

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

Céline Cannes

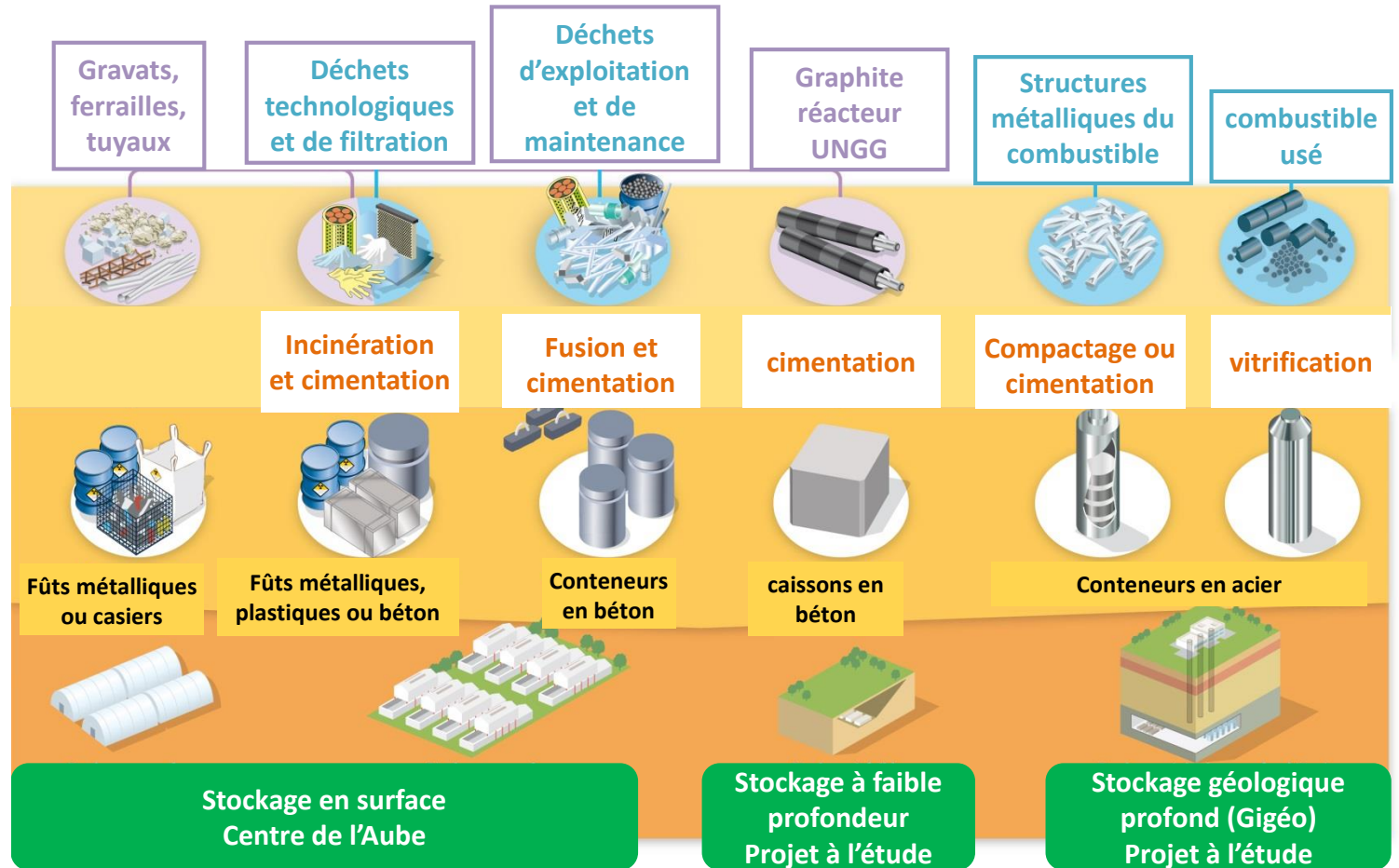
**Unité mixte de recherche  
CNRS-IN2P3  
Université Paris-Sud 11**

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

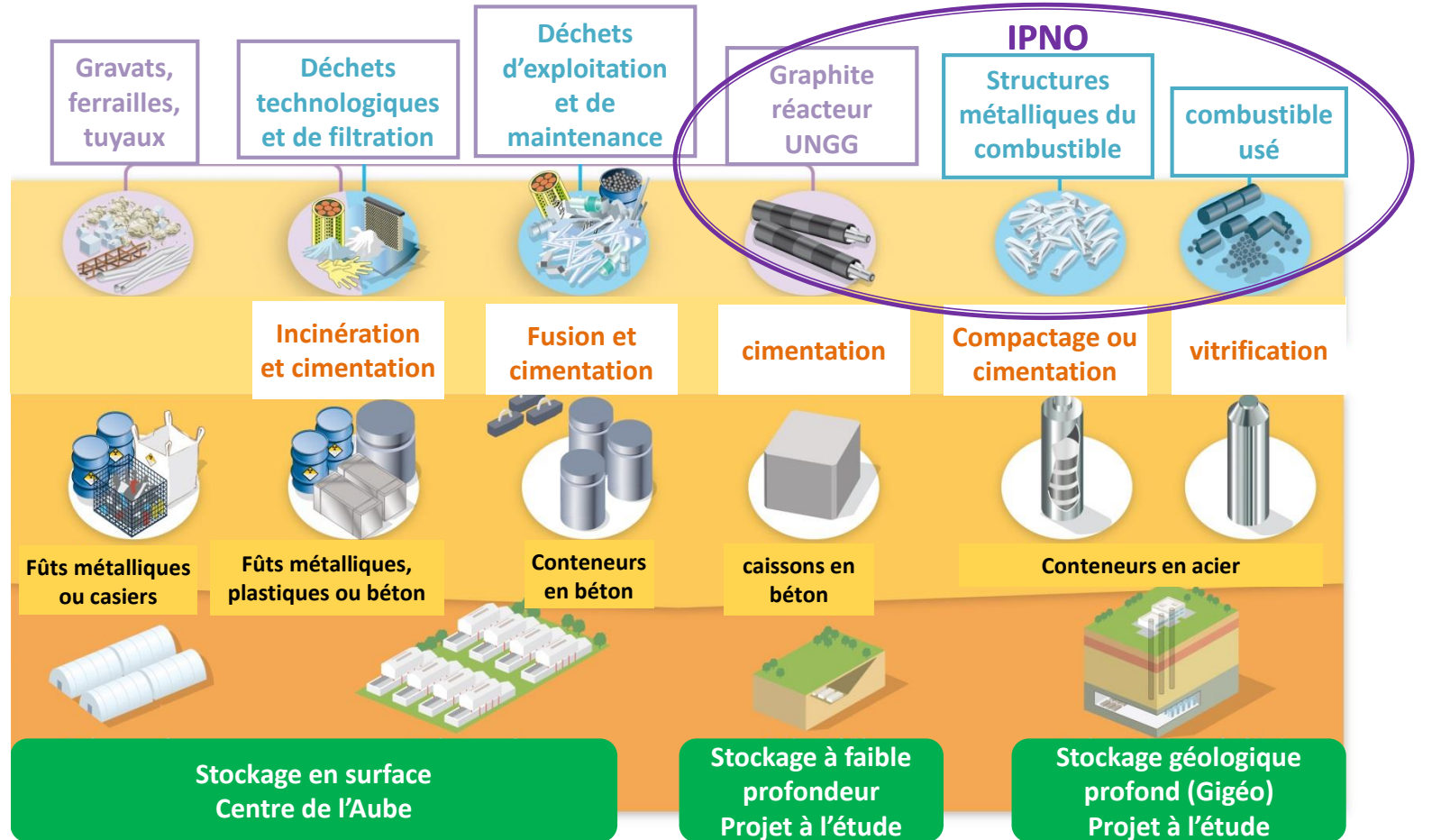
Radioactivité : FA (faible activité) ; MA (moyenne activité) ; HA (haute activité)

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)



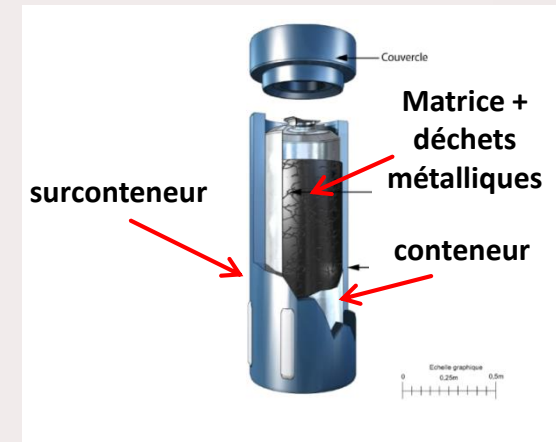
Gaine de combustible des réacteurs UNGG



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



Colis primaire



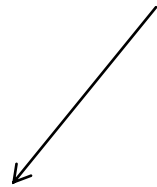
Colis de stockage



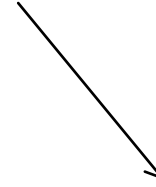
**Risque de corrosion des déchets métalliques et du fût en acier**

\* UNGG : Uranium Naturel Graphite Gaz

**Corrosion :**  
**réaction redox entre un métal et un oxydant**

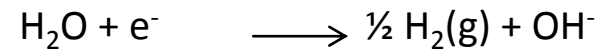


**Oxydation du métal**  
(déchets ou fût)

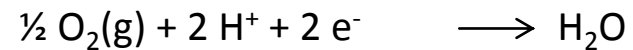


**Réduction d'un oxydant**

Eau contenue dans les pores :

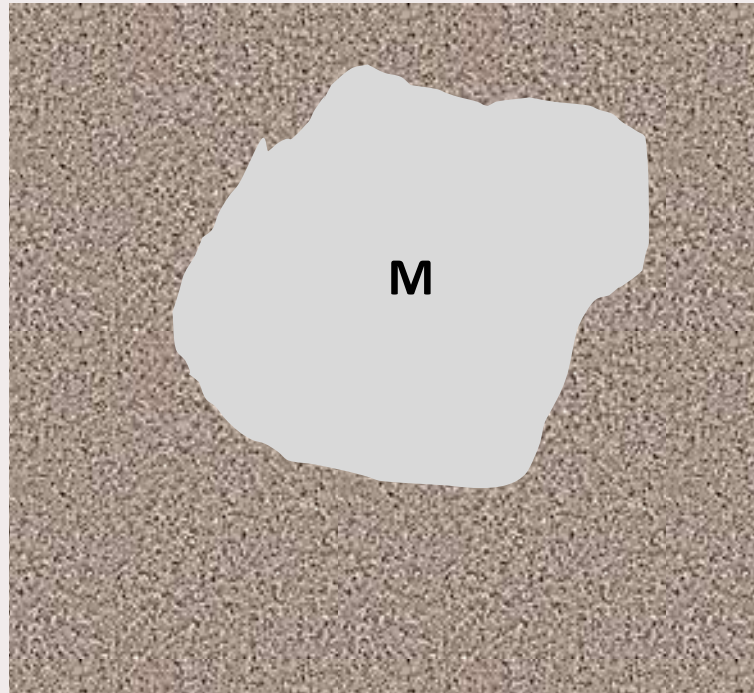


Oxygène piégé dans la matrice :

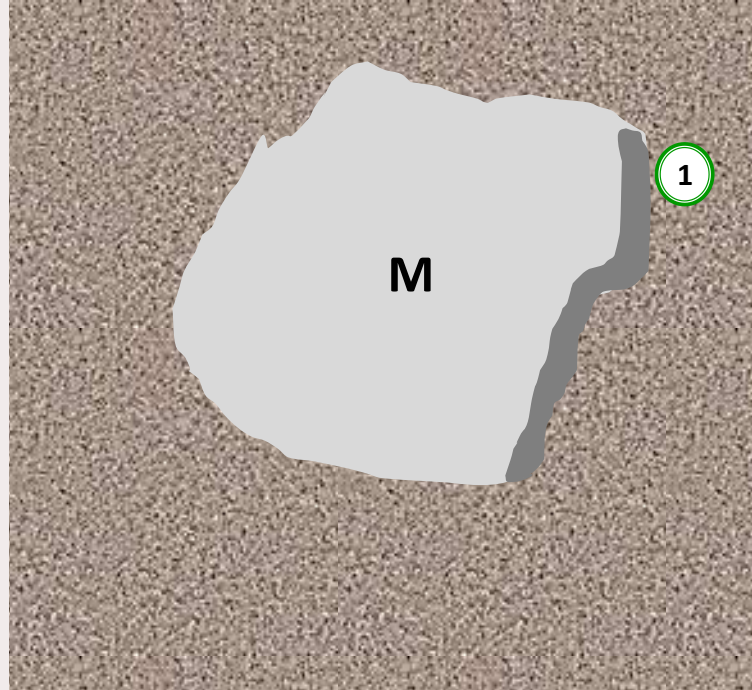


Autres oxydants contenus dans la matrice

# Risques engendrés par la corrosion des déchets métalliques



# Risques engendrés par la corrosion des déchets métalliques

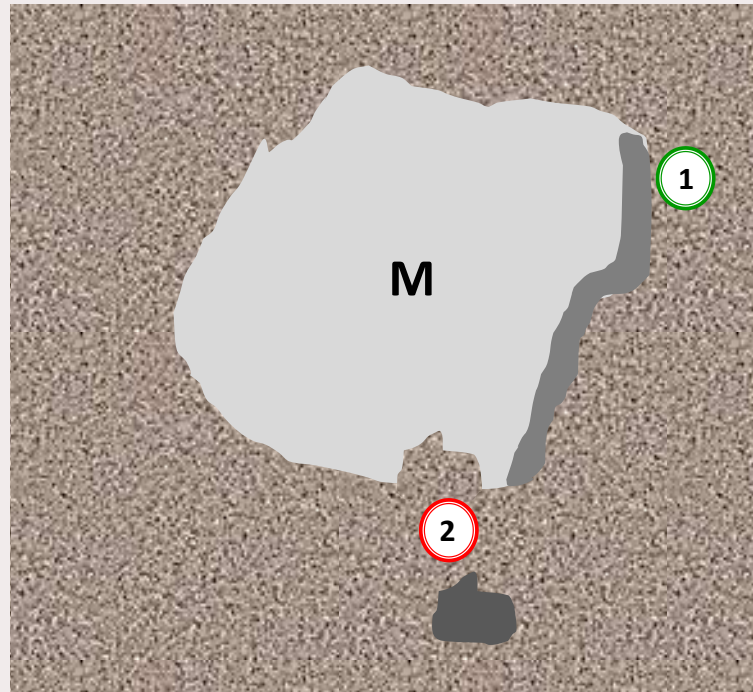


Produits de corrosion à  
la surface du métal :

- 1 couche protectrice
- corrosion limitée



# Risques engendrés par la corrosion des déchets métalliques



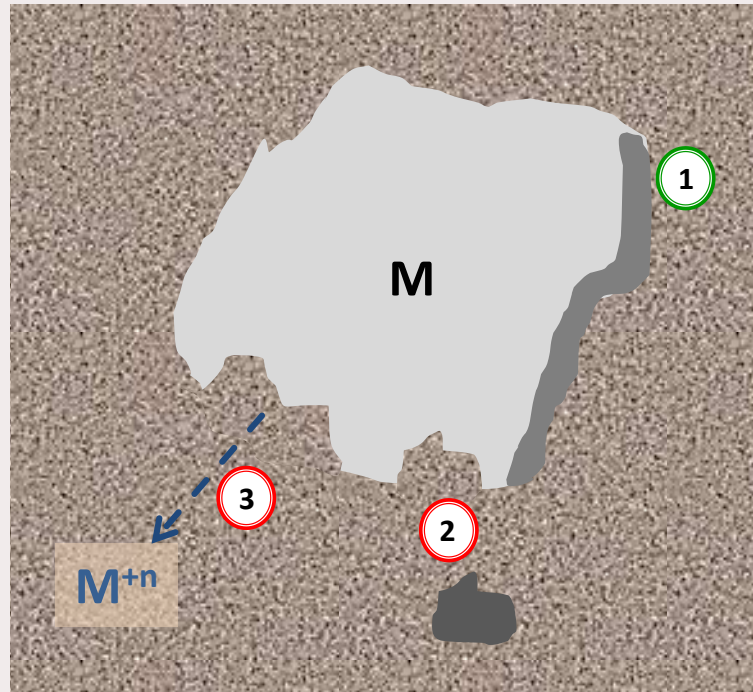
Produits de corrosion à  
la surface du métal :

- 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**

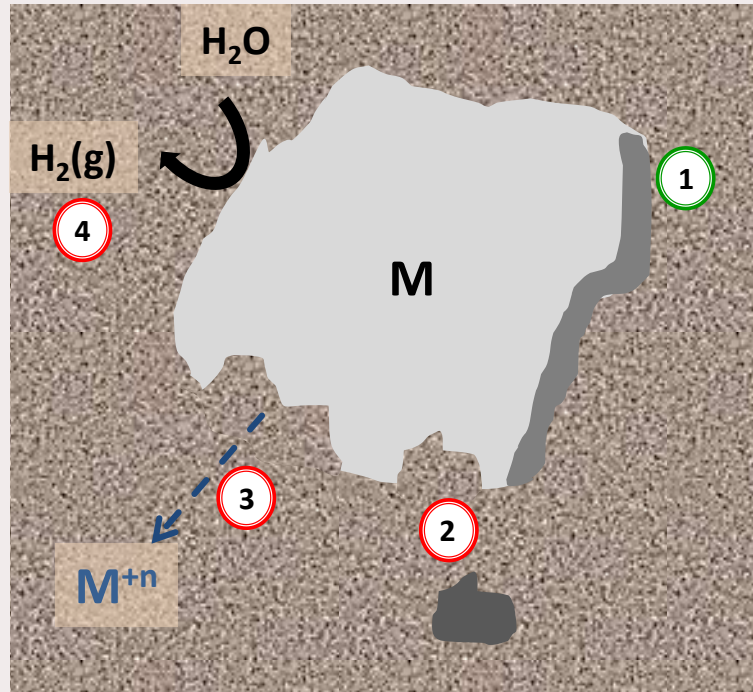
Produits de corrosion non adhérents :

- 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**

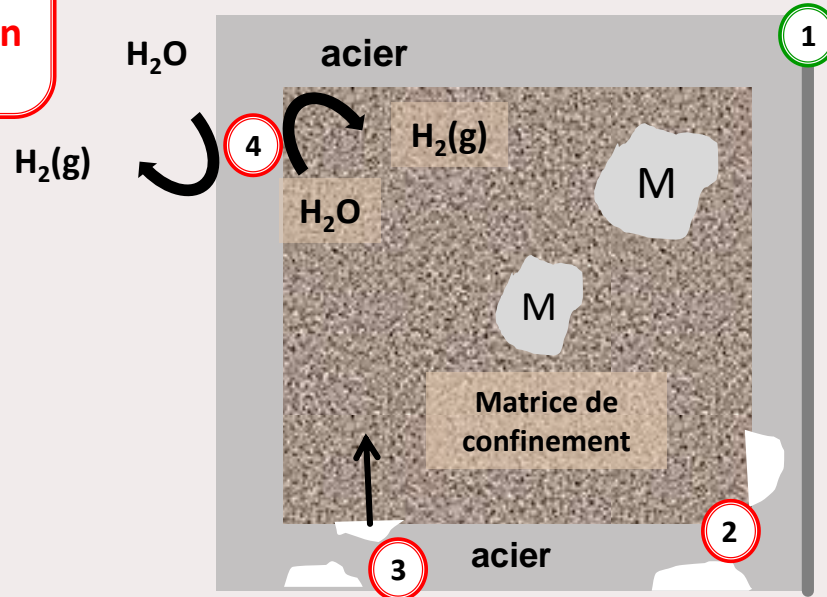
## Produits de corrosion non adhérents :

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

# Risques engendrés par la corrosion du conteneur en acier

## Production de $H_2$ (g)

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



## Produits de corrosion à la surface de l'acier :

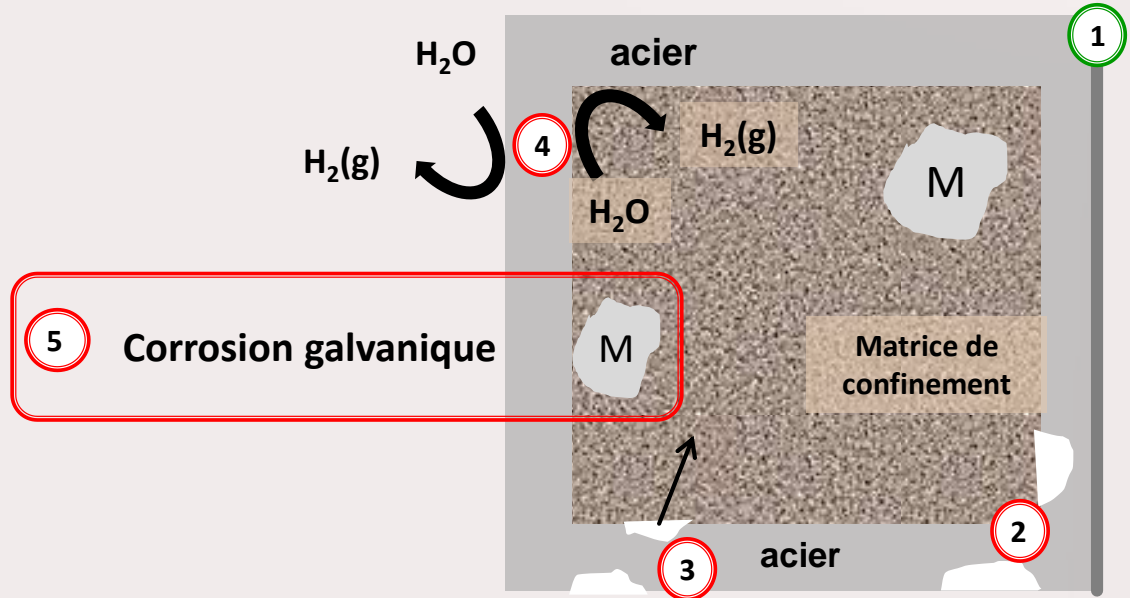
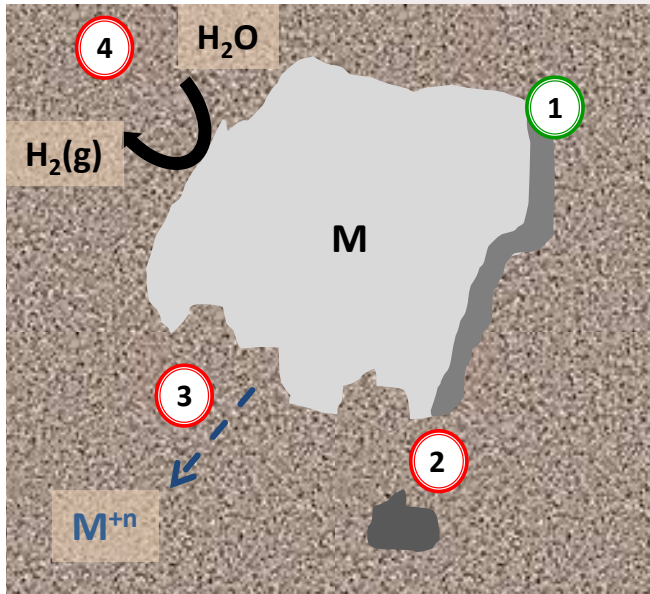
- ① **couche protectrice  
corrosion limitée**

## 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**



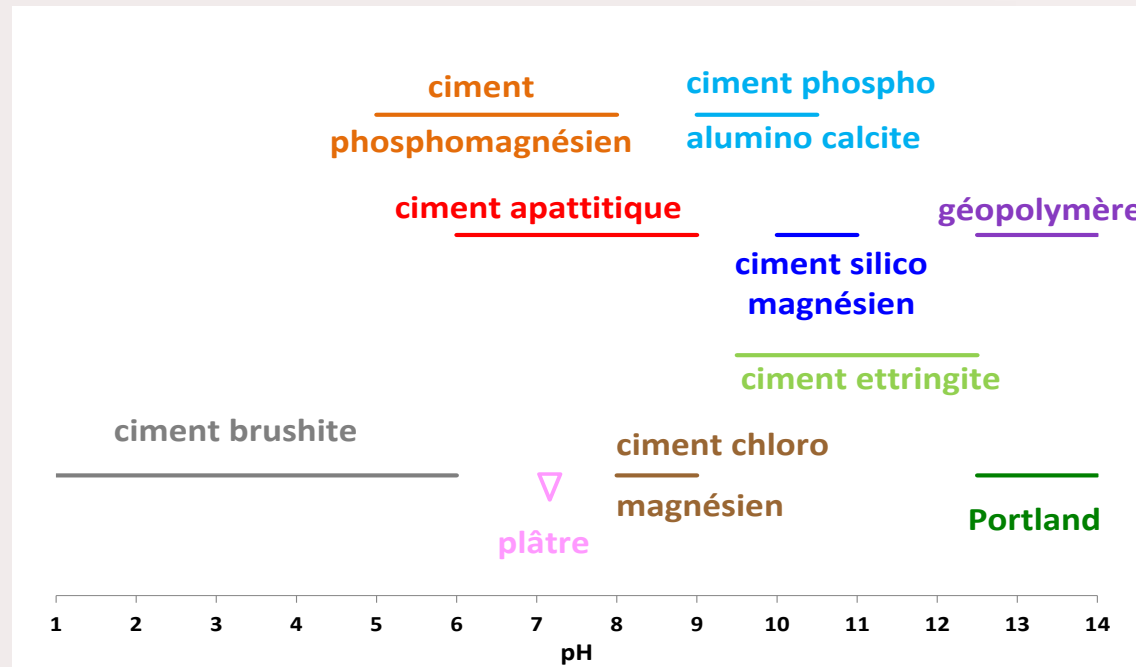
Réactivité des déchets métalliques et de l'acier dépend du milieu :

- 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  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ )



**Important de sélectionner la matrice en fonction du métal à confiner**

# Sélection des matrices de confinement de Al

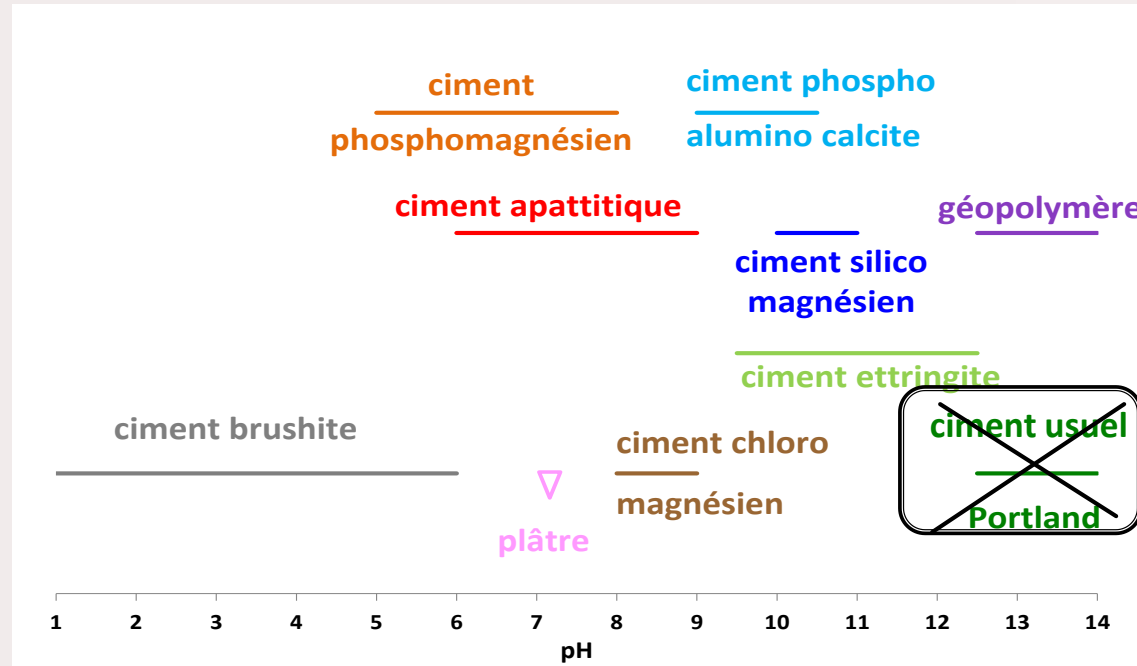


Données thermodynamiques

**Al**



# Sélection des matrices de confinement de Al

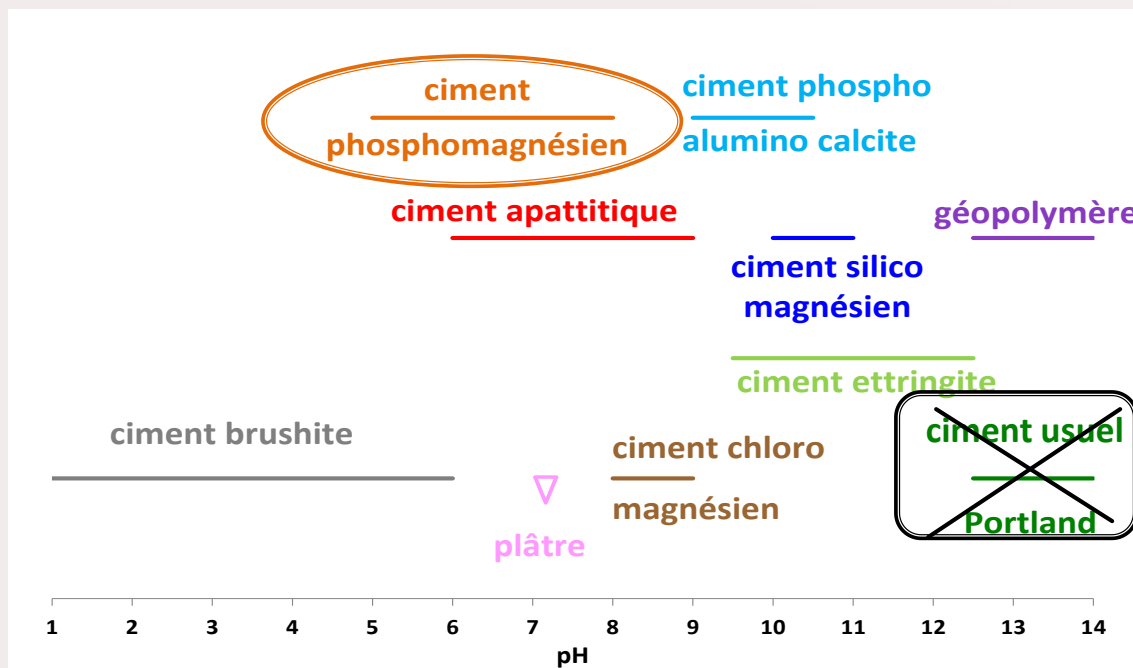


Données thermodynamiques

**Al**



# Sélection des matrices de confinement de Al

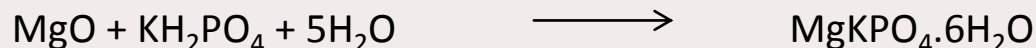


Données  
thermodynamiques

**Al**



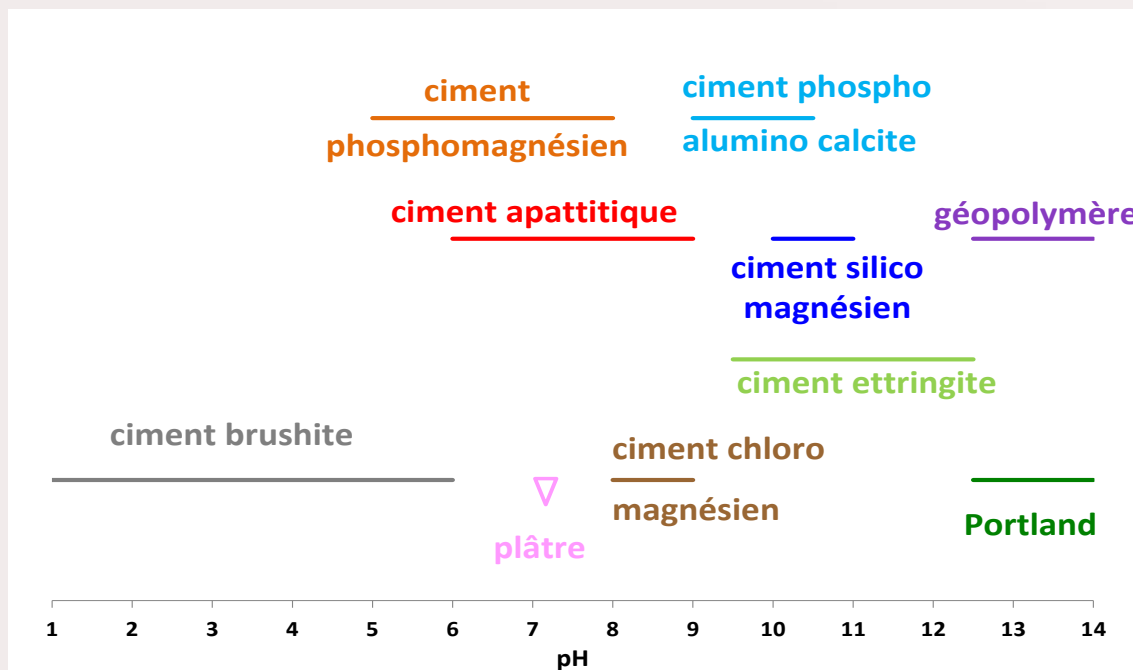
## Ciments phosphomagnésiens (MKP) :



Formulation développée au LCBC (CEA de Marcoule), ajout de  $\text{LiNO}_3$  (inhibiteur de corrosion de Al)

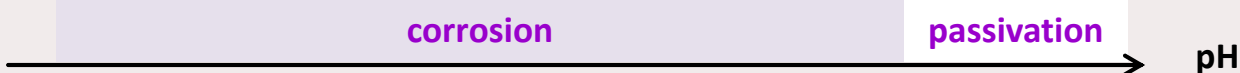


# Sélection des matrices de confinement de Mg et U



Données  
thermodynamiques

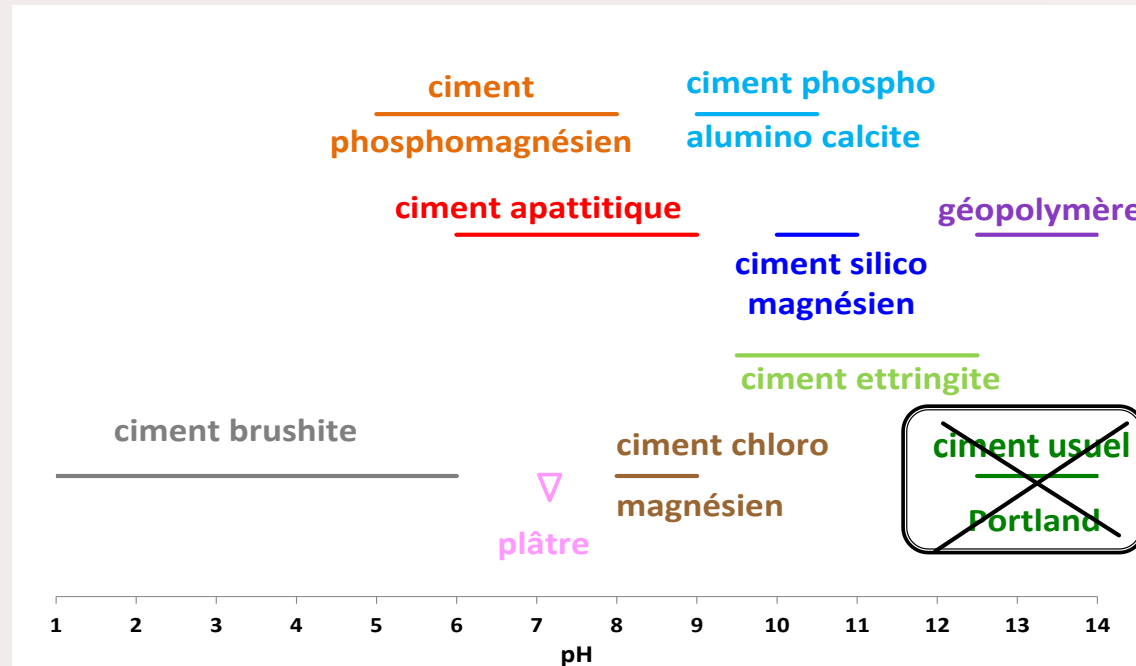
**Mg**



**U**



# Sélection des matrices de confinement de Mg et U



Données  
thermodynamiques

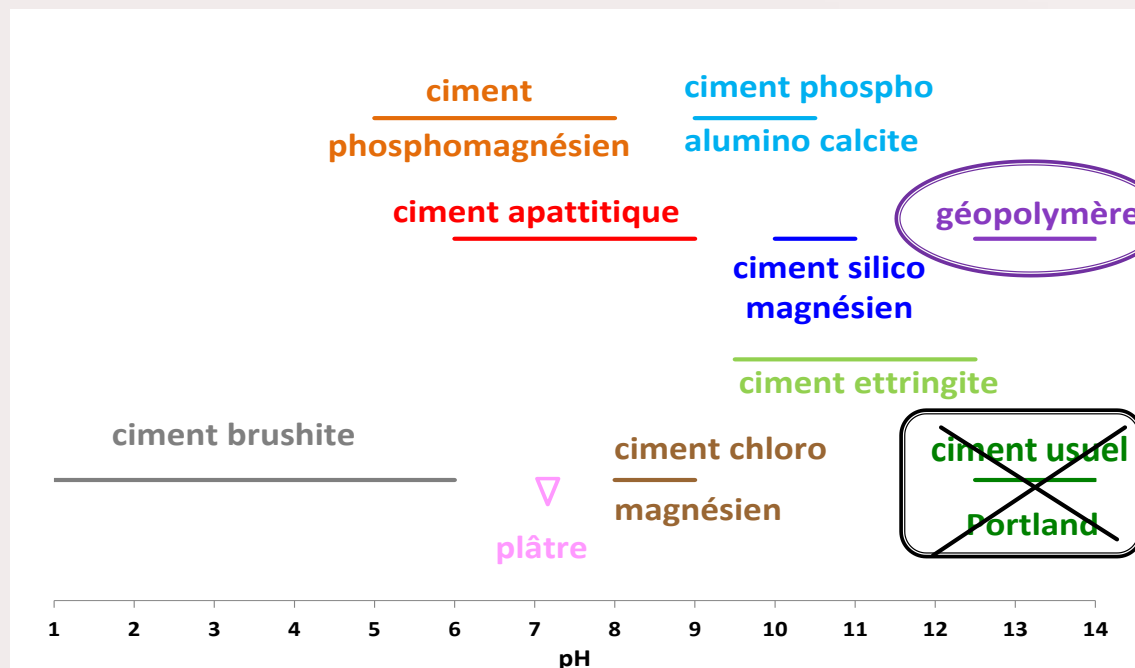
**Mg**



**U**

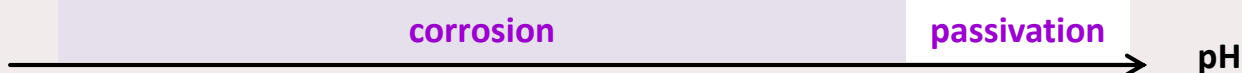


# Sélection des matrices de confinement de Mg et U



Données  
thermodynamiques

**Mg**



**U**

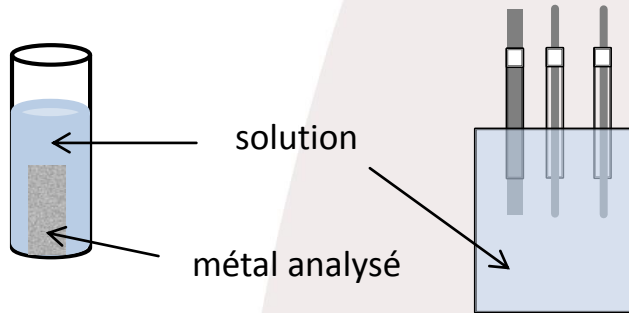


## Géopolymères :

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)

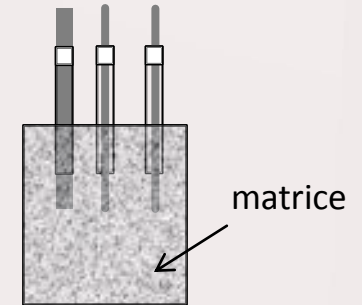
## Analyse en solution aqueuse



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 H<sub>2</sub>(g) par chromatographie

### Paramètres étudiés

- Composition du milieu: avec ou sans O<sub>2</sub>, pH, additifs (retardateur de prise, inhibiteur de corrosion), teneur en eau pour les ciments.
- Temps d'immersion



**Mécanisme réactionnel et cinétiques de corrosion**

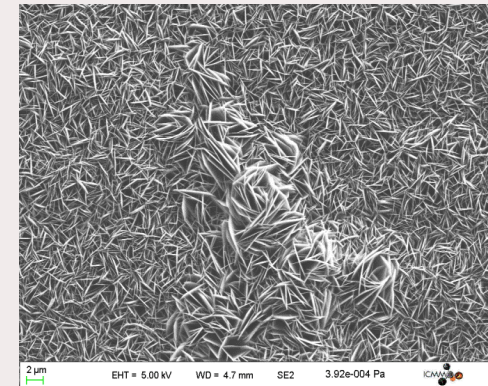
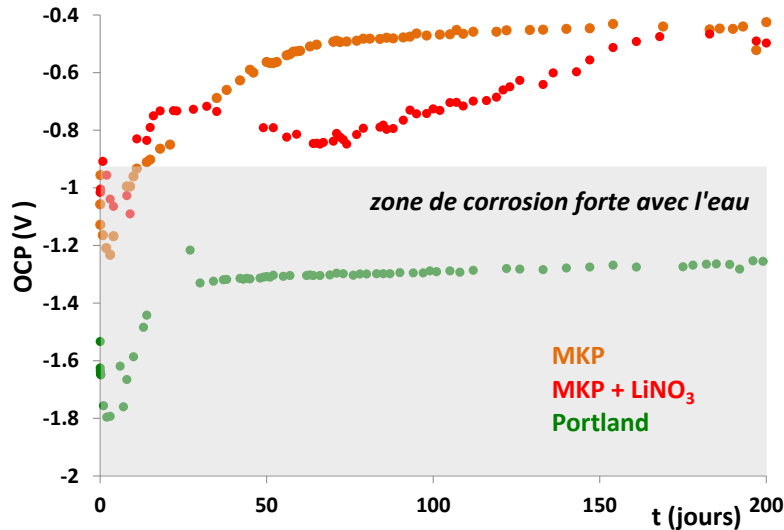
**pour définir un confinement sûr des déchets métalliques radioactifs**

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

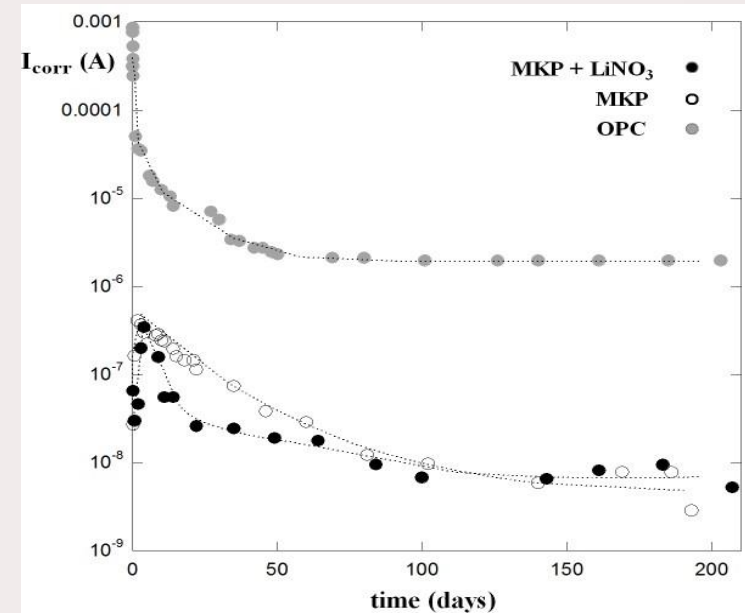
Projet Needs-déchets "CEDAL" 2012-2015

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
- LiNO<sub>3</sub> : inhibiteur efficace de corrosion de Al. Formation d'une couche passivante LiAl<sub>2</sub>(OH)<sub>7</sub>, 2H<sub>2</sub>O.



## Mesure de l'impédance électrochimique :

### ➤ Contribution de la matrice

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

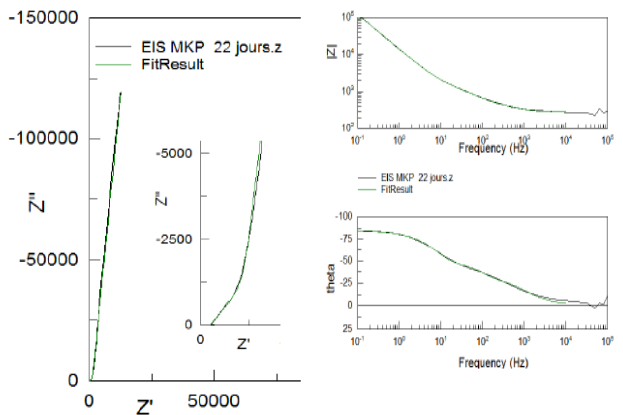
Elle peut être modélisée avec un circuit électrique équivalent.

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

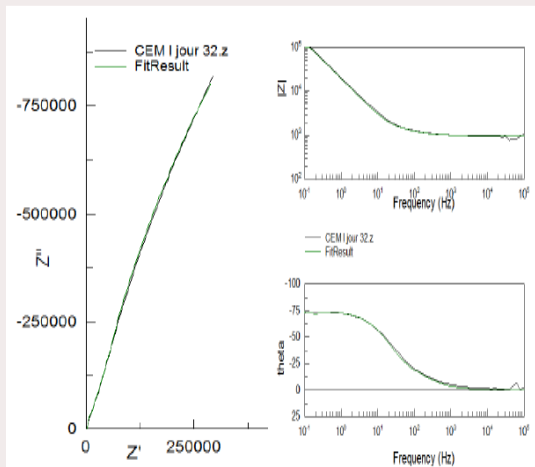
### ➤ Contribution de la réaction de corrosion

# Contribution de la matrice sur l'impédance électrochimique

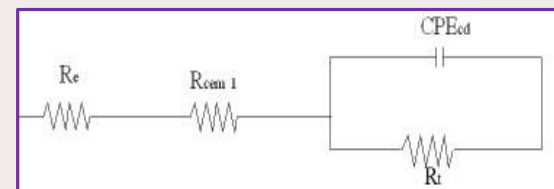
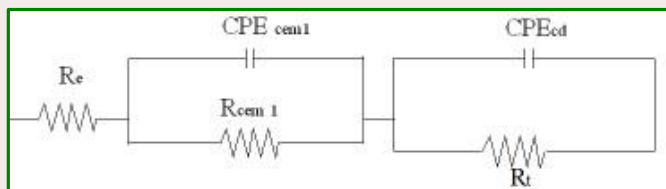
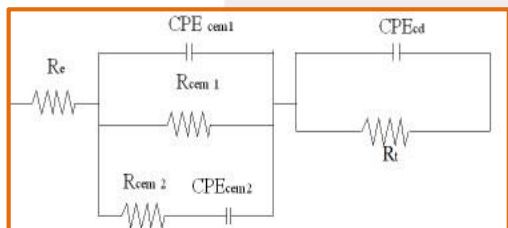
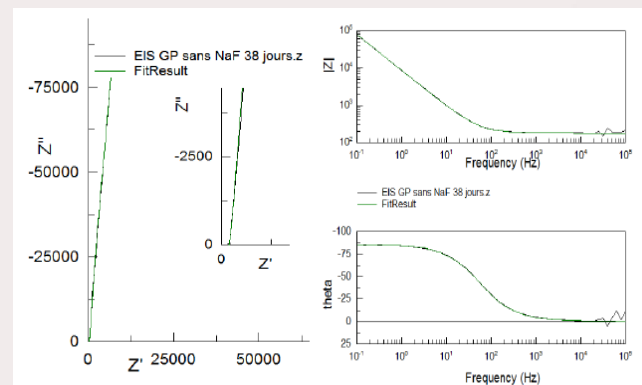
## MKP



## Portland



## GP





## Mesure de l'impédance électrochimique :

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

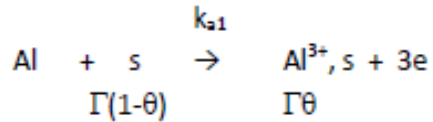
Impédance liée à la réaction de corrosion = impédance faradique  $Z_f$ .

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

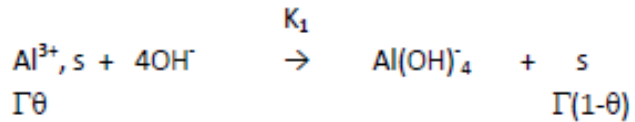
Un circuit électrique équivalent peut être proposé en fonction de l'expression de  $Z_f$ .

## Mécanisme réactionnel:

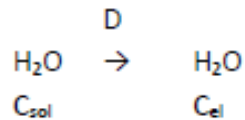
Transfert de charge, système de Al avec adsorption



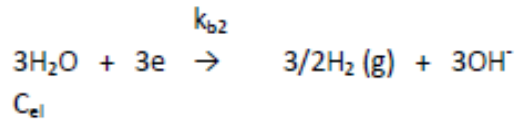
Désorption de Al<sup>3+</sup>



Diffusion des molécules d'eau



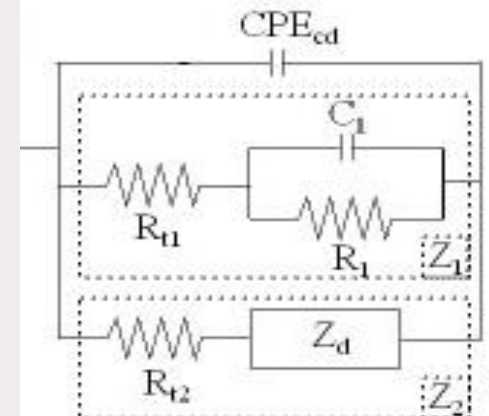
Transfert de charge, système de H<sub>2</sub>



## Calcul de Z<sub>f</sub>:

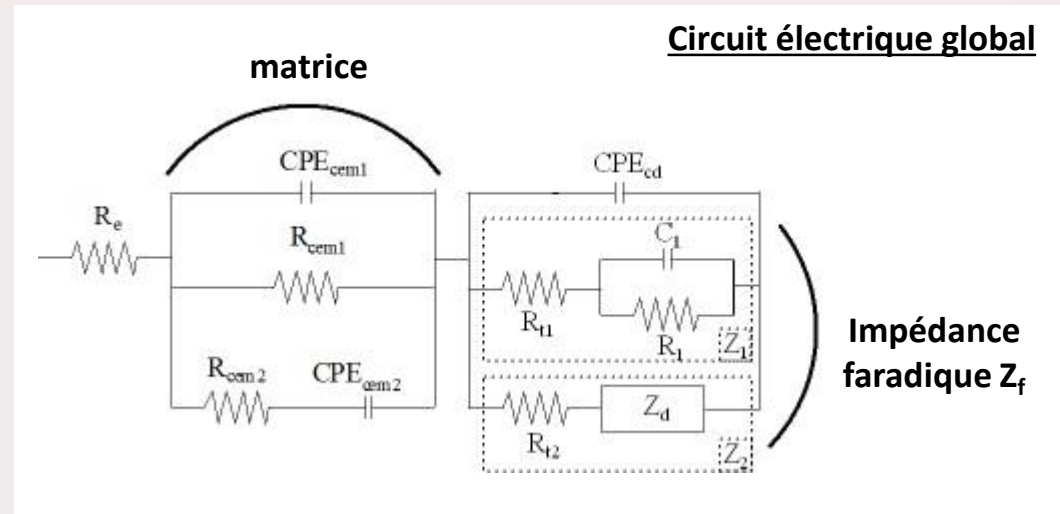
$$Z_f = \frac{(j\omega + k_{a1} + K_1)(1 + k_{b2}T)}{\frac{1}{R_{t1}}(j\omega + K_1)(1 + k_{b2}T) + \frac{1}{R_{t2}}(j\omega + K_1 + k_{a1})}$$

## Circuit électrique équivalent:

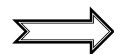


## Mesure de l'impédance électrochimique :

- 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

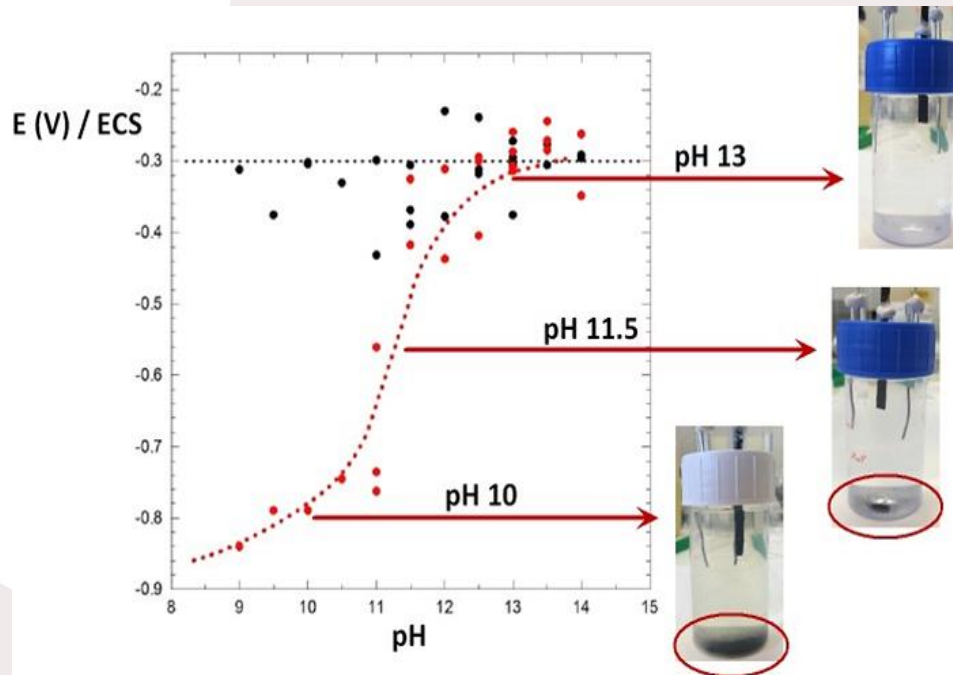
Thuan Quan Tran (Post-doc 2014)

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



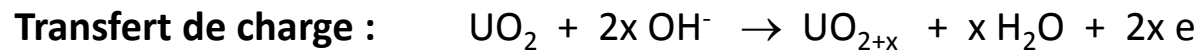
L'oxydation de U dépend  
du rapport  $[\text{OH}^-] / [\text{F}^-]$

# 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  $\text{OH}^-$  adsorbés qui la protège d'une intrusion des  $\text{F}^-$ .

Mécanisme réactionnel :

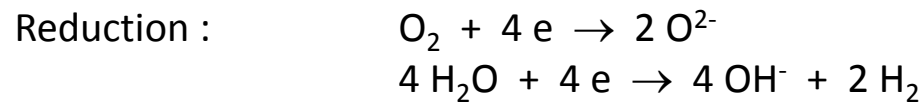
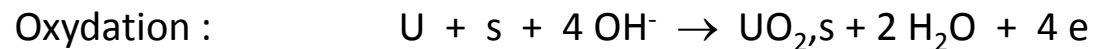


Si  $[\text{OH}^-]/[\text{F}^-] < 1$

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

Mécanisme réactionnel :

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



- **Diffusion :** 
$$\text{F}^-_{\text{solution}} \rightarrow \text{F}^-_{\text{interface métal}}$$

- **Echange de site actif:** 
$$\text{F}^-_{\text{interface métal}} + \text{UO}_{2,s} \rightarrow \text{UO}_2 + \text{F}^-_{,s}$$

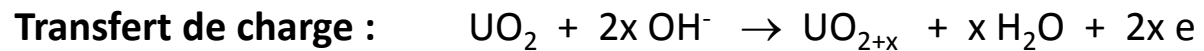
- **Désorption :** 
$$\text{F}^-_{,s} \rightarrow \text{F}^- + s$$

# 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  $\text{OH}^-$  adsorbés qui la protège d'une intrusion des  $\text{F}^-$ .

Mécanisme réactionnel :

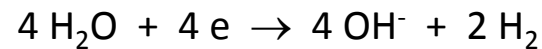
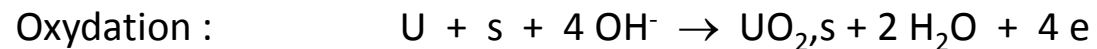


Si  $[\text{OH}^-]/[\text{F}^-] < 1$

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

Mécanisme réactionnel :

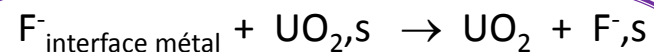
- **Transferts de charge (corrosion) :**



- **Diffusion :**

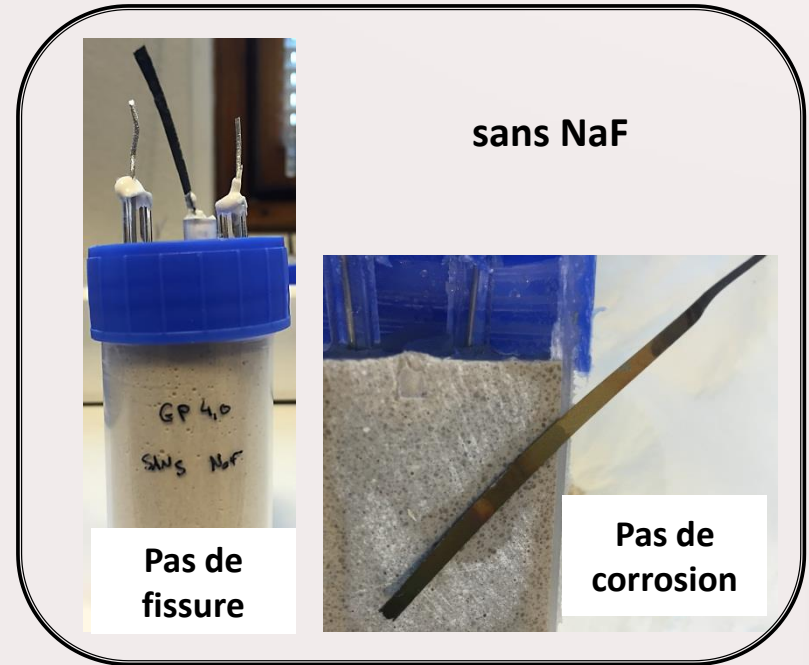
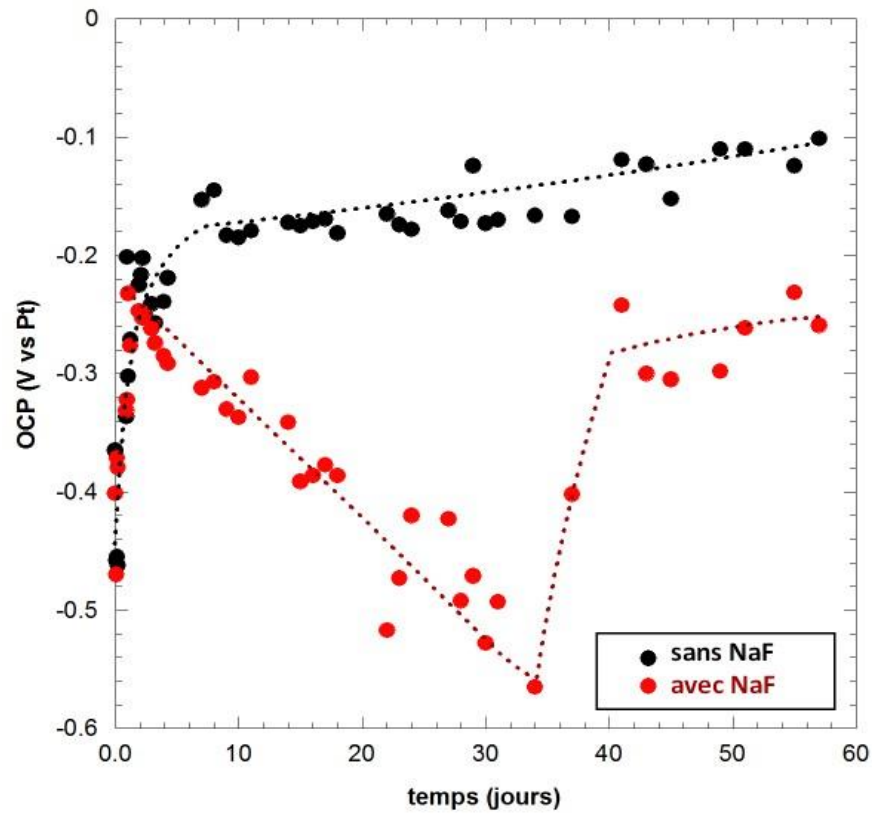


- **Echange de site actif:**

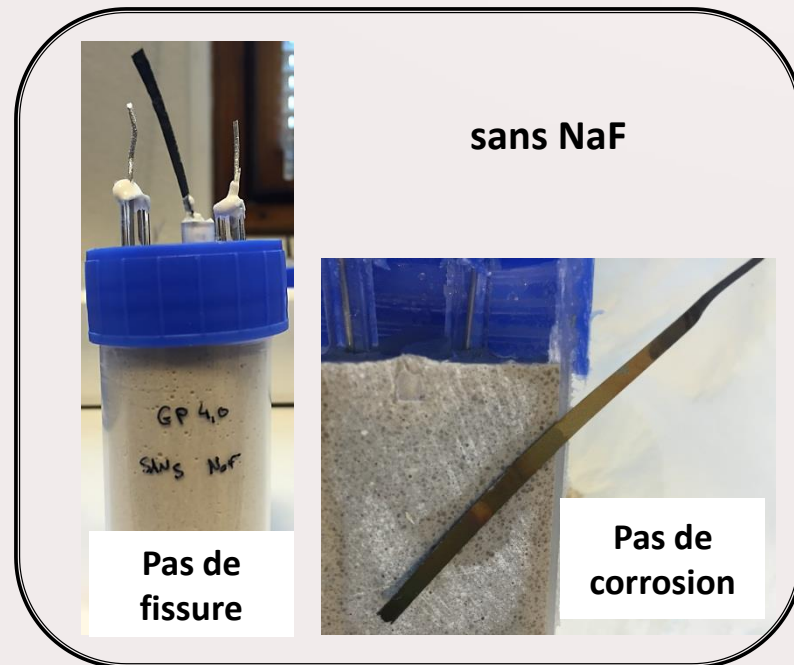
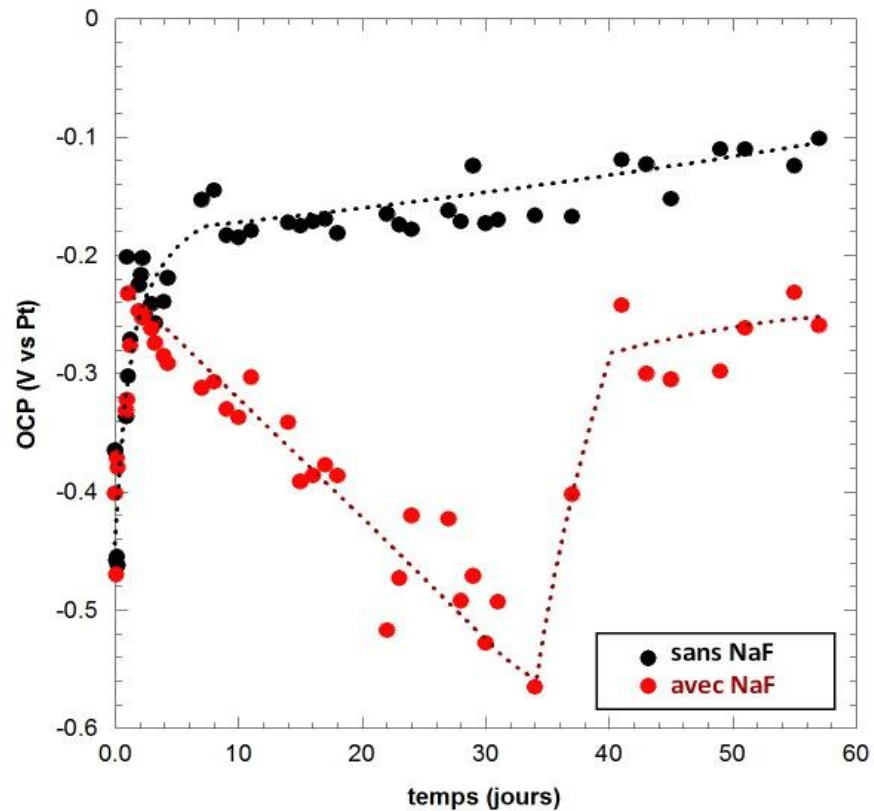


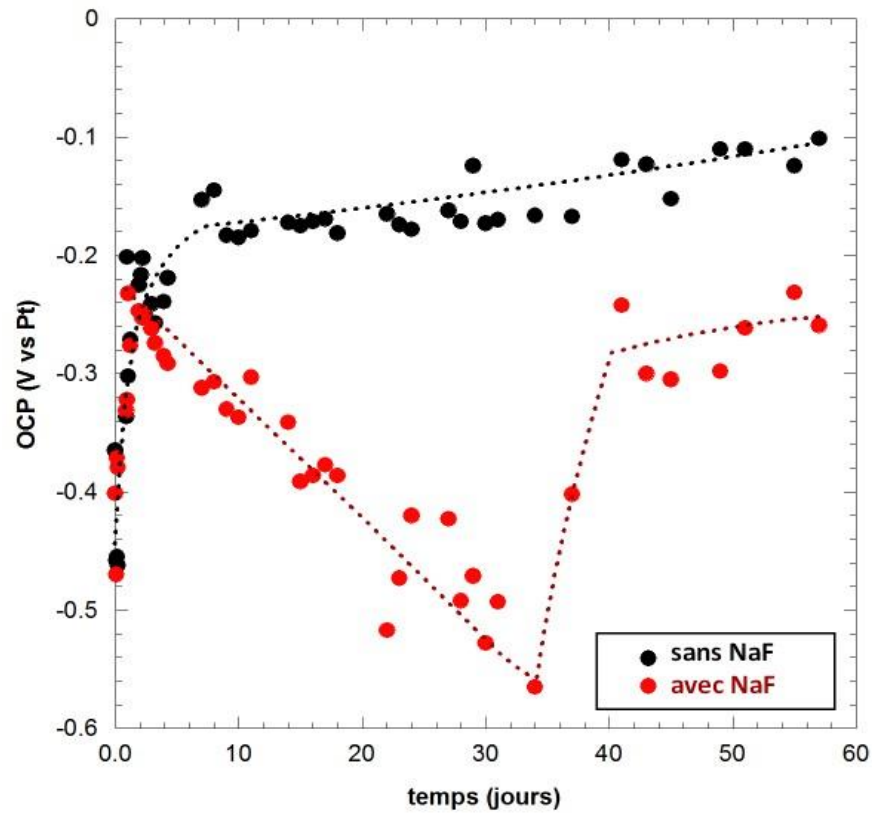
- **Désorption :**







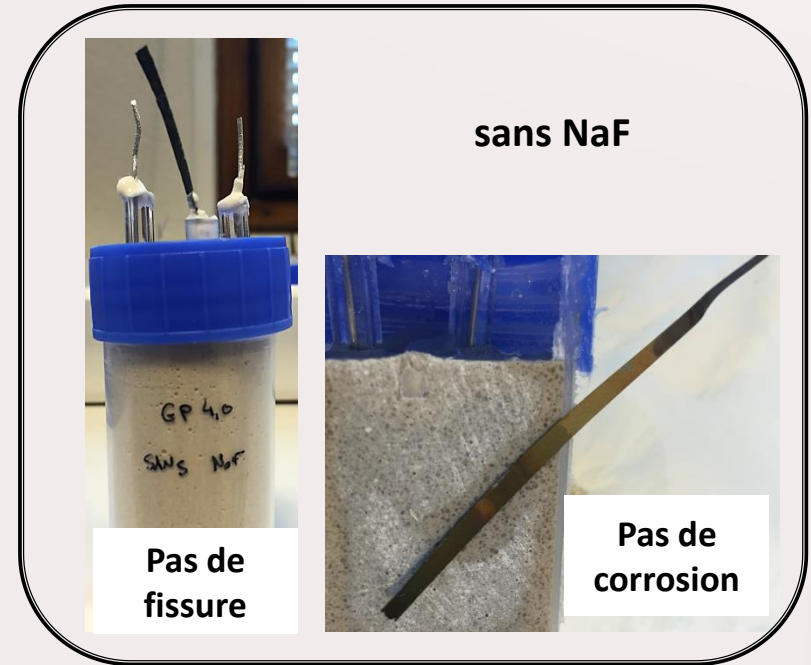




**Remarque :** le pH des GP diminue de 14 à 11

2<sup>e</sup> 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

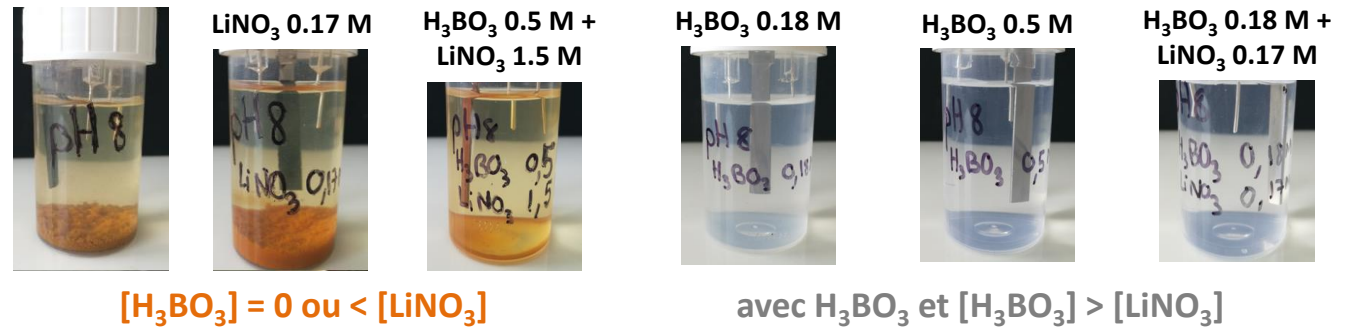
Projet structurant Needs-déchets "NMC" 2017

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

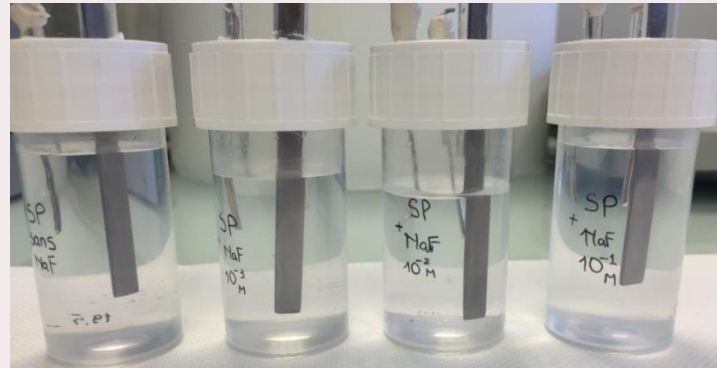
# Corrosion de l'acier du colis primaire dans les liants GP

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 H<sub>2</sub> ? 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<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Ces ions peuvent modifier la réactivité de l'acier.

**Etudes développées en 2018 :**

## **Corrosion des aciers dans les conditions de stockage en site géologique**

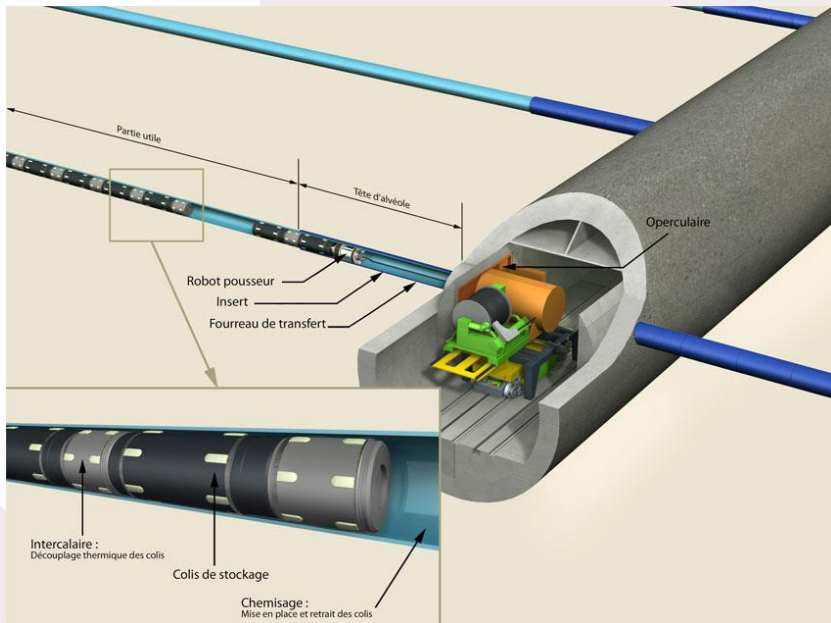
Contrat Andra "COSAC" (2018-2019)

Kim Le (Post-doc 2018-2019)

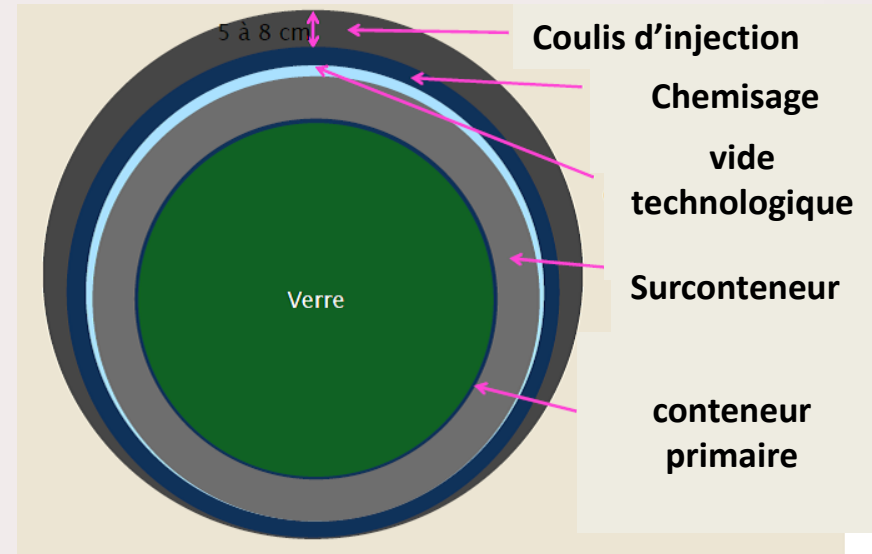
Quentin Le Moëne (thèse Andra 10/2017 – 09/2020)

# 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

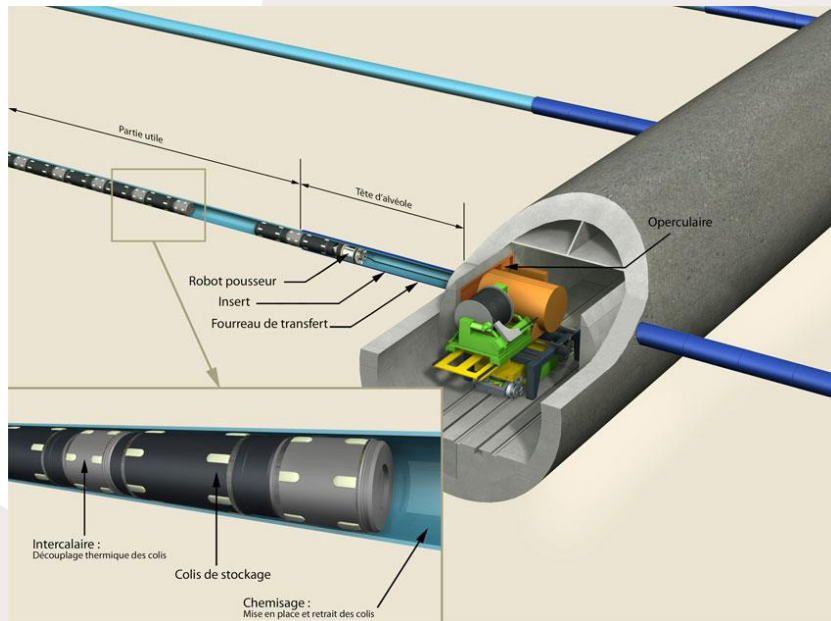


Vue de la section d'une alvéole de la galerie souterraine

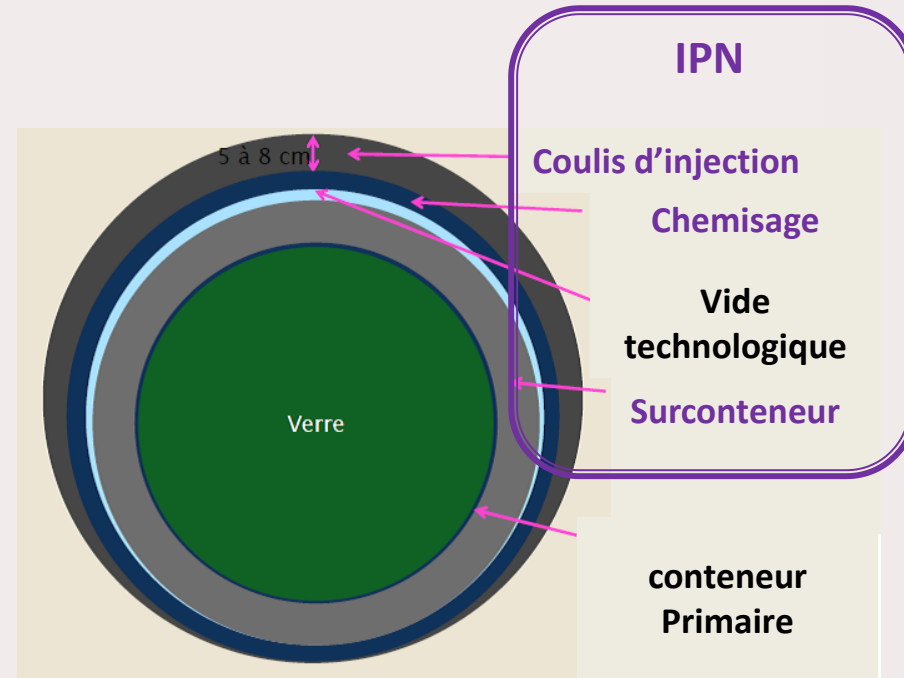


# Concept du site de stockage géologique Cigéo

- 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



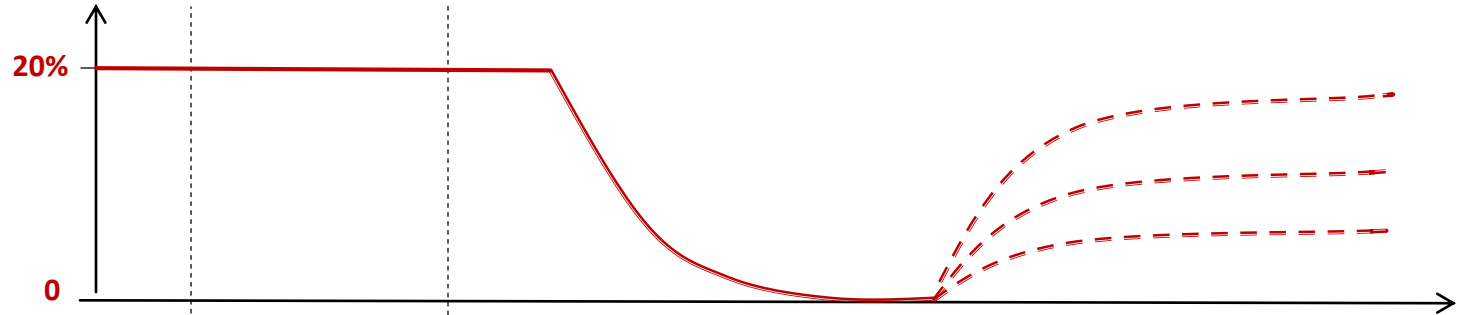
Galerie souterraine de Cigéo



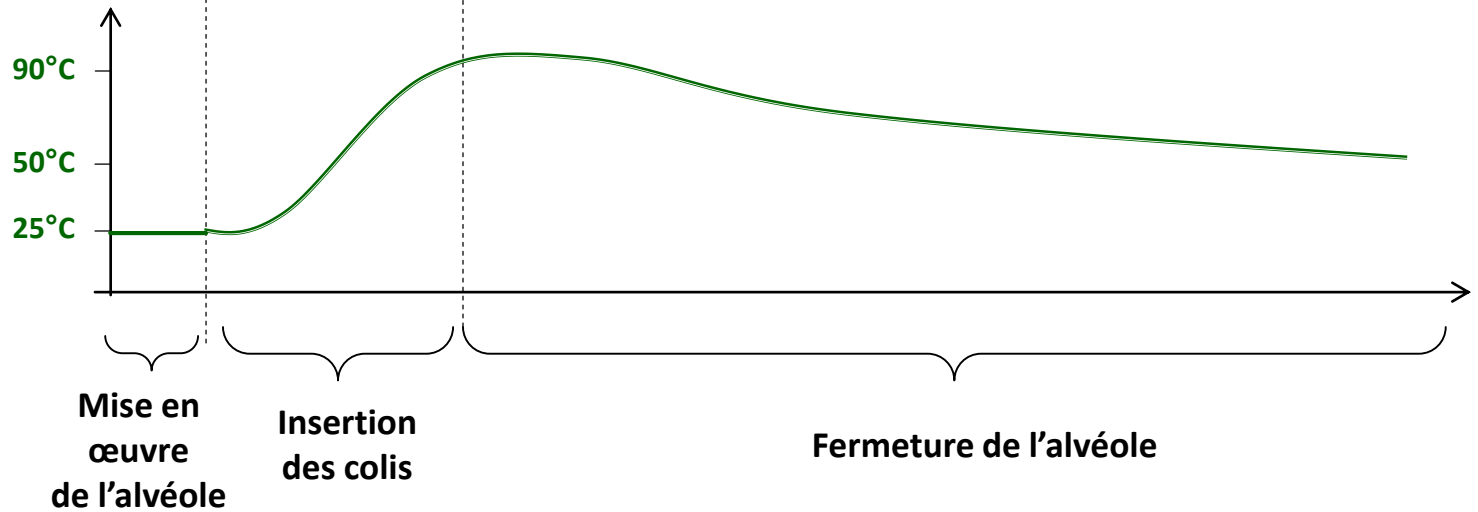
Vue de la section d'une alvéole de la galerie souterraine

## Conditions de stockage : 3 paramètres étudiés

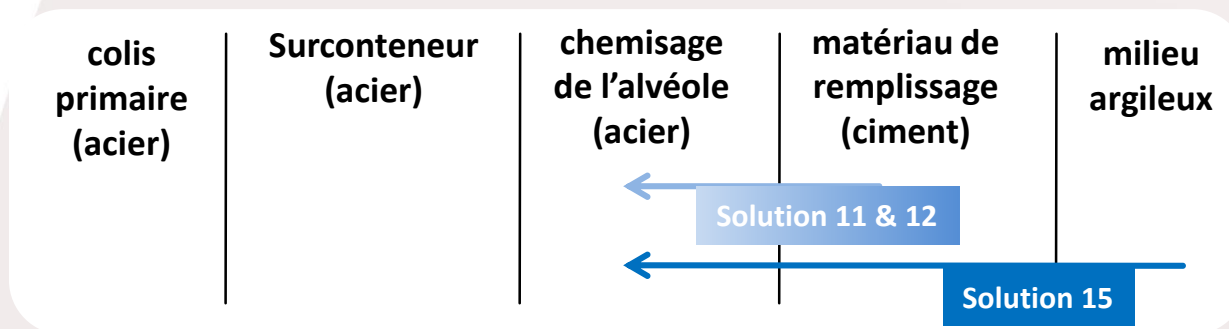
teneur en O<sub>2</sub>



température

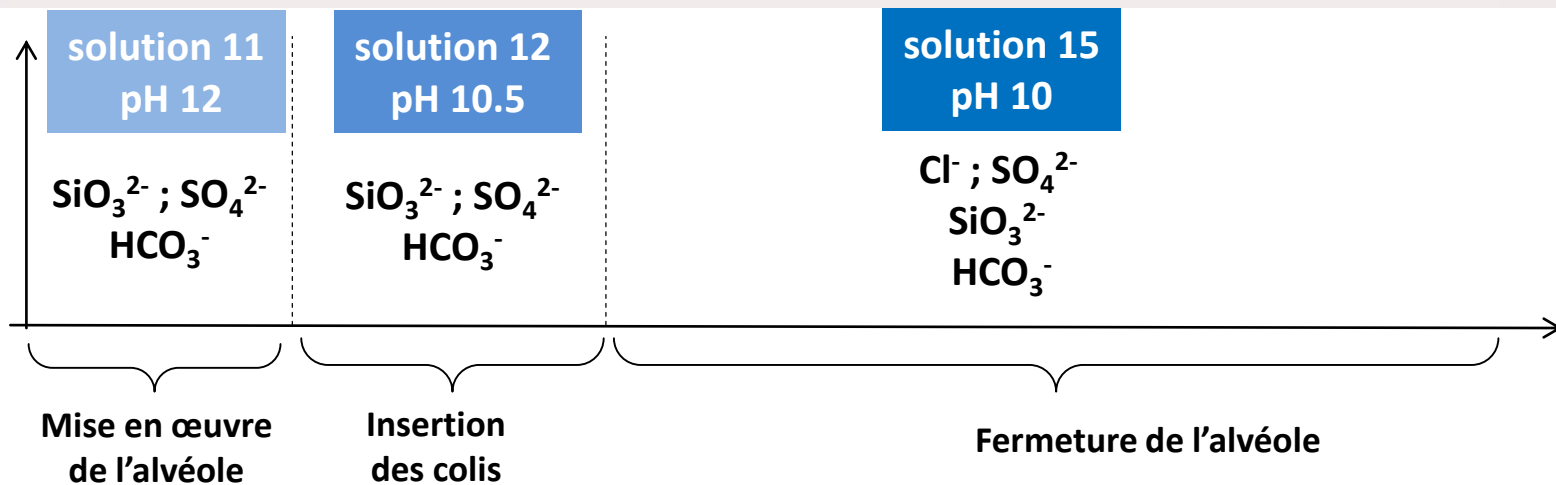


## Conditions de stockage : 3 paramètres étudiés



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

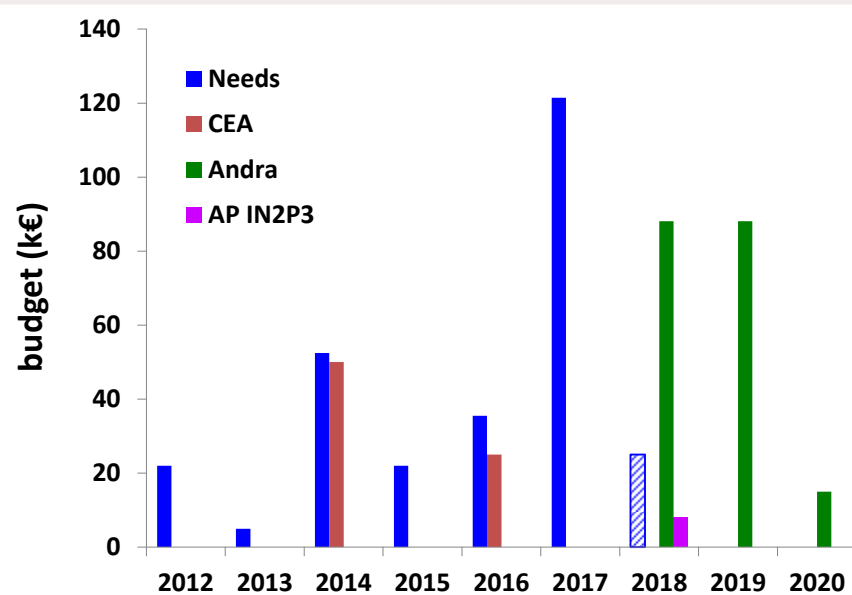
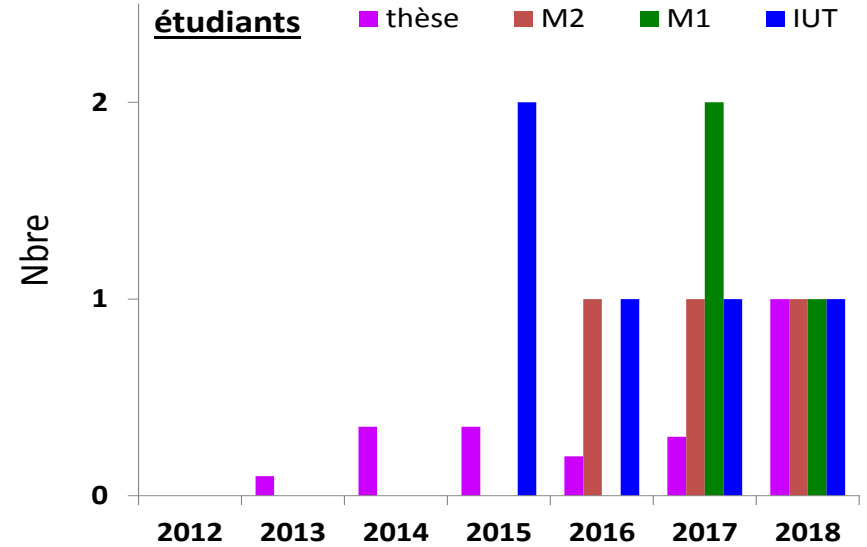
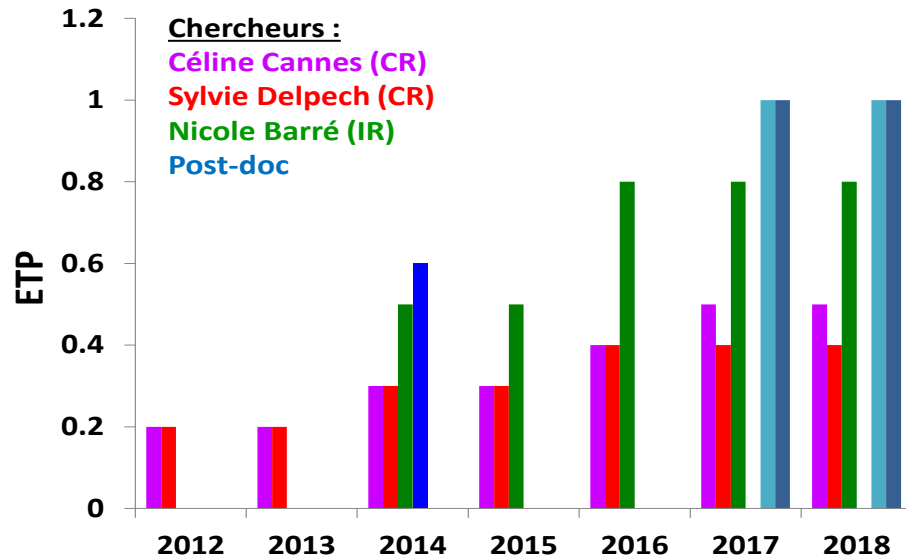
Composition  
de l'eau de  
resaturation



## 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**