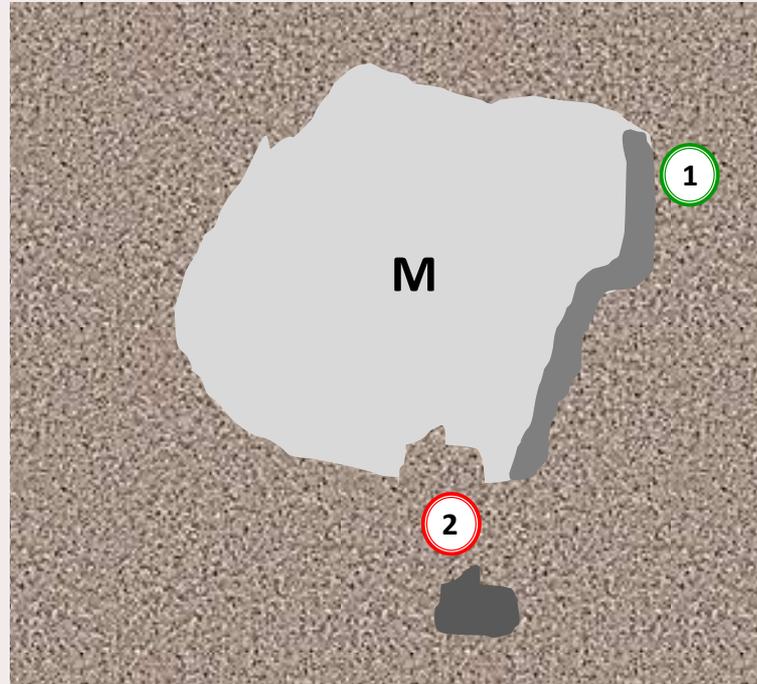
Risques engendrés par la corrosion des déchets métalliques



Produits de corrosion à
la surface du métal :

- 1 couche protectrice
- corrosion limitée

Risques engendrés par la corrosion des déchets métalliques



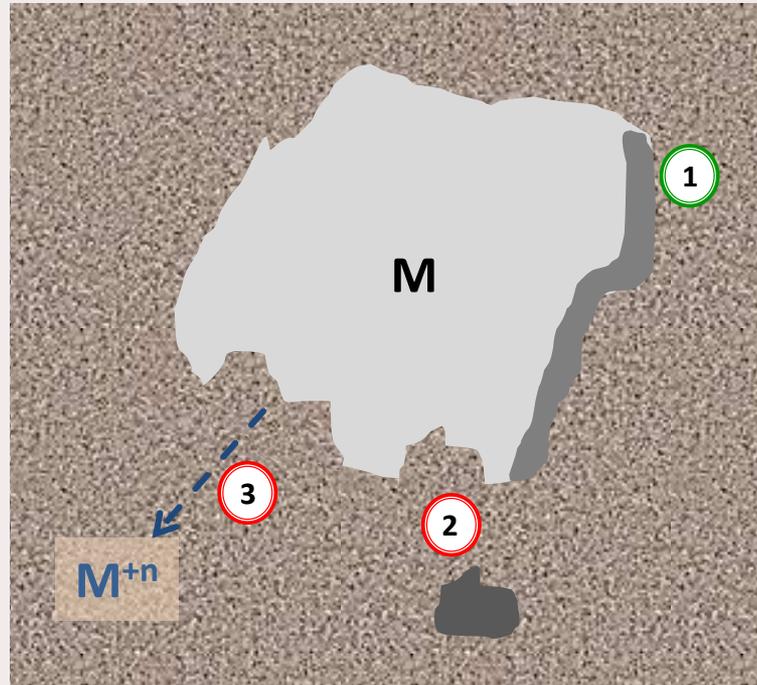
Produits de corrosion à
la surface du métal :

- 1 **couche protectrice**
corrosion limitée

Produits de corrosion non adhérents :

- 2 **Gonflement de la matrice**
Risque de fissuration et
perte de confinement

Risques engendrés par la corrosion des déchets métalliques



Produits de corrosion à
la surface du métal :

- 1 **couche protectrice**
corrosion limitée

Dissolution du métal et réaction possible
avec les espèces dans la matrice :

- 3 **Modification des propriétés**
physico-chimiques de la matrice

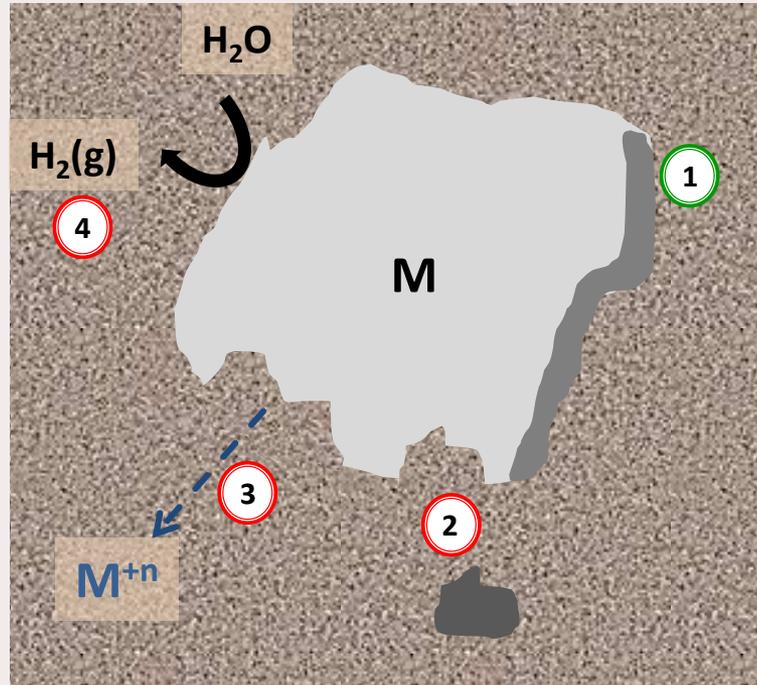
Produits de corrosion non adhérents :

- 2 **Gonflement de la matrice**
Risque de fissuration et
perte de confinement

Risques engendrés par la corrosion des déchets métalliques

Production de H_2 (g)

- 4 **Risque de fissuration
ou de montée en
pression du colis**



Produits de corrosion à la surface du métal :

- 1 **couche protectrice
corrosion limitée**

Dissolution du métal et réaction possible avec les espèces dans la matrice :

- 3 **Modification des propriétés
physico-chimiques de la matrice**

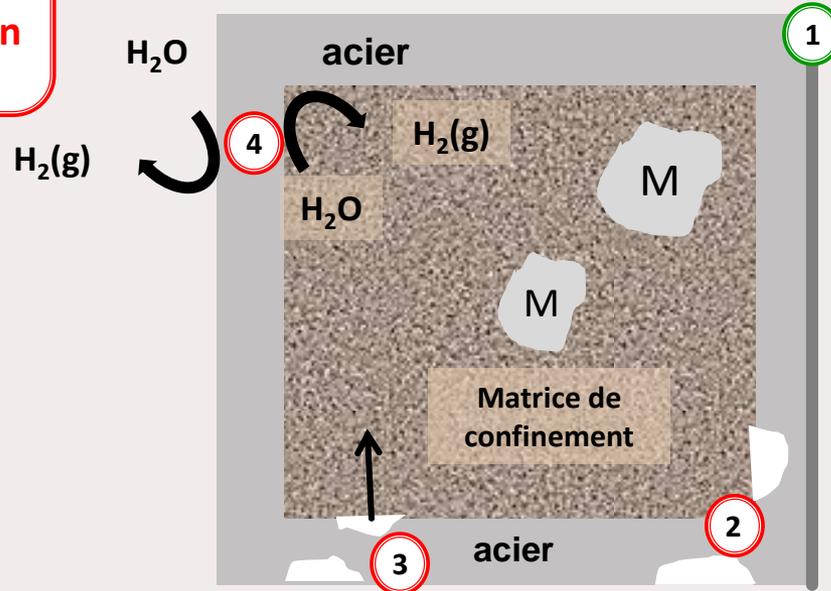
Produits de corrosion non adhérents :

- 2 **Gonflement de la matrice
Risque de fissuration et
perte de confinement**

Risques engendrés par la corrosion du conteneur en acier

Production de H₂ (g)

- ④ **Risque de fissuration ou de montée en pression du colis**



Produits de corrosion à la surface de l'acier :

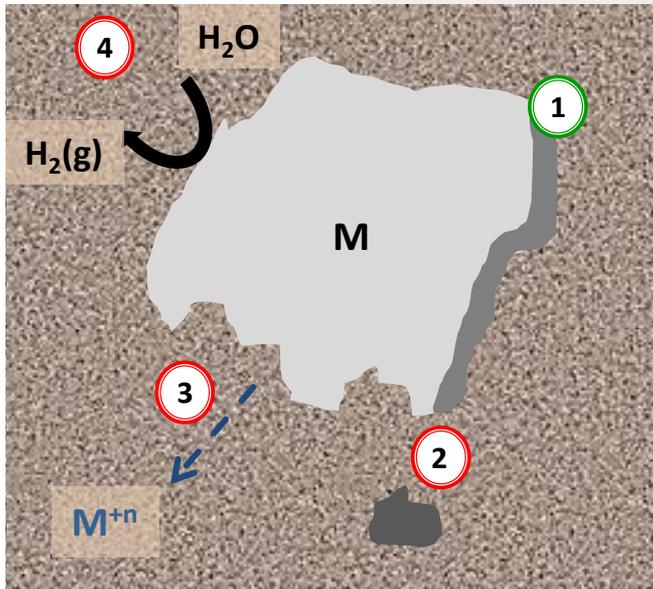
- ① **couche protectrice
corrosion limitée**

Dissolution de l'acier et réaction possible avec les espèces dans la matrice :

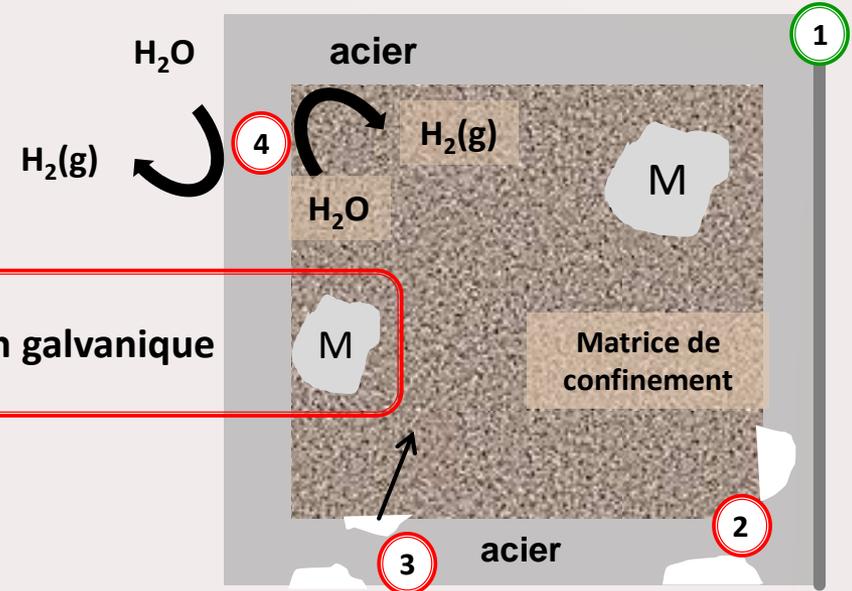
- ③ **Modification des propriétés physico-chimiques de la matrice
Dégradation du fût**

Produits de corrosion non adhérents :

- ② **Dégradation du fût
Perte de confinement**



5 Corrosion galvanique



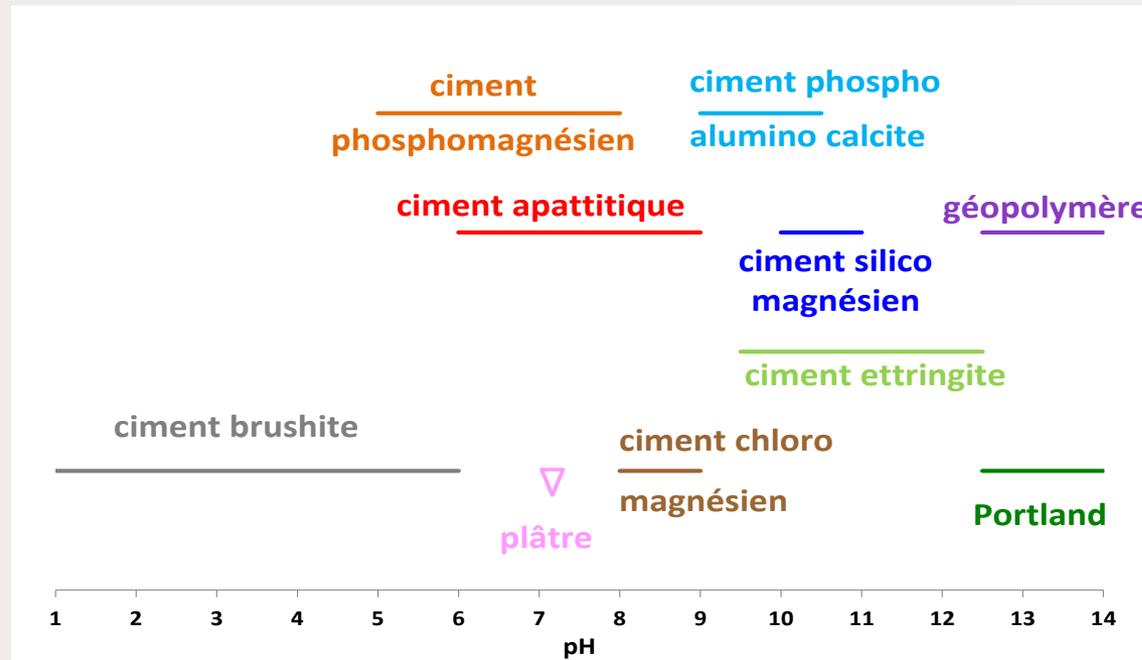
Réactivité des déchets métalliques et de l'acier dépend du milieu :

- Matrice (pH de la solution porale, espèces chimiques)
- Effet de resaturation du système par une eau ayant traversée la roche (modification du pH, présence d'ions « agressifs » type Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-})



Important de sélectionner la matrice en fonction du métal à confiner

Sélection des matrices de confinement de Al

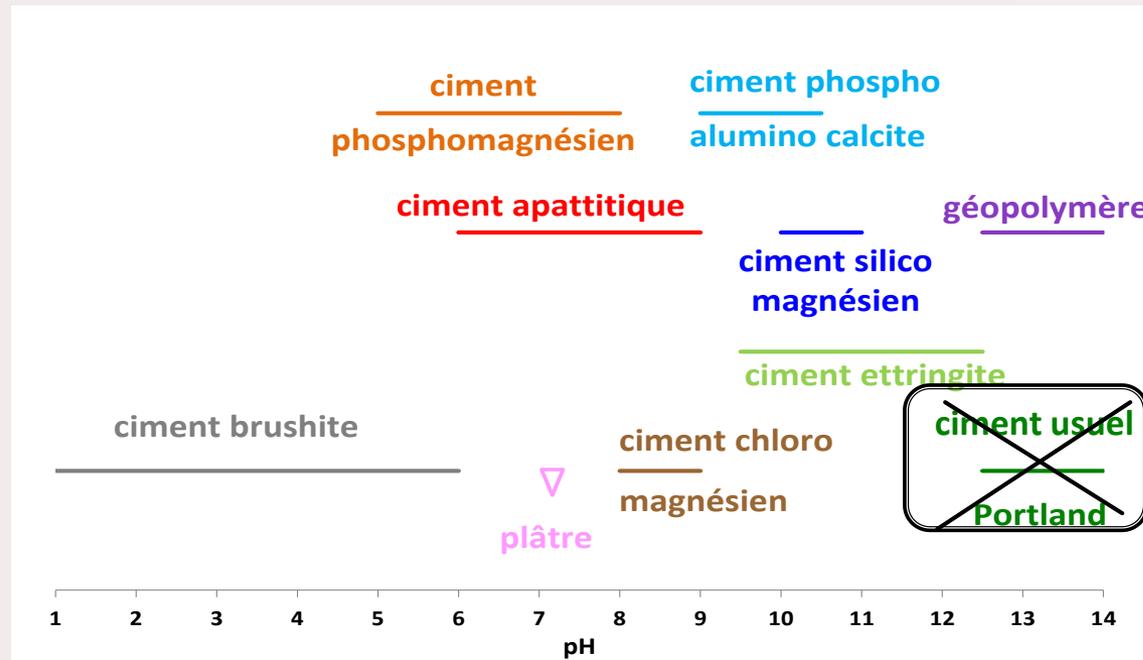


Données thermodynamiques

Al



Sélection des matrices de confinement de Al

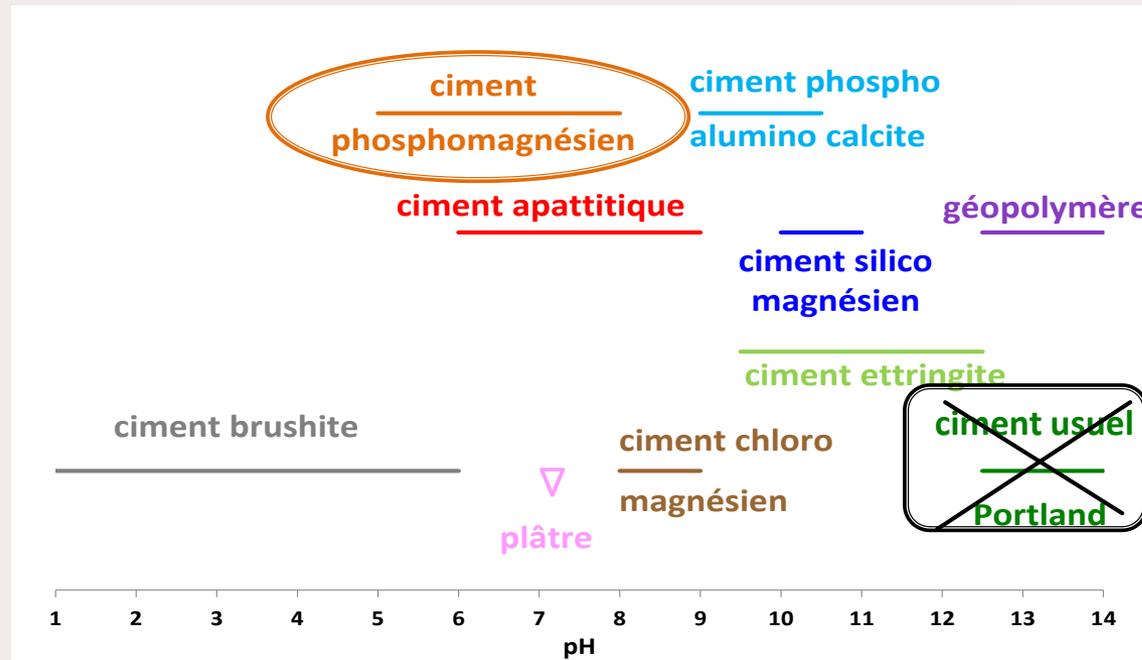


Données thermodynamiques

Al



Sélection des matrices de confinement de Al



Données
thermodynamiques

Al

corrosion

passivation

corrosion

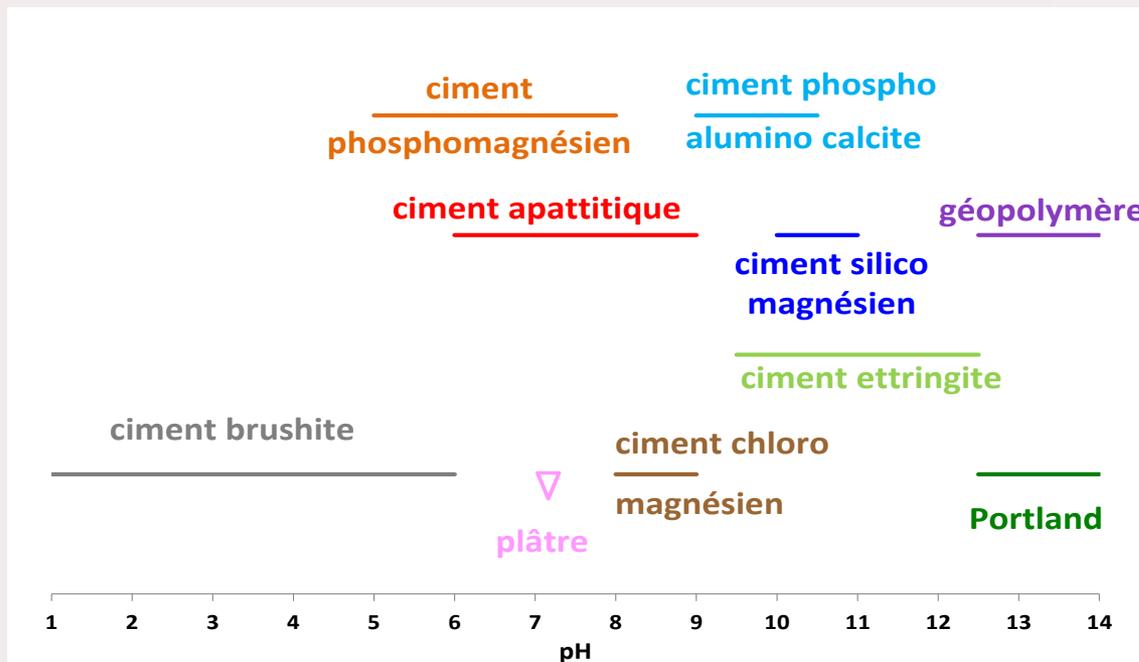
pH

Ciments phosphomagnésiens (MKP) :



Formulation développée au LCBC (CEA de Marcoule), ajout de LiNO_3 (inhibiteur de corrosion de Al)

Sélection des matrices de confinement de Mg et U



Données
thermodynamiques

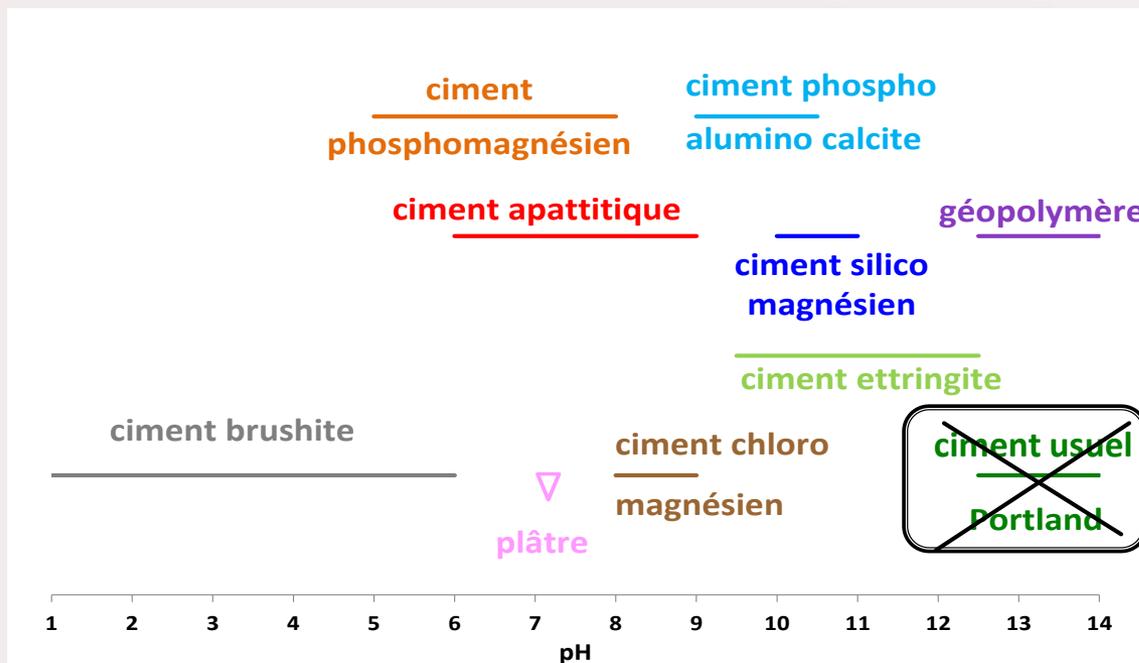
Mg



U



Sélection des matrices de confinement de Mg et U



Données
thermodynamiques

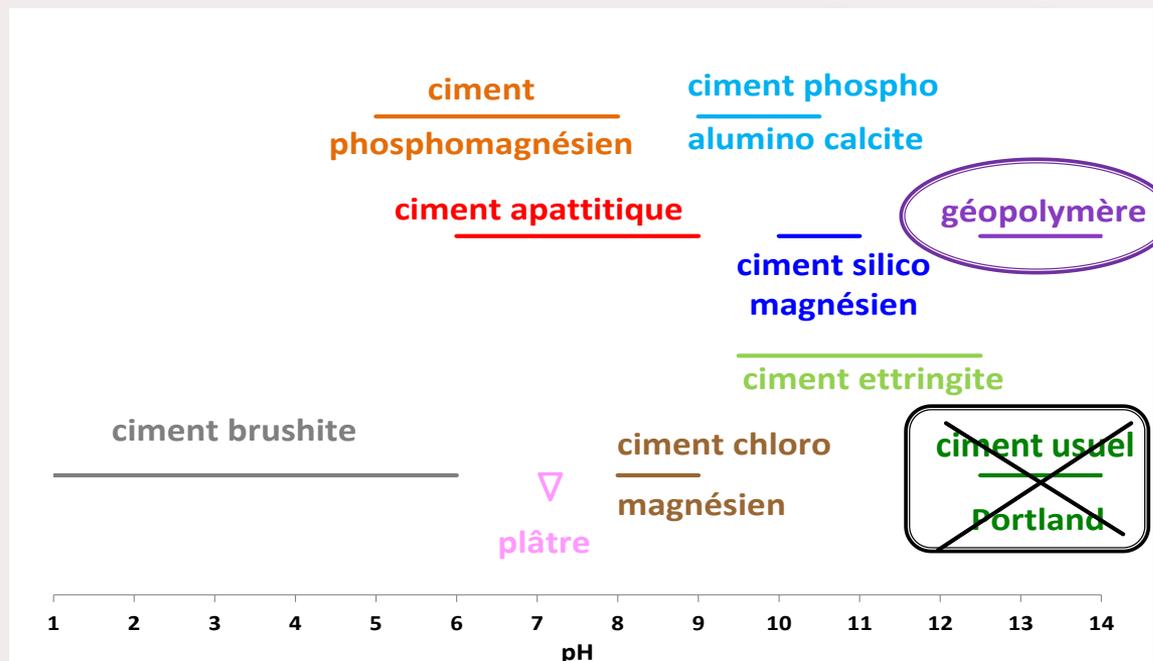
Mg



U



Sélection des matrices de confinement de Mg et U



Données
thermodynamiques

Mg



U

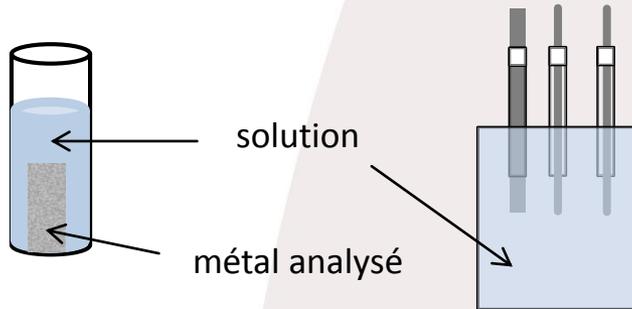


Géopolymères :

Liants minéraux alumino-silicatés quasi-amorphes de formule chimique
 $1 \text{ Na}_2\text{O} - 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 - x \text{ SiO}_2 - y \text{ H}_2\text{O}$

Formulation développée au LCBC (CEA de Marcoule), ajout de NaF (inhibiteur de corrosion de Mg)

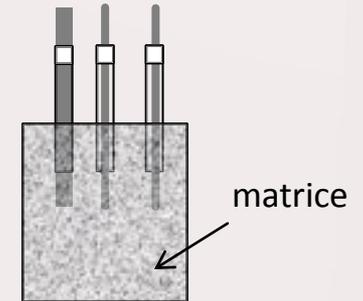
Analyse en solution aqueuse



Montage électrochimique à 3 électrodes :

- électrode de travail : métal analysé
- contre-électrode : Pt
- électrode de référence : Pt ou Ag

Analyse dans les matrices



Techniques utilisées

- Electrochimie
- Dosage ICP/AES des ions en solution
- Caractérisation de la surface des métaux par DRX, MEB, XPS
- Dosage de H₂(g) par chromatographie

Paramètres étudiés

- Composition du milieu: avec ou sans O₂, pH, additifs (retardateur de prise, inhibiteur de corrosion), teneur en eau pour les ciments.
- Temps d'immersion



Mécanisme réactionnel et cinétiques de corrosion

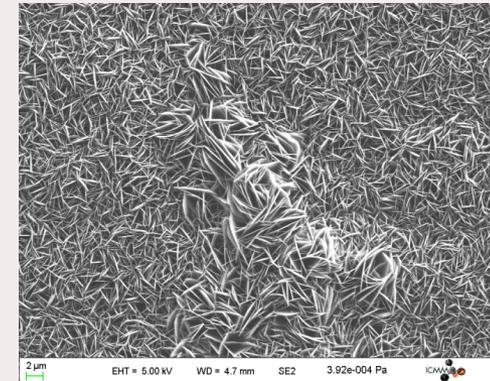
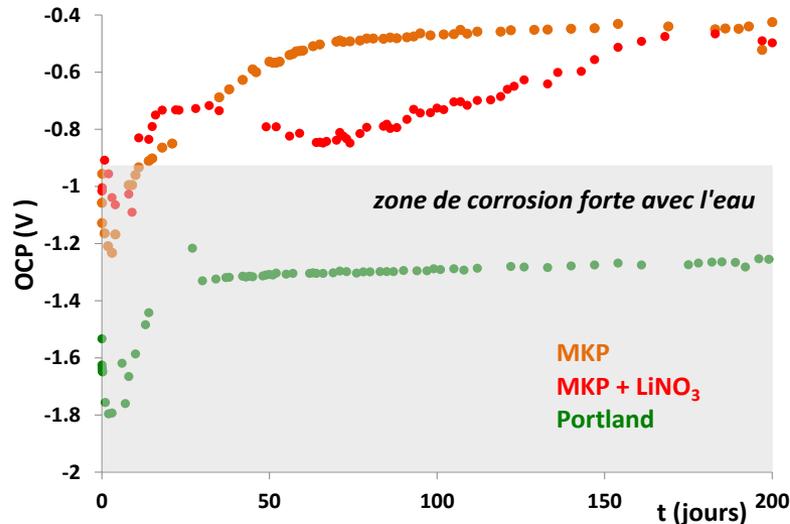
pour définir un confinement sûr des déchets métalliques radioactifs

Cas 1 : l'aluminium dans les ciments phosphomagnésiens et Portland

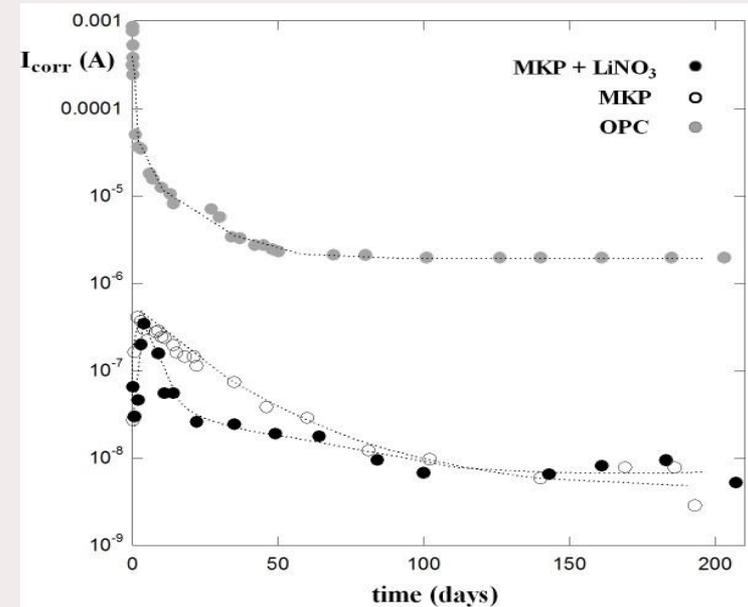
Projet Needs-déchets "CEDAL" 2012-2015

Thèse de Hugo Lahalle soutenue le 10/11/16 (CEA Marcoule, Université de Bourgogne, IPNO)

6 articles et 9 présentations en conférence



- Mécanisme de corrosion proposé
- Développement d'un modèle pour mesurer par spectroscopie d'impédance les vitesses de corrosion
- Corrosion de Al dans MKP << corrosion dans Portland
- LiNO₃ : inhibiteur efficace de corrosion de Al. Formation d'une couche passivante LiAl₂(OH)₇, 2H₂O.



Mesure de l'impédance électrochimique :

➤ Contribution de la matrice

Elle dépend essentiellement de la conductivité électrique et de la porosité de la matrice.

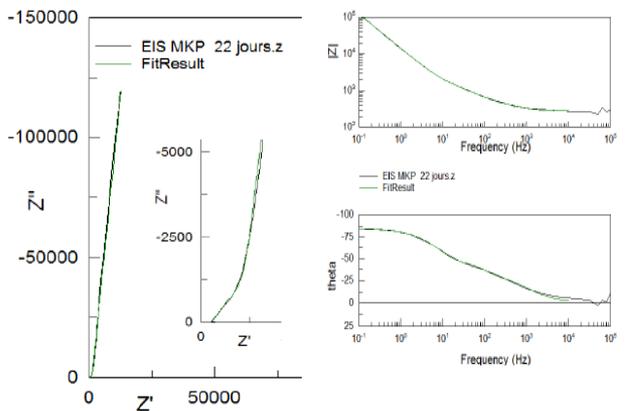
Elle peut être modélisée avec un circuit électrique équivalent.

Les valeurs des composants électriques sont déterminées par ajustement des spectres d'impédance enregistrés sur métal inerte.

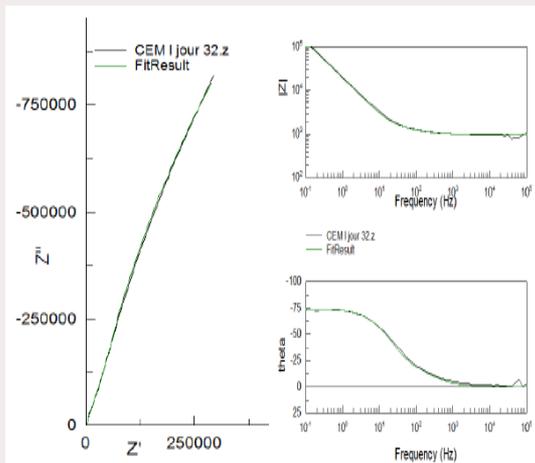
➤ Contribution de la réaction de corrosion

Contribution de la matrice sur l'impédance électrochimique

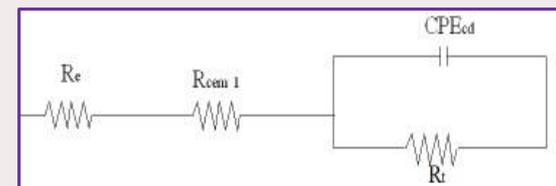
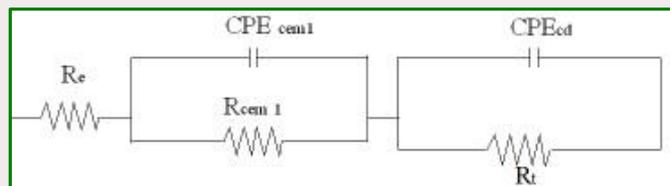
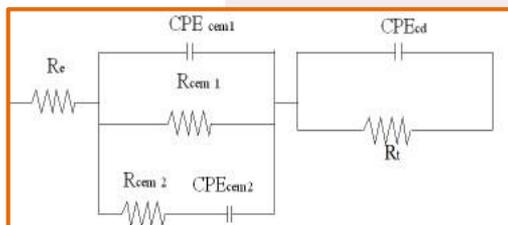
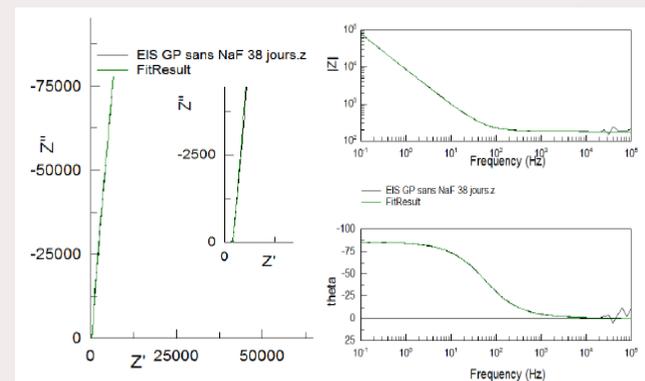
MKP



Portland



GP



Mesure de l'impédance électrochimique :

- Contribution de la matrice
- **Contribution de la réaction de corrosion**

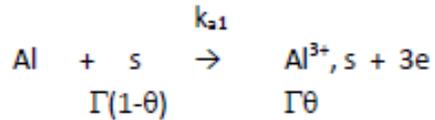
Impédance liée à la réaction de corrosion = impédance faradique Z_f .

Expression de Z_f en fonction du mécanisme réactionnel en tenant compte des cinétiques de chaque étape.

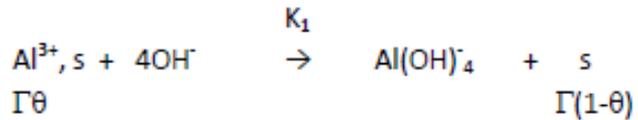
Un circuit électrique équivalent peut être proposé en fonction de l'expression de Z_f .

Mécanisme réactionnel:

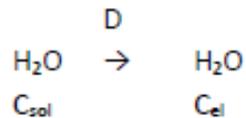
Transfert de charge, système de Al avec adsorption



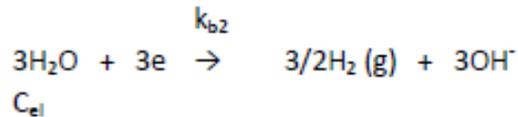
Désorption de Al³⁺



Diffusion des molécules d'eau



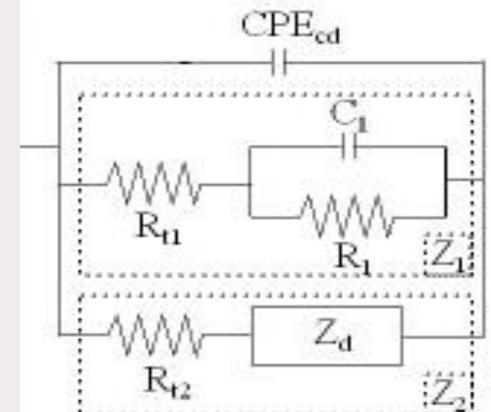
Transfert de charge, système de H₂



Calcul de Z_f:

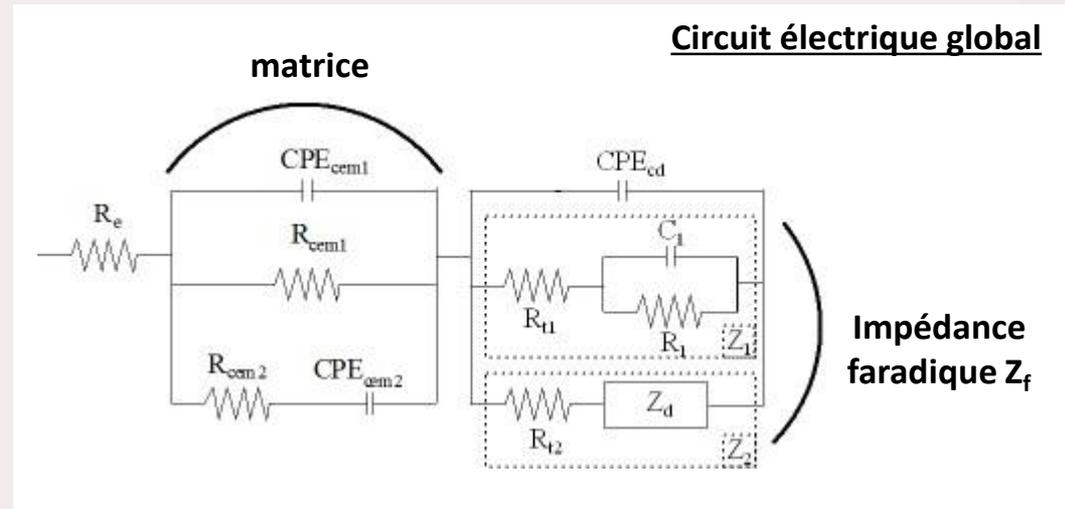
$$Z_f = \frac{(j\omega + k_{a1} + K_1)(1 + k_{b2}T)}{\frac{1}{R_{t1}}(j\omega + K_1)(1 + k_{b2}T) + \frac{1}{R_{t2}}(j\omega + K_1 + k_{a1})}$$

Circuit électrique équivalent:



Mesure de l'impédance électrochimique :

- Contribution de la matrice
- Contribution de la réaction de corrosion



Calcul du courant de corrosion par ajustement des spectres d'impédance avec le circuit électrique global



Calcul de la vitesse de corrosion

Cas 2 : l'uranium dans les liants géopolymères

Contrat CEA 2014

Projet Needs-déchets "URAMAT" 2016-2017

1 article et 4 présentations en conférence

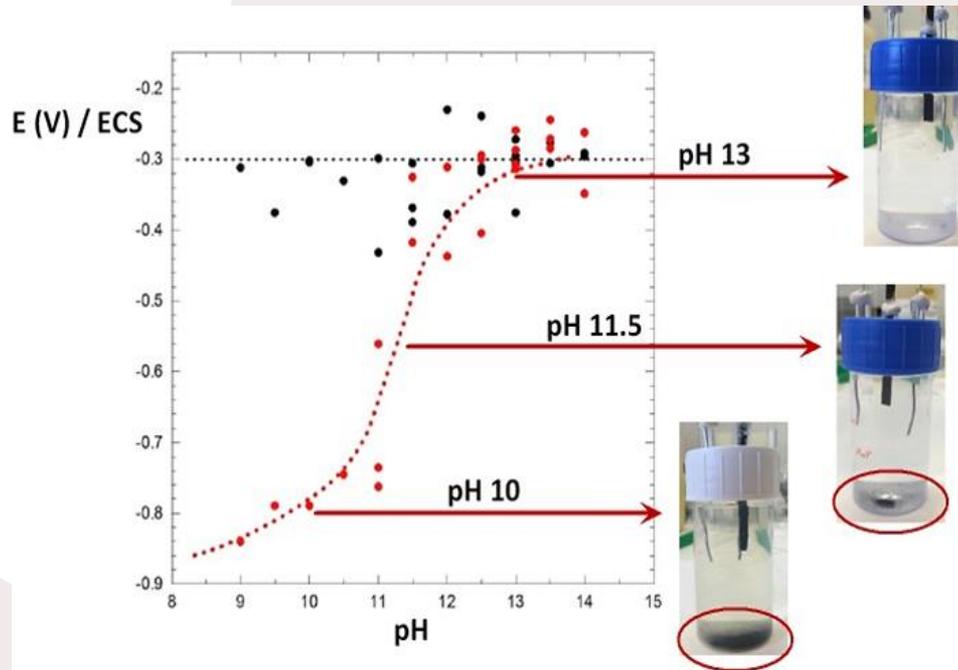
Thuan Quan Tran (Post-doc 2014)

Davide Rodrigues (Post-doc 2016-2017)

Corrosion de l'uranium en milieux basiques contenant des ions fluorure

Matrice proposée par le CEA pour confiner les gaines Mg-Zr polluées en U (5% en masse) :
Géopolymères + NaF (inhibiteur de corrosion de Mg-Zr)

pH des solutions porales des GP :
 $\text{pH}_i = 14$ mais le pH peut diminuer jusqu'à 11 dans certaines conditions



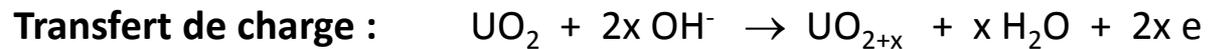
L'oxydation de U dépend du rapport $[\text{OH}^-] / [\text{F}^-]$

Mécanisme d'oxydation de U en milieu basique et en présence de fluorures

Si $[\text{OH}^-]/[\text{F}^-] > 1$

- U non corrodé, protégé par une couche d'oxyde mixte $\text{UO}_2/\text{UO}_{2+x}$.
- La couche est recouverte de OH^- adsorbés qui la protège d'une intrusion des F^- .

Mécanisme réactionnel :

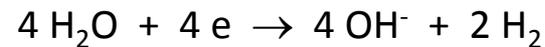
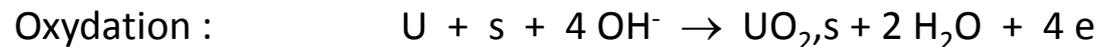


Si $[\text{OH}^-]/[\text{F}^-] < 1$

- Corrosion importante de U.
- Formation de fluorure de U impossible thermodynamiquement et non observée expérimentalement.

Mécanisme réactionnel :

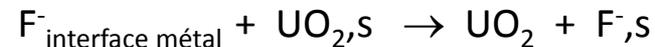
- **Transferts de charge (corrosion) :**



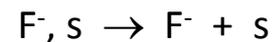
- **Diffusion :**



- **Echange de site actif:**



- **Désorption :**

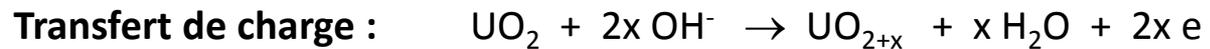


Mécanisme d'oxydation de U en milieu basique et en présence de fluorures

Si $[\text{OH}^-]/[\text{F}^-] > 1$

- U non corrodé, protégé par une couche d'oxyde mixte $\text{UO}_2/\text{UO}_{2+x}$.
- La couche est recouverte de OH^- adsorbés qui la protège d'une intrusion des F^- .

Mécanisme réactionnel :

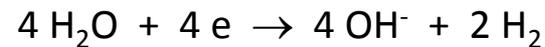
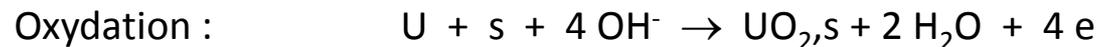


Si $[\text{OH}^-]/[\text{F}^-] < 1$

- Corrosion importante de U.
- Formation de fluorure de U impossible thermodynamiquement et non observée expérimentalement.

Mécanisme réactionnel :

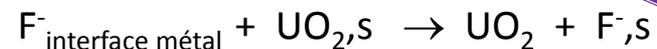
- **Transferts de charge (corrosion) :**



- **Diffusion :**



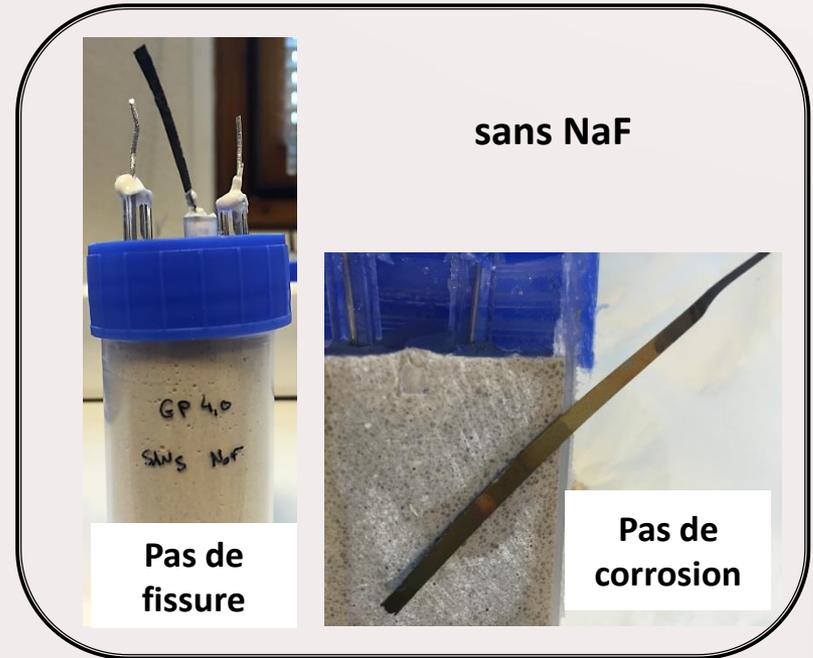
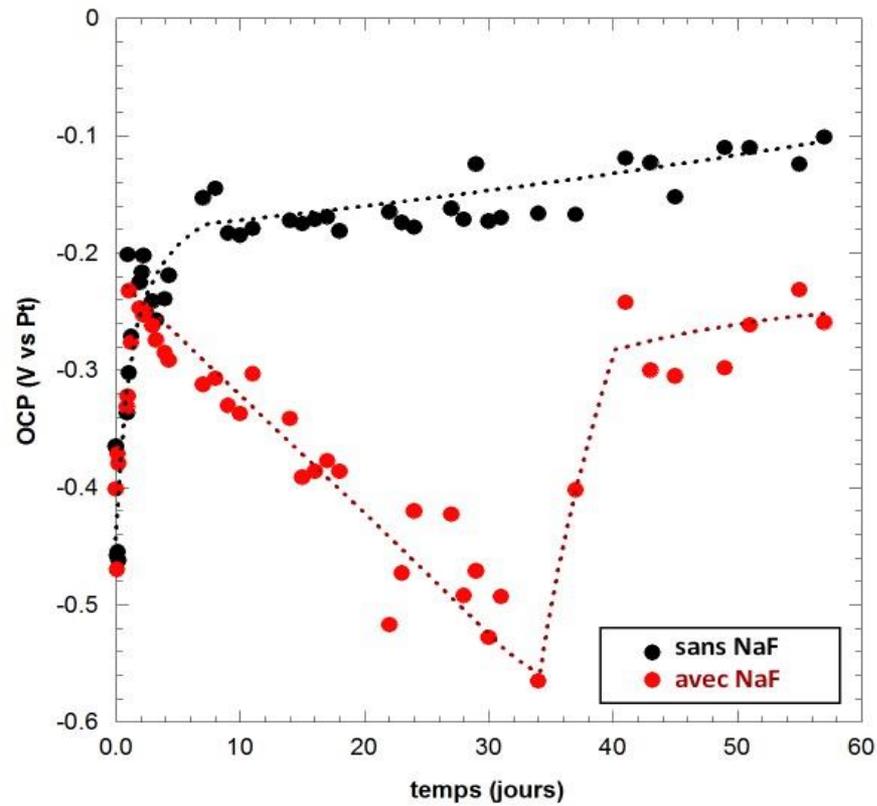
- **Echange de site actif:**

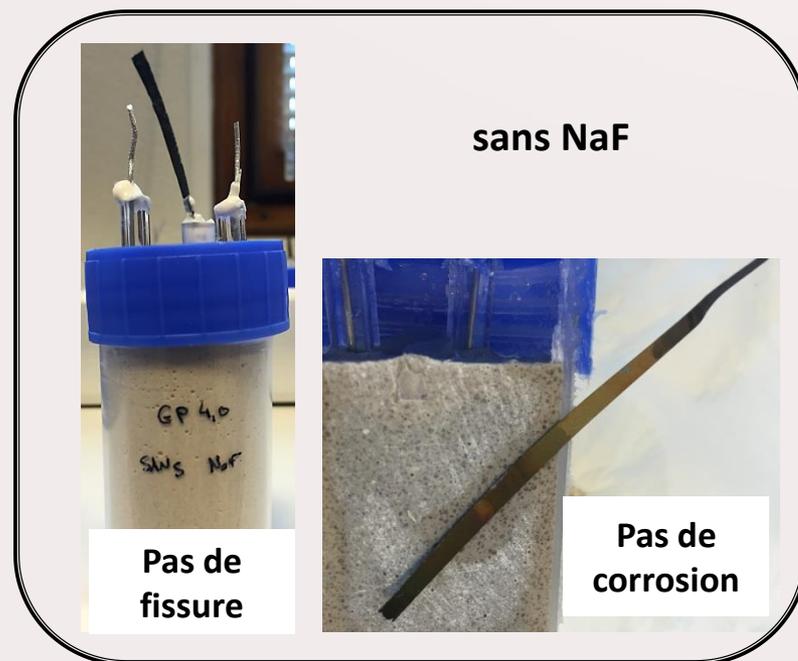
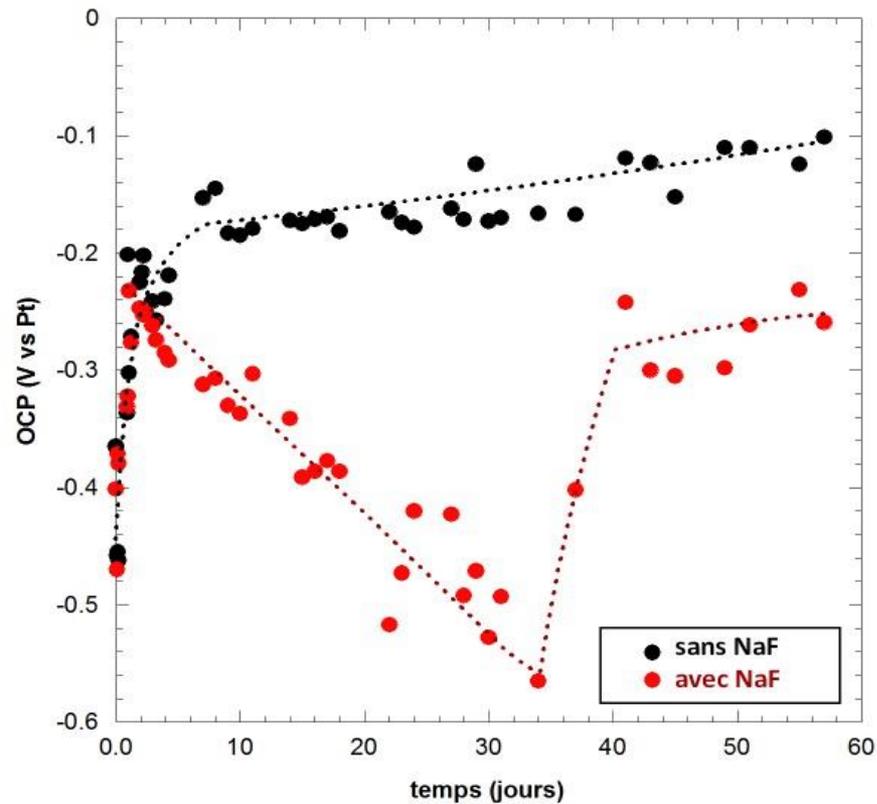


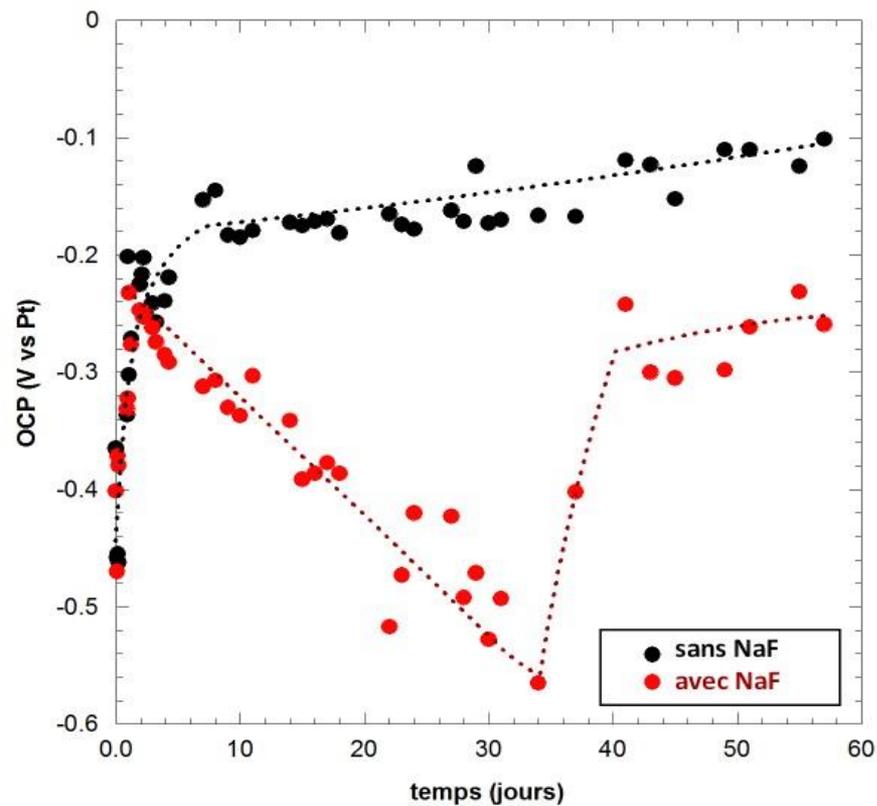
- **Désorption :**



Réactivité de l'uranium dans les GP



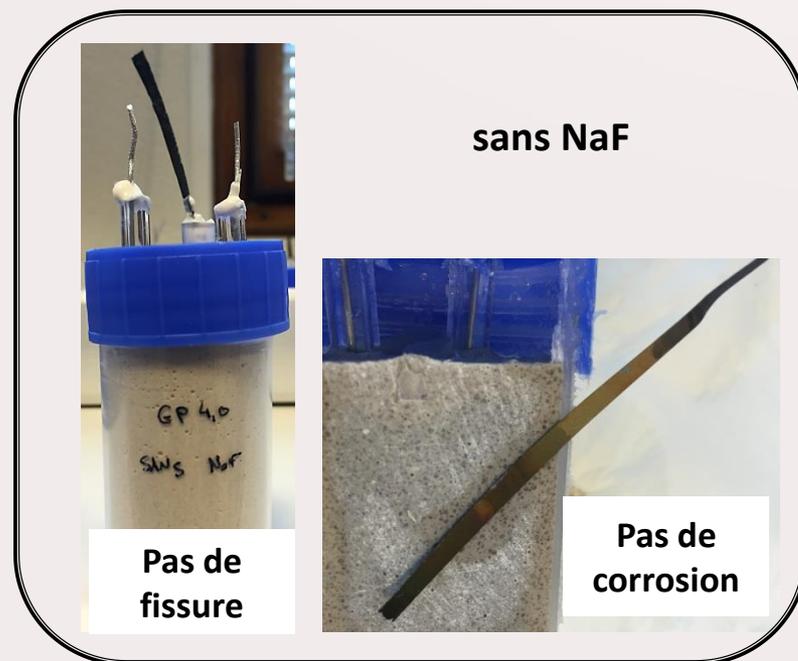




Remarque : le pH des GP diminue de 14 à 11

2^e mécanisme d'oxydation de U

Fissures dues à la formation importante de UO_2 ou de H_2



Cas 3 : l'acier dans les ciments phosphomagnésiens et les liants géopolymères

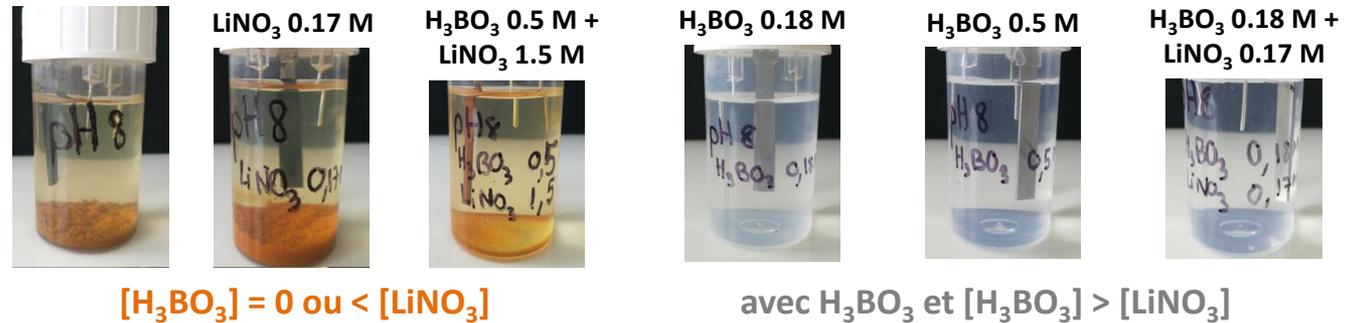
Projet structurant Needs-déchets "NMC" 2017

Kim Le (Post-doc 2017)

Corrosion de l'acier du colis primaire dans les ciments MKP

Formulation développée au CEA Marcoule :

- ajout de H_3BO_3 pour retarder la prise du ciment
- ajout de $LiNO_3$ pour inhiber la corrosion de Al



H_3BO_3 :

- **inhibe la corrosion de l'acier**
- **favorise la corrosion de Al**

$LiNO_3$:

- **inhibe la corrosion de Al**
- **favorise la corrosion de l'acier**



Perspectives :

Sélection d'un inhibiteur de corrosion efficace pour Al et compatible avec l'acier

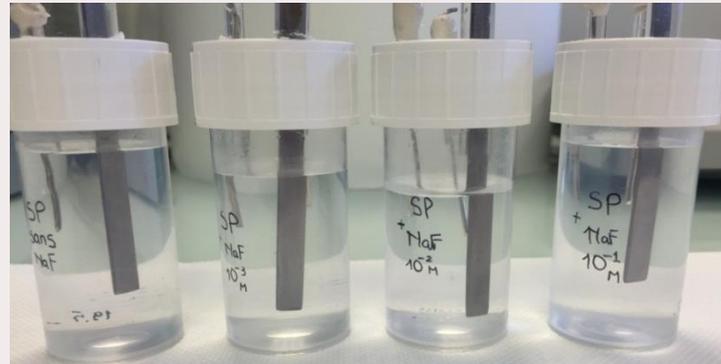
Corrosion de l'acier du colis primaire dans les liants GP

Formulation développée au CEA Marcoule :

- ajout de NaF pour inhiber la corrosion de Mg-Zr



Solution porale de la matrice GP: pH13



L'acier est très stable dans les liants GP avec ou sans NaF

Perspectives :

➤ **Corrosion galvanique acier/déchets métalliques dans les matrices :**

Comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu pour chaque métal pour définir les risques engendrés par la corrosion galvanique (corrosion accélérée? production de H₂ ? Dégradation du fût ?)

➤ **Effet de la resaturation en eau des matrices sur la corrosion de l'acier :**

L'eau qui a traversé la roche s'est chargée en ions « agressifs » type Cl⁻, SO₄²⁻ ou CO₃²⁻. Ces ions peuvent modifier la réactivité de l'acier.

Etudes développées en 2018 :

Corrosion des aciers dans les conditions de stockage en site géologique

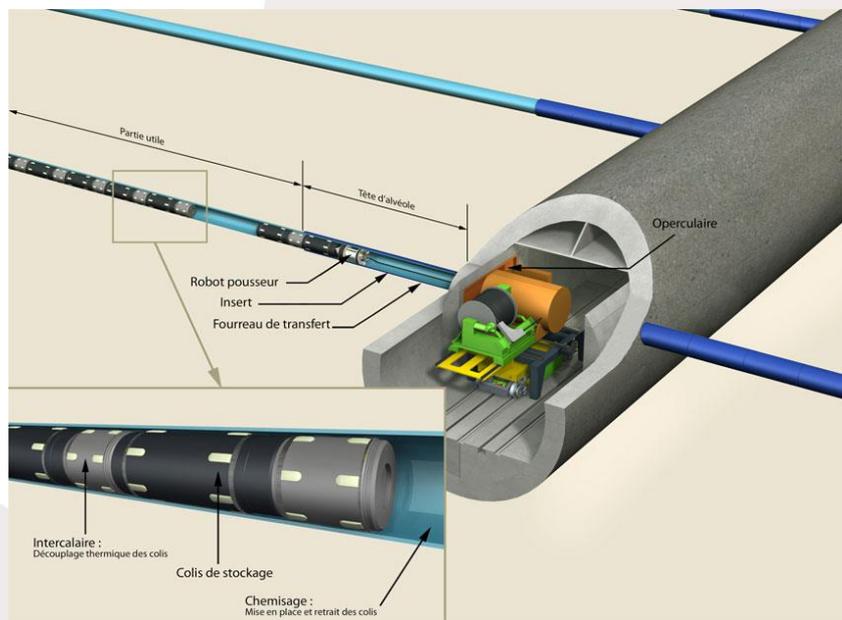
Contrat Andra "COSAC" (2018-2019)

Kim Le (Post-doc 2018-2019)

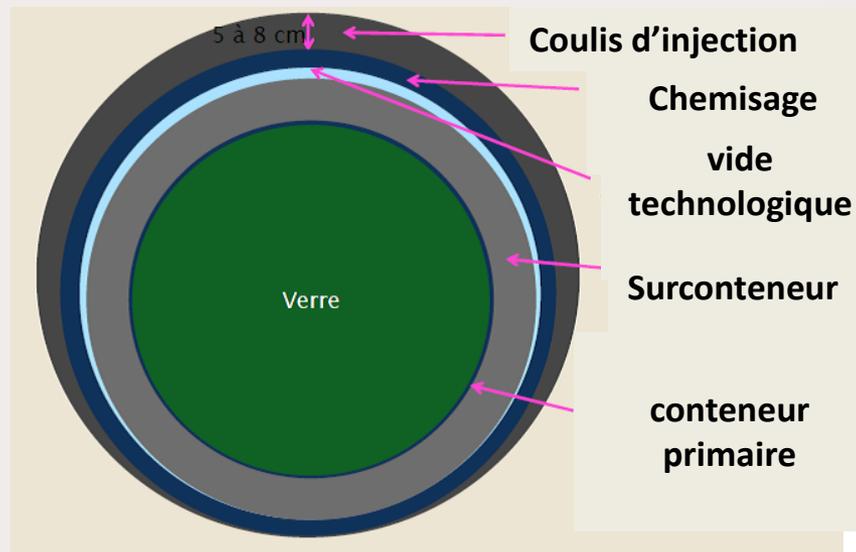
Quentin Le Moëne (thèse Andra 10/2017 – 09/2020)

Concept du site de stockage géologique Cigéo

- Situé entre Bures (Meuse) et Saudron (Haute-Marne)
- Galerie souterraine à 500 m de profondeur
- Stockage des colis de déchets HA et MA-VL dans des alvéoles
- Principe multi-barrières : la roche constituant une ultime barrière



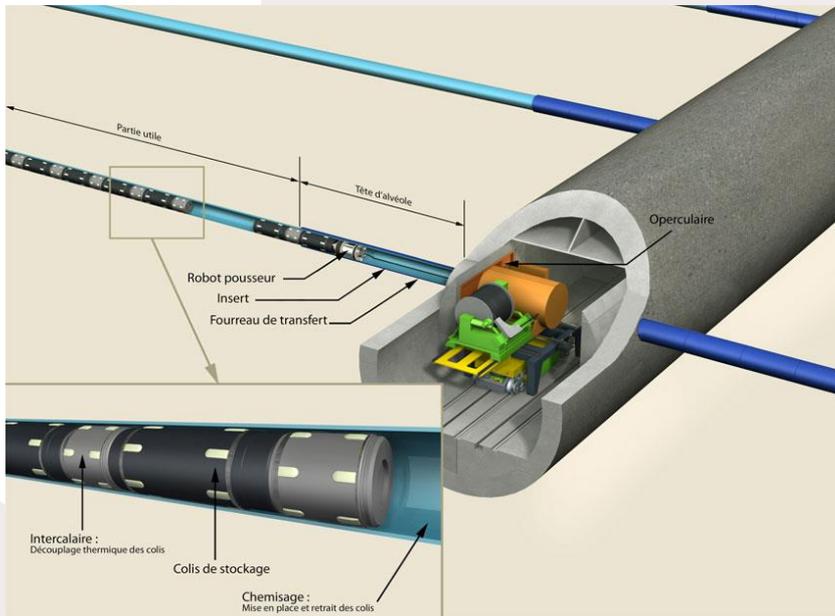
Galerie souterraine de Cigéo



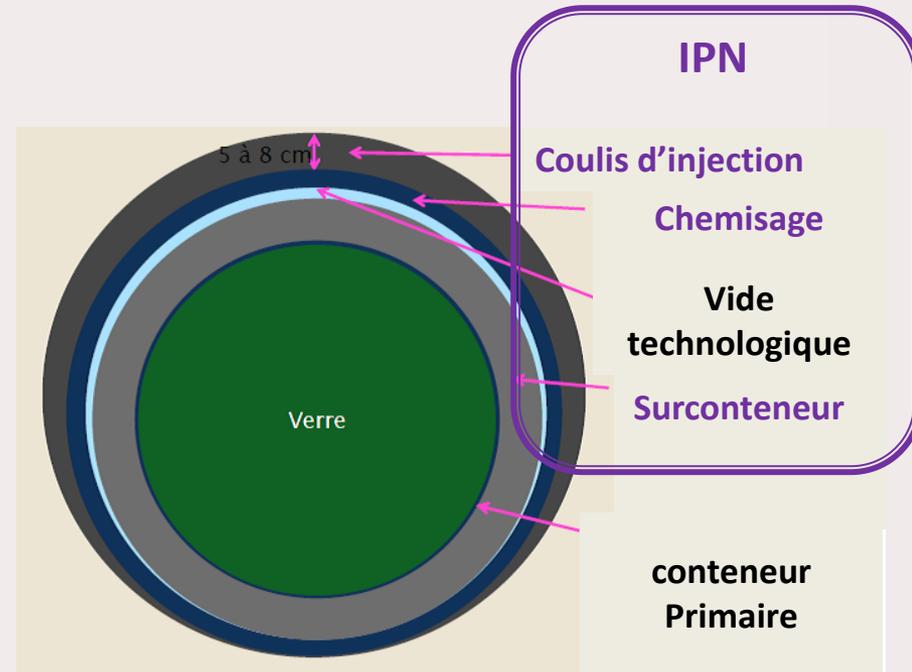
Vue de la section d'une alvéole de la galerie souterraine

Concept du site de stockage géologique Cigéo

- Situé entre Bures (Meuse) et Saudron (Haute-Marne)
- Galerie souterraine à 500 m de profondeur
- Stockage des colis de déchets HA et MA-VL dans des alvéoles
- Principe multi-barrières : la roche constituant une ultime barrière



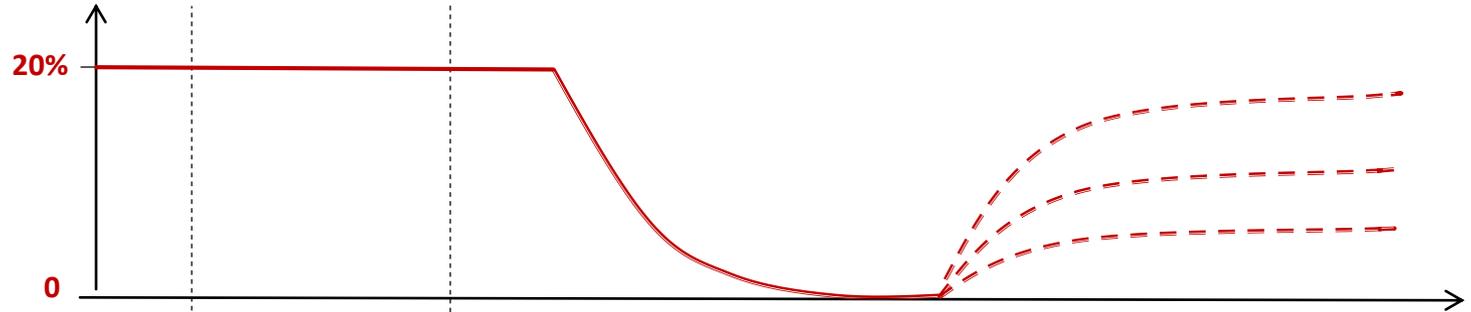
Galerie souterraine de Cigéo



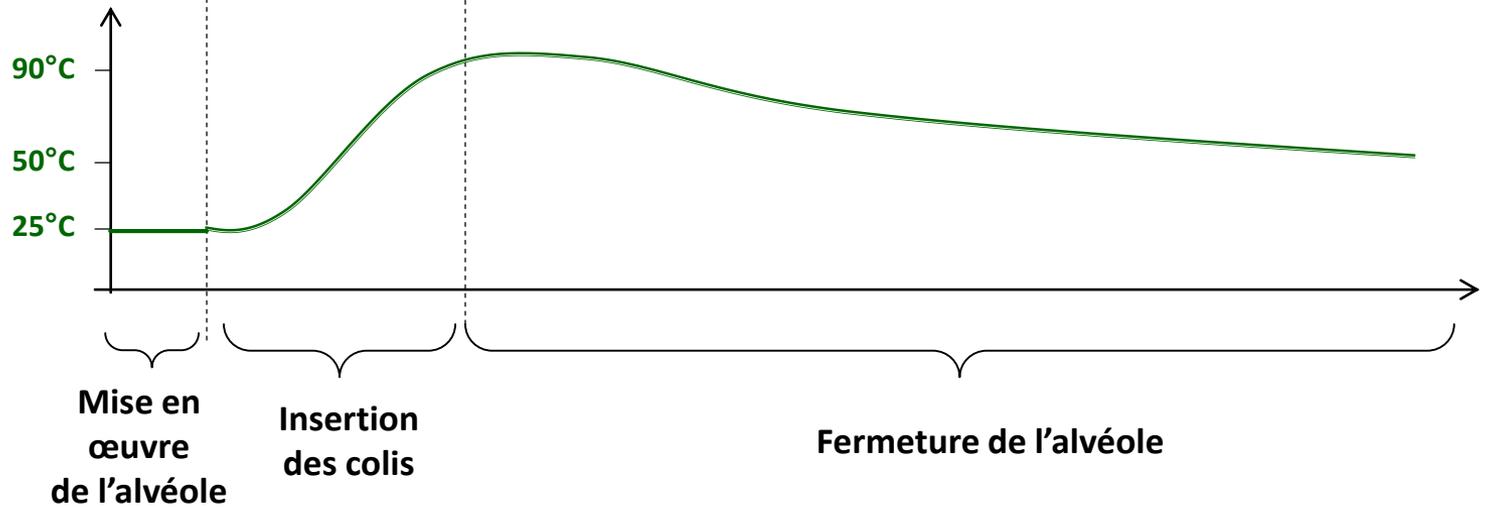
Vue de la section d'une alvéole de la galerie souterraine

Conditions de stockage : 3 paramètres étudiés

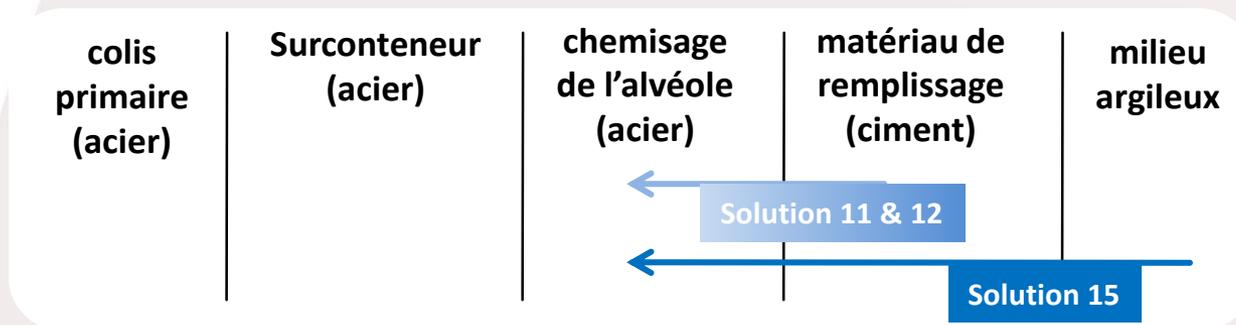
teneur en O₂



température

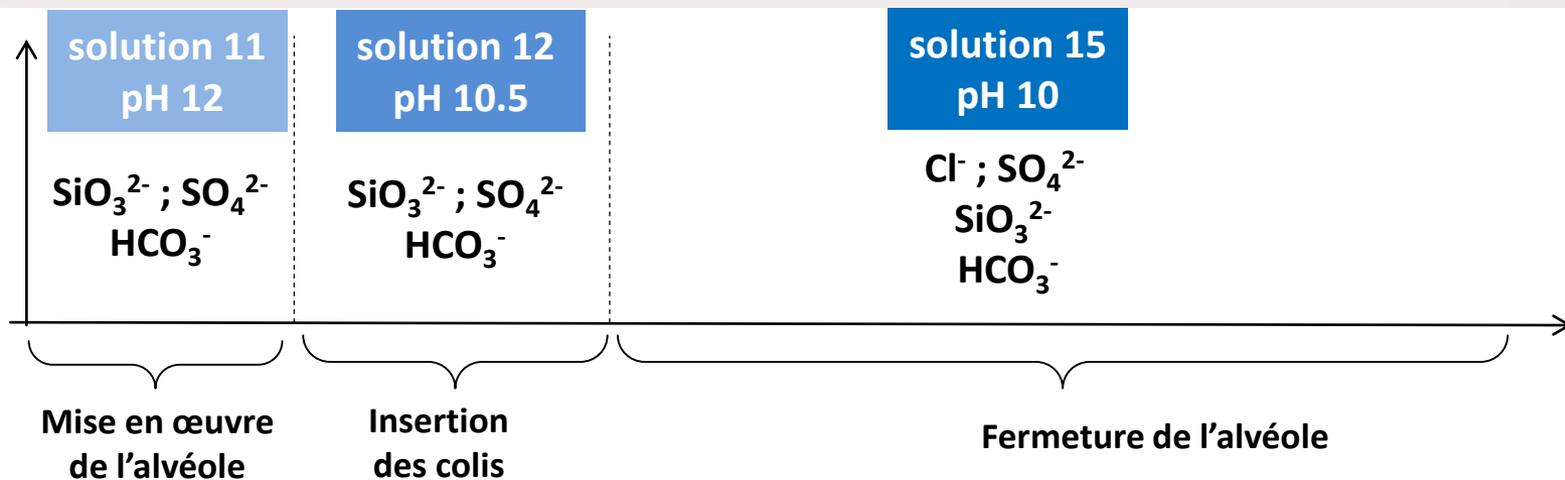


Conditions de stockage : 3 paramètres étudiés



Composition des solutions : modélisées par l'Andra selon la phase du stockage

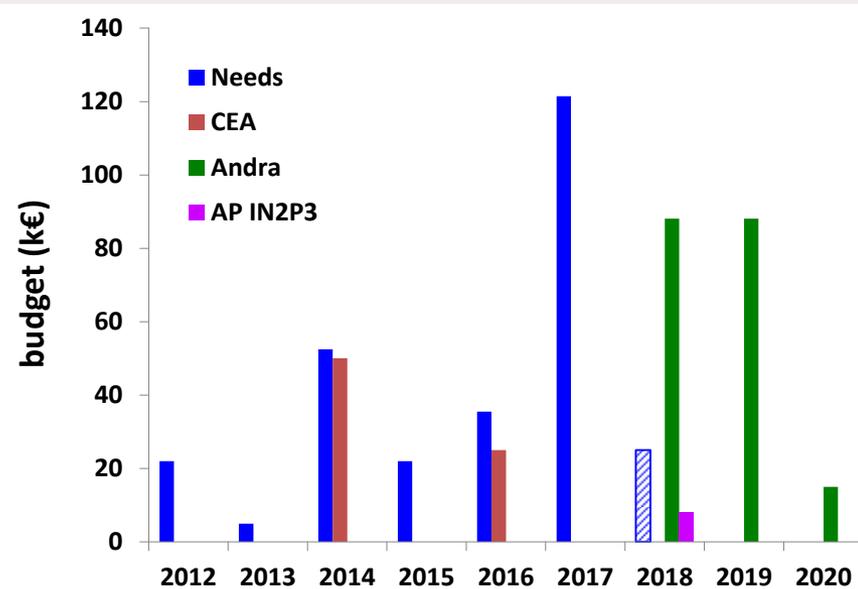
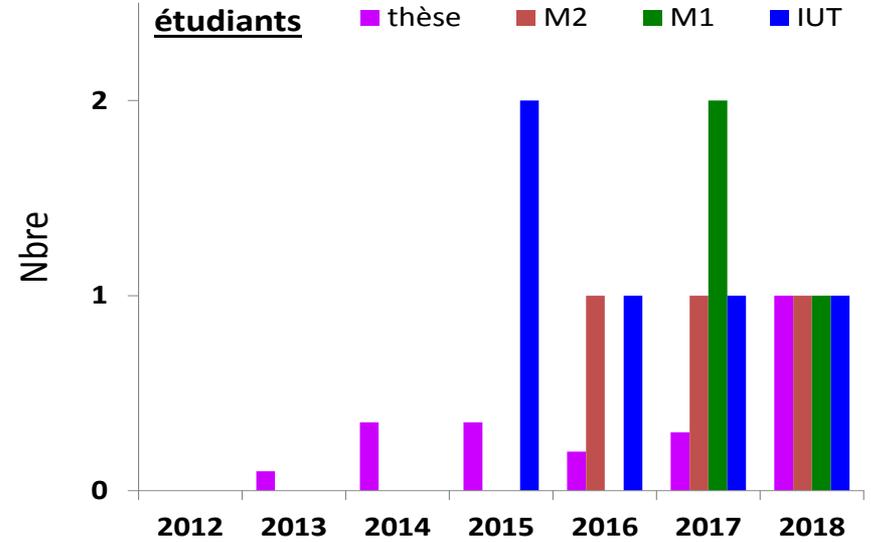
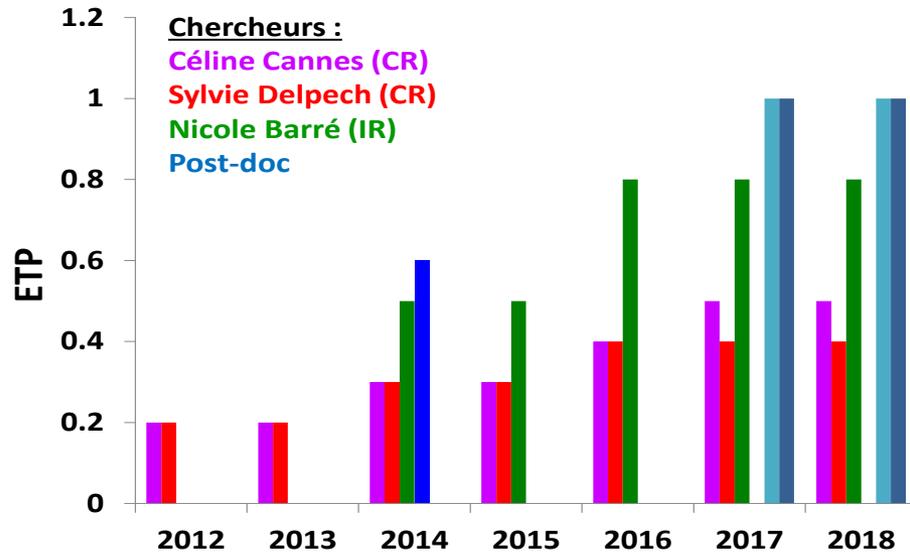
Composition de l'eau de resaturation



Influence de la teneur en oxygène sur la corrosion des aciers du chemisage de l'alvéole et du surconteneur dans le site de stockage Cigéo

Corrosion de l'acier du chemisage de l'alvéole au contact du matériau de remplissage dans le site de stockage Cigéo.

Influence de la température sur les mécanismes et cinétiques de corrosion



Merci pour votre attention