La corrosion et l'altération des matériaux dans l'aval du cycle du combustible

Les étapes de l'aval du cycle du combustible nucléaire, depuis le **traitement*** du combustible jusqu'à l'**entreposage*** ou le **stockage*** des déchets, mettent en œuvre divers types de matériaux, naturels ou artificiels, métalliques, minéraux ou organiques. Ces matériaux peuvent être soumis à des conditions d'emploi très sévères, en terme d'environnement (milieux agressifs), en termes de performances requises, ou encore en termes de durée pendant laquelle ces performances doivent être maintenues.

- Dans les installations de traitement / recyclage du combustible usé, il s'agit d'abord d'assurer le bon fonctionnement de l'usine. Le principal critère relatif aux matériaux est leur tenue en milieux acides, très hostiles chimiquement.

- Dans les installations d'entreposage des déchets, il s'agit surtout d'assurer la bonne tenue des conteneurs et surconteneurs, afin de pouvoir garantir leur reprise à la fin de la période d'entreposage.

- Dans les installations de stockage, l'enjeu est de maîtriser, retarder et limiter l'altération des barrières et matrices de confinement, car cette altération conditionne le relâchement des radionucléides dans la géosphère et, par là même, l'impact chimique et radiologique du stockage. Ici, la contrainte tient essentiellement dans la notion de longue durée (séculaire ou millénaire), bien au-delà du spectre habituel industriel (quelques décennies), ce qui impose un caractère robuste et fiable aux approches prédictives.

Dans le cadre de l'ancienne loi de décembre 1991 et de la dernière loi de juin 2006, relatives à la gestion des déchets nucléaires, un ensemble conséquent de programmes de R&D a été entrepris et se poursuit, afin de comprendre et modéliser le comportement à long terme des matériaux en situation d'entreposage et de stockage.

En terme d'applications, les études s'intéressent principalement au comportement à long terme des matrices de conditionnement en ciment, en bitume, en verre ou en céramique, des conteneurs (ou surconteneurs) en ciment ou en métal destinés à recevoir des colis de déchets ainsi que des barrières ouvragées et / ou des éléments de structures en béton ou en argiles gonflantes. Les environnements considérés sont très variés et liés aux applications d'entreposage (milieu insaturé, température), de stockage en phase réversible (milieu insaturé), ou de stockage après fermeture (milieu saturé).

L'environnement physico-chimique du matériau (composant, objet, structure …) joue un rôle crucial sur l'évolution du matériau (minéralogie, métallurgie, microstructure, état de surface, réactivité …), et sur ses propriétés (transport, confinement, mécanique …).

À noter que l'hétérogénéité du matériau et / ou des ouvrages peut exacerber ces différents processus et, de ce fait, les interfaces et la réactivité chimique à long terme des composants entre eux constituent un domaine essentiel à appréhender pour la compréhension et la modélisation du vieillissement. L'ensemble conduit alors à développer des approches, souvent originales, de type multiphysique, multi-échelle et multi-matériau, fondées sur la compréhension phénoménologique et la modélisation physico-chimique, via l'expérimentation et la simulation.

La corrosion en milieu nitrique concentré

En France, le **traitement*** du combustible usé est réalisé dans les usines d'AREVA La Hague, en utilisant le procédé **PUREX***. Ce procédé met en jeu l'acide nitrique pour dissoudre le combustible usé. De ce fait, nous retrouvons tout au long du procédé, des milieux nitriques avec des concentrations variées (jusqu'à l'azéotrope), des températures jusqu'au point d'ébullition et légèrement au-dessus, et des espèces dissoutes telles que des ions oxydants. Afin de contenir ces milieux très acides et très oxydants, des matériaux ont été choisis suivant leurs limites de tenue à la corrosion, optimisés et qualifiés avant la construction des usines. Ces matériaux, qui sont passifs dans leurs conditions d'utilisation, sont :

- le zirconium, choisi pour la construction des équipements les plus critiques en terme de corrosion, tels que les dissolveurs de combustibles et les évaporateurs-concentrateurs d'acide nitrique ;

- les aciers inoxydables austénitiques à très basse teneur en carbone (type AISI 304L, 316L et 310Nb ; C ≤ 0,02 %) pour la majeure partie des équipements ;

- un acier inoxydable spécial, à 4 % de silicium, pour les évaporateurs-concentrateurs de produits de fission.

La tenue des matériaux en milieu nitrique

Ces matériaux cités précédemment sont protégés par une **couche passive*** stable dans l'acide nitrique. Cependant, tous les phénomènes pouvant détériorer cette couche passive sont susceptibles de conduire à des phénomènes de corrosion sévères.

Pour le zirconium, trois types de phénomènes peuvent diminuer l'effet protecteur de la couche passive constituée de zircone ZrO_2 :

- la présence d'une contrainte : dans les conditions de passivité, qui sont celles des équipements du procédé, le comportement en milieu nitrique est peu modifié quand le zirconium est soumis à une contrainte ou une déformation ;

- la dégradation mécanique, par exemple par frottement ou érosion ;

- la présence dans le milieu d'agents complexant le zirconium, en particulier les fluorures. La vitesse de dissolution du zirconium croît fortement avec leur concentration, même au niveau du mg / L en fluorures.

Tous les aciers inoxydables, à l'exception de l'acier inoxydable spécial au silicium, bien que protégés par une couche passive riche en Cr(III), peuvent subir une corrosion de type intergranulaire, lorsque leur potentiel de corrosion est déplacé vers le domaine **transpassif*** (fig. 132). Ce type de corrosion est caractérisé par une attaque sélective des joints de grains, voire par un déchaussement des grains dans les conditions extrêmes, bien que l'acier ne soit pas sensibilisé (absence de précipitation de carbures de chrome aux joints de grains) et que sa composition soit optimisée en carbone, soufre et phosphore.

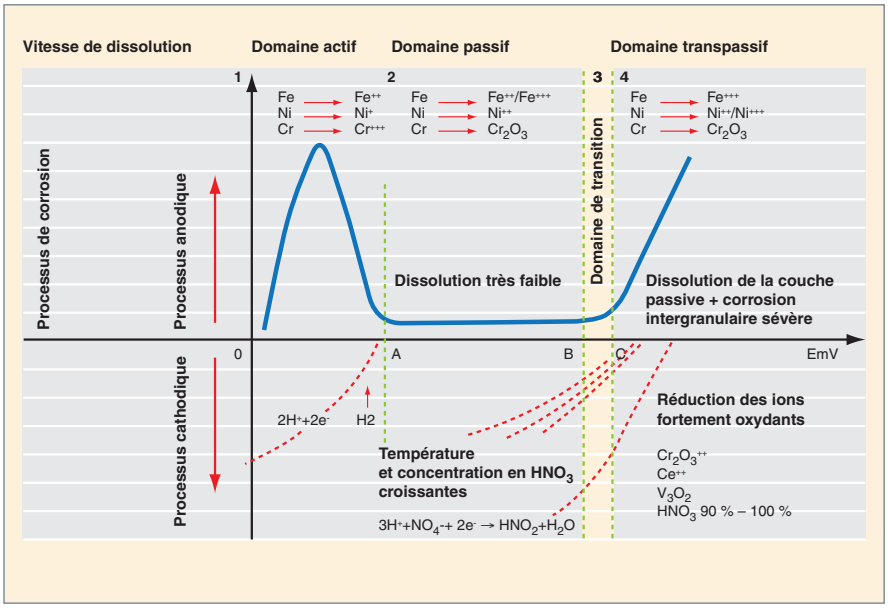

Fig. 132. Comportement en corrosion des aciers inoxydables austénitiques dans les milieux acides, en fonction du potentiel redox.

Plusieurs circonstances peuvent être responsables du déplacement du potentiel de corrosion d'un acier vers son domaine transpassif [1].

- Dans la plupart des milieux nitriques, la réaction qui fixe le potentiel de corrosion du matériau est la réaction globale de réduction de l'acide nitrique HNO_3 en acide nitreux HNO_2 :

  $NO_3^- + 3H^+ + 2\,e^-$ à $HNO_2 + H_2O$
  (E_0 (eau, 25 °C) = 934 mV/ENH)

  Cette réaction procède par un mécanisme autocatalytique qui sera décrit en détail au paragraphe suivant.

- Dans les milieux nitriques contenant des ions oxydants (c'est-à-dire dont les couples oxydo-réducteurs ont un potentiel redox supérieur à celui du couple HNO_3/HNO_2), la réaction de réduction de l'oxydant est celle qui fixe le potentiel de corrosion du matériau. Par exemple, pour le couple Pu(VI)/Pu(IV), la réaction est la suivante :

  $PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$ à $Pu^{4+} + 2H_2O$
  (E_0 = 1 024 mV/ENH)

  Suivant le potentiel redox du couple considéré, et la concentration de l'oxydant dans le milieu, l'acier peut rester dans son domaine passif ou être porté dans son domaine transpassif.

- Le contact de ces aciers inoxydables avec des matériaux métalliques plus nobles est une autre circonstance pouvant entraîner une augmentation du potentiel de l'acier par couplage galvanique. C'est le cas des platinoïdes (Tc, Ru, Rh, Pd) qui sont peu solubles dans l'acide nitrique.

Ces trois mécanismes étant thermiquement activés, une augmentation de température, comme sur les parois chauffées des évaporateurs, est une circonstance aggravante vis-à-vis du risque de corrosion intergranulaire.

Le mécanisme autocatalytique de réduction de l'acide nitrique

L'étude thermodynamique du milieu permet d'identifier les espèces prédominantes intervenant dans le processus de réduction de l'acide nitrique : ce sont deux espèces gazeuses (NO, NO_2) et une espèce aqueuse (HNO_2) (fig. 133) [2, 3].

L'étude de l'influence de la concentration en acide nitrique sur la nature des espèces limitant le domaine de stabilité du milieu nitrique en réduction montre que le produit de réduction final est le monoxyde d'azote pour les concentrations inférieures à 8 mol/L et le dioxyde d'azote pour les concentrations supérieures. Le domaine de stabilité de l'acide nitrique à 100 °C est représenté sur la figure 133.

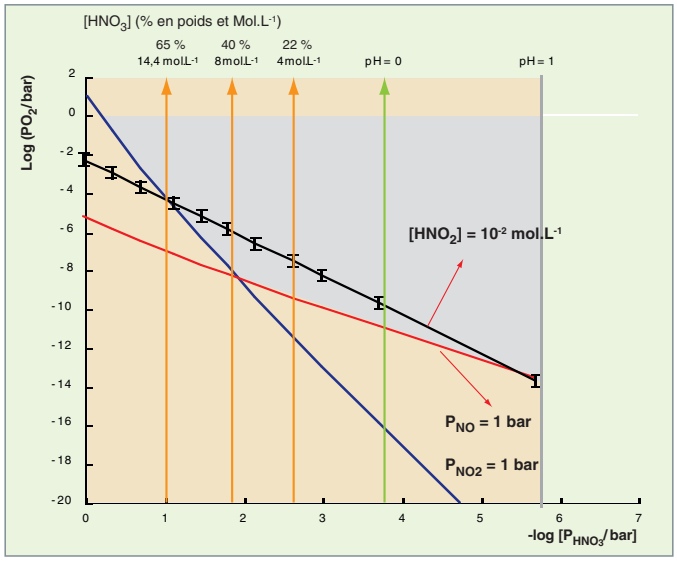

Fig. 133. Représentation du domaine de stabilité de l'acide nitrique à 100 °C (partie grise du diagramme) [2, 3].

L'étude électrochimique du processus de réduction de l'acide nitrique, effectuée sur électrode de platine puis sur électrode d'acier inoxydable, a permis de confirmer les résultats issus de la thermodynamique et a conduit à préciser le mécanisme [2, 4].

L'acide nitrique est réduit indirectement par un mécanisme autocatalytique mettant en jeu une étape de transfert de charge et une réaction chimique régénérant l'espèce électroactive.

L'espèce électroactive est l'acide nitreux qui se réduit en monoxyde d'azote.

$$(HNO_2)_{él} + H^+ + e^- + s \Leftrightarrow (NO)_{ads} + H_2O \qquad (1)$$

L'acide nitreux est ensuite régénéré par une réaction chimique hétérogène entre l'acide nitrique et le monoxyde d'azote.

$$HNO_3 + (NO)_{ads} \Leftrightarrow (HNO_2)_{él} + (NO^2)_{ads} \qquad (2)$$

Une troisième réaction se produit entre l'acide nitrique et l'acide nitreux.

$$HNO_3 + (HNO_2)_{él} + 2\,s \Leftrightarrow 2\,(NO_2)_{ads} + H_2O \qquad (3)$$

Les réactions (1), (2) et (3) sont les réactions élémentaires du mécanisme de réduction de l'acide nitrique, valables sur l'ensemble du domaine de concentration.

Pour des concentrations en acide nitrique faibles à modérées (< 6 mol / L), la réaction de régénération de l'acide nitreux (2) est lente. Le monoxyde d'azote formé lors de l'étape de transfert de charge (1) va pouvoir s'accumuler. La réaction (3)

est également déplacée dans le sens de la formation de HNO_2, NO_2 n'étant pas stable pour les concentrations inférieures à 8 mol / L. Pour ce domaine de concentrations, le mécanisme de réduction de l'acide nitrique peut donc s'écrire (fig. 134 *a*) :

$$(HNO_2)_{él} + H^+ + e^- + s \Leftrightarrow (NO)_{ads} + H_2$$

$$HNO_3 + 2\,(NO)_{ads} + H_2O \Leftrightarrow 3\,(HNO_2)_{él} + 2\,s$$

Pour des milieux plus concentrés (> 8 mol / L), la réaction de régénération de l'acide nitreux (2) est rapide, facilitée par la concentration élevée en acide nitrique, et conduit à un dégagement gazeux de NO_2 stable dans ce domaine de concentration. Le mécanisme de réduction de l'acide nitrique peut donc s'écrire (fig. 134 *b*) :

$$(HNO_2)_{él} + H^+ + e^- + s \Leftrightarrow (NO)_{ads} + H_2O$$

$$HNO_3 + (NO)_{ads} \Leftrightarrow (HNO_2)_{él} + (NO_2)_{ads}$$

auquel s'ajoute la réaction (3) supposée être à l'équilibre :

$$HNO_3 + (HNO_2)_{él} + 2\,s \Leftrightarrow 2\,(NO_2)_{ads} + H_2O$$

La cinétique de réduction de l'acide nitrique peut être modifiée par :

- les produits résultant de la corrosion de l'acier (ions Fe(III) et dans une moindre mesure ions Cr(III)), qui la catalysent ;
- l'oxygène dissous, qui la ralentit.

Deux cas pratiques relèvent de ce mécanisme. Le premier concerne les milieux nitriques confinés et faiblement renouvelés. Dans ce cas, les produits de réduction de l'acide nitrique (acide nitreux, dioxyde d'azote), ainsi que les cations Fe(III) et Cr(III) issus de la corrosion elle-même, catalysent la réaction de réduction de l'acide nitrique. Ce phénomène d'autocatalyse déplace le potentiel de corrosion de l'acier vers le domaine transpassif (fig. 135) [5].

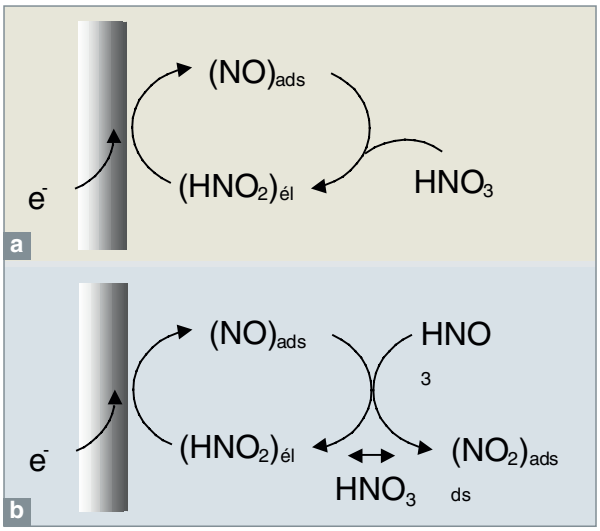

Fig. 134. *a)* Le mécanisme de réduction de l'acide nitrique en milieu peu concentré. *b)* Le mécanisme de réduction de l'acide nitrique en milieu très concentré.

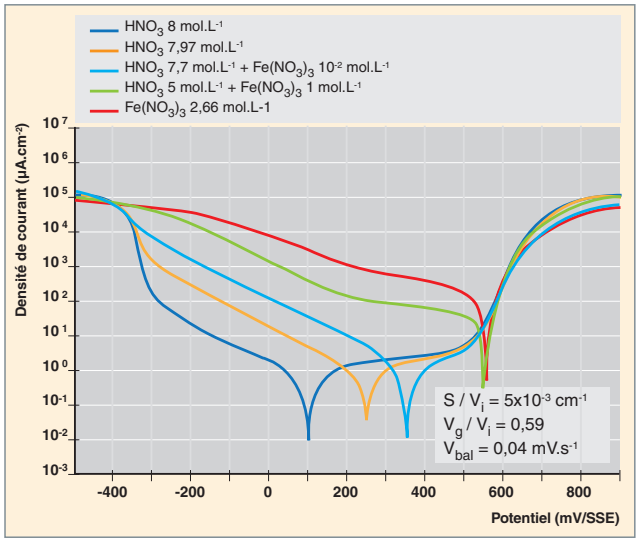

Fig.135. Influence des ions ferriques sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 304L dans l'acide nitrique 8 mol/L à 100 °C [5].

Un deuxième cas pratique, en fait très similaire au cas précédent dans les causes de la corrosion intergranulaire, concerne la corrosion par les condensats nitriques. Le rapport surface métallique sur volume de solution très élevé et la faible vitesse de renouvellement des condensats entraînent un déplacement rapide du potentiel de corrosion de l'acier, dès que les produits d'oxydation du métal et les produits de réduction de l'acide nitrique s'accumulent dans le film de condensat (fig. 136) [2, 6].

Les différentes causes de l'augmentation du potentiel de corrosion d'un acier en milieu nitrique, et donc le risque de corrosion intergranulaire, ont été décrites dans les deux paragraphes précédents.

L'effort actuel de recherche porte sur :

- la modélisation de la corrosion intergranulaire ; dans un milieu donné, le modèle doit permettre de prévoir les pertes de métal sain sur le long terme, à partir de mesures morphologiques (profondeur et angle des pénétrations intergranulaires) effectuées à court terme ;
- la compréhension des mécanismes de passivation des aciers, au droit des grains et des joints de grains ; le rôle des impuretés et du silicium, en particulier, devra être considéré.

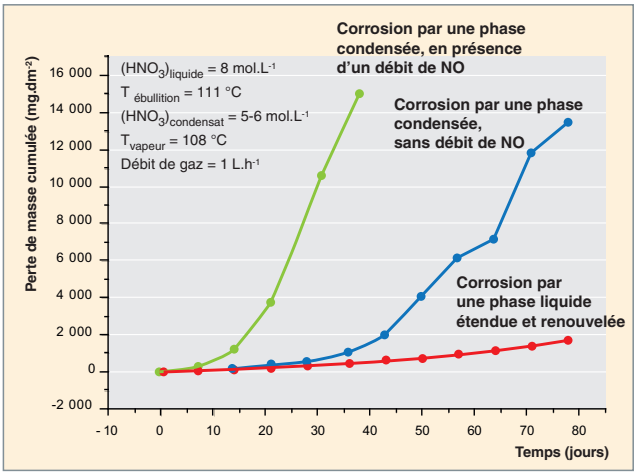

Fig. 136. Comparaison de la corrosion d'un acier 304L en présence de condensats d'acide nitrique et en présence d'une phase liquide étendue et renouvelée. La corrosion est beaucoup plus lente dans ce dernier cas. L'influence du monoxyde d'azote NO illustre le caractère autocatalytique de la corrosion [2, 6].

Références

[1] P. Fauvet, F. Balbaud, R. Robin, Q.-T. Tran, A. Mugnier and D. Espinoux, « *Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants* », J. Nuclear Materials, 375 (2008), pp. 52-64.

[2] F. Balbaud, « Mécanisme de corrosion de l'acier inoxydable Z3 CN 18.10 en présence de condensats nitriques », thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 1998.

[3] F. Balbaud, G. Sanchez, G. Santarini and G. Picard, «*Equilibria between gas and liquid phases for concentrated aqueous solutions of nitric acid* », Eur. J. Inorg. Chem (1999), pp. 277-285.

[4] F. Balbaud, G. Sanchez, G. Santarini and G. Picard, « *Cathodic reaction involved in corrosion processes occurring in concentrated nitric acid at 100 °C* », Eur. J. Inorg. Chem (2000), pp. 665-674.

[5] J.-P. Schosger, « Contribution à la connaissance du comportement de l'acier Z3 CN 18.10 dans l'acide nitrique concentré, chaud et confiné », thèse de doctorat n° 1225, Institut national polytechnique de Toulouse, 1996.

[6] F. Balbaud, G. Sanchez, P. Fauvet, G. Santarini and G. Picard, « *Mechanism of corrosion of AISI 304L stainless steel in the presence of nitric acid condensates* », Corrosion Science, 42 (2000), pp. 1685-1707.

Fanny Balbaud, Pierre Fauvet et Raphaël Robin,
Département de physico-chimie

La corrosion en milieu aqueux insaturé

La corrosion en milieu insaturé concerne surtout les déchets nucléaires en situation d'**entreposage***, le milieu « insaturé » étant, en général, l'air ambiant. Divers types de matériaux constitutifs des colis de déchets peuvent être affectés et seront successivement examinés ici : les métaux, les bitumes et le béton armé.

La corrosion métallique en milieu insaturé. Application à l'entreposage des colis de déchets

En conditions d'entreposage, la puissance thermique de certains déchets de haute activité vitrifiés est suffisamment élevée pour qu'aucune condensation n'ait lieu à la surface des conteneurs métalliques. La paroi externe des conteneurs subira alors un premier stade de corrosion dite « sèche » durant environ cent ans. Dès que la température à la surface des conteneurs sera suffisamment basse pour qu'une condensation de l'humidité ambiante intervienne, un second stade de corrosion dite « atmosphérique » sera susceptible d'apparaître. Les matériaux envisagés pour les conteneurs en entreposage sont les aciers non ou faiblement alliés.

La corrosion sèche

La corrosion sèche désigne le phénomène d'oxydation d'une surface métallique par les gaz environnants, en l'occurrence ici, par l'air ambiant. Du fait des températures attendues (300 °C, en paroi externe au maximum), les couches d'oxydes ainsi formées par oxydation à l'air ambiant ne devraient pas être très épaisses. Néanmoins, afin d'extrapoler les données obtenues à l'échelle de temps du laboratoire sur des durées séculaires (et de valider ces extrapolations), il est nécessaire de disposer d'outils adéquats permettant de modéliser les mécanismes de croissance de ces couches d'oxyde.

Tous les modèles d'oxydation existants reposent sur deux principales théories de l'oxydation : celle issue des travaux de Wagner, développée entre 1930 et 1970 (hautes températures, et couche épaisse), et celle issue de ceux de Cabrera et Mott dans les années 60 (basses températures et couche mince).

Dans le cadre des études sur la corrosion des conteneurs, compte tenu des échelles de temps examinées (séculaire) et de la nature des alliages envisagés (aciers faiblement alliés), il est raisonnable de supposer que les couches sont susceptibles d'être « rapidement » assez épaisses pour que leur croissance soit plutôt contrôlée par le mécanisme proposé dans le modèle de Wagner. Celui-ci repose principalement sur l'hypothèse d'une croissance de la couche contrôlée par les phénomènes de diffusion thermiquement activée au sein de cette couche. Il aboutit, si l'on ne s'intéresse qu'aux solutions pseudo-stationnaires du système, à une cinétique de forme parabolique.

Le gain de masse d'un échantillon par unité de surface ($\Delta m/S$) est alors proportionnel à la racine carrée du temps :

$$(\Delta m/S)^2 = K_p\, t$$

où le paramètre K_p, improprement appelé « constante parabolique », dépend du temps selon une loi d'Arrhénius (fig. 137).

Ainsi, une évaluation majorante de l'épaisseur d'oxyde attendue sur cent ans de l'ordre d'une centaine de microns peut être fournie, basée sur l'extrapolation, selon une loi parabolique, d'expériences à court terme menées sur du fer à basse température [1].

Les mécanismes de la corrosion sèche

Cette première estimation peut être renforcée par un modèle plus robuste, permettant de prendre en compte les mécanismes élémentaires qui gouvernent, de manière concomi-

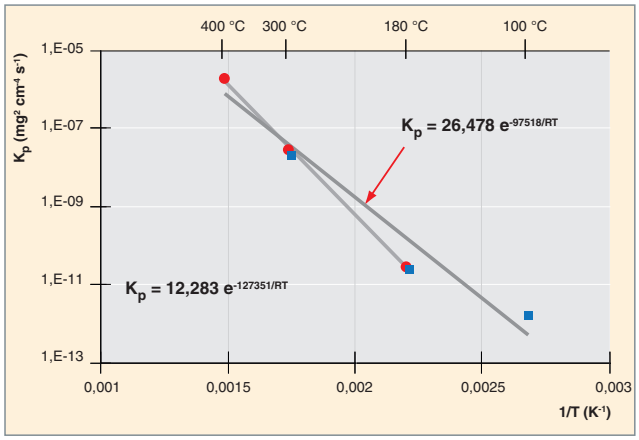

Fig. 137. Graphe d'Arrhenius des constantes paraboliques (Kp) déterminées à partir d'essais d'oxydation d'échantillons de fer pendant 250 h sous air + 2 % vol H_2O.

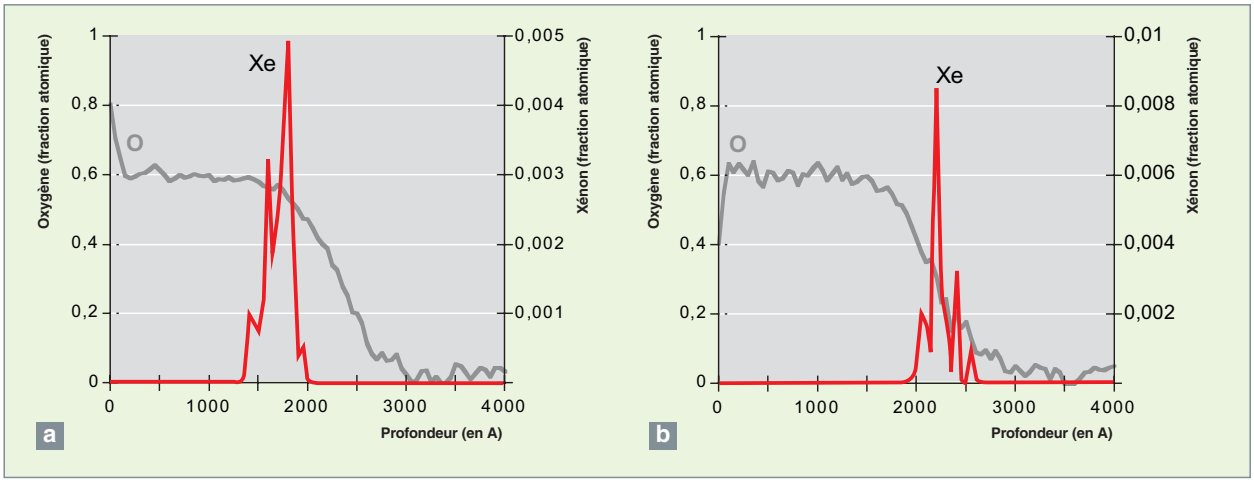

Fig. 138. Profils de concentration de l'oxygène et du xénon obtenus par analyses RBS pour deux essais : *a)* après oxydation à 300 °C pendant 142 h, *b)* après oxydation à 400 °C pendant 42 minutes. La position du pic de xénon est un témoin de la position initiale de l'interface.

tante, la croissance de la couche, et notamment les évolutions morphologiques de la couche.

Les mécanismes de croissance des couches d'oxydes sont étudiés et validés à l'aide d'expériences dites « de marqueurs ». Le principe est d'implanter des ions inertes à une profondeur donnée au sein du substrat métallique, puis d'en étudier le mouvement après oxydation de l'échantillon. Le déplacement du plan des marqueurs fournit des informations sur les mobilités relatives des différentes espèces (anionique et cationique) au sein de la couche d'oxyde.

La figure 138 présente, à titre d'exemple, les profils de concentration, issus de l'analyse par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)[4] au moyen de l'accélérateur Van de Graff, de deux échantillons implantés d'ions Xe^+, présentant des épaisseurs de couches sensiblement équivalentes (220-250 nm), l'un oxydé à 300 °C, l'autre à 400 °C.

L'interface métal / oxyde étant située *a priori* au point d'inflexion du profil décroissant de l'oxygène, le xénon apparaît clairement au cœur de la couche d'oxyde pour l'échantillon oxydé à 300 °C, alors qu'il semble être situé à l'interface métal / oxyde pour l'échantillon oxydé à 400 °C. L'épaisseur d'oxyde formée entre le pic de xénon, qui marque la surface initiale, et l'interface métal / oxyde peut être attribuée à une croissance dite « anionique », c'est-à-dire provenant de la diffusion des anions oxygène à travers la couche d'oxyde qui, en réagissant à l'interface métal / oxyde, font croître l'oxyde à cette interface.

4. La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS, alias « Rutherford Back Scattering ») consiste à analyser en énergie les ions He^+ rétrodiffusés par l'échantillon cible. Les pertes d'énergie subies par l'ion He^+ rétrodiffusé sont caractéristiques de la nature du noyau sur lequel l'ion He^+ subit une collision. Les spectres RBS permettent ainsi de reconstituer les profils de concentration de l'échantillon cible. Les profondeurs d'analyse de cette technique sont de l'ordre d'une fraction de micromètre.

À l'opposé, l'épaisseur d'oxyde située entre le pic de xénon et la surface peut être attribuée à une croissance dite « cationique » due à la diffusion des ions fer à travers la couches d'oxyde qui, en réagissant à la surface, font croître l'oxyde.

Pour tous les essais réalisés à 400 °C, aucune part anionique ne semble exister, ce qui est en accord avec le mode de transport purement cationique habituellement attribué à la magnétite (fig. 138 *b*) . En revanche, à 300 °C, nous mesurons clairement une épaisseur d'oxyde non négligeable formée sous la surface initiale (fig. 138 *a*). Les épaisseurs des parts anionique et cationique progressent de façon similaire en suivant approximativement une évolution parabolique, avec une cinétique plus rapide pour la part cationique.

Des expériences de traceurs à l'oxygène 18 ont permis de confirmer la part de croissance anionique et montrent que le transport de l'oxygène a lieu via les courts-circuits de diffusion que constituent les joints de grain.

Ainsi, a été développé le modèle numérique EKINOX *(Evaluation of Kinetics Oxidation)*, simulant la croissance d'une couche d'oxyde par corrosion sèche à une échelle mésoscopique (quelques µm), et prenant explicitement en compte les défauts à l'échelle atomique (lacunes) – défauts qui contrôlent la diffusion des espèces chimiques (métalliques et ioniques) en volume [2].

Il permet la détermination des profils de concentration des espèces chimiques et de leur défaut associé dans l'oxyde, mais également dans le métal sous-jacent. La croissance de l'oxyde repose sur l'équation donnant l'expression du déplacement d'une interface sous l'effet des flux arrivant à cette interface (Eq.1). Ces derniers sont calculés par intégration dans le temps de la loi de Fick, résolue numériquement dans l'espace discrétisé en élément de volume de concentration constante. Fondé sur l'équation bilan de matière (Eq.1), un algorithme numérique traitant le mouvement des interfaces métal / oxyde

et oxyde / gaz permet de reproduire des cas de croissance par diffusion cationique, anionique ou mixte.

$$\frac{\partial \xi^{\Phi 1/\Phi 2}}{\partial t} = \frac{J^{\Phi 1} - J^{\Phi 2}}{{}^{eq}C^{\Phi 2} - {}^{eq}C^{\Phi 1}} \qquad \text{(Eq.1)}$$

où $\frac{\partial \xi^{\Phi 1/\Phi 2}}{\partial t}$ est la variation dans le temps de la position de l'interface ζ entre les phases ϕ1 (métal ou oxyde) et ϕ2 (oxyde ou gaz), $J^{\Phi i}$ est le flux dans la phase ϕi arrivant à l'interface et ${}^{eq}C^{\Phi i}$ les concentrations d'équilibre à l'interface dans la phase ϕi.

Les paramètres élémentaires du modèle (forme et taille des grains d'oxyde, part anionique et cationique …), sont ajustés expérimentalement sur des matériaux modèles, comme le fer, via des caractérisations fines (par microscopie électronique à balayage ou à transmission) des couches d'oxydes développées (fig. 139) [1].

Ces résultats doivent permettre de paramétrer les modèles mécanistes, entre autres, pour la corrosion sèche des conteneurs de déchets en condition d'entreposage de longue durée. Pour cela, il est nécessaire d'introduire un terme de diffusion par les courts-circuits dans le modèle. Par ailleurs, une évaluation de la part de croissance anionique à plus basse température (< 200 °C) doit permettre d'affiner le paramétrage du modèle dans la gamme de température concernée par la phase de corrosion sèche en entreposage. Ces différentes évolutions du modèle sont en cours de développement.

Enfin, il faut noter que l'évaluation la plus pessimiste de la couche d'oxyde attendue sur une période de deux cents ans montre que l'épaisseur attendue sous l'effet de la corrosion sèche (~100 µm maximum) n'est pas dimensionnante pour l'intégrité des conteneurs en acier faiblement allié des colis de déchets. Comme nous le verrons ci-après, la corrosion sous air humide peut être plus rapide.

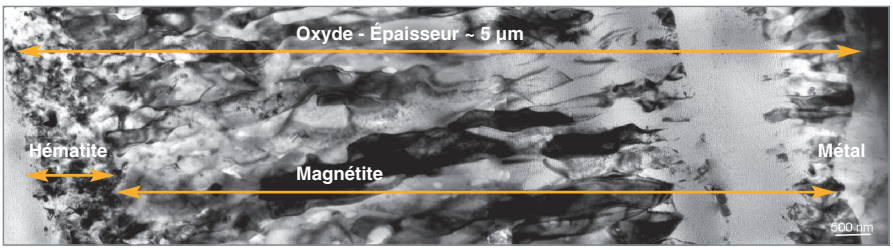

Fig. 139. Observation en microscopie électronique en transmission (MET) sur section transverse d'une couche d'oxyde formée sur du fer durant 145 heures à 400 °C sous air sec.
On distingue, à gauche, une zone à petits grains constituée d'hématite (Fe_2O_3).
Le reste de la couche formé de grains colonnaires est constitué de magnétite (Fe_3O_4).
(En collaboration avec M.-C. Laffont, du CIRIMAT de Toulouse.)

La corrosion atmosphérique

La corrosion atmosphérique est une interaction électrochimique entre un matériau métallique et l'oxygène de l'air, en présence d'un électrolyte mince (eau) résultant d'une adsorption ou d'une condensation intermittente. La corrosion atmosphérique est donc une corrosion de type électrochimique où l'électrolyte est le film d'eau adsorbé ou condensé.

La formation du film d'électrolyte (et sa disparition) dépendent des variations de la température et de l'humidité relative. Celles-ci conduisent à des successions de périodes humides et de périodes sèches appelées « cycles d'humidification-séchage ». Ces cycles sont une caractéristique essentielle de la corrosion atmosphérique et en changent profondément les mécanismes, par rapport à une corrosion en solution aqueuse.

Afin d'appréhender les caractéristiques de ces cycles, il est tout d'abord nécessaire et possible de décrire l'évolution de l'humidité relative en paroi du conteneur, à partir des données climatiques de l'entrepôt et des propriétés du conteneur (dimensions, masse volumique, conductivité thermique …), à l'aide d'un modèle thermo-hydrodynamique associé à un code de calcul (code CASA) [3].

Connaissant ainsi l'humidité relative aux parois d'un conteneur en acier peu allié, plusieurs approches peuvent alors être utilisées, afin de déterminer l'épaisseur de métal corrodé.

La première approche est de type normatif, utilisant les normes NF ISO (9223 et 9224) qui définissent la corrosivité d'une atmosphère en fonction de trois paramètres : la durée durant laquelle l'humidité relative est supérieure à 80 %, la teneur en dioxyde de soufre (SO_2) et la teneur en ions chlorures (Cl^-). La corrosivité ainsi obtenue peut être alors reliée à une épaisseur de métal corrodé.

La deuxième approche utilisée est une méthode semi-empirique, permettant d'appliquer les lois de comportement qui expriment l'épaisseur corrodée, en fonction du temps pour différents types d'atmosphères (fig. 140), sous la forme :

$$P = kt^n$$

Avec P l'épaisseur corrodée (en µm), t le temps (en année), k l'épaisseur corrodée au bout d'un an, et n un facteur caractérisant les aptitudes protectrices de la couche de produits de corrosion (compris, en général, entre 0,2 et 0,8). Ces lois peuvent être adaptées pour être exprimées non plus en fonction du temps, mais en fonction d'un paramètre plus pertinent vis-à-vis de la corrosion atmosphérique, la durée d'humidification :

$$P = k'\tau^n$$

où τ est la durée d'humidification normative associée aux parois du colis.

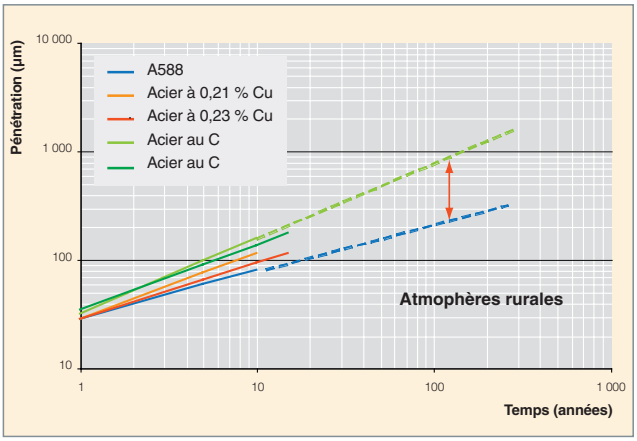

Fig. 140. Évolution de l'épaisseur corrodée pour différents aciers peu alliés en fonction du temps, obtenue à l'aide de lois semi-empiriques pour des atmosphères rurales.

Une approche mécaniste de la corrosion atmosphérique

Les précédentes approches décrites sont empiriques et reposent sur le retour d'expérience (résultats de vieillissement sur une vingtaine d'années, au maximum ; fig. 140) et demandent à être confortées sur le long terme (séculaire), notamment pour tenir compte de l'influence de l'évolution au cours du temps, de la morphologie et de la structure de la couche de rouille formée, sur la vitesse de corrosion [4].

Dans ce but, a été développée une troisième approche de type physico-chimique, décrivant les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours d'un cycle d'humidification-séchage (fig. 141).

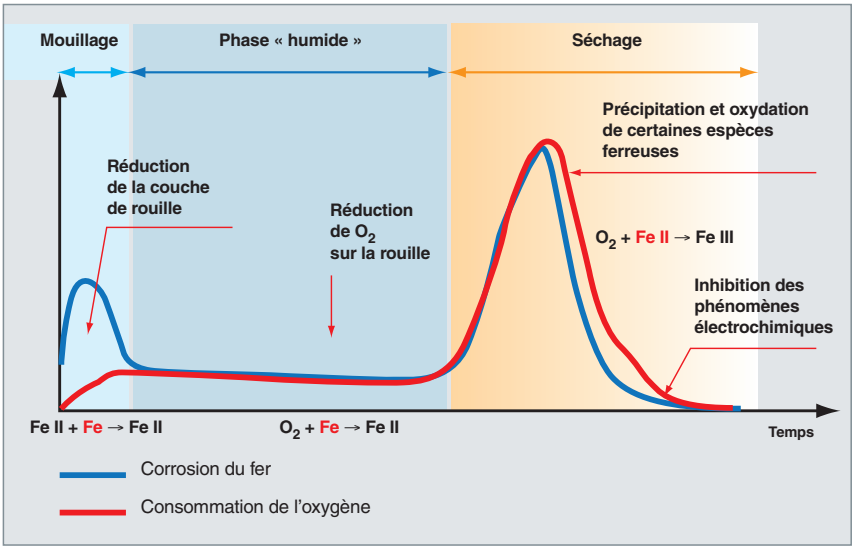

Fig. 141. Représentation des vitesses de corrosion du fer et de consommation de l'oxygène durant un cycle d'humidification-séchage.

Un cycle peut être divisé en trois étapes. La première correspond à la formation de l'électrolyte. Durant cette étape, ce n'est pas l'oxygène mais la couche de rouille qui, en se réduisant, permet l'oxydation du fer. La deuxième étape suppose une épaisseur d'électrolyte formée constante, et l'oxygène est alors l'oxydant qui entraîne une oxydation du métal. Enfin, durant la période de séchage, l'épaisseur du film diminue et l'oxygène ré-oxyde la rouille réduite lors de la première étape.

Pour chaque étape du cycle, il est possible de considérer une étape cinétique limitante et une épaisseur corrodée associée [5].

Ainsi, durant la phase de mouillage, l'étape limitante est supposée être la réduction de la lépidocrocite (phase réductible de la couche de rouille). Cette réaction débute à l'interface métal-oxyde puis progresse vers l'interface externe en paroi des pores de la couche de rouille. Durant la période de phase humide, la limitation cinétique est le résultat d'un contrôle mixte entre une étape de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte, puis dans les pores, et une étape de réduction de cet oxygène sur la rouille réduite lors de la première étape.

Enfin, durant la phase de séchage, la réaction anodique (oxydation du fer) devient prédominante au niveau cinétique, et le processus de corrosion prend fin avec la disparition de la phase aqueuse.

À partir de cette description mécaniste, un modèle a été développé prenant en compte les deux premières étapes du cycle et le début du séchage, et fournissant une épaisseur de métal corrodé sur plusieurs cycles d'humidification-séchage.

Étant donné la participation active de la couche de rouille au processus de corrosion, l'épaisseur corrodée dépend fortement des propriétés (épaisseur, porosité, structure, morphologie, réactivité électrochimique …) de ces couches d'oxydes, dont l'évolution au cours du temps peut être appréhendée :

- d'une part, en caractérisant des couches issues d'analogues archéologiques (fig. 142) ayant subi une corrosion atmosphérique sous abri ;
- d'autre part, en faisant « vieillir » en enceinte climatique des échantillons d'aciers contemporains (ou archéologiques) pour déterminer une épaisseur corrodée expérimentale, en fonction d'un nombre de cycles d'humidification-séchage fixé (fig. 143).

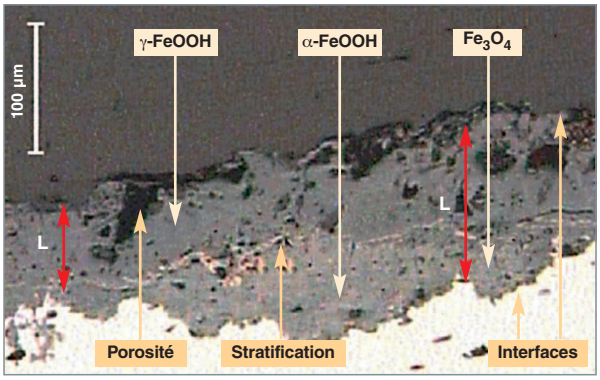

Fig. 142. Couche de rouille observée sur un échantillon d'analogue archéologique : un tirant métallique issu du Palais de Papes en Avignon (800 ans).

Expérimentalement, pour un échantillon vieilli en laboratoire et présentant, au départ, une couche de rouille de 150 µm, la vitesse de corrosion est estimée à environ 0,2 µm.cycle^{-1} (fig. 143), tandis que le modèle conduit à une valeur de l'ordre de 0,3 µm.cycle^{-1} dans les mêmes conditions.

Cette différence entre le modèle et l'expérience résulte notamment d'une connaissance insuffisante des caractéristiques des couches d'oxydes et de leur évolution dans le temps et confirme l'importance de leur rôle et de leur prise en compte afin de mieux paramétrer le modèle : porosité (et son évolution dans le temps), phases présentes, leur répartition dans la couche et leur réactivité vis-à-vis de la corrosion atmosphérique. Ces données sont en cours d'acquisition à l'aide de techniques fines de caractérisation (spectroscopie micro-Raman, analyses en absorption X sous rayonnement synchrotron [µXANES]), ainsi que des méthodes électrochimiques. Ces données seront ensuite intégrées dans la modélisation.

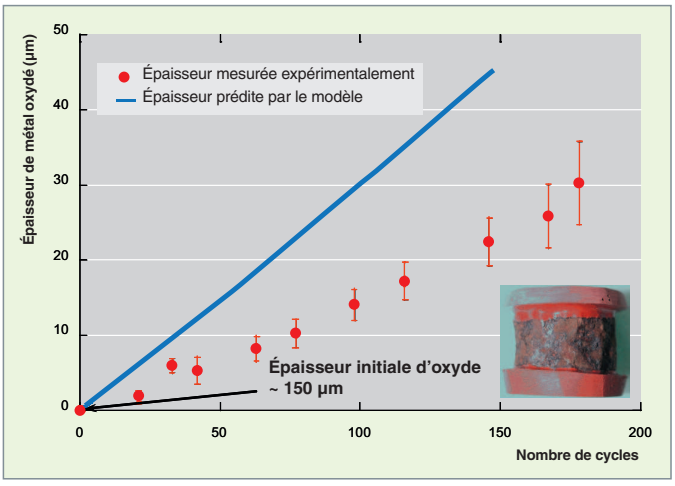

Fig. 143. Épaisseur de métal corrodé sur des échantillons issus de l'aqueduc de Marly (âgés de 220 ans et dont la couche de rouille initiale est de l'ordre de 150 µm), en fonction du nombre de cycles humidification-séchage réalisés en enceinte climatique. Comparaison avec le modèle.

Pour conclure, nous pouvons noter que, à partir de modèles thermo-hydrodynamiques couplés aux approches normatives ou semi-empiriques, une première estimation des épaisseurs de métal consommé conduit à des valeurs comprises, selon les environnements choisis (humidité, pollution …), entre 200 µm et 800 µm, après deux cents ans de corrosion atmosphérique.

Ces épaisseurs, bien qu'à confirmer par la modélisation mécaniste, restent faibles par rapport à l'épaisseur des parois d'un conteneur.

L'altération des bitumes

Le bitume est une matrice organique issue de la distillation du pétrole et utilisée notamment pour le conditionnement des déchets nucléaires de faible et moyenne activité à vie longue. Vis-à-vis du confinement de la radioactivité, ses principaux avantages sont sa grande imperméabilité, son inertie chimique, son fort taux d'incorporation et sa simplicité de mise en œuvre industrielle.

Les colis de déchets bitumés sont produits industriellement par extrusion de boues radioactives dans les ateliers de La Hague et de Marcoule (voir monographie DEN M5 sur le conditionnement des déchets nucléaires, 2008). Ces boues sont issues des coprécipitations effectuées sur des effluents liquides produits lors des différentes étapes du procédé de traitement du combustible nucléaire usagé. L'extrusion, qui se fait à chaud, consiste à mélanger les boues au bitume alors liquéfié, tout en assurant leur séchage. Le mélange, une fois refroidi et solidifié, présente des hétérogénéités à l'échelle du micromètre (fig. 144), bien qu'il paraisse homogène à l'œil nu. La matrice bitume se distingue donc de la matrice verre, par exemple. Dans le premier cas, les radioéléments (RN) sont précipités sous forme saline et enrobés dans le bitume, alors que, dans le second, ils sont partie intégrante de la structure vitreuse.

Les **enrobés*** produits industriellement et coulés dans des fûts de 220 L contiennent environ 40 % massique de sels pour 60 % de bitume. La majeure partie des sels enrobés provient des réactifs utilisés lors des traitements chimiques d'insolubilisation des radioéléments par coprécipitation. Il s'agit essentiellement du sulfate de baryum, de ferrocyanures et de sulfures de cobalt pour les sels insolubles et du sulfate de sodium et du nitrate de sodium pour les sels solubles.

Différentes qualités de bitume existent, celles-ci se distinguant macroscopiquement par leurs propriétés rhéologiques. Il en résulte la nécessité d'un compromis entre les conditions de mise en œuvre à chaud (un bitume dur s'extrude à une température plus élevée) et de comportement sous radiolyse (un bitume dur gonfle moins). En France, un bitume plus mou que celui utilisé par d'autres pays producteurs (Belgique et Japon, principalement) a été choisi.

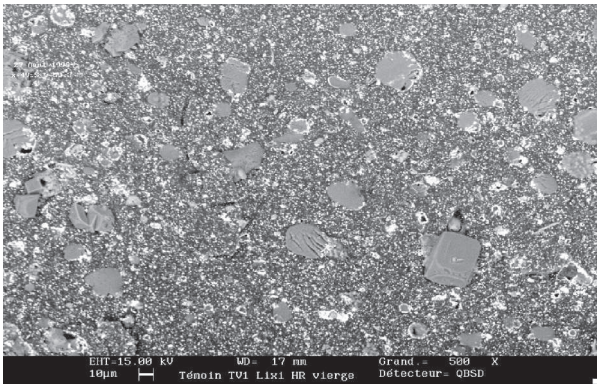

Fig. 144. Observation au microscope électronique à balayage « environnemental » d'un enrobé bitume de synthèse, représentatif des enrobés industriels. Le bitume constitue le fond gris foncé. Les sels majoritaires sont aisés à reconnaître : le nitrate de sodium correspond aux cristaux gris clair de quelques dizaines de micromètres, alors que le sulfate de baryum est présent sous forme de petits points blancs, d'une taille inférieure au µm.

Le procédé de bitumage est de moins en moins utilisé, à l'heure actuelle. Cependant, il existe actuellement environ 70 000 fûts, dont 60 000 fûts produits et entreposés à Marcoule, dès la fin des années 60 et 10 000 fûts produits et entreposés à La Hague, à partir de la fin des années 80, ce qui justifie la poursuite des études sur ces colis.

Une fois produits et refroidis, les colis sont entreposés sur les sites de production et suivis périodiquement dans l'attente de leur transfert vers leur site de stockage définitif. Dans ces différentes situations, le comportement à long terme des colis bitume est déterminé par deux principaux phénomènes : la **radiolyse*** et la **lixiviation***.

L'action de la radiolyse sur l'altération des bitumes

Le bitume est un continuum de composés organiques, de masse molaire variant entre 400 et 4 000 g / mol, majoritairement insaturés et polycycliques. Cette composition organique confère au bitume la propriété d'émettre des gaz de radiolyse, très majoritairement de l'hydrogène, sous l'effet de l'auto-irradiation. Ces gaz sont issus de la rupture des liaisons C-H disponibles.

Selon l'activité incorporée, un fût produit, pendant les cent premières années après la production, entre 1 et 10 L de gaz de radiolyse par an. Le terme source gaz devient inférieur au litre par an après un millier d'années, par suite de la décroissance d'activité. Sur un millier d'années, le volume cumulé est de l'ordre d'un mètre cube par fût.

Des bitumes qui gonflent

Les gaz produits dans tout le volume de l'enrobé se solubilisent dans la matrice jusqu'à saturation (entre 1 et 5 % en volume). Au-delà, la nucléation de poches de gaz est permise, et, par suite, la croissance des bulles peut conduire à un gonflement de l'enrobé. Certains colis ont montré une vitesse de gonflement de l'ordre du centimètre par an.

L'évolution du gonflement peut, dans certains cas (exemple de colis fabriqués sans aucun vide apical), provoquer un débordement de l'enrobé hors de son conteneur, voire induire une mise en pression. Ce débordement ne remet pas fondamentalement en cause les propriétés confinantes du bitume mais peut nécessiter un reconditionnement, sous peine de provoquer une dégradation mécanique des conteneurs.

La cinétique de gonflement suit une courbe en cloche, avec un maximum atteint en quelques dizaines d'années après production (fig. 145), résultant de la compétition entre l'accumulation de gaz produit par radiolyse, d'une part (terme source RN), et de leur évacuation par différents mécanismes de transport, d'autre part.

La migration ascensionnelle des bulles de gaz, de plus faible densité que l'enrobé, permet de limiter le gonflement. Elle est d'autant plus efficace que les bulles sont volumineuses et que la viscosité de l'enrobé est faible. La diffusion / perméation, quant à elle, contribue à l'évacuation d'environ 1 L /an de gaz.

Ces différents mécanismes ont été mis en évidence expérimentalement sur enrobés inactifs de synthèse, pour lesquels l'auto-irradiation a notamment été simulée par irradiation externe, et sur des enrobés actifs pour validation. Une expérimentation directe consiste, pour une irradiation contrôlée, à corréler la production des gaz (par prélèvements et dosages) au gonflement (radiographie X). La solubilité les gaz dans l'enrobé, la tension superficielle du bitume, la viscosité et les coefficients de diffusion des gaz (de l'ordre de 10^{-11} m^2/s) sont éga-

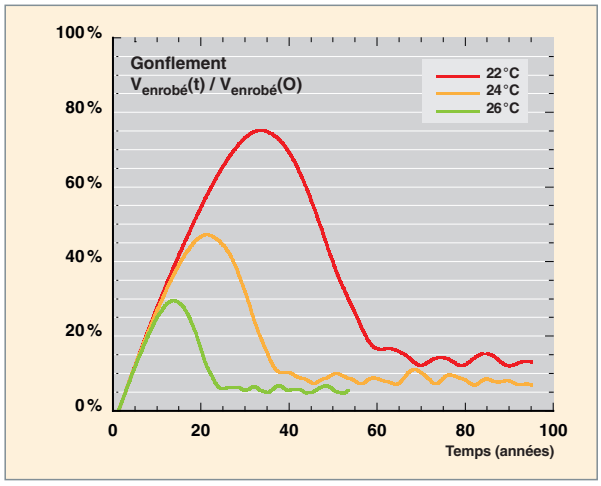

Fig. 145. Variation avec la température de la cinétique de gonflement d'un enrobé bitume de référence. La température influe sur la viscosité de l'enrobé et impacte donc la capacité d'évacuer les gaz de radiolyse par migration ascensionnelle des bulles créées.

lement déterminés expérimentalement. L'ensemble des phénoménologies et des données expérimentales sont mises en œuvre dans un code numérique, JACOB2, qui permet de déterminer l'évolution du gonflement dans le temps (fig. 145).

L'utilisation du code JACOB2 permet, par exemple, d'optimiser les paramètres de fabrication des colis bitume pour contrôler le gonflement (remplissage partiel des fûts, limites d'activité incorporable, piégeage chimique des gaz de radiolyse dans les premières années de vie du colis, etc.).

Ainsi, par exemple, l'ajout d'un dopant, à base de sulfure de cobalt, a pour fonction d'oxyder *in situ* l'hydrogène produit et d'inhiber pendant un temps donné son accumulation dans l'enrobé [6]. Aucun gonflement n'est alors attendu sur la période effective de piégeage, et nous profitons de la décroissance du terme source hydrogène pour diminuer l'amplitude du gonflement.

*Le rôle de la **lixiviation*** dans l'altération des bitumes* [7,8]

Bien que le bitume pur soit très peu perméable à l'eau et aux espèces dissoutes, la présence initiale de sels favorise la reprise d'eau par diffusion et osmose. Au contact de l'eau à l'intérieur de l'enrobé, les sels les plus solubles passent localement en solution. La formation de poches de solutions salines entraîne le développement de la porosité, qui facilite la diffusion des espèces dissoutes vers le lixiviat extérieur.

Les cinétiques de reprise d'eau et de relâchement des sels les plus solubles suivent des lois en racine carrée du temps, caractéristiques d'un mécanisme de diffusion. Ces cinétiques sont principalement contrôlées par les teneurs et solubilités des différentes espèces salines enrobées, d'une part, et, par l'activité de la solution lixiviante, d'autre part (fig. 146). En effet, l'augmentation de l'activité de la solution lixiviante, qui est contrôlée principalement par la concentration en nitrate de sodium, produit une augmentation de la cinétique de la reprise d'eau et du relâchement des sels solubles.

À noter que, pour un temps d'altération donné, la reprise d'eau est environ 100 fois plus rapide que le relâchement des sels les plus solubles, ce qui est à relier aux valeurs des coefficients de diffusion effectifs déterminés expérimentalement par ailleurs, et qui sont de l'ordre de 10^{-13} m²/s pour l'eau et, en moyenne, de l'ordre de 10^{-15} m²/s pour des sels solubilisés dans l'eau. Cette différence a pour conséquence le gonflement de l'enrobé, lié à la maturation de la zone poreuse et à l'avancée du front de lixiviation (fig. 147). Ainsi la profondeur du front de dissolution des sels solubles (qui matérialise, par conséquent, l'épaisseur de matière réellement dégradée) progresse dans l'enrobé en suivant une loi proportionnelle à la racine carrée du temps (de l'ordre de quelques mm/an$^{1/2}$).

L'ensemble des données expérimentales obtenues pour des conditions aux limites très variées (lixiviation sous eau liquide renouvelée ou stagnante, eau pure ou représentative d'un milieu argileux ou cimentaire, altération par l'humidité de l'air) a été intégré dans le code opérationnel COLONBO, qui détermine, par un couplage chimie-transport, et ce, de manière majorante, les transferts de matière entre un enrobé en cours de lixiviation, son colis de stockage et la barrière ouvragée.

Nous noterons, enfin, que ces études sont effectuées en prenant comme référence le relâchement de sels traceurs, de grande solubilité, comme le nitrate de sodium. Des essais sur enrobés actifs ont confirmé le caractère majorant de cette approche, puisqu'il a été montré que les vitesses de relâchement des radionucléides sont inférieures de deux à quatre ordres de grandeur à celles des sels traceurs.

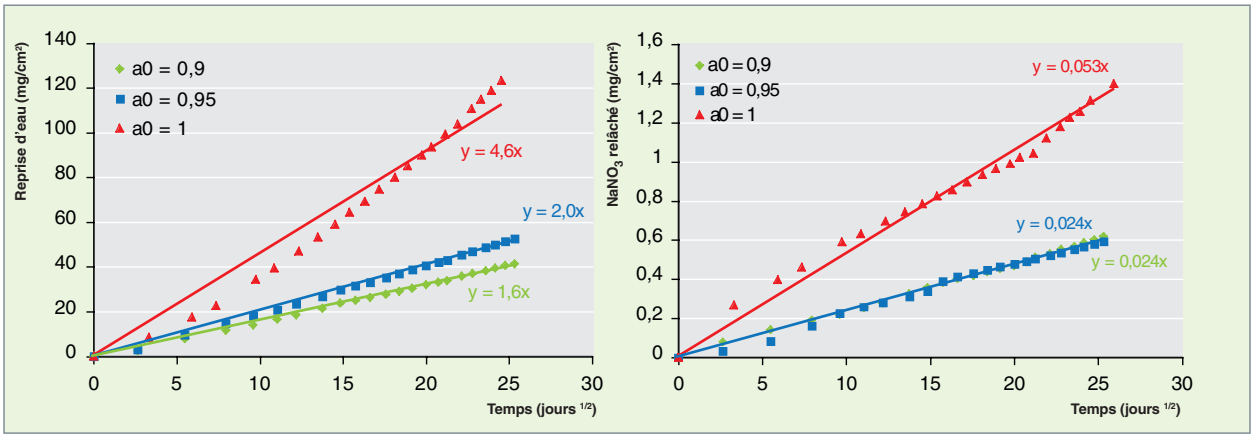

Fig. 146. Cinétiques expérimentales de reprise d'eau et de relâchement des sels, lors de la lixiviation d'un enrobé bitume, en fonction de la racine carrée du temps et pour trois conditions d'activité du lixiviat périodiquement renouvelé.

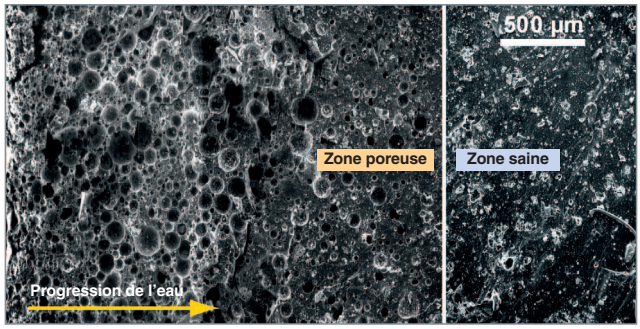

Fig. 147. Observation au microscope électronique à balayage « environnemental » d'une coupe transverse d'un enrobé bitume de synthèse, altéré un an en eau pure périodiquement renouvelée. Les cratères sombres, plus nombreux dans la partie gauche de l'enrobé, mettent en évidence les poches de solution saline provenant de la reprise d'eau. Les points blancs présents essentiellement dans la partie droite sont des sels secs, non atteints par l'eau, à cette échéance.

Des prédictions opérationnelles robustes sur l'altération des bitumes

Prédire le comportement à long terme des matériaux de confinement (termes sources gaz ou RN, dans notre cas) suppose un couplage itératif entre expériences et simulations numériques, que l'on peut décomposer en quatre phases : identification des mécanismes prépondérants, modélisation phénoménologique, simulation numérique, validation par l'expérience.

La robustesse de cette approche repose d'abord sur un ciblage des conditions d'altération les plus défavorables pour le matériau, choisies pour être majorantes et raisonnablement représentatives des conditions d'évolution. Puis, dans un second temps, les mécanismes et couplages phénoménologiques sont affinés afin de réduire les marges prises (gain en représentativité) ou d'étendre le périmètre d'applicabilité des prédictions.

Par exemple, le couplage entre effets de radiolyse et lixiviation, écarté en raison de temps caractéristiques suffisamment distincts, est actuellement revisité afin de mieux représenter l'effet du vieillissement de la matrice sur l'évolution à long terme de ses propriétés rhéologiques et de transport de matière (couplage porosité-transport).

De la même façon, la prise en compte de volumes d'expansion finis (conteneur, colis de stockage, barrière ouvragée ou géologique), potentiellement atteints en conditions de radiolyse comme de lixiviation, les pressions de gonflement, la résistance mécanique du colis et de son environnement, et la rétroaction de la contrainte volumique sur les termes sources gaz ou sur la lixiviation deviennent alors les nouveaux champs d'investigation [9]…

Le comportement du béton armé et la corrosion des armatures

Le béton armé est l'un des matériaux de structure les plus largement utilisés dans l'industrie. Il est le matériau constitutif des enceintes de confinement des réacteurs nucléaires et de leurs aéroréfrigérants. Il est également utilisé pour le conditionnement des déchets nucléaires (voir la monographie DEN M5 sur le conditionnement des déchets), les structures en béton armé assurant non seulement un rôle dans la tenue mécanique mais également, dans certains cas, un rôle de **confinement*** des radionucléides. Cela impose des bétons capables de garder leur intégrité sur de longues échelles de temps, et donc d'étudier ce type de matériau pour mieux prévoir sa dégradation, et pour s'en prémunir.

L'acier faiblement allié est utilisé comme matériau pour les armatures du béton, car il est à l'état passif lorsque l'enrobage de béton n'est pas dégradé. Cependant, lorsque la structure est placée à l'atmosphère, le dioxyde de carbone réagit pour se dissoudre en solution alcaline, suivant la réaction :

$$CO_2(g) + 2\ OH^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

Cette réaction entraîne une évolution physico-chimique du béton, via la précipitation de carbonates de calcium à partir de la portlandite constitutive du matériau.

Afin de simuler ce phénomène, le modèle de carbonatation atmosphérique, implanté dans le code Cast3m, considère que le béton est constitué de trois phases – solide (hydrates du ciment), liquide (eau interstitielle), gazeuse (CO_2) –, aux interfaces desquelles se produisent des réactions chimiques de dissolution, de précipitation, de vaporisation et de liquéfaction, associées à des phénomènes de transport (eau, CO_2) et d'évolution de la microstructure [10]. Les simulations sont en relativement bon accord avec les résultats expérimentaux ; néanmoins, des efforts de validation pour la carbonatation en milieu naturel doivent être entrepris.

Des premières extrapolations sur des périodes séculaires fournissent, à trois cents ans, des valeurs d'épaisseurs carbonatées globalement comprises entre 10 et 30 mm pour un béton de 15 % de porosité (fig. 148). On notera que ces valeurs sont inférieures à l'épaisseur d'enrobage standard normalisée des armatures dans un béton armé (40 mm).

La carbonatation conduit, notamment, à une baisse du pH de la solution interstitielle du béton jusqu'à des valeurs pour lesquelles les armatures en acier ne sont plus passives. C'est alors la période dite « de corrosion à l'état actif ». Les conséquences de cette corrosion des armatures sont de deux ordres pour l'ouvrage en béton armé (fig. 149) :

- d'une part, la formation d'une couche d'oxydes plus volumineux que l'acier initial sera susceptible de provoquer une fis-

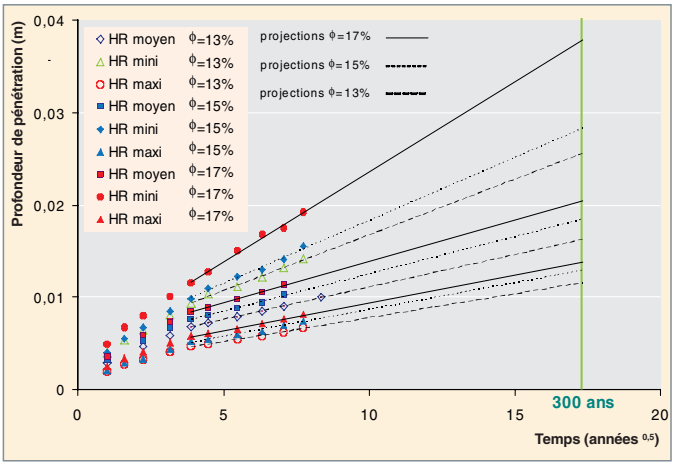

Fig. 148. Évolution de la profondeur de pénétration de la calcite en fonction du temps pour des bétons de porosités variables (13, 15 et 17 %) et pour différentes humidités relatives (HR = 70, 75 et 80 %). Projection à 300 ans (régression linéaire avec la racine carrée du temps).

suration, voire un éclatement du béton. Dans ces conditions, les propriétés de transport et de confinement du béton sont altérées ;

- d'autre part, la perte de section des armatures durant le processus de corrosion a pour conséquence une perte de capacité portante de la structure. La durée de vie de l'ouvrage en est alors diminuée.

Une démarche de type « génie civil », essentiellement fondée sur une approche semi-empirique (« règles de l'art »), ne permettant pas d'appréhender de façon satisfaisante la prévision du comportement à long terme, un programme de R&D a été lancé à l'initiative du CEA, avec la volonté d'y associer les contributions d'acteurs industriels et de la communauté scientifique impliquée dans le domaine (EDF et ANDRA, LMT Cachan[5], LMDC Toulouse[6], CEBTP[7], LCPC[8], LRMH[9]…).

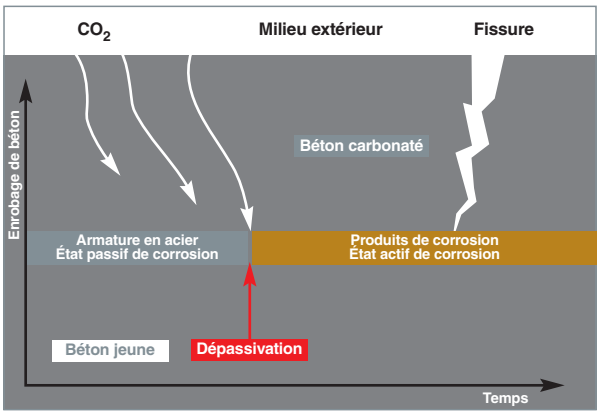

Fig. 149. Représentation schématique de l'évolution avec le temps de l'interface métal / béton durant le processus de corrosion des armatures.

Ce programme a pour objectif l'étude et la modélisation sur le long terme (séculaire) des interactions entre les matériaux CIMentaires et METALliques (CIMETAL) en conditions atmosphériques et de leur impact sur la tenue mécanique du matériau (fissuration ; capacité portante ...). La démarche est de type micro-macro, l'ensemble de ces travaux devant, *in fine*, conduire à la mise en place d'un modèle couplé prenant en compte le transport des agents agressifs dans le milieu cimentaire, les mécanismes de corrosion des armatures, l'endommagement du béton d'enrobage, jusqu'à la capacité portante résiduelle d'ouvrages [11]. Quelques avancées récentes du programme sont soulignées ci-dessous.

Phénoménologie de la corrosion des bétons armés

À l'échelle microscopique, « échelle de la microstructure du matériau », la compréhension des phénomènes de dégradation des bétons et de la corrosion des armatures repose sur nombre d'acquisitions de données expérimentales sur des échantillons de laboratoire (pâtes, béton armés, armatures seules …) ou sur des analogues anciens / archéologiques constitués de fers anciens noyés dans des liants âgés de 50 à plus de 600 ans (du château d'eau de Saclay au Palais des Papes en Avignon !…). Les études en laboratoire visent à accélérer les phénomènes de corrosion et à étudier l'influence séparée de paramètres physico-chimiques bien maîtrisés (pH, composition chimique de la solution, potentiel redox, etc.). Les observations sont réalisées via une large gamme de techniques analytiques pour certaines très pointues (la microscopie optique, la spectrométrie à énergie dispersive couplée à la microscopie électronique à balayage, la porosimétrie mercure, la micro-spectroscopie Raman, la diffraction et micro-diffraction de rayons-X …).

Le faciès de l'interface métal / béton à long terme est toujours semblable, quels que soient l'âge et la provenance des échantillons, la nature des fers (microstructure, inclusions), et des liants (morphologie, porosité, composition chimique), avec la succession de quatre zones (fig. 150 et fig. 151) [12] :

- métal ;
- couche de produits denses, principalement constituée d'oxydes et d'oxy-hydroxydes de fer ;
- milieu transformé, dans laquelle le fer a diffusé dans le matériau cimentaire, depuis le métal ;
- liant.

L'épaisseur de la « couche de produits denses » varie de quelques dizaines de micromètres pour les échantillons les plus récents à plusieurs millimètres pour le Palais des Papes

5. Laboratoire de mécanique et technologie de l'ENS Cachan.
6. Laboratoire matériaux et durabilité des constructions.
7. Centre d'expertise du bâtiment et des travaux publics.
8. Laboratoire central des Ponts et Chaussées.
9. Laboratoire de recherche sur les monuments historiques.

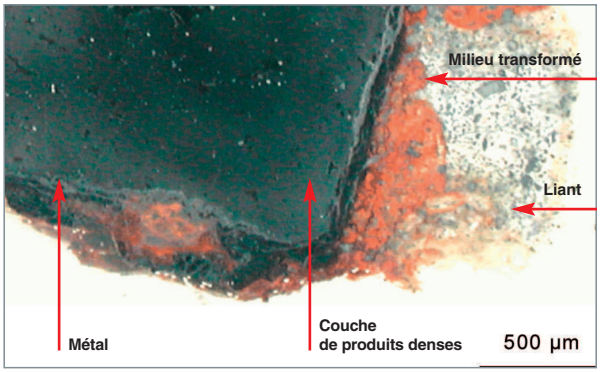

Fig. 150. Macrographie d'un échantillon de fer ancien noyé dans un matériau cimentaire (église Saint-Gervais, Paris, 350 ans) [12].

en Avignon, par exemple, âgé de 650 ans. De même, l'épaisseur du « milieu transformé » est croissante avec l'âge des échantillons, d'une centaine de micromètres à plusieurs millimètres. Les vitesses de corrosion moyennes déterminées à partir de ces épaisseurs sont inférieures à 8 µm/an.

De plus, l'évolution de cette interface métal / liant hydraulique est très sensible aux espèces présentes dans le milieu [13], et en particulier à la composition chimique de la solution interstitielle, qui, elle-même, dépend de la composition du matériau cimentaire. Par exemple, pour une même valeur de pH de la solution (égale à 8,3, dans cet exemple), en présence ou non de silicates (provenant de la dissolution ou non des silicates de calcium hydratés du matériau cimentaire), les vitesses de corrosion moyennes mesurées à l'aide de pertes de masses peuvent varier d'un facteur 2.

L'enrobage de béton autour de l'armature représente une barrière de transport pour l'oxygène, oxydant de la réaction de corrosion. La diffusion de l'oxygène à travers les pores en phase liquide ou en phase gazeuse est directement liée au degré de saturation du matériau cimentaire. Un modèle couplé séchage du béton / corrosion des armatures [14] a ainsi pu être proposé, permettant de décrire et de prévoir la corrosion des armatures, en fonction de l'évolution du degré de saturation du béton. L'équation gouvernant la vitesse de corrosion (proportionnelle au flux d'oxygène consommé) est alors la suivante :

$$j_{O_2} = \frac{c_{O_2}}{\frac{1}{k\phi S_r} + \frac{e_{CPD}}{D_{O_2,CPD}(t)} + \frac{e_{MT}}{D_{O_2,MT}(t)} + \frac{e_{Béton}}{D_{O_2,Béton}(t)}}$$

Avec k: la constante cinétique de réduction de l'oxygène [m/s], ϕ : la porosité de la couche de produits denses (CPD), S_r : le degré de saturation de la CPD, e_{CPD}, e_{MT} et $e_{Béton}$: respectivement les épaisseurs de la couche de produits denses, du milieu transformé et du béton [m], C_{O_2}: la teneur en oxygène de l'atmosphère [mol/m³], $D_{O2,CPD}$, $D_{O2,MT}$ et $D_{O2,Béton}$: le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène respectivement dans la couche de produits denses, dans le milieu transformé et dans le béton [m²/s].

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le matériau cimentaire évolue selon [15] :

$$D_{O_2,Béton}(t) = a(1 - HR(t))^b$$

Où a [m²/s] et b sont deux paramètres obtenus à partir de courbes expérimentales, dépendant de la nature du matériau cimentaire et du rapport eau / ciment du béton.

L'évolution de l'humidité relative (HR) avec le temps est déterminée à l'aide d'un modèle de séchage du béton.

Il est alors possible d'estimer la prise d'épaisseur de la couche de produits de corrosion, en fonction de l'âge de l'objet.

Conséquence de la corrosion des armatures : l'endommagement mécanique des bétons armés

La modélisation de la fissuration de l'enrobage liée aux déformations imposées par l'augmentation de volume des produits de corrosion à l'interface métal / béton passe par la description de la cinétique de ces déformations et par leur influence sur le comportement mécanique du composite : acier, couche corrodée, béton.

Le modèle d'endommagement CORDOBA (CORrosion et enDOmmagement du Béton Armé), développé à l'aide du logiciel d'éléments finis CAST3M du CEA, donne accès aux faciès de fissuration d'objets en béton armé, ainsi qu'aux cinétiques d'apparitions de ces fissures.

La couche de corrosion est modélisée à l'aide d'éléments d'interfaces placés entre l'acier et le béton. dont l'évolution

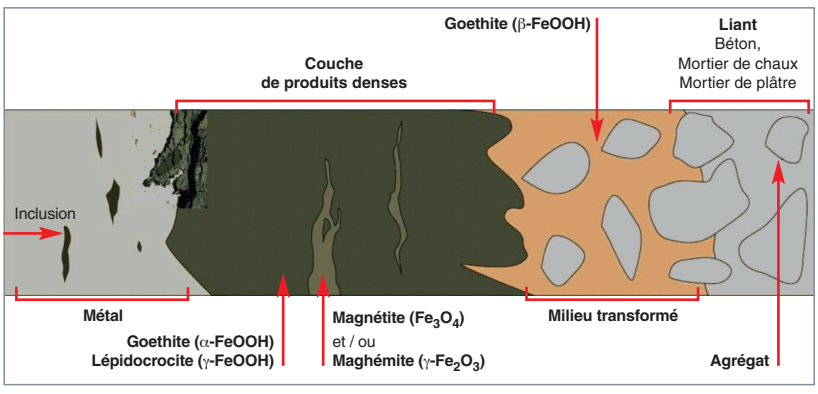

Fig. 151. Représentation schématique de l'interface métal / matériau cimentaire [12].

de l'épaisseur avec le temps est décrite à partir de ses propriétés mécaniques (normales et tangentielles à l'armature), selon les équations suivantes :

$$k_n(t) = \frac{E}{e_{CPD}(t)} \quad \text{et} \quad k_t(t) = \frac{E}{2(1+\upsilon)\times e_{CPD}(t)}$$

où k est la raideur de l'élément d'interface, E est le module d'Young de la couche de produits de corrosion (CPD) [en GPa], ν est le coefficient de Poisson de cette couche et $e_{CPD}(t)$ est la prise d'épaisseur de la CPD avec le temps (voir chapitre précédent).

CORDOBA a été récemment testé [16], à la fois lors d'essais en laboratoires sur des poutres soumises à des dégradations accélérées (fig. 152), et en comparant les prédictions d'endommagement du béton aux fissurations visibles sur un bâtiment ancien (château d'eau Perret du CEA Saclay).

Les différents processus d'altération des bétons armés peuvent ainsi être hiérarchisés, au fur et à mesure de l'avancement des études, selon leur influence sur la durée de vie des ouvrages en béton armé. Par exemple,

- l'évolution du degré de saturation du béton a un impact majeur sur les cinétiques de corrosion : un béton armé subissant des cycles humidification / séchage s'endommagera plus rapidement que le même objet placé en conditions d'humidités constantes ;

- la composition chimique du matériau cimentaire joue un rôle prépondérant : nous pouvons citer le cas des silicates qui ont un effet inhibiteur pour la corrosion ;

- du point de vue mécanique, le positionnement des armatures dans l'ouvrage est stratégique pour sa durée de vie (espacement entre armatures, diamètre des fers, etc.).

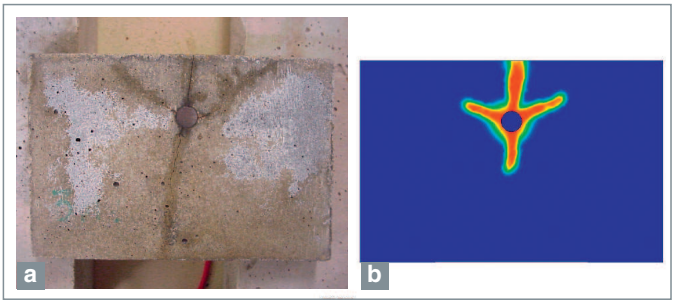

Fig. 152. Comparaison des facies de fissuration observés et simulés.
a) Faciès de fissuration d'une poutrelle en béton armé ayant subi une corrosion accélérée via l'imposition d'un courant électrique à l'armature.
b) Faciès prédit à l'aide du modèle CORDOBA [7].

Le comportement du béton en environnement thermique sévère

Dans les installations d'entreposage, les bétons sont susceptibles d'être utilisés pour les galeries, les voûtes, les puits ou les dalles. Ces ouvrages ou structures en béton doivent pouvoir assurer, d'une part, l'atténuation des rayonnements issus des déchets et, d'autre part, résister à des chargements thermiques plus ou moins sévères, différents de ceux habituellement considérés dans le génie civil classique, par exemple pour la tenue au feu (amplitude moindre, mais durée plus importante).

Il est nécessaire de vérifier que l'intégrité et la durabilité des structures en béton ne sont pas remises en cause par ces sollicitations thermiques, et ce, sur une durée séculaire. En ambiance thermique, les désordres observés dans les bétons sont soit d'origine thermo-mécanique (effet des gradients thermiques), soit d'origine thermo-hydrique (pression de vapeur interne) ; ils peuvent se manifester soit à l'échelle microscopique (échelle de la pâte de ciment), soit à l'échelle du matériau, soit à l'échelle de la structure. Nous avons donc affaire à des effets thermo-hydro-mécaniques (THM), dans lesquels les phénomènes à l'œuvre (séchage, vaporisation, retrait, contraction, dilatation, fissuration, évolution de la microstructure …) sont fortement couplés.

Afin de disposer d'un outil prédictif du comportement THM couplé des structures / ouvrages en béton, il est nécessaire :

- d'acquérir expérimentalement les valeurs des données d'entrée THM pour les modèles, d'identifier les paramètres dimensionnants et l'évolution des propriétés avec la température ;

- de développer des modèles prédictifs phénoménologiques ;

- de valider expérimentalement, aussi bien à l'échelle du matériau (en terme d'hypothèses) qu'à l'échelle de structures métriques (essais sur maquettes) représentatives d'ouvrages [17].

En termes d'environnement thermique, un dimensionnement à 80 °C (fondé sur les normes) est retenu, mais des domaines plus étendus (60 °C à 450 °C) sont explorés en laboratoire, afin d'évaluer les marges et les situations non nominales.

Le comportement en température du béton armé à l'échelle du matériau

Les propriétés mécaniques des bétons varient avec la température : entre 20 et 200-250 °C, nous observons une évolution décroissante monotone de la résistance en compression et en traction, du module élastique et du coefficient de Poisson. Le cyclage thermique et la cinétique de chauffe (0,1 – 10 °C/min) [20] n'influent que marginalement sur les propriétés THM résiduelles des bétons (fig. 153).

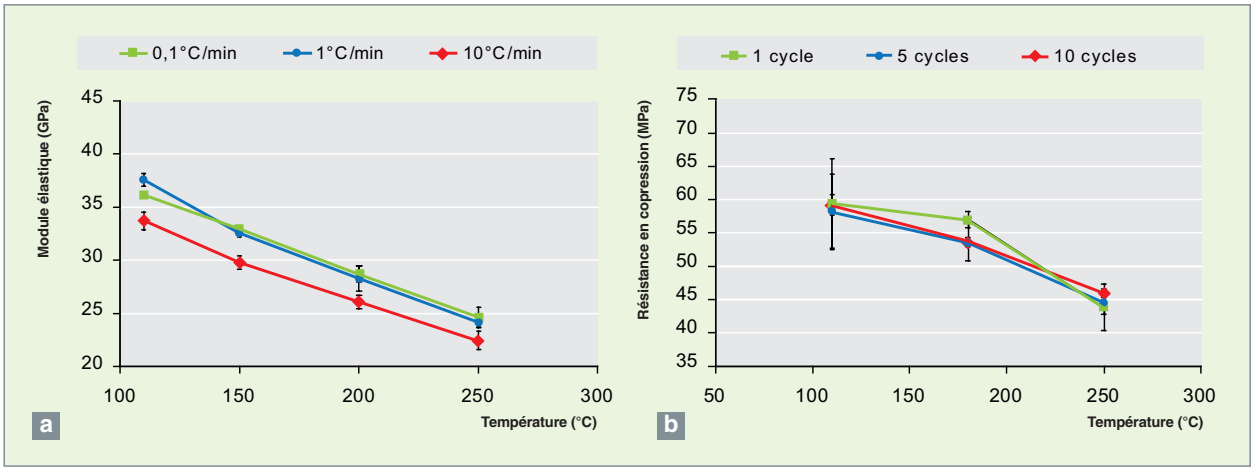

Fig. 153. Évolution des propriétés mécaniques résiduelles du béton standard de type « haute performance » après traitement thermique à 250 °C ; *a)* Effet de la cinétique de montée en température ; *b)* Effet de chargements thermiques cycliques.

L'impact du type de granulats a également été exploré, ainsi que l'effet relatif à l'état hydrique des matériaux [17]. Jusqu'à 250 °C, un béton à base de granulats calcaire et un béton à base de granulats silico-calcaire présentent des endommagements très similaires. En revanche, à 450 °C, c'est le béton à base de granulats silico-calcaire qui présente un endommagement global plus important.

Par ailleurs, à partir de 250 °C, l'endommagement d'un béton « hautes performances » (BHP) standard est nettement plus significatif, avec l'observation de fissures de quelques dizaines de µm d'ouverture.

Le comportement en température du béton armé, à l'échelle des structures

Différents essais à échelle représentative (métrique) ont été réalisés pour étudier le comportement du béton armé sous sollicitation thermique. Nous pouvons citer les essais BETHY I et II (dédiés à l'étude de l'impact de la cinétique de chauffe), les essais SESBI (dédiés à l'étude des effets hydro-mécaniques) et les essais réalisés dans la maquette MAQBETH (dédiée à l'étude de l'effet d'un gradient thermique important) [fig. 154]. Cette dernière est une structure annulaire en béton armé BHP – 66 MPa – de 25 tonnes, de 3 m de hauteur, 2,20 m de diamètre, 60 cm d'épaisseur (fig. 139). Elle a été instrumentée avec différents types de capteurs (au total, environ 120 capteurs) : thermocouples, capteurs de pression de gaz et capteurs d'humidité relative, jauges de déformation et capteurs LVDT (fig. 155) [18].

L'essai MAQBETH a été réalisé avec un gradient de température élevé (≈ 230 °C/m) et une cinétique de chauffe de l'ordre de 0,1 °C/min, et a permis de mettre en évidence que, dans ces conditions, la fissuration peut intervenir assez tôt au cours du transitoire thermique (< 24 h), et qu'elle conditionne fortement (couplage hydro-mécanique) les transferts de l'eau sous forme liquide et sous forme gazeuse, au travers du béton. Néanmoins, cette fissuration n'induit pas de répercussions significatives sur le plan mécanique global de la structure. Par ailleurs, des pressions interstitielles de pore (pression de gaz) de l'ordre de 0,1 MPa ont été observées à la frontière de la zone saturée au palier de température 200 °C. Ces pressions sont suffisamment élevées pour qu'il soit nécessaire de les prendre en compte dans la modélisation.

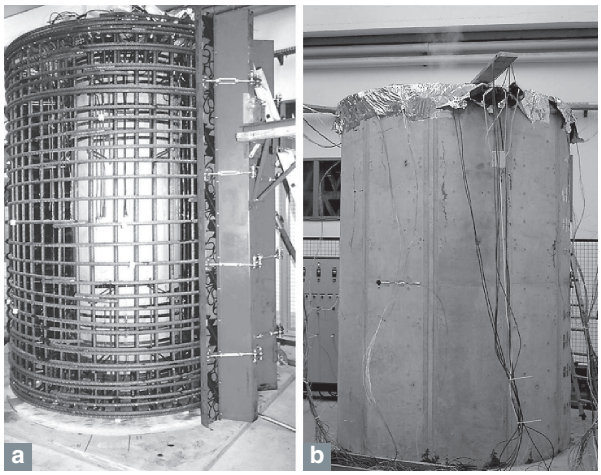

Fig. 154. Vue de la maquette MAQBETH dédiée à l'étude de l'altération du béton armé : *a)* Ferraillage de la structure ; *b)* Dispositif en cours d'essai.

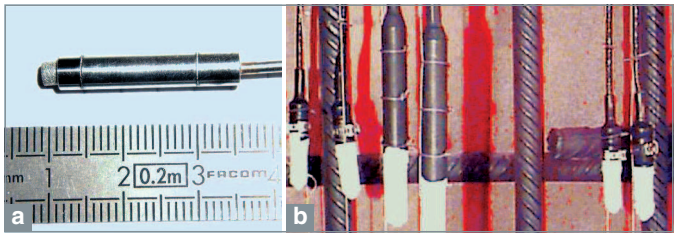

Fig. 155. Dispositifs d'instrumentation de l'essai MAQBETH : *a)* Capteur de pression interstitielle ; *b)* Disposition des sondes hygrométriques le long du ferraillage.

La simulation et la prédiction du comportement thermo-hydro-mécanique des bétons armés

La réalisation de calculs de cas tests fondés sur ces essais sur maquettes a permis de s'assurer d'un bon niveau de réponse des outils de modélisation et de simulation, d'identifier et confirmer les paramètres dimensionnants (effet des gradients thermiques, importance de la fissuration sur le transport et des transferts hydriques sur les phénomènes de séchage) et d'apprécier les marges de fonctionnalité.

Les différents travaux expérimentaux et de développement d'outils de modélisation et de simulation sous Cast3m (modèle thermo-hydrique THYDR, modèle thermo-mécanique en plasticité de type Drucker-Prager DP II, approche hydro-mécanique) ont permis d'aboutir à un modèle thermo-hydro-mécanique simplifié (THMs) adapté à la simulation du comportement des bétons soumis à des températures inférieures à 250 °C [19].

Le modèle THMs est fondé sur une approche de type mécanique des milieux poreux insaturés et s'appuie, par ailleurs, sur des travaux de référence, tant du point de vue matériaux que du point de vue modélisation [20, 21].

Ce modèle est simplifié, dans le sens où il adopte l'hypothèse selon laquelle la phase gazeuse n'est constituée que de vapeur d'eau, l'air sec étant négligé (modèle dit « à un seul champ de pression »). Il repose sur les équations de conservation des masses d'eau liquide et de vapeur, de la conservation de l'énergie (équation de la chaleur) et d'une formulation de type Bishop pour le comportement mécanique. Les équations sont résolues par la méthode des éléments finis dans Cast3m, avec un schéma en temps implicite et en considérant une résolution itérative (à l'exception de l'équation mécanique, comportement élastique). Ce modèle a récemment été amélioré en introduisant la fissuration du béton par une approche de type mécanique de l'endommagement [19].

Le modèle THMs a déjà fait l'objet d'exercices de validation (sans ajustement) à partir de différents essais ayant consisté à chauffer (entre 100 et 250 °C avec des cinétiques allant de 0,1 à 10 °C/min) des structures (instrumentées) en béton et béton armé de différentes échelles – essai sur éprouvette cylindrique 16 x 32 (cm) dit essai pression, ou à l'échelle métrique avec les essais BETHY et MAQBETH – (fig. 156). De bons accords sont globalement observés entre les données expérimentales et les simulations, ce qui démontre la robustesse du modèle THMs tenant compte de l'endommagement.

D'un point de vue scientifique, de très nombreuses connaissances et données nouvelles ont été acquises sur le comportement des bétons en environnement thermique, tant sur l'évolution du matériau et de ses propriétés avec la température, que sur le développement d'outils de simulation basés sur des modèles physiques et validés sur différentes échelles.

D'un point de vue opérationnel, on montre que, lorsqu'un béton « hautes performances » a été soumis à une sollicitation thermique de 80 °C sur une durée conséquente, les précautions initiales de dimensionnement et de choix du matériau permettent de garantir ses fonctionnalités sur une période d'ordre séculaire.

La poursuite de ces travaux de R&D concerne notamment la prise en compte du mécanismes de fluage en température (déformations différées) et l'acquisition de données de base encore manquantes (isothermes de températures, impact de la fissuration sur les coefficients de transport…) En complément, à l'échelle d'un ouvrage en grandeur réelle, l'essai de chauffe à 80 °C de la voûte de la galerie GALATÉE sur Marcoule, sur une longue durée (supérieure à un an) et avec un suivi dans le

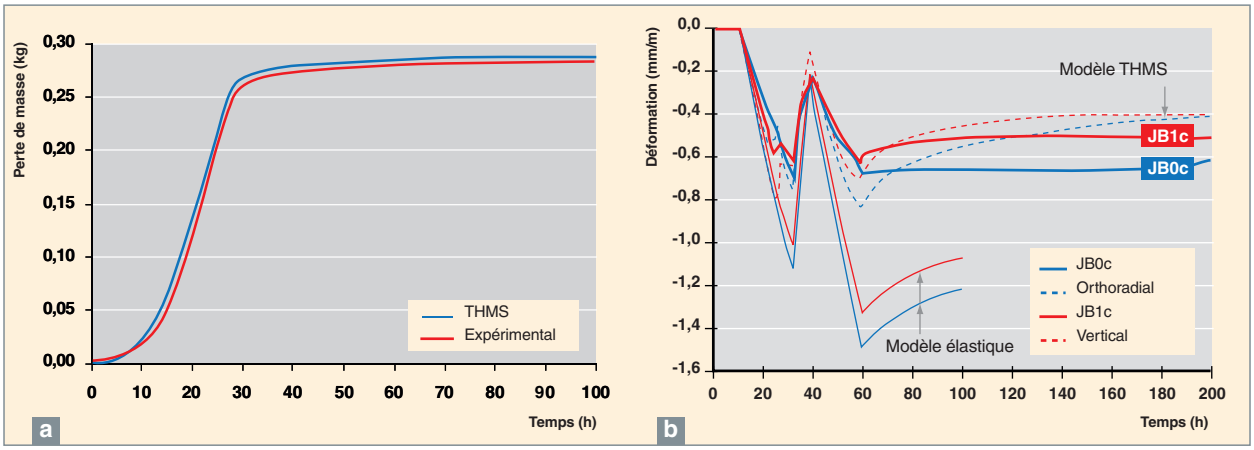

Fig. 156. Exemples d'exercices de validation du modèle thermo-hydro-mécanique simplifié (THMs) avec prise en compte de l'endommagement : *a)* Perte de masse d'une éprouvette en béton 16*32 cm associée au départ de l'eau libre et à la déshydratation des phases solides [22]. *b)* Déformations mécaniques verticale et orthoradiale dans le plan médian de la maquette MAQBETH. Les variations brusques de déformations sont dues au chargement en température : celle-ci diminue de 150 à 75 °C entre 31 et 39 h et augmente de nouveau pour atteindre 200 °C à 60 h [23].

temps via l'instrumentation introduite lors de la construction, constitue un outil de démonstration technologique et de tests pour les modèles (évaluation de leur caractère prédictif).

Nous pouvons noter que ces connaissances phénoménologiques et l'expertise acquises, ainsi que les modèles et la démarche développés dans ce contexte, peuvent être étendus à d'autres problématiques liées à la tenue des bétons en température (tenue au feu des bétons, forages pétroliers).

Références

[1] C. Degranges, N. Bertrand, K. Abbas, D. Monceau and D. Poquillon, *Mat. Sci. Forum*, 461-464 (2004), p. 481.

[2] N. Bertrand, C. Desgranges, D. Gauvain, D. Monceau and D. Poquillon, *Mat. Sci. Forum*, 461-464 (2004), p. 591.

[3] M. Baklouti, N. Midoux, F. Mazaudier and D. Féron, *« Estimation of the atmospheric corrosion on metal containers in industrial waste disposal »*, Journal of hazardous materials, 85, 3 (2001), p. 273.

[4] P. Dillmann, F. Mazaudier and S. Hoerlé, *« Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion »*, Corrosion science, 46 (2004), pp. 1401–1429.

[5] L. Maréchal, S. Perrin, P. Dillmann and G. Santarini, *« Study of the atmospheric corrosion of iron by ageing historical artefacts and contemporary low-alloy steel in a climatic chamber: comparison with mechanistic modelling »*, in *« Corrosion of metallic heritage artefact, Investigation, conservation and prediction for long term behaviour »*, EFC Series n°48, 2007, pp. 131-151.

[6] S. Camaro, Q. Ragetly et C. Riglet-Martial, « Composé piégeur de l'hydrogène, procédé de fabrication et utilisation », *Patent 2*, 859, 202 (2003).

[7] J. Sercombe, B. Gwinner, C. Tiffreau, B. Simondi-Teisseire and F. Adenot, *« Modelling of bituminized radioactive waste leaching. Part I: Constitutive equations »,* Journal of Nuclear Materials, 349 (2006), pp. 96-106.

[8] B. Gwinner, J. Sercombe, C. Tiffreau, B. Simondi-Teisseire, I. Felines and F. Adenot, *« Modelling of bituminized radioactive waste leaching. Part II: Experimental validation »,* Journal of Nuclear Materials, 349 (2006), pp. 107-118.

[9] X. Lefebvre, J. Sercombe, A. Ledieu, B. Gwinner and F. Adenot, *« Bituminized waste leaching in restricted and free swelling conditions: Mechanisms and analytical modelling »*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 932 (2006).

[10] B. Bary and A. Sellier, *« Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete »*, Cement and Concrete Research, 34 (2004), pp. 1859-1872.

[11] V. L'Hostis (sous la dir. de), *« Benchmark des poutres de la Rance – Diagnostic et modélisation mécanique des poutres en béton armé et précontraint atteintes par la corrosion des aciers »*, Numéro Spécial de la Revue européenne de génie civil, vol. 1-2 (Janvier 2007).

[12] W.J. Chitty, P. Dillmann, V. L'Hostis and C. Lombard, *« Long term corrosion resistance of metallic reinforcements in concretes – A study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts »*, Corrosion Science, 47 (2005), pp. 1555-1581.

[13] B. Huet, V. L'Hostis, F. Miserque and H. Idrissi, *« Electrochemical behaviour of mild steel in concrete: influence of pH and carbonate content of concrete pore solution »*, Electrochimica Acta, 51 (2005), pp. 172-180.

[14] B. Huet, V. L'Hostis, G. Santarini, D. Féron and H. Idrissi, *« Steel corrosion in concrete: determinist modeling of cathodic reaction as a function of water saturation degree »*, Corrosion Science, vol. 49, pp. 1918-1932 (2007).

[15] V.G. Papadakis, C.G. Vayenas and M.N. Fardis, *« Durability of building materials and components »*, 1991: Baker, J.M. and Nixon, P.J. and Majumdar, A.J. and Davies, H Eds.

[16] Q.T. Nguyen, S. Care, A. Millard et Y. Berthaud, « Analyse de la fissuration du béton armé en corrosion accélérée », *Comptes rendus mécanique*, vol. 335, pp. 99-104 (2007).

[17] C. Gallé and J. Sercombe, *« Permeability and pore structure evolution of silico-calcareous and hematite high-strength concretes submitted to high temperatures »*, Materials and Structures, 34 (2001), pp. 619-628.

[18] G. Ranc, « Comportement des bétons à haute température », *Revue française de génie civil*, 7 (2003), p. 397-424.

[19] B. Bary, S. Durand, G. Ranc and O. Carpentier, *« A coupled thermo-hydro-mechanical model for concrete subjected to moderate temperatures »*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 51 (2008), pp. 2847-2862.

[20] Z.P. Bazant and M. Kaplan, *« Concrete at high temperatures. Materials properties and mathematical models »*, Longman Group limited, Harlow, 1996.

[21] R. Lewis and B. A. Schrefler, *« The finite element method in the static and dynamic deformation and consolidation of porous media »*, John Wiley & sons, New York, 1998.

[22] M.V.G. de Morais, B. Bary, G. Ranc, S. Dal Pont and S. Durand, *« Comparative analysis of coupled thermo-hydro-mechanical models for concrete exposed to moderate temperatures »*, Numerical Heat Transfer, Part A : Applications 55 (7) [2009], pp. 654-682.

[23] M.V.G. de Morais, B. Bary, G. Ranc, S. Durand and A. Courtois, *« Simulations of the thermo-hydro-mechanical behavior of an annular reinforced concrete structure heated up to 200 °C »*, GeoProc 08, Lille, France, 2008.

Bibliographie

Monceau (D.) and Poquillion (D.), « Oxydation des matériaux métalliques » (éd. AM Huntz-Aubriot and B. Pieraggi, Hermes science publication, Lavoisier, Paris (2003), p. 165-166.

Benoît Bary, Nathalie Bertrand, Clara Desgranges, Christophe Gallé, Valérie L'Hostis, Laurent Maréchal, Stéphane Perrin, Stéphane Poyet, Cécile Richet,
Département de physico-chimie

Christophe Joussot-Dubien, Aurélien Ledieu,
Département d'étude du traitement et du conditionnement des déchets

Christophe Tiffreau,
Département de technologie nucléaire

et Alain Millard,
Département de modélisation des systèmes et des structures

La corrosion en milieu aqueux saturé

Le concept de **stockage*** souterrain envisagé pour la gestion à long terme des déchets radioactifs met en œuvre plusieurs barrières successives destinées à empêcher le relâchement de radionucléides dans la biosphère ou, tout au moins, à retarder suffisamment ce relâchement pour que la décroissance radioactive ait le temps d'agir. Le devenir des colis de déchets et le relâchement des radionucléides qu'ils contiennent dépendront étroitement de l'altération de ces différentes barrières et de leurs matériaux constitutifs : ciment et verre pour les matrices de confinement, métal pour les conteneurs et surconteneurs, argile (éventuellement) pour la barrière ouvragée. Les phénomènes d'altération de ces matériaux doivent être étudiés, maîtrisés et prévus sur le long terme. L'installation de stockage sera très probablement située à une profondeur bien supérieure au niveau de la nappe phréatique : les colis de déchets y seront donc placés dans un milieu poreux saturé d'eau. Cette situation détermine leur comportement à long terme : les phénomènes d'altération à l'œuvre sont différents des phénomènes en jeu en milieu insaturé évoqués au chapitre précédent, à cause des spécificités du milieu souterrain saturé d'eau qui environnera les colis (milieu anaérobie, donc plutôt réducteur, eau très faiblement renouvelée).

La corrosion des métaux en milieux argileux, application aux conteneurs des colis de stockage. Faut-il craindre un dégagement gazeux ?

Depuis plus de dix ans, des expériences dédiées sont conduites pour évaluer la vitesse de corrosion uniforme d'un acier peu ou faiblement allié dans des conditions représentatives d'un stockage géologique profond des déchets nucléaires. Compte tenu des conditions anaérobies dans la couche géologique, la réaction cathodique à l'œuvre au voisinage du métal sera la réduction de l'eau, avec production d'hydrogène (voir *supra*, p. 13 et 14, le chapitre intitulé : « La corrosion uniforme »). La vitesse de corrosion correspond donc également à la vitesse de production d'hydrogène dans cette couche géologique. Ce dégagement d'hydrogène doit être étudié et maîtrisé, car il a lieu dans un milieu très imperméable : l'accumulation locale d'hydrogène au voisinage de la surface métallique peut conduire à une augmentation de pression de pore dans la roche, susceptible de conduire à la fracturation du milieu.

L'originalité de ces expériences de corrosion est qu'elles sont instrumentées par un suivi *in situ* et en temps réel de l'évolution de la vitesse de corrosion instantanée. Ce suivi est basé sur la méthode de la spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE). Cette méthode ne perturbe pas le processus de corrosion. Elle conduit à la détermination d'une conductance de transfert (inverse d'une résistance) qui est directement proportionnelle à la vitesse de corrosion instantanée de l'acier. Le facteur de proportionnalité est déterminé généralement à partir d'une estimation *ex situ* et *a posteriori* de l'endommagement par corrosion de l'acier.

Le programme expérimental a évolué, principalement, en fonction des argiles de référence considérées. Ainsi, initialement, ces expériences ont été menées en présence de pâtes argileuses constituées d'une eau synthétique de composition représentative d'un site géologique argileux et d'argile FoCa7 ou MX80, sur des durées n'excédant pas cinq cents heures. Les résultats obtenus dans les deux cas ont montré que la vitesse instantanée de corrosion de l'acier diminuait au cours du temps, en raison de la formation d'une couche d'épaisseur micrométrique de produits de corrosion, faits d'oxyde et de carbonate de fer (fig. 157).

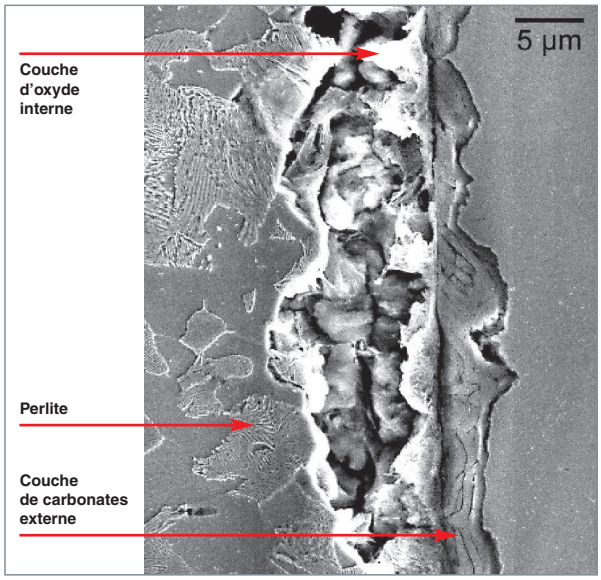

Fig. 157. Observation MEB en coupe d'un acier faiblement allié, corrodé en pâte argileuse FoCa7 à 90 °C, après 550 h en conditions anaérobie.

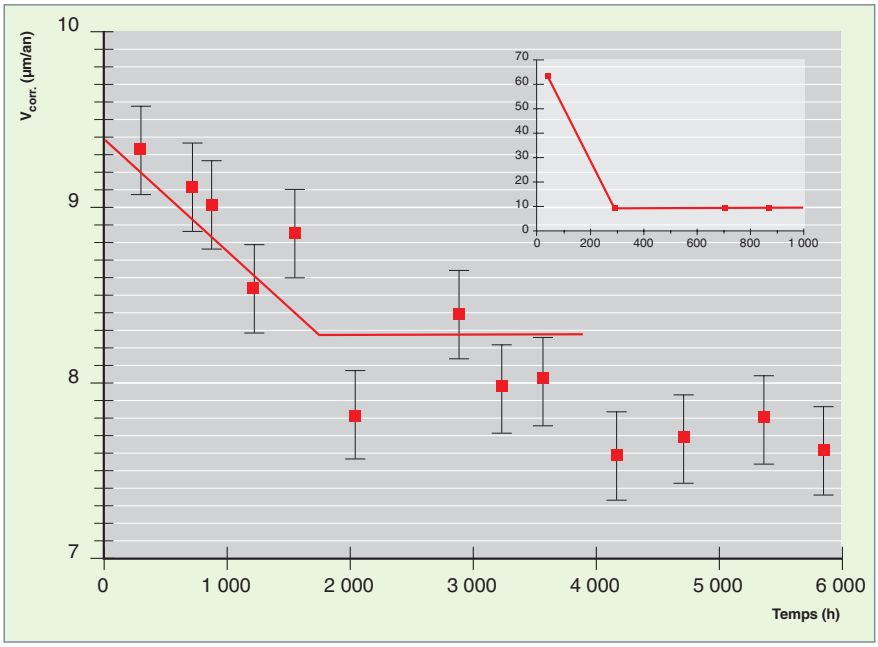

Fig. 158. Évolution de la vitesse instantanée de corrosion d'un acier 1050 dans une eau argileuse synthétique du site de Bure à 90 °C, en conditions anaérobie.

Cette couche maintient, en effet, au niveau de la surface de l'acier, des conditions chimiques favorables pour l'endurance de l'acier, à savoir une forte concentration en anions carbonates et un pH de la solution suffisamment basique pour que l'acier se recouvre d'une couche d'oxyde de fer de structure spinelle qui le passive.

L'évolution constatée de la vitesse de corrosion instantanée d'un acier 1050 à 90 °C, en conditions anaérobie, est constituée de plusieurs phases successives (fig. 158). Tout d'abord, pour des temps courts, la vitesse de corrosion diminue très fortement, puis elle semble se stabiliser à une vitesse de l'ordre de 10 µm/an (voir insert sur la fig. 158). En fait, la vitesse de corrosion continue à décroître, mais de manière beaucoup plus lente. Elle semble se stabiliser à nouveau vers une valeur inférieure à 8 µm/an pour des temps supérieurs à 3 000 heures.

En soi, ce niveau de vitesse de corrosion instantanée n'est pas un problème pour l'endurance de l'acier du point de vue de la corrosion. En effet, l'épaisseur corrodée prévisible sur une période de 1 000 ans serait de l'ordre de 8 mm. En revanche, avec cette vitesse de corrosion, le flux d'hydrogène injecté dans le site de stockage reste *a priori* trop important pour qu'il puisse être évacué facilement dans la barrière géologique. Des poches gazeuses pourraient se former et conduire si la pression de gaz augmente trop, à une fissuration néfaste du milieu géologique.

Par ailleurs, compte tenu du pouvoir de gonflement élevé de l'argile MX80 par rapport à celui de l'argile FoCa7, les expériences sur MX80 ont été menées, dans des pâtes moins concentrées en argile, ce qui a permis de mettre en évidence l'effet bénéfique du confinement lié à la présence d'argile sur la tenue à la corrosion de l'acier (fig. 159) :

L'expérience intégrée fer-argile ARCORR

Pour être en mesure d'apporter des données expérimentales conformes aux conditions envisagées de stockage, les expériences ont été par la suite réalisées non plus dans des pâtes argileuses mais directement dans de l'argile compactée. Un dispositif expérimental spécifique a été développé (dispositif ARCORR).

Ce dispositif est constitué d'un autoclave d'alimentation en eau et d'une cellule de confinement qui contient une brique d'argile compacte. Cette brique d'argile est usinée d'une part pour recevoir trois éprouvettes métalliques et d'autre part pour s'insérer dans le corps de la cellule de confinement (fig. 160).

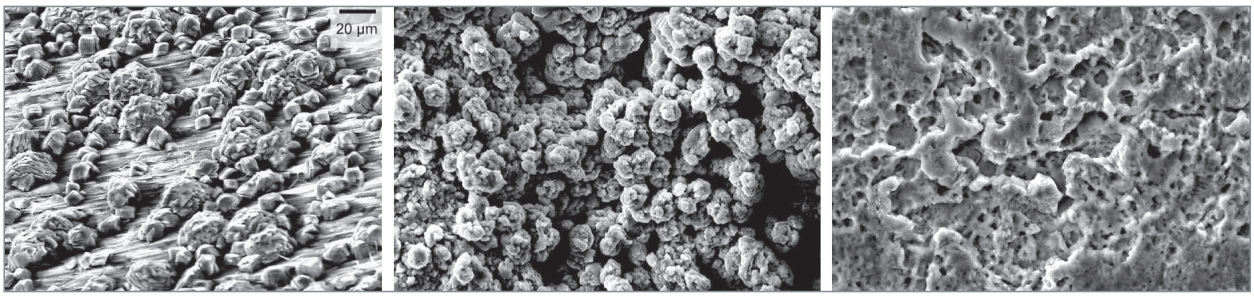

Fig.159. Micrographies MEB des couches de sidérites : (à gauche), dépôt épars à la surface de l'acier ; (au centre), dépôt épais obtenu en pâte argileuse ; (à droite), dépôt compacté par le gonflement de l'argile MX80.

Les tolérances d'usinage sont assez précises pour permettre de minimiser les jeux lors de l'assemblage de la cellule de confinement. L'autoclave d'alimentation contient une eau synthétique représentative de celle du site de Bure. Les pressions partielles en CO_2 et en hydrogène sont contrôlées pour reproduire à l'équilibre les conditions de pH et de potentiel redox calculées par le BRGM.

Une surpression d'environ 60 bars d'hélium est ajoutée dans l'autoclave, sous l'effet de laquelle l'eau synthétique est injectée dans la cellule de confinement. Elle pénètre dans la brique d'argile par succion dans des conditions de pression et de température correspondant au scénario de stockage (40 à 50 bars, à 90 °C). La pression correspond à la pression lithostatique dans la couche géologique, et la température correspond à celle produite par les déchets nucléaires.

Le dispositif ARCORR permet de suivre simultanément les évolutions de la vitesse instantanée de l'acier, d'une part, hors confinement dans l'autoclave et, d'autre part, en confinement dans l'argile compactée. La durée des expériences a été augmentée à 6 000 heures (à comparer aux 500 heures précédentes), ce qui permet de mettre clairement en évidence l'influence du temps d'exposition et l'effet de confinement

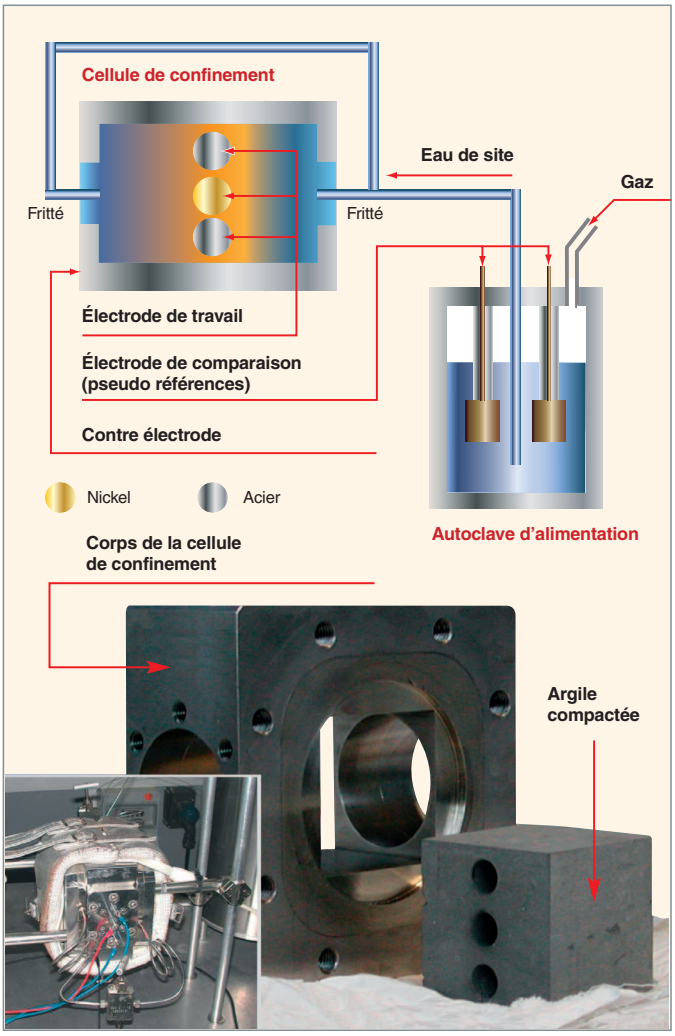

Fig. 160. Le dispositif ARCORR mis en œuvre au Département de physico-chimie pour l'étude de la corrosion en milieu argileux.

Dans le cas où l'acier est ainsi confiné dans une argile MX80 compactée de manière isostatique à une densité sèche de 1,8 g/cm^3, l'effet du confinement sur la vitesse de corrosion est décelable dès le début de l'expérience (fig. 161). La pente de la décroissance de la vitesse de corrosion entre 200 et 3 000 heures est nettement plus rapide que dans une situation de plein bain (voir fig. 158 dans l'eau de site synthétique). Toutefois, les vitesses de corrosion mesurées dans l'argile MX80 compactée sont, aux temps courts, supérieures à celles mesurées en plein bain (> 10 µm/an en MX80 compacté, voir figure 161, et < 10 µm/an dans l'eau de site synthétique voir fig. 158). La situation ne s'est inversée que pour une durée d'exposition d'environ 3 000 heures. Au-delà, la vitesse de corrosion stationnaire de l'acier dans l'argile MX80 compactée est de l'ordre de 3 µm/an (fig. 161), alors qu'elle est de l'ordre de 7 à 8 µm/an dans l'eau de site synthétique (fig. 158). Cette comparaison montre qu'une corrosion initiale importante peut conduire à une corrosion modérée sur le long terme. D'où la nécessité de conduire des expériences d'une durée suffisante pour pouvoir prévoir l'endommagement sur le très long terme.

Du point de vue de la tenue à la corrosion de l'acier, le gain lié au confinement n'est pas important, car l'endommagement prévisible sur une période de 1 000 ans serait majoré par une épaisseur de 3 mm ; ce qui reste du même ordre de grandeur que celui prévu hors confinement (7 mm). En revanche, le flux d'hydrogène injecté dans la barrière géologique serait divisé au moins par un facteur 2,5 ; ce qui diminuerait d'autant les risques de fissuration de la barrière géologique. Pour être en mesure d'assurer une pérennité totale de la barrière géolo-

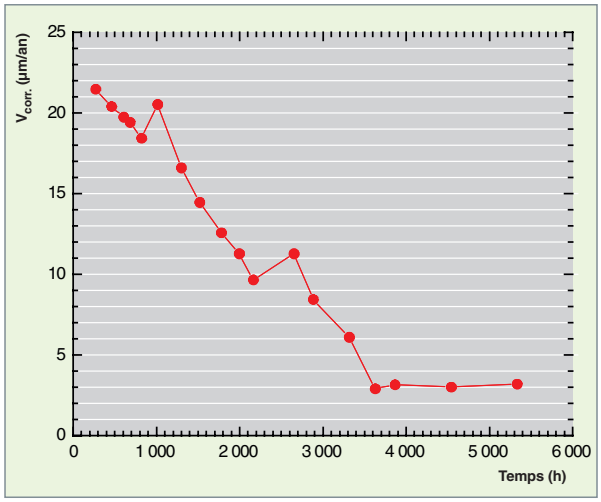

Fig. 161. Évolution de la vitesse de corrosion instantanée d'un acier faiblement allié dans l'argile MX80 compactée et saturée par une eau synthétique du site de Bure, à 90 °C en conditions anaérobie.

gique vis-à-vis d'une éventuelle fissuration, l'ANDRA [1] considère que la vitesse instantanée de corrosion de l'acier ne devrait pas dépasser 1 µm/an pour des durées pluriannuelles. Une expérience équivalente menée dans de l'argilite provenant du site de Bure (argilite du Callovo-Oxfordien) a montré que l'évolution de la vitesse de corrosion instantanée de l'acier 1050 à 90 °C était semblable à celle mesurée dans l'argile MX80 compactée, à ceci près que dans cette argilite, l'acier 1050 se recouvre d'une gangue hétérogène de produits de corrosion, semblable à celle observée sur certains analogues archéologiques. La présence de cette gangue constituée de ferro-silicates et de sidérite est très certainement un facteur bénéfique pour la protection de l'acier contre la corrosion.

Couplage corrosion-géochimie : un effet bénéfique ?

Le couplage entre le processus de corrosion des aciers faiblement alliés et les évolutions géochimiques du champ proche apparaît donc tout à fait bénéfique. En effet, même si la vitesse de corrosion des aciers faiblement alliés est assez importante, au début, les néoformations (sidérite ou ferrosilicate) conduisent à une décroissance importante de cette vitesse de corrosion sur des durées assez courtes.

Il est raisonnable de penser que, sur le très long terme, cette dynamique continuera et que la vitesse de corrosion des aciers faiblement alliés chutera à des valeurs de l'ordre du micron par an. De ce fait, la vitesse de production d'hydrogène devrait être suffisamment faible pour que le champ proche puisse l'évacuer sans dommage.

Il conviendra, dans le futur, de préciser et de consolider l'effet bénéfique du couplage corrosion-géochimie, par exemple en effectuant des expériences de validation où les aspects cinétique de corrosion et cinétique de néoformation seront traités simultanément et non pas séquentiellement, comme cela a été le cas jusqu'à présent.

Caractériser les interfaces de corrosion complexes : apport des analyses multitechniques

Les expériences de corrosion intégrées de type ArCorr (fig. 162) permettent de recréer les conditions thermiques et chimiques prévalant à l'interface entre un conteneur de déchets nucléaires et sa barrière ouvragée en matériau argileux. Ces réactions de corrosion aboutissent à la création de nouvelles phases solides oxydées et à la transformation des matériaux argileux au contact du métal. En identifiant la nature cristalline de ces phases néoformées, il est possible d'imposer des contraintes physico-chimiques (stœchiométrie des réactions de corrosion, réactions mises en jeu et équilibres thermochimiques associés, etc.) sur le mécanisme de corrosion du métal. Cette identification est cependant compliquée par le fait que les couches de corrosion qui se forment sur des durées limitées conduisent à la présence, entre le métal et l'argilite, d'interfaces[10] de corrosion d'épaisseurs faibles (quelques µm). Il est donc nécessaire d'utiliser une panoplie de techniques microscopiques permettant de déterminer les propriétés (cristallo-)chimiques des couches de corrosion avec une résolution latérale de l'ordre du µm [2].

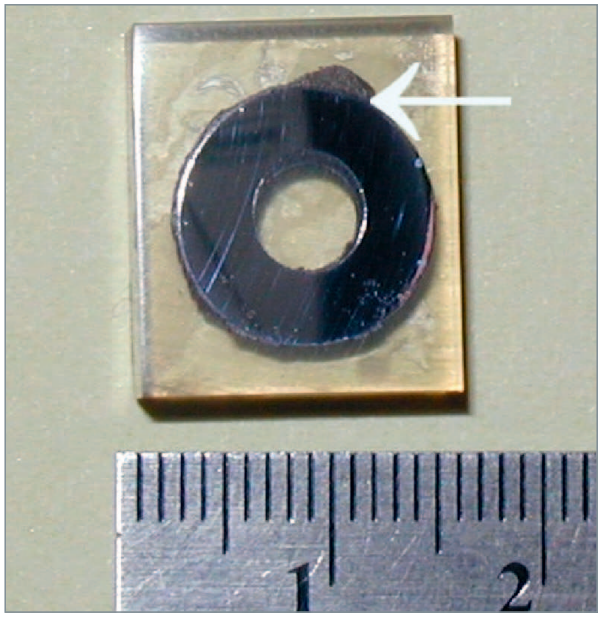

Fig. 162. Les échantillons ArCorr sont des barreaux métalliques insérés dans l'argilite. Une interface de corrosion se forme entre le barreau et l'argilite (flèche). Le barreau a été scié perpendiculairement à son axe, enrobé dans une résine, et poli de manière à obtenir une coupe transversale de l'interface fer-argilite (que l'on voit ici).

La morphologie des interfaces de corrosion

Un premier examen par microscopie optique des interfaces de corrosion permet de mettre en évidence différentes couches distinctes et de déterminer leur épaisseur (fig. 163). Par exemple, au contact de fer corrodé pendant huit mois à 90 °C, en conditions saturées en eau, nous observons une couche de corrosion ou couche de produits denses (CPD). Cette couche est surmontée d'une couche plus externe, ou couche du milieu transformé (CMT), elle-même au contact de l'argilite. Par ailleurs, il apparaît que la surface entre le fer et la CPD est festonnée, ce qui indique que la croissance de la CPD se fait en remplaçant directement le métal corrodé (cette surface aurait été plane, en cas de formation de la CPD au-dessus de la surface originelle). De même, la CMT contient des minéraux comme le quartz, des minéraux argileux, ce qui montre qu'elle s'est formée au détriment de l'argilite. En revanche, la surface entre la CMT et la CPD est relativement plane. Cette surface correspond à la surface originelle de contact entre le métal et l'argilite. Nous pouvons cependant remarquer que, par rapport à un repère lié au fer métal, cette

10. Nous désignons ici par « interface » la tranche épaisse de phases solides transformées ou néoformées présente entre les phases originelles, soit, ici, entre le métal sain et l'argilite non altérée.

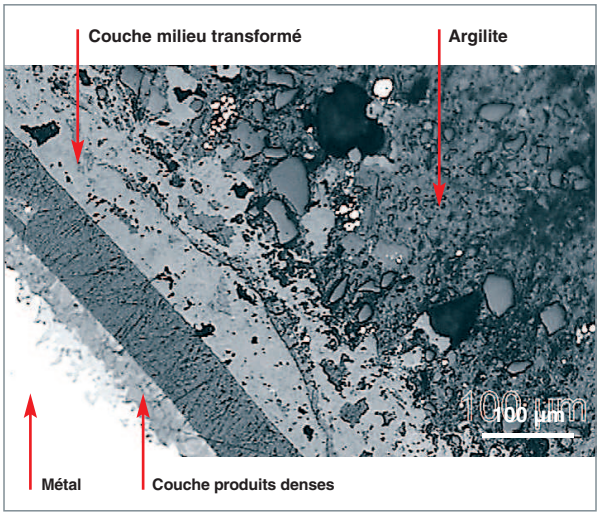

Fig. 163. Vue au microscope optique de l'interface de corrosion épaisse fer-argile visualisant la structure en couches successives. La bande de résine qui traverse l'image correspond à une zone de décollement lors de la préparation de l'échantillon.

surface a pu bouger dans l'espace. Le microscope optique permet aussi de faire des estimations simples sur l'épaisseur des couches. Ces estimations guideront le choix des techniques microscopiques à mettre en œuvre ultérieurement, en fonction des limites de résolution latérale propres à chacune de ces techniques.

Ces observations optiques simples peuvent être affinées par microscopie électronique à balayage (MEB ; résolution latérale de l'ordre de quelques dizaines de nm). En outre, les images en électrons rétrodiffusés permettent de mettre en évidence des contrastes de densité sur une image en électrons rétrodiffusés, les parties les plus claires correspondant aux endroits les plus denses en électrons (fig. 164). Nous pouvons ainsi observer que la CPD peut, en fait, être divisée en deux sous-couches de densités électroniques moyennes distinctes.

L'analyse et la cartographie élémentaire des interfaces

L'analyse élémentaire permet de déterminer quels éléments chimiques sont présents dans les différentes couches et à quelles concentrations. Ces analyses peuvent être locales ou être effectuées sur des plages étendues. En comparant les compositions élémentaires des différentes couches, il est alors possible de visualiser les zones d'enrichissement et d'appauvrissement en éléments majeurs, et, par conséquent, de retracer certains flux élémentaires s'étant produits lors de la corrosion.

Cette cartographie peut être effectuée, par exemple, en couplant le balayage du faisceau du microscope et l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX : « *Energy Dispersive X-ray* »). Les cartes ainsi obtenues révèlent les fortes hétérogénéités de distributions d'éléments au niveau des différentes couches. Par exemple, cette cartographie confirme que la CPD peut être divisée en deux sous-couches, une CPD interne ne contenant que Fe et O, et une CPD externe contenant également Na et Si (fig. 164).

Ces distributions élémentaires peuvent aussi être établies par microspectroscopie de plasma produit par laser (µLIBS : « *micro laser-induced breakdown spectroscopy* »). Cette technique consiste à mesurer le spectre d'émission d'un plasma produit par un impact laser sur une surface solide. La perte en résolution latérale (~ 3 µm), par rapport au MEB, est compensée par la possibilité d'analyser des éléments légers (H, Li, Be, B …) et par la possibilité de réaliser des cartographies de grande taille en un temps très court (par exemple, 300 x 300 µm^2 en 20 minutes). Nous pouvons ainsi caractériser rapidement des fronts de diffusion d'éléments sur de relativement grandes distances.

Enfin, une troisième technique indépendante de cartographie consiste en la mesure de la fluorescence X d'éléments excités par un faisceau X incident de forte puissance et de résolution latérale limitée à quelques µm. Ces cartes élémentaires de µXRF complètent celles obtenues par ailleurs en µLIBS et en analyse MEB-EDX. Elles servent aussi à localiser précisément les données de spectroscopie de structure fine d'absorption des rayons X (voir ci-dessous).

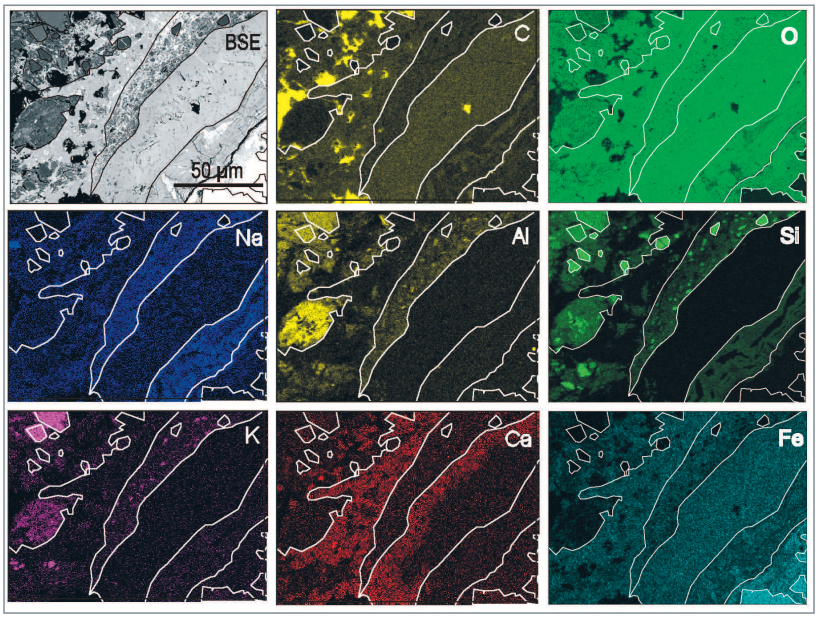

Fig. 164. Image obtenue au microscope électronique à balayage par les électrons rétrodiffusés (en haut, à gauche), et cartographies élémentaires par analyse des rayons X (EDX) de l'interface fer-argile. Sur chaque image, le fer est en bas, à droite ; l'argilite, en haut à gauche.

L'identification des minéraux majoritaires et accessoires

Toutes les méthodes présentées jusqu'à présent permettent d'avoir une idée de la composition chimique des phases solides présentes dans les couches à l'interface de corrosion. Cependant, pour déterminer les propriétés thermochimiques de ces phases, il faut également déterminer leur nature cristallographique. Cette détermination peut s'appuyer, en partie, sur les résultats de cartographie chimique qui mettent en évidence des associations élémentaires caractéristiques. Par exemple, la détection par analyse EDX de seulement Fe et O dans la couche de produits denses (CPD) interne indique que cette couche ne peut être formée que d'(hydr)oxydes de fer. L'éventail des phases possibles reste cependant très large.

Pour identifier certaines phases minérales majeures, on peut utiliser la microspectroscopie Raman. Les spectres Raman mesurés sur les faces polies permettent d'identifier des minéraux, ou des classes de minéraux (fig. 165). Dans le cas présent, cette technique a permis de mettre en évidence la présence de magnétite dans la CPD interne, et de carbonates, dans la couche de milieu transformé (CMT). Comme nous

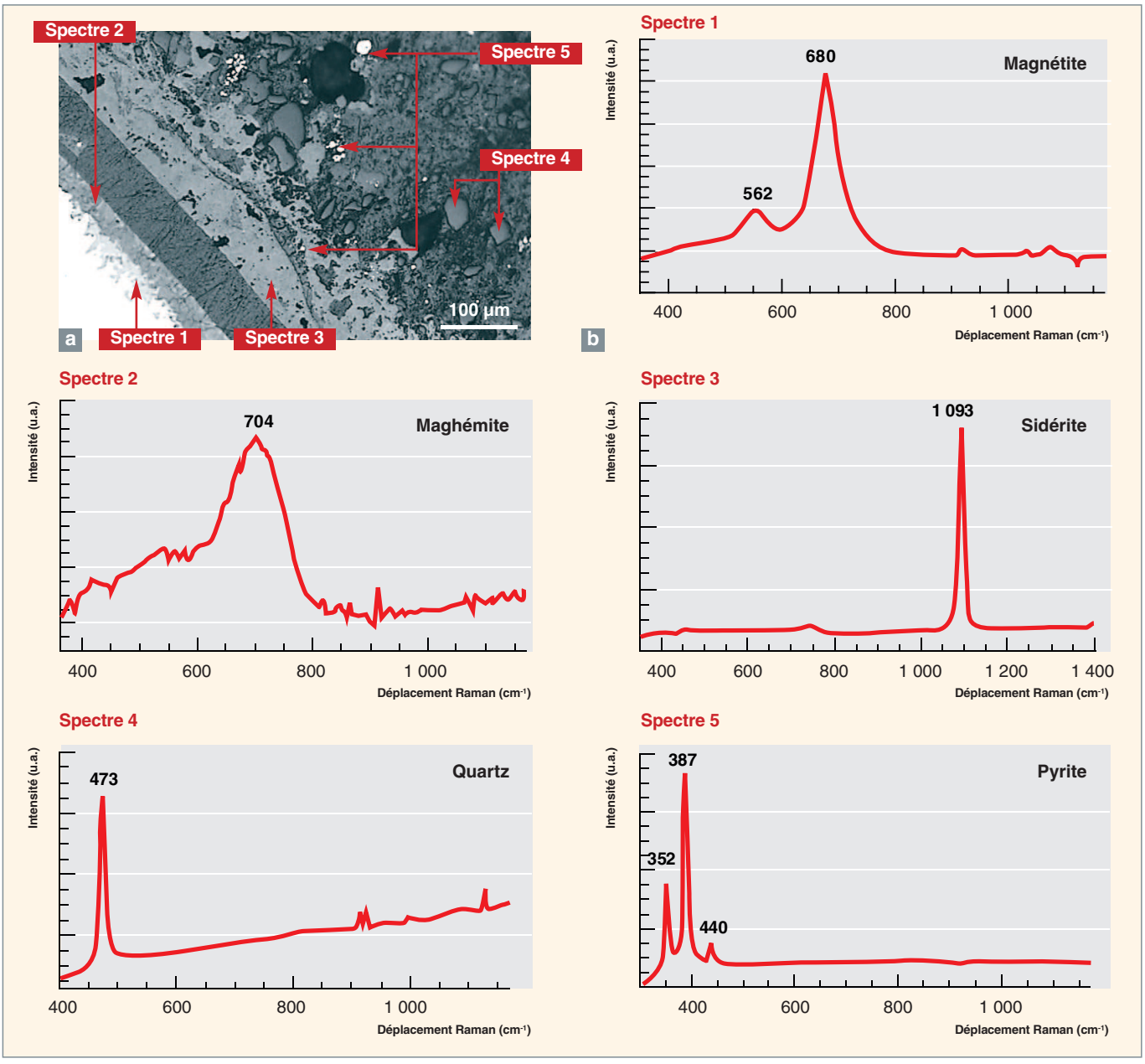

Fig. 165. Exemples de spectres Raman enregistrés pour la Couche de Produits Denses interne (spectre 1), la Couche de Produits Denses externe (spectre 2), la Couche du Milieu Transformé (spectre 3) et l'argilite peu transformée (spectres 4 et 5).

savons, par ailleurs, que Fe prédomine dans cette CMT, nous pouvons en conclure que ces carbonates correspondent, en fait, à de la sidérite ($FeCO_3$).

La spectroscopie µRaman est sujette à deux limites. D'une part, les signaux Raman de deux phases solides semblables peuvent se recouvrir, ce qui empêche l'identification de phases accessoires. D'autre part, le signal Raman de certains minéraux, comme les illites-smectite, est faible, ce qui complique leur identification.

Par comparaison avec la spectroscopie Raman, la microdiffraction de rayons X (µDRX : « *micro-X-ray diffraction* ») permet une caractérisation minérale plus complète et exhaustive. Elle discrimine notamment des minéraux de signatures spectrales Raman proches, ou révèle des phases solides accessoires. Elle identifie également les minéraux argileux et donne aussi des informations essentielles sur la structure des feuillets argileux, ainsi que sur la présence d'ions interfolliaires et sur les capacités de gonflement de ces minéraux. En contrepartie, cette technique nécessite des faisceaux de rayons X intenses et focalisés. Les sources de laboratoire peuvent être focalisées jusqu'à environ 20 x 20 µm². Les diffractomètres utilisant le rayonnement synchrotron ont des tailles de faisceau plus réduites, mais également une accessibilité moindre.

L'environnement moléculaire des éléments majeurs et traces

L'identification des minéraux présents dans les interfaces de corrosion est difficile quand ces solides diffractent mal les rayons X et ne donnent pas de signal Raman sensible. C'est, par exemple, le cas de gels qui peuvent se former dans les couches de corrosion, avec des compositions chimiques comparables à celles de solides cristallisés, mais des propriétés thermochimiques (solubilité…) distinctes. Une identification de l'environnement moléculaire des éléments traces peut aussi contribuer à identifier le mécanisme d'immobilisation de ces éléments, ce qui est essentiel si l'on veut pouvoir prédire que ces éléments pourront être remobilisés plus ou moins rapidement.

L'environnement cristallochimique des éléments majeurs et traces peut être pleinement caractérisé avec une résolution latérale de l'ordre de quelques µm par microspectroscopie de structure fine d'absorption X (µXAFS : « *micro X-ray absorption fine structure* »). Cette technique consiste à mesurer le spectre d'absorption des rayons X d'un élément spécifique. Ce spectre d'absorption constitue une véritable signature de l'environnement cristallochimique local de l'élément, qu'il soit majeur ou trace. Par exemple, en comparant le spectre µXAFS du Fe dans la couche de milieu transformé et dans la sidérite (fig. 166), nous pouvons confirmer que le Fe dans la CMT est présent dans un environnement de type sidérite. Par ailleurs, la composition d'un mélange intime de minéraux peut être reconstituée en modélisant le spectre de ce mélange par une combinaison linéaire de spectres de références. Ainsi, le spectre du fer dans la couche de produits denses (CPD) peut être modélisé par une combinaison linéaire de contributions du fer dans des ferrosilicates lamellaires de type smectite, dans la magnétite, et dans le fer métal. La présence de phyllosilicates ferreux est en accord avec la détection, par analyse EDX de Fe, O, Si, et Na.

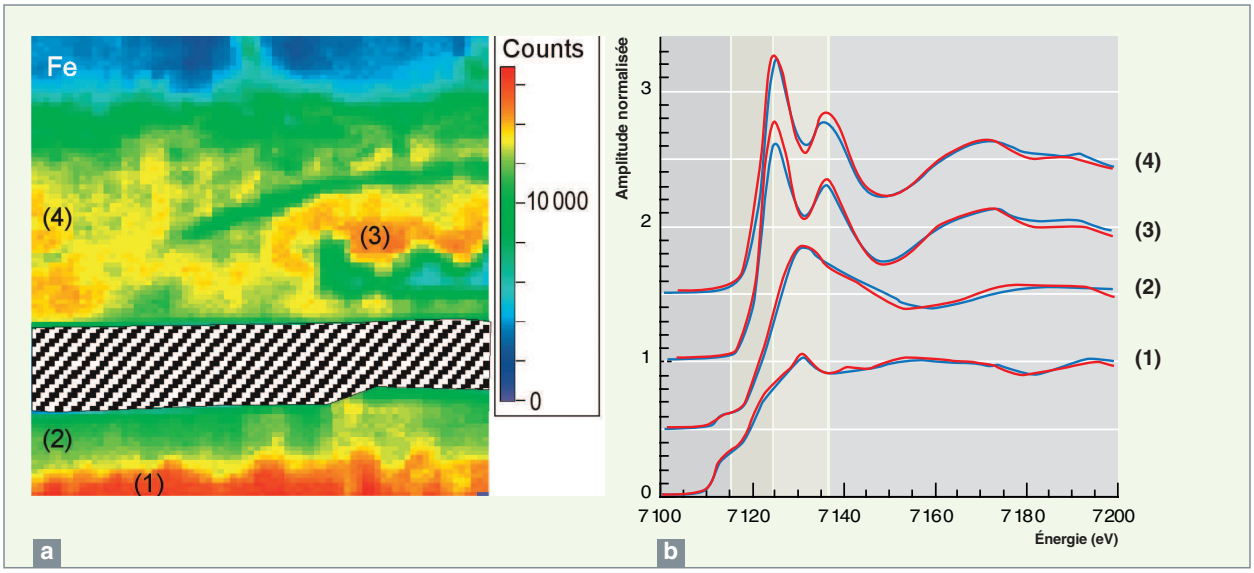

Fig. 166. *(a)* Carte de fluorescence X visualisant la distribution du fer entre le métal (en bas) et l'argilite (en haut). Les chiffres correspondent aux points analysés par absorption X. *(b)* Spectres d'absorption X corrigés des effets d'auto-absorption (traits pleins) et modélisation : (1) 100 % fer métal ; (2) couche de produits denses (CPD) : 45 % nontronite, 28 % minnesotaite + 14 % fer métal + 12 % magnétite (en fractions élémentaires). (3) et (4) couche de milieu transformé (CMT) : 100 % sidérite.

Des observations au modèle structural de l'interface

En comparant la distribution des éléments, telle qu'elle était à l'origine, et après corrosion, il est possible de déterminer directement les gradients de concentration entre le métal et l'argilite, ainsi que les différents flux d'éléments à l'interface. Par exemple, il est clair que les importantes quantités de silice observées au sein de la CPD externe ne peuvent correspondre qu'à un apport de silice dissoute provenant de l'argilite. Cet apport est à comparer avec la faible concentration en silice au sein de la CMT, ce qui suggère une déstabilisation des minéraux argileux riches en silice (illite-smectite), au sein de cette couche.

Ces observations permettent de construire un modèle synthétique de l'interface de corrosion, reproduisant les informations élémentaires et minéralogiques (fig. 167). Dans ce modèle, la corrosion du fer a lieu à l'interface métal - CPD interne et aboutit à la formation de la magnétite. Cette magnétite est déstabilisée par apport de silice, ce qui aboutit à la formation des ferrosilicates (probablement phyllosilicates) de la CPD externe. Dans la CMT, les minéraux argileux et les carbonates de calcium sont dissous ; les ions carbonates dissous réagissent avec le fer pour former de la sidérite ($FeCO_3$).

Les caractérisations effectuées à l'aide de techniques microscopiques et microspectroscopiques distinctes et complémentaires permettent de décrire les phénomènes de corrosion et les flux d'éléments entre le fer et l'argilite. Il est possible d'identifier la morphologie en couches du système (microscopie optique et MEB), la nature des phases solides (µRaman et µXRD), les gradients de concentration des éléments aux interfaces fer-argile (analyses élémentaires MEB-EDS, µLIBS, et µXRF), et l'environnement moléculaire d'éléments majeurs et traces (µXAFS). Ces résultats expérimentaux corroborent les prédictions théoriques publiées précédemment [3, 4]. Ils illustrent notamment la capacité de rétention de la silice dans la couche de produits denses (CPD) et la probable néoformation de phyllosilicates dans cette CPD, au moins sur la durée de l'expérience. Ils montrent, enfin, que la sidérite peut se former à l'interface fer-argile, dans les conditions de l'étude. Il est à noter que la présence de sidérite a déjà été rapportée lors de la corrosion d'analogues archéologiques, *mais uniquement lors de la corrosion en milieu saturé anoxique* [5].

L'identification des phases solides présentes dans les couches de corrosion a pour corollaire une estimation de la réactivité de ces couches vis-à-vis des espèces chimiques (silice et radionucléides, notamment) libérées par la corrosion du conteneur. En effet, la dissolution du verre nucléaire présent dans le conteneur est freinée par l'augmentation de la concentration de silice dissoute. Par ailleurs, la rétention de cette silice par incorporation dans les produits de corrosion limiterait la concentration de silice dissoute et favoriserait ainsi une poursuite de la dissolution du verre nucléaire. Les résultats présents suggèrent qu'en fait les produits de corrosion commencent par réagir avec la silice issue de la dissolution des minéraux argileux, pour former des phyllosilicates à forte teneur en silice. La capacité de rétention de la silice par les produits de corrosion serait donc déjà restreinte, au moment où le verre nucléaire serait exposé à la solution altérante. De ce fait, l'altération du verre serait assez peu perturbée par la présence de produits de corrosion.

Il est important de se rappeler que ces caractérisations portent sur un échantillon obtenu pour un temps de réaction donné. Ce temps est généralement court, par rapport aux échelles de temps du stockage géologique profond. De ce fait, les observations effectuées peuvent correspondre à des phénomènes transitoires, dont l'impact à long terme peut être négligeable. Cependant, la prédiction même de tels phénomènes permet d'augmenter notre confiance en notre capacité à décrire les phénomènes de corrosion dans les milieux hétérogènes, tels que les argilites.

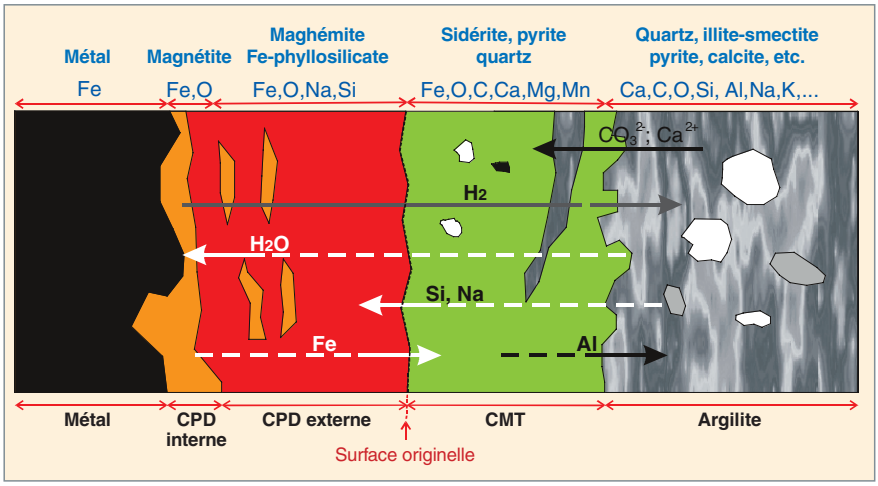

Fig. 167. Modèle schématique de l'interface de corrosion fer-argilite après huit mois de corrosion à 80 °C et à saturation en eau. Les éléments majeurs (en noir) et les différentes phases minérales majeures (en bleu) sont indiqués au-dessus de la figure. La distribution des éléments avant / après corrosion permet de mettre en évidence les flux d'éléments à l'interface.

Le comportement à long terme des verres, altération par l'eau ; application au stockage des déchets nucléaires

Depuis près de vingt ans, la France traite et recycle les combustibles usés déchargés des réacteurs à eau pressurisée et vitrifie les produits de fission et les actinides mineurs dans le verre **R7T7*** à l'usine Areva NC de La Hague. Le verre a été retenu pour conditionner les déchets de haute activité et à vie longue, en raison de ses propriétés de robustesse vis-à-vis des agressions chimiques, de sa faculté d'incorporer dans sa structure une large variété d'éléments chimiques (fig. 168) et de sa facilité de mise en œuvre industrielle (voir la monographie DEN, « Le conditionnement des déchets »).

De nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont conduit à la conclusion que les propriétés du verre ne seraient pas modifiées à court, moyen et long terme, du fait de la température (cristallisation négligeable) ou de l'irradiation (modifications mineures des propriétés macroscopiques) [6]. En revanche, il est reconnu qu'après resaturation du site géologique et dégradation des enveloppes métalliques, l'eau présente dans le milieu souterrain sera capable d'altérer le verre et de libérer une fraction des radionucléides qu'il contient. Le comportement à long terme de ces colis de déchets vitrifiés au contact de l'eau soulève donc une question majeure, concernant le terme source des radionucléides. Toute la question est de savoir à quelle vitesse a lieu la dégradation, et selon quels mécanismes !

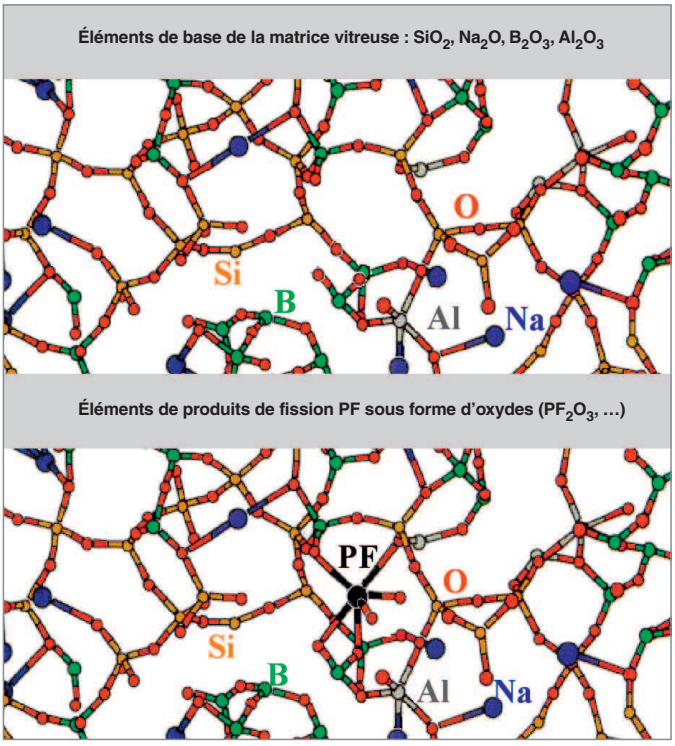

Fig. 168. Principe du confinement d'éléments dans une structure vitreuse. Par son caractère amorphe, le verre accepte bien la diversité des éléments provenant du combustible usé. Les atomes des produits de fission sont incorporés dans le verre en formant des liaisons covalentes et ioniques avec ses principaux constituants.

La phénoménologie de l'altération du verre par l'eau

On trouvera une synthèse des résultats expérimentaux obtenus à ce jour dans Godon *et al.* [6] et Vernaz *et al.* [7]. Les principaux résultats peuvent être résumés comme suit :

- en conditions statiques et à 90 °C, la vitesse d'altération du verre évolue d'environ 1µm/j au début du processus à moins de 0,1 nm/j, après quelques semaines ;

- nous observons systématiquement au microscope électronique une couche de verre altéré, amorphe et poreuse, contenant de l'eau, plutôt sous forme d'eau de structure vers la face interne de la couche, et plutôt sous forme d'eau porale vers la face externe. Constituée principalement de silicium, d'aluminium, de calcium, de zirconium et de terres rares, cette couche hydratée est souvent recouverte de phases cristallisées argileuses ;

- la vitesse d'altération ne s'annule jamais, même une fois atteinte la saturation de la solution vis-à-vis de la couche hydratée. Cette observation a conduit à proposer la terminologie de vitesse résiduelle pour désigner le régime d'altération « long terme » ;

- de manière générale, l'atteinte de ce régime résiduel et la valeur de la vitesse résiduelle dépendent de paramètres géométriques (rapport surface de verre sur volume de solution, existence de fissures dans le verre), chimiques (pH, composition de l'eau, composition du verre), hydrauliques (taux de renouvellement de l'eau, diffusion), radiologique (effets de radiolyse), et, bien sûr, de la température. Ces effets sont, pour la plupart d'entre eux, non linéaires et couplés.

Mécanismes d'altération du verre par l'eau et cinétiques réactionnelles

En présence d'eau, le verre R7T7, comme la plupart des borosilicates, est le siège de réactions, attribuables pour certaines, à la nature des liaisons chimiques au sein de la structure vitreuse et, pour d'autres, aux propriétés des espèces dissoutes. Parmi les principales réactions en jeu, citons [6, 7] : les échanges d'ions, qui concernent surtout l'échange entre les alcalins faiblement liés au réseau vitreux et les espèces hydrogénées ; les réactions d'hydrolyse-recondensation des éléments formateurs du verre. Ces deux catégories de réactions gouvernent la formation de la couche hydratée, la première étant plutôt à l'œuvre dans la zone la plus interne de la couche hydratée, la seconde opérant surtout dans la zone externe de cette même couche ; la précipitation de phases

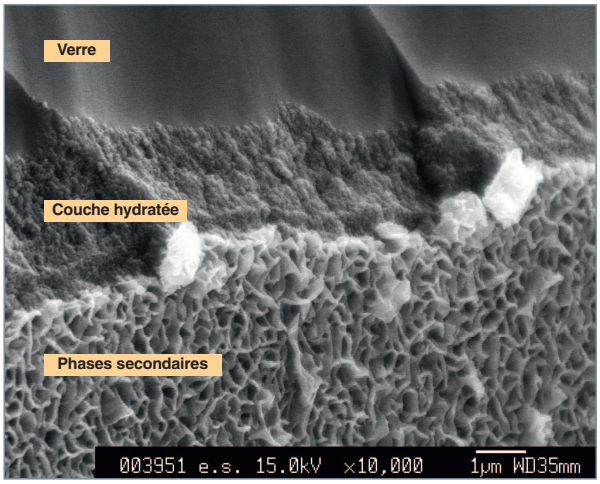

Fig. 169. Image au microscope électronique à balayage d'un échantillon de verre R7T7, altéré durant quatre mois en eau initialement pure et à 150 °C. Cette image en semi-profil permet de distinguer successivement la couche externe de phyllosilicates précipités à partir de la solution, la couche hydratée et le verre sain sous-jacent.

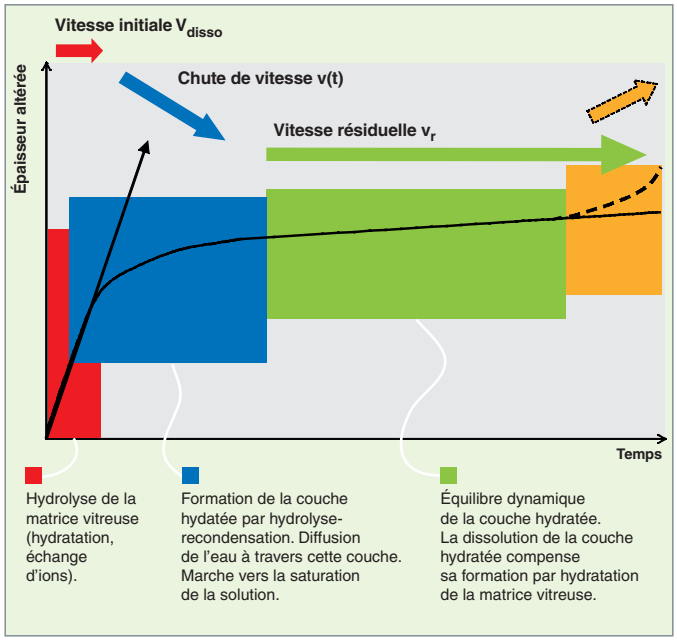

Fig. 170. Représentation schématique des mécanismes prépondérants contrôlant la cinétique d'altération du verre. Ce schéma peut s'appliquer à tout type de verre, mais, selon les compositions envisagées et les conditions d'altération, les différentes phases auront des développements plus ou moins importants, voire nuls (ainsi, les reprises d'altération ne sont pas applicables aux verres R7T7, ou seulement dans des situations extrêmes).

secondaires. Aux températures d'intérêt du stockage (25-90 °C), ces phases sont majoritairement des phyllosilicates (fig. 169). Les éléments majeurs du verre comme Si et Al sont partagés entre la couche hydratée amorphe et les phases secondaires cristallisées.

La figure 170 montre une représentation simplifiée des différents régimes cinétiques d'altération des verres nucléaires. Nous distinguons :

- la « vitesse initiale », limitée par l'hydrolyse du réseau silicaté ;
- la « chute de vitesse », associée à la formation d'une zone dense et passivante au sein de la couche hydratée. Cette zone se forme par réactions d'échange d'ions et d'hydrolyse et par recondensation *in situ* d'une fraction du silicium hydrolysé. Cette couche se dissout par sa face externe jusqu'à l'atteinte de la saturation de la solution. Elle joue le rôle d'une barrière de diffusion vis-à-vis de l'eau et des espèces hydrolysées du verre ;
- la « vitesse résiduelle » est due à la dissolution de la couche hydratée, réaction entraînée par le renouvellement de la solution et par la précipitation des phases secondaires consommatrices des éléments formateurs de ladite couche ;
- enfin, on appelle « reprises d'altération » des cas particuliers où l'on assiste à une augmentation brutale de la vitesse d'altération ; ce régime est associé à une précipitation importante de phases secondaires spécifiques comme les zéolites.

Ces réactions s'articulent en quatre processus, à l'œuvre simultanément, et susceptibles d'être décrits cinétiquement (fig. 171) :

- le verre d'oxydes se transforme en une « phase » de type oxo-hydroxydes, amorphe, poreuse et hydratée ;
- le transport de l'eau par diffusion jusqu'à l'interface réactionnelle à travers la couche hydratée déjà formée limite cette réaction d'hydratation du verre. La couche hydratée joue donc un rôle passivant ;
- cette couche se dissout sur sa face externe, avec une cinétique qui dépend des conditions de renouvellement de la solution au voisinage du verre ;
- des phases secondaires précipitent, en consommant des éléments formateurs de la couche d'hydroxyde.

Ces processus suffisent pour décrire les différents régimes de vitesse d'altération du verre.

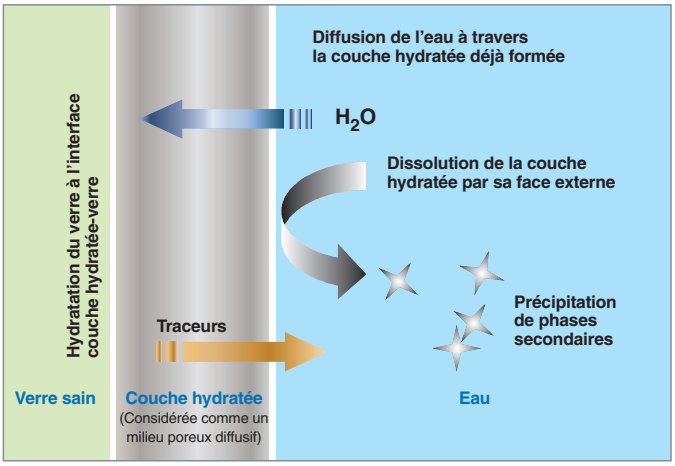

Fig. 171. Les quatre processus en jeu, lors de l'altération du verre.

Un modèle mécaniste d'altération des verres par l'eau : le modèle GRAAL [8]

Dans le modèle **GRAAL***, développé récemment au CEA, les mécanismes ci-dessus ont été mis en équations en utilisant les hypothèses les plus simples possibles : nous avons supposé que la réaction d'hydratation du verre était rapidement limitée par le transport de l'eau à travers la couche hydratée. Ce transport a été décrit par une loi de Fick, en supposant ladite couche homogène ; Des lois cinétiques du premier ordre ont été utilisées pour la dissolution de la couche hydratée et pour la précipitation des phases secondaires.

La résolution simultanée des équations différentielles couplées du modèle permet de calculer les épaisseurs altérées et les concentrations de silice et de traceur en solution à tout instant. Les propriétés asymptotiques du système mettent en évidence un régime résiduel, dans lequel la vitesse d'altération et l'épaisseur de la couche hydratée deviennent constantes.

Les paramètres principaux du modèle sont les suivants :

- Csat, limite de solubilité de la couche hydratée. Sa valeur est fixée par la valeur limite de la concentration en silice dans le réacteur pour les expériences en eau non renouvelée ;

- Vdisso, paramètre cinétique de vitesse de dissolution de la couche hydratée sur sa face externe, est fixé à la fois par les mesures de la concentration en silice dans le réacteur et par les mesures de la vitesse de libération des traceurs du verre, pour les expériences à fort renouvellement d'eau (celles pour lesquelles la vitesse est dominée par la cinétique de dissolution de la couche) ;

- D, constante de diffusion de l'eau dans la couche hydratée. Cette valeur est déterminée par analyse des profils de bore.

La précipitation des phases secondaires doit, en principe, être faite en modélisant tous les équilibres en jeu dans le cadre d'un modèle géochimie-transport. Ce travail est actuellement en cours à Marcoule. Dans certains cas, la précipitation des phases secondaires peut aussi être prise en compte de façon plus succincte, en supposant une seule phase, précipitant selon une cinétique du premier ordre. C'est sur cette base de modélisation que l'étude ci-dessous a été conduite. Avec cette hypothèse, la précipitation des phases secondaires peut être décrite avec deux paramètres seulement : Cpsat, limite de solubilité de la phase considérée, et Vpr, paramètre cinétique de précipitation.

Avec ces paramètres, tous accessibles par des expériences indépendantes à effets séparés, le modèle GRAAL reproduit raisonnablement bien la cinétique d'altération du verre R7T7, telle qu'elle a été observée par mesure de la concentration en silice et en traceurs (lithium, bore) en solution, dans toutes les conditions de renouvellement de l'eau (fig. 172).

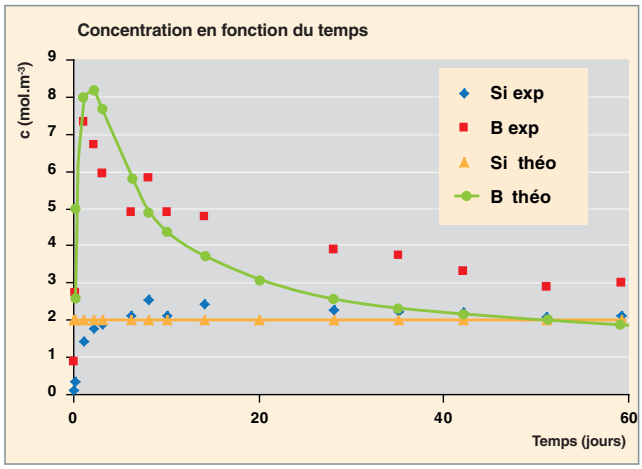

Fig. 172. Évolution temporelle des concentrations en bore et en silicium libérées en solution par une poudre de verre R7T7 possédant un rapport surface de verre / volume de réacteur de 1,2 10^5 m^{-1}, et pour un taux de renouvellement de l'eau de 4,4 10^{-11} $m.s^{-1}$. Les incertitudes sur les données expérimentales sont de l'ordre de 20 %.

Le modèle GRAAL reproduit aussi et surtout l'altération du verre aux temps longs, quelle que soit la vitesse de renouvellement de l'eau. On trouvera ci-après les données concernant la dissolution de la silice (fig. 173) et celles concernant la vitesse résiduelle de libération des traceurs (fig. 174) pour différentes valeurs de vitesse de renouvellement de l'eau.

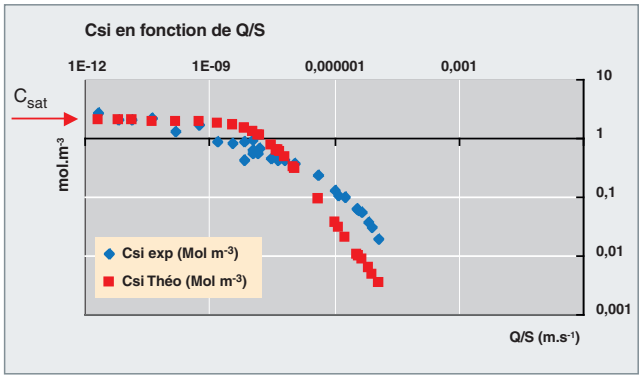

Fig. 173. Concentration en silice dissoute dans l'eau du réacteur, en fonction de la vitesse de renouvellement de l'eau (ce paramètre Q/S est défini comme le débit d'eau Q divisé par la surface libre de verre offerte à l'altération S). Aux faibles valeurs de Q/S, l'eau du réacteur a le temps de se saturer en silice ; aux forts renouvellements, la concentration en silice est d'autant plus faible que le débit est plus fort, car la silice n'a plus le temps de saturer l'eau du réacteur. Le modèle GRAAL tient compte de cet effet et le décrit raisonnablement bien.

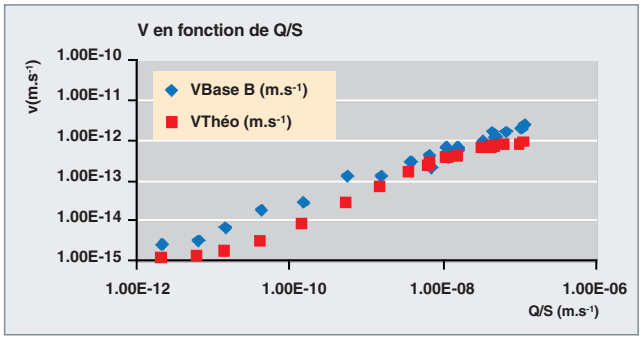

Fig. 174. la vitesse résiduelle d'altération du verre dépend de la vitesse de renouvellement de l'eau. Pour les forts renouvellements, la vitesse résiduelle (mesurée à partir du bore passé en solution) est limitée par la cinétique de dissolution de la couche d'altération ; pour les renouvellements faibles ou nuls, la vitesse résiduelle est gouvernée par la cinétique de précipitation des phases secondaires.

L'accord pratiquement sans paramètres libres entre le modèle GRAAL et l'expérience laisse penser que les phénomènes à l'œuvre dans l'altération du verre par l'eau sont globalement maîtrisés, y compris ceux qui gouvernent le régime « résiduel », c'est-à-dire le comportement à long terme. Bien que les échelles de temps des expériences de laboratoire soient beaucoup plus courtes que celles d'un stockage souterrain, ce succès donne confiance dans les prédictions qui pourront être faites sur le comportement des déchets vitrifiés en stockage.

Approche atomistique de l'hydrolyse du verre

La notion de « sites actifs » dans le verre, susceptibles de réagir favorablement avec l'eau moléculaire et de favoriser ainsi l'hydrolyse du réseau vitreux, a pu être mise en évidence à l'aide de calculs *ab initio* [9].

Ces sites ne sont pas associés à des défauts ponctuels éventuels, mais au désordre structural inhérent au verre. Ce désordre joue un rôle moteur dans les processus chimiques, et le réseau vitreux apparaît largement inhomogène en terme de réactivité.

En comparant la stabilité de différentes configurations de verres alumino- et borosilicatés, nous pouvons classer les sites anioniques en fonction de leur acidité (stabilisation énergétique que produit le phénomène d'échange ionique). Ainsi, c'est la liaison B^{IV}-O-B^{IV} qui est le site le plus basique : ces liaisons ont donc tendance à se dissocier prioritairement. Viennent ensuite les groupements -Si-O-, etc. À terme, l'hydrolyse se traduit alors par une réduction du désordre local du verre.

Pour les verres aluminosilicatés, le rôle de l'alcalin (ou alcalino-terreux) est crucial pour la phénoménologie de la diffusion et de l'interdiffusion. Par exemple, le Na (ou le Ca) compensateur de charge change de nature et devient modificateur de réseau par le biais de réactions chimiques concertées (avec création d'entités H_2O-AlO_3 et de liaisons Al-O-Si protonées, par exemple).

La modélisation construite sur ces notions permet de reproduire les tendances expérimentales au niveau de la spéciation de l'eau dans les silicates et aluminosilicates (5). Ainsi, il est considéré que deux phénomènes se déroulent lorsqu'un verre (SiO_2, Al_2O_3, Na_2O) est mis en contact avec l'eau :

- l'interdiffusion de protons H^+ (ou H_3O^+) qui s'échangent avec les Na modificateurs de réseau ;
- la diffusion de l'eau moléculaire au sein de la structure du verre.

Considérant que l'eau moléculaire n'est pas une espèce inerte chimiquement dans le verre, son effet majeur est de transformer peu à peu les compensateurs de charges en modificateurs de réseau, et ce, par deux mécanismes, au moins :

- la réaction directe avec Al, qui aboutit à la formation d'entités H_2O-AlO_3 stables ;
- l'hydrolyse des *sites actifs* Si-O-Si du verre, qui conduit en peu de temps à la protonation d'une liaison Al-O-Si. Deux groupements chimiques Si-OH (silanol) et Al-O(H)-Si (hydroxyle pontant) en résultent, ainsi qu'un oxygène non pontant (ONP).

Ces deux mécanismes entraînent la rupture d'une liaison du réseau covalent ; ils participent donc à sa dépolymérisation. Tous deux entraînent la transformation d'un compensateur en modificateur, dès lors disponible pour diffuser et participer au processus d'échange ionique avec les protons.

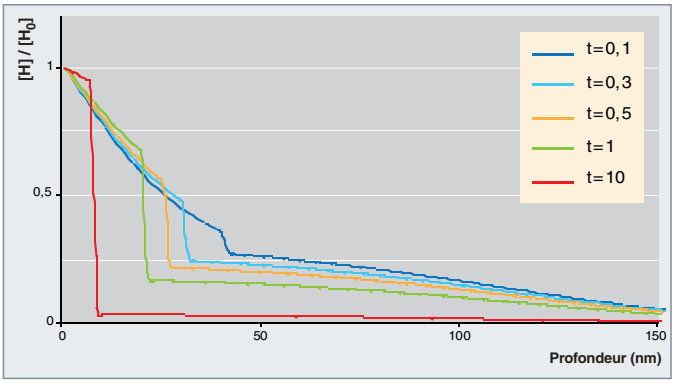

Fig. 175. Profils modélisés de concentrations en hydrogène de la zone altérée correspondant à différentes teneurs en aluminium dans le verre (t = rapport Al/Na modificateurs).

L'introduction de ces mécanismes dans les modèles analytiques simples d'altération des aluminosilicates fournit des profils de concentrations (Na, H) dans lesquels nous distinguons très bien les effets des processus de diffusion de l'eau moléculaire et d'échanges ioniques et qui reproduisent assez bien certains résultats expérimentaux (fig. 175 et 176).

Cet exercice a montré que le couplage entre les calculs *ab initio* et la modélisation analytique, méthodologie multi-échelle, est une approche très prometteuse. À terme, nous pouvons envisager d'étudier ainsi la génération de contraintes dues aux réactions d'hydrolyse ou de substitution, tout comme la diffusion des espèces dans la zone réactionnelle.

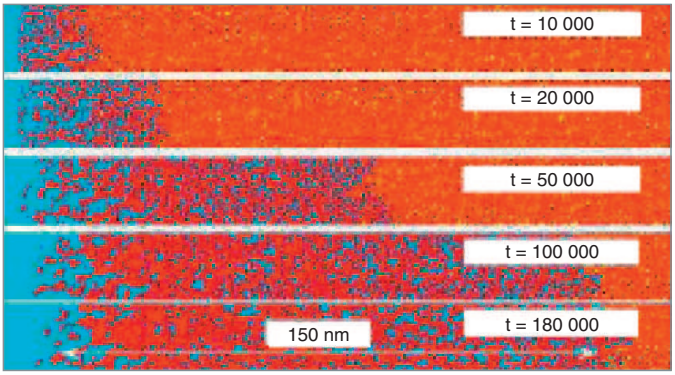

Fig. 176. Simulation de l'altération du verre par la méthode de Monte-Carlo [10]. Les ingrédients principaux de la simulation sont les probabilités de formation et de rupture de liaisons, traitées comme des paramètres libres. L'eau apparaît en bleu, le silicium en rouge et le bore en jaune.
La simulation rend compte des principaux phénomènes observés, en particulier la formation de la couche poreuse d'hydroxyde.

Apport des analogues archéologiques sur la prise en compte des surfaces réactives lors de l'altération d'un bloc fracturé

L'étude d'analogues naturels et archéologiques constitue une étape importante de l'évaluation du comportement à long terme des verres nucléaires et de la validation des modèles. Elle contribue à l'examen de la capacité de ces modèles à rendre compte des observations, notamment des épaisseurs d'altération, de la nature des phases minérales formées, de leur rôle sur la cinétique de dissolution du verre et des mécanismes prédominants sur le long terme.

L'analogie concernée ici porte sur la morphologie, puisqu'il s'agit de comparer le comportement de blocs de verre qui se sont fracturés à l'issue de leur élaboration. Ces verres archéologiques de plusieurs kilogrammes découverts récemment au large de l'île des Embiez, dans la mer Méditerranée, à 56 mètres de profondeur, présentent l'avantage d'avoir été altérés pendant 1 800 ans dans l'eau de mer dans des conditions physico-chimiques (température, pression, composition) connues et constantes.

Les verres nucléaires et archéologiques fissurés offrent donc à l'eau une surface beaucoup plus grande que leur simple surface géométrique. Néanmoins, la contribution de ces surfaces internes à l'altération globale est dépendante du régime de vitesse d'altération de ces surfaces, qui peut évoluer différemment de celui de la surface externe.

Ainsi, les épaisseurs d'altération des fissures internes des verres archéologiques (fig. 177*b*) sont nettement moins importantes (entre 5 et 100 µm) que celles des fissures périphériques (environ 500 µm) [fig. 177*a*], ce qui met en évidence le rôle clé de paramètres comme l'ouverture et l'accessibilité des fissures sur l'établissement de conditions chimiques favorables à un régime de chute de vitesse.

Par ailleurs, nous observons un remplissage systématique des fissures internes par des minéraux de type smectite résultant de la précipitation conjointe des éléments dissous du verre (Ca, Al, Si) et de l'eau de mer et des sédiments (Mg, Al, Fe). Dans ces fissures, le coefficient de diffusion d'un traceur tel que le bore est de l'ordre de 10^{-11} m²/s. Il est inférieur de deux ordres de grandeur aux coefficients de diffusion des espèces dans l'eau libre, ce qui suggère un ralentissement du transport causé par les produits d'altération. Ce phénomène contribue donc au confinement et aux chutes de vitesse dans les fissures [11].

La confrontation de ces résultats avec ceux obtenus à l'aide des modèles cinétiques et thermodynamiques valide la démarche de modélisation du comportement à long terme des verres nucléaires.

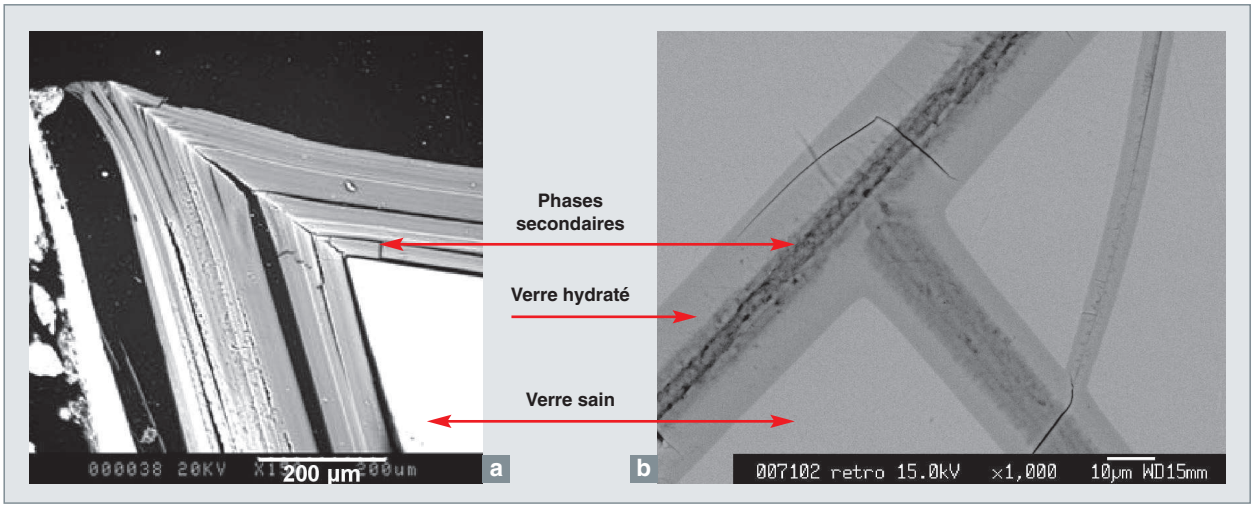

Fig. 177. Microphotographies MEB d'une fissure périphérique du verre archéologique en contact direct avec l'eau de mer *(a)* et d'une fissure interne *(b)*. Trois zones sont repérables : le verre sain, le verre hydraté et désalcalinisé et les phases secondaires.

L'influence des matériaux du stockage sur l'altération du verre (interactions colis / champ proche)

Certains matériaux du champ proche (fer, produits de corrosion des conteneurs, argiles) peuvent conduire à augmenter l'altération du verre en différant notamment la formation du gel protecteur. Les mécanismes mis en cause sont la sorption du silicium du verre sur les surfaces des minéraux constitutifs des matériaux du champ proche et la néoformation de phases secondaires, à partir d'éléments formateurs de la couche d'hydroxyde (Si, Al, Ca,…) et d'éléments provenant de la corrosion du fer ou de la dissolution des minéraux argileux.

L'effet de la sorption est transitoire et peut être modélisé de façon simple par le biais d'une capacité de sorption de la silice sur ces minéraux. Dans le modèle opérationnel dit « $V_0 \rightarrow V_r$ » de 2005, seul ce mécanisme est pris en compte. On considère dans ce modèle que tant que les surfaces des produits de corrosion des conteneurs métalliques peuvent adsorber du silicium, le verre s'altère à sa vitesse maximale « V_0 » (qui s'identifie à la vitesse V_{disso} du modèle GRAAL, plus récent), puis une fois la saturation des sites atteinte, les conditions de formation de la couche protectrice d'hydroxyde sont réunies, permettant à la vitesse d'atteindre rapidement sa valeur résiduelle.

La néoformation de phases secondaires à base de silicium (provenant de la dissolution du verre et de la déstabilisation des argiles) et de fer (issu de la corrosion métallique) joue un rôle clé sur la réactivité du système verre / fer / argilite du Callovo-Oxfordien [12].

Le modèle d'altération du verre implémenté dans le code géochimique Hytec permet la description à différentes échelles des couplages chimie / transport.

Les simulations rendent compte de manière satisfaisante des processus mis en évidence expérimentalement, validant ainsi le choix du type de modèle. Ainsi, la corrosion du fer dans l'argilite du Callovo-Oxfordien est caractérisée par une déstabilisation importante des principaux silicates, minéraux argileux et quartz. Le fer s'oxyde et de nouveaux minéraux sont formés : magnétite, sidérite, phyllosilicates trioctaédriques très riches en fer, serpentines et vermiculite-chlorite, et probablement des gels amorphes aluminocilicatés riches en fer. La formation de la magnétite semble être prépondérante par rapport à celle de la sidérite, quand la diffusion des espèces dans l'argilite est limitante.

L'altération du verre dans cet environnement fortement réactif est relativement rapide ; elle conduit à la formation d'une couche hydratée silicatée incorporant Zr, Al, Fe et Ca (fig. 178).

Un modèle opérationnel intégrant explicitement ou implicitement l'essentiel des phénomènes clés décrits plus haut a été développé dans le but de prédire le comportement à long terme des verres R7T7 en stockage de la manière la plus robuste et réaliste possible, tout en conservant des marges suffisantes pour tenir compte des incertitudes paramétriques et conceptuelles [13]. Le modèle opérationnel fait l'hypothèse conservative que le verre s'altérera en vitesse initiale jusqu'à saturation en silice des produits de corrosion des conteneurs métalliques. Passé ce régime initial, une couche hydratée passivante se formera rapidement et conduira au régime de vitesse résiduelle.

La figure 179 montre l'évolution de l'altération du colis de verre, en fonction du temps. Le calcul est fait en considérant un scénario d'évolution normale, pour lequel l'altération du

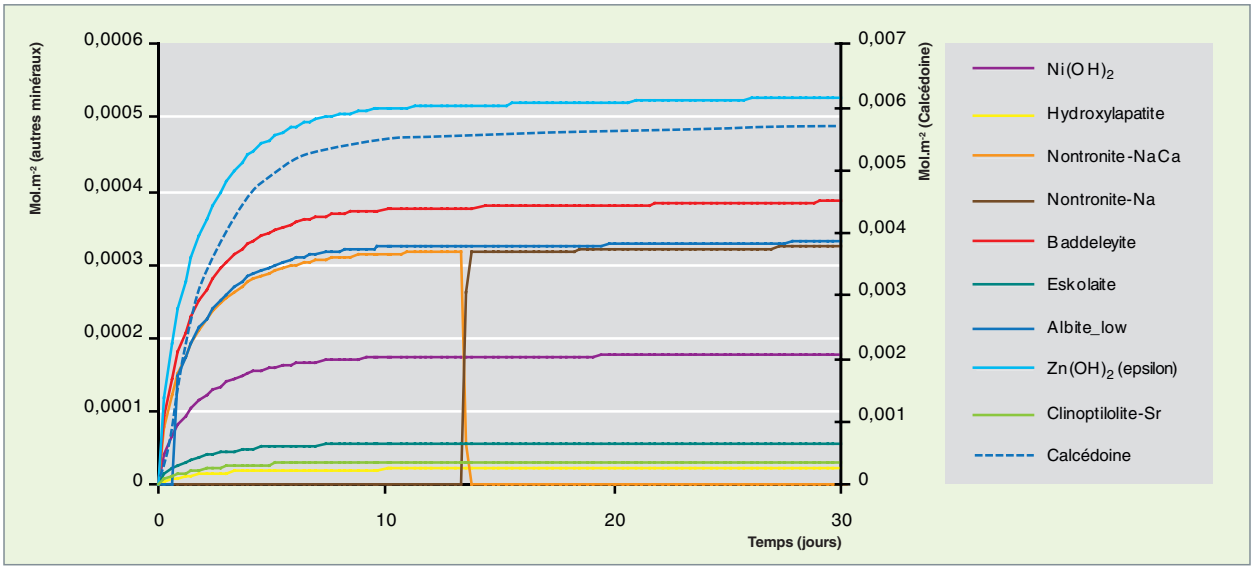

Fig. 178. Évolution des masses de minéraux formés lors de la simulation géochimique de l'altération du verre en eau initialement pure à S/V = 80 cm^{-1} et 90 °C.

verre commence à 1 000 ans (durée d'étanchéité attribuée au surconteneur métallique). Que nous nous projetions à 10 000 ou à 100 000 ans, nous constatons que le verre R7T7 présente un important pouvoir de confinement vis-à-vis des radioéléments qu'il contient, et que la durée de vie du colis de verre est alors de plusieurs centaines de milliers d'années. Par ailleurs, la prise en compte des phénomènes de rétention des produits de fission et actinides dans la pellicule d'altération pourrait conduire à un gain supplémentaire d'environ deux ordres de grandeur dans les quelques milliers d'années qui suivent le début de l'altération, puis à un ordre de grandeur, ensuite.

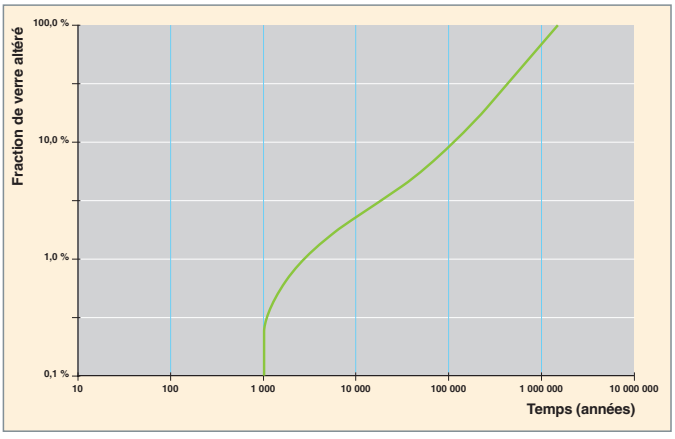

Fig. 179. Fraction totale de verre altéré en fonction du temps, pour un colis standard en situation de stockage. Nous avons supposé ici que l'altération du verre débutait 1 000 ans après la fermeture du stockage, au moment où la corrosion perce le métal des conteneurs et surconteneurs. Selon les hypothèses retenues ici, il faut 100 000 ans pour que le verre relâche 10 % de son activité, et plus d'un million d'années, pour que le colis soit altéré au cœur.

Une matrice de confinement adaptée au stockage profond

Le verre apparaît comme une matrice de confinement adaptée au stockage profond, mais dont la vitesse d'altération peut dépendre de l'environnement. Les études en cours sur la vitesse résiduelle, sur le couplage avec l'environnement et sur les analogies avec les verres naturels et archéologiques doivent permettre, dans les années à venir, d'affiner les prévisions du « terme source » du stockage.

En tout état de cause, nous disposons désormais, avec le modèle GRAAL, d'une description simple des mécanismes d'altération du verre. Ce dernier, en fournissant un chiffre raisonné et justifié pour la vitesse résiduelle, s'articule harmonieusement avec les modèles conservatifs et robustes que l'**ANDRA*** devra utiliser pour estimer les performances de confinement des verres nucléaires en conditions de stockage géologique.

L'altération des céramiques

La loi française de 1991 sur les déchets nucléaires à vie longue a prescrit des recherches sur toutes les pistes possibles de gestion des déchets, y compris sur les modes de conditionnement envisageables. C'est dans ce cadre qu'ont été étudiées des matrices céramiques destinées au conditionnement spécifique de différents radionucléides à vie longue pouvant être séparés individuellement [14], tels que certains produits de fission (I, Cs) et les actinides mineurs (Am, Cm et Np). Quatre matrices de confinement des actinides ont été portées au stade de leur faisabilité technique : (1) la céramique britholite, (2) la céramique zirconolite, (3) la céramique PDT (Phosphate Diphosphate de Thorium) et (4) la solution solide monazite / brabantite. L'iode est inséré dans l'iodoapatite, et le césium dans la hollandite.

Des céramiques pour le conditionnement spécifique de radionucléides ?

La sélection de ces matrices s'est effectuée sur la base de plusieurs critères, dont le comportement à la corrosion par l'eau. La méthodologie développée pour la caractérisation des performances des verres de confinement a été appliquée aux différents matériaux étudiés. Un certain nombre de matrices initialement candidates ont ainsi été exclues au stade de la faisabilité scientifique, car elles n'ont pas résisté de manière satisfaisante au test d'altération en Soxhlet (altération à 100 °C d'un échantillon monolithique par une eau distillée continuellement renouvelée). En effet, des vitesses de dissolution inférieures à 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1} n'ont pas été obtenues dans ces conditions très agressives.

Une fois passée cette première étape, la cinétique d'altération de chaque matrice retenue est déterminée expérimentalement, avec principalement pour but de quantifier l'effet du pH et de la température (paramètres d'influence dans les conditions d'environnement du stockage géologique) sur la vitesse initiale (vitesse maximum d'altération du matériau).

Dans une troisième étape, l'évolution de la vitesse de dissolution en fonction de l'avancement de la réaction et du temps est étudiée expérimentalement en milieu confiné (pas de renouvellement de la solution lixiviante).

Les lois cinétiques et les mécanismes d'altération sont déduits, à chaque étape, de l'analyse des solutions issues des expériences, de la caractérisation des échantillons après altération par des techniques d'observation, comme par exemple la microscopie électronique à balayage ou en transmission, ainsi que de la modélisation thermodynamique des équilibres solides-solutions réalisée à l'aide de codes de calculs géochimiques.

Pour chacun des matériaux retenus, l'état des connaissances actuelles peut être résumé ainsi :

L'iodoapatite

La vitesse de dissolution de l'iodo-apatite de formule $Pb_{10}(VO_4)_{4.8}(PO_4)_{1,2}I_2$ dépend du pH (fig. 180) et de la température (l'énergie apparente d'activation de la réaction de dissolution est E_A = 34 kJ.mol^{-1}). Les vitesses initiales obtenues à 90 °C sont inférieures à 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1} dans une gamme de pH comprise entre 4 et 10.

Le régime de dissolution est non-stœchiométrique et incongruent ; l'ordre des vitesses de relâchement des éléments en solution est le suivant : $V_{Iode}>V_{Phosphore}>V_{Plomb}>V_{Vanadium}$.

L'iode est libéré préférentiellement, du fait de sa localisation dans les tunnels du réseau cristallin où les liaisons chimiques sont les plus faibles, V et Pb (et / ou P et Pb) précipitent sous forme de produits secondaires d'altération.

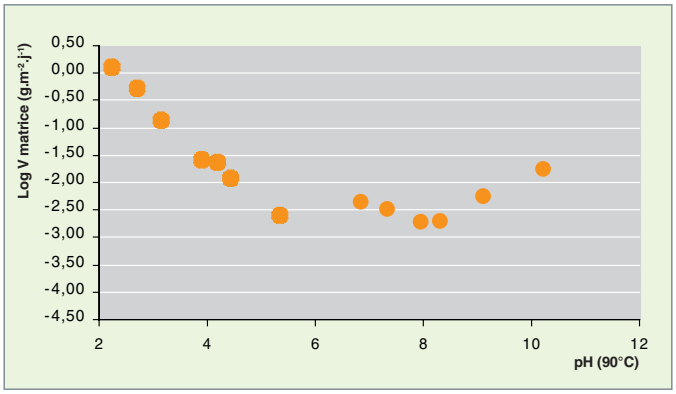

Fig. 180. Influence du pH à 90 °C sur la vitesse initiale de dissolution des matériaux à structure apatitique.

En milieu très renouvelé, la surface de l'iodoapatite est transformée en un composé de type $Pb_{10}(VO_4)_6(OH)_2$, traduisant, dans ces conditions d'altération, l'échange probable $I^- \leftrightarrow OH^-$. La néoformation des produits secondaires d'altération observés est en accord avec les équilibres thermodynamiques prédits par la modélisation géochimique.

En milieu confiné et sur de longues durées d'expérience (> 1an) à température et pH constants, un ralentissement de la vitesse de passage de l'iode en solution est observé ($V \approx 10^{-4}$ g.m^{-2}.j^{-1}), qui est attribué à la limitation du transfert par diffusion des réactifs et des produits de la réaction d'échange, au travers de l'apatite résiduelle (ou des produits d'altération).

La hollandite

En eau pure, la dissolution de la hollandite $(Ba,Cs)Al_2Ti_6O_{16}$ est non-stoechiométrique, car marquée par un relâchement initial préférentiel du césium et du baryum. La vitesse initiale d'altération à 100 °C est de l'ordre de 2.10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1}, sur la base du relâchement du césium. La dépendance de cette vitesse initiale d'altération avec la température (fig. 181) entre 100 et 300 °C reste faible (l'énergie d'activation associée est Ea = 25 kJ.mol^{-1}). Très rapidement, après quelques jours, la vitesse d'altération chute au cours du temps, y compris dans des conditions de très fort renouvellement de la solution.

En milieu confiné, à 90 °C, la vitesse devient inférieure à 10^{-5} g.m^{-2}.j^{-1}, ce qui correspond à la limite de détection des techniques expérimentales utilisées.

La britholite

La vitesse initiale de dissolution de la britholite de formule $Ca_9Nd_1(PO_4)_5(SiO_4)_1F_2$ où Nd simule un actinide trivalent, dépend du pH. Les valeurs mesurées sont inférieures à 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1} à 90 °C pour des pH>5, et de la température (Ea = 30 kJ.mol^{-1}).

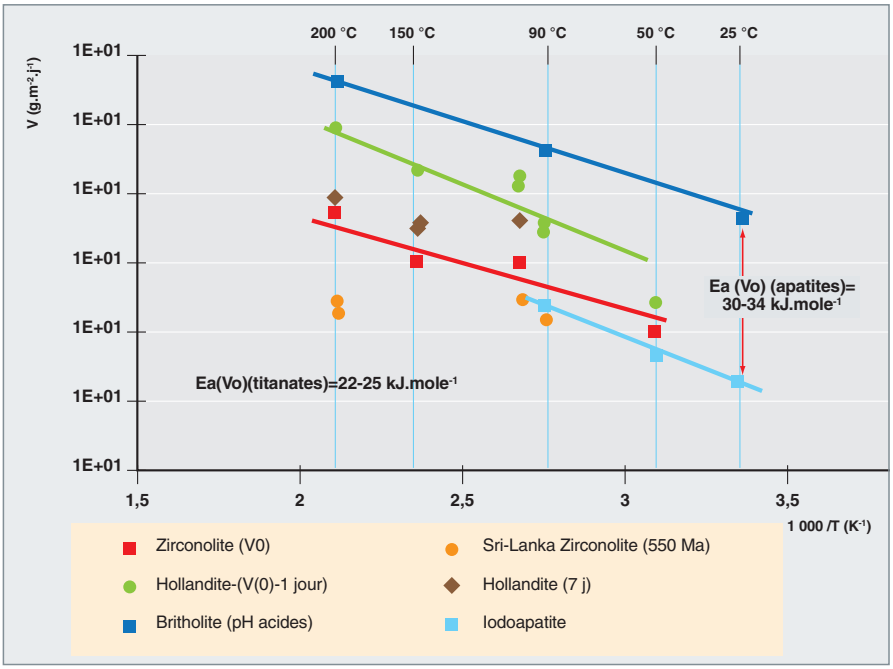

Fig. 181. Influence de la température sur les vitesses de dissolution des titanates (zirconolite pour le confinement des actinides, et hollandite pour le confinement du césium) et des matrices à structure apatitique (iodoapatite pour le confinement de l'iode et britholite pour le confinement des actinides).

La dissolution est non-stœchiométrique et incongruente ($V_{Fluor}>V_{Silice}>V_{Calcium}>V_{Phosphore}> V_{Néodyme}$). Les causes sont les mêmes que pour l'iodoapatite : F est situé dans le tunnel de la structure et Nd et P précipitent très rapidement pour former un composé très peu soluble de type $NdPO_4.nH_2O$ [15]. Le calcium est alors considéré comme le traceur d'altération de la matrice.

Aucun autre produit d'altération n'a pu être observé, bien que, dans certaines conditions (milieu proche de la neutralité et alcalin), où les vitesses d'altération sont faibles ($\approx 10^{-4}$ g.m^{-2}.j^{-1}), le diagnostic géochimique des solutions indique une sursaturation par rapport aux minéraux fluoroapatite et hydroxyapatite.

Un mécanisme de ralentissement de la vitesse de dissolution à proximité de l'équilibre thermodynamique est proposé dans la littérature [16] pour une fluoroapatite naturelle qui, par ailleurs, présente une dépendance des vitesses par rapport au pH et une énergie d'activation sensiblement identiques à celles obtenues sur la matrice synthétique. Un tel mécanisme est donc, *a priori*, tout à fait envisageable pour la britholite, dans des conditions de très faible renouvellement des solutions d'altération.

La zirconolite

L'altération de la zirconolite de formule $Ca_{0,8}Nd_{0,2}Zr\ Ti_{1,8}\ Al_{0,2}O_7$ est incongruente. Les vitesses initiales d'altération déterminées à partir des concentrations en calcium (élément le plus mobile) sont très faibles (typiquement < 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1} à 100 °C).

La dépendance de cette vitesse initiale d'altération avec la température (fig. 181) est également faible (Ea ≈ 22 kJ.mol^{-1}). Ces vitesses d'altération ne sont pas notablement modifiées en fonction du degré de cristallinité de la zirconolite, comme en attestent les résultats obtenus sur des analogues naturels métamictes (amorphisés), d'une part, et sur des zirconolites synthétiques bombardées aux ions lourds à une dose supérieure à la dose critique d'amorphisation, d'autre part.

La vitesse initiale d'altération varie peu entre pH 2 et 13 (moins d'un facteur 10). Par ailleurs, après quelques heures, les vitesses d'altération diminuent pour ne plus être mesurables (< 10^{-6} g.m^{-2}.j^{-1}), et ce, quelle que soit la température (de 50 °C à 200 °C). L'hypothèse de l'atteinte d'un équilibre thermodynamique entre les solutions d'altération et la zirconolite saine peut cependant être écartée, à la fois sur la base de calculs et d'expériences.

L'arrêt de l'altération s'explique [17] par le développement d'une couche d'altération passivante (fig. 182). Elle est constituée de zirconolite décalcifiée et hydratée, formant ainsi une pellicule d'hydroxydes de métaux peu solubles (Zr, Ti, Al).

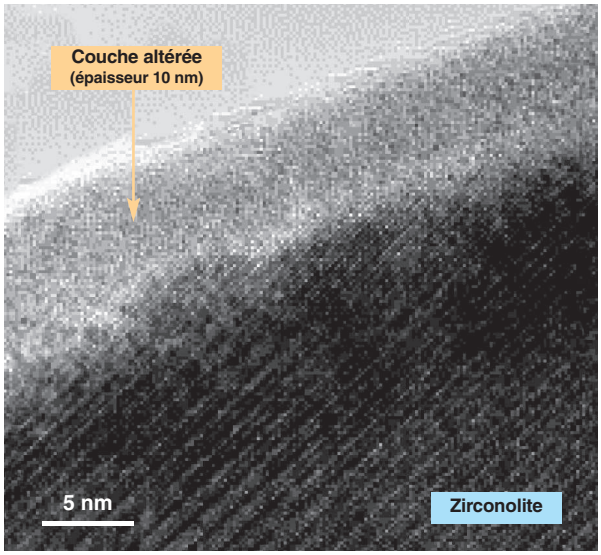

Fig. 182. Couche altérée développée à la surface d'une zirconolite altérée, observée au microscope électronique à transmission d'après [17].

Le phosphate diphosphate de thorium (PDT)

Une étude multiparamétrique [15] a été conduite sur le PDT de formule $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$, où Th simule un actinide tétravalent et des solutions solides associées (PDT-U, PDT-Np et PDT-Pu). Elle a permis d'évaluer l'influence sur la vitesse de corrosion de plusieurs paramètres tels que, par exemple, le pH [18] (ordres partiels : n = 0,31 – 0,40 en milieu acide et m = 0,37 en milieu basique), la température (E_a = 37 - 49 kJ.mol^{-1} sur la gamme 4 - 120 °C), le taux de dopage en actinide (pas d'effet significatif pour U et Pu), la morphologie de l'échantillon (pas d'effet significatif entre poudre et fritté), la présence d'ions en solution, tels que les phosphate, les sulfates, les chlorures …

Les vitesses de corrosion sont toujours comprises entre 10^{-5} et 10^{-8} g.m^{-2}.j^{-1}, y compris en milieux très agressifs tels que HNO_3 0,1M. L'extrapolation effectuée à pH = 7 et à 90 °C conduit à une valeur comprise entre 5 et 8 10^{-6} g.m^{-2}.j^{-1}, confirmant la forte résistance du PDT et des solutions solides à l'altération.

En adoptant une approche fondée sur les équilibres thermodynamiques, les phases secondaires, formées en aval de la réaction initiale de dissolution, ont été identifiées pour chaque actinide étudié (Th, U, Pu, Am, Cm). Dans des conditions de faible renouvellement de la solution d'altération, l'atteinte rapide d'équilibres thermodynamiques associés a été démontrée [19]. Ces phases correspondent toutes à des phases phosphatées hydratées très peu solubles. Ainsi, en conditions de saturation, la migration des actinides libérés lors de la dissolution de la matrice initiale serait rapidement et significativement ralentie par précipitation au sein de ces phases néoformées.

La solution solide monazite/brabantite $Ln_{2-x}(CaAn)_{x/2}(PO_4)_2$

L'essentiel des données de lixiviation concerne la monazite ($NdPO_4$) et proviennent d'une étude réalisée sur un minéral naturel âgé d'environ 500 Ma [18]. À 70 °C, la vitesse de dissolution dépend du pH, avec un minimum de l'ordre 4.6 10^{-7} g.m^{-2}.j^{-1} en milieu proche de la neutralité.

L'énergie d'activation est de 43 kJ.mol^{-1} (mesurée à pH 2). Une expérience faite à pH 2 et 25 °C sur $NdPO_4$ synthétique a donné une vitesse de 1.8 10^{-6} g.m^{-2}.j^{-1}, en accord avec les données sur monazites naturelles.

Des données préliminaires sur $LaPO_4$ synthétique confirment ces valeurs, puisque dans l'eau pure, le taux de relâchement du La à 96 °C est inférieur à 10^{-6} g.m^{-2}.j^{-1}.

Les céramiques : une très bonne résistance à l'altération aqueuse

Toutes les matrices de conditionnement étudiées présentent des vitesses initiales de dissolution inférieures à 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1} (à 90 °C et à pH neutre) traduisant leur très bonne résistance à l'altération aqueuse.

Ces hautes performances doivent aussi être confirmées à partir de l'étude de l'altération de céramiques dopées en éléments radioactifs, afin d'évaluer les conséquences de l'effet de l'autoirradiation. Les premiers résultats acquis sur des pastilles de zirconolites chargées en Pu 238 ou Pu 239 sont encourageants, de ce point de vue, car ils ne montrent pas de différence significative par rapport aux céramiques où le néodyme inactif simulait la présence d'actinides radioactifs.

Malgré la haute résistance de ces céramiques à l'altération aqueuse, les perspectives de leur utilisation comme matrices de confinement s'éloignent, en raison des bonnes performances des matrices « classiques » comme le verre et le béton.

La durabilité des bétons « sous eau »

Pour leur facilité de mise en œuvre, leurs propriétés intrinsèques et leur durabilité physico-chimique éprouvée, les matériaux à base de liant hydraulique (de façon générique, les bétons) constituent une composante essentielle des objets (colis, surconteneur) et des structures (ouvrage de génie civil dédiés, barrières ouvragées) intervenant dans la gestion à long terme des déchets nucléaires.

Dans le cadre du stockage géologique profond, sur le long terme, les eaux souterraines, plus ou moins chargées en éléments chimiques à caractère agressif, vont constituer le vecteur majeur de la dégradation de ces matériaux cimentaires.

La stratégie d'ensemble retenue pour étudier le comportement à long terme des matériaux cimentaires en milieu saturé est illustrée sur la figure 183 [20]. Les modèles de dégradation chimique ont pour vocation de décrire, en fonction du temps, les évolutions physico-chimiques majeures des matériaux (chimie interstitielle, flux de matières, propriétés de transport).

Leur couplage à des modèles de rétention des radionucléides et / ou à des modèles mécaniques, à l'aide du code CAST3M et / ou sur la plateforme ALLIANCES doit permettre de décrire de façon intégrée les termes sources en RN (confinement / relâchement) et l'état mécanique des objets et / ou structure (tenue mécanique).

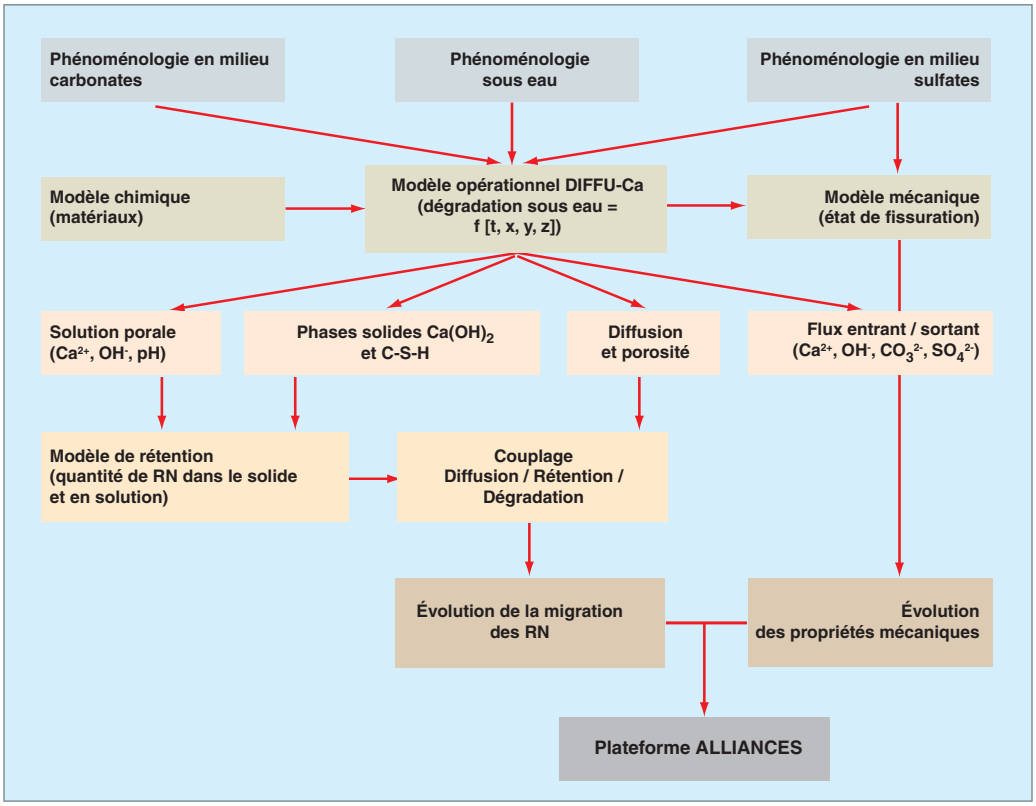

Fig. 183. Représentation schématique de la démarche d'étude et de modélisation du comportement à long terme des bétons.

La dégradation chimique des matériaux cimentaires

Les bétons mis en œuvre pour la gestion des déchets nucléaires (colis, structures), sont majoritairement formulés à partir de ciment Portland de type CEM I (100 % de clinker) ou de type CEM V (clinker auquel on a ajouté des proportions plus ou moins grandes de cendres de hauts fourneaux et du laitier) [voir la monographie M5 consacrée au conditionnement des déchets].

Les phases anhydres constituant ces ciments sont, pour l'essentiel, des silicates et des aluminates calciques (pour certains, incluant du fer). Une fois hydratés, les composés du béton sont majoritairement représentés par des silicates de calcium hydratés (C-S-H), de la portlandite ($Ca(OH)_2$), des aluminates hydratés (en particulier, l'ettringite, AFt et le monosulfoaluminate, AFm).

Un vaste domaine de conditions expérimentales a été étudié au CEA, permettant de comparer les influences respectives des différents paramètres intrinsèques ou extrinsèques au matériau sur sa résistance à la dégradation sous eau (évolution de ses propriétés chimiques, minéralogiques, microstructurales, de transport, mécaniques).

La nature du ciment employé influe sur la cinétique de dégradation par sa composition minéralogique (faible teneur en portlandite dans les CEM V) et ses propriétés diffusionnelles (plus faible diffusivité dans les CEMV) différentes (fig. 184*a*).

Par ailleurs, dans le cas des bétons (pâte + sable + granulats), la profondeur de décalcification n'est pas influencée par les granulats et, par conséquent, le processus de dégradation reste totalement piloté par la pâte de ciment hydraté [21] (fig. 184*b*).

L'augmentation de la vitesse des processus diffusionnels sous l'effet de la température se répercute directement sur la cinétique de décalcification, tout comme la précipitation de calcite en surface du matériau la limite par colmatage de la porosité (fig. 185).

Dans la plupart des cas, l'évolution des matériaux cimentaires en présence d'eau peut se résumer à la lixiviation de ses phases très riches en calcium. Elle est dominée par la dissolution de la portlandite et par la décalcification des C-S-H (fig. 186), et contrôlée par des processus de transport diffusionnel, avec pour résultat le fait que la profondeur d'altération est proportionnelle à la racine carrée du temps (fig. 184 et 185).

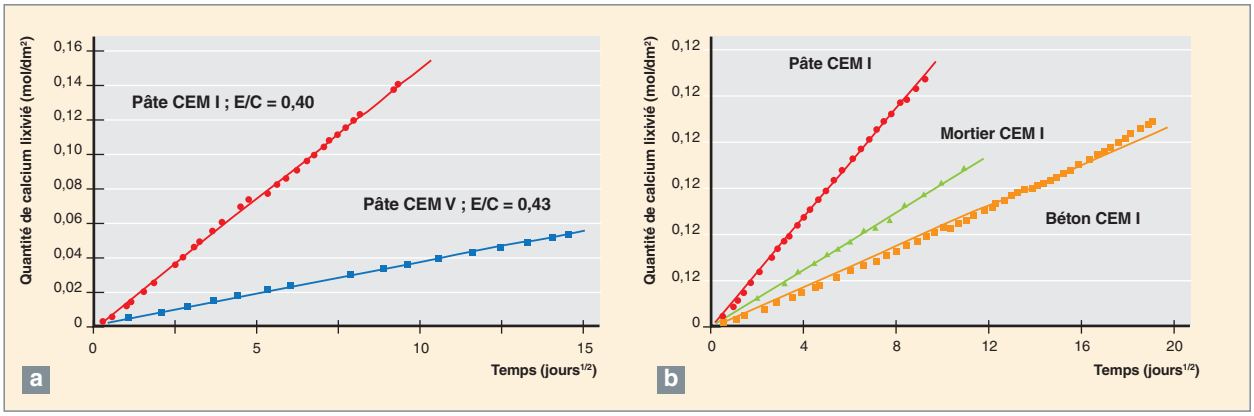

Fig. 184. Évolution comparative des flux de calcium de lixiviation en fonction : *a)* du type de ciment pour des pâtes de type CEM I et CEM V, *b)* du type de matériaux, pâte, mortier, béton (lignes = résultats de simulation, symboles = résultats expérimentaux).

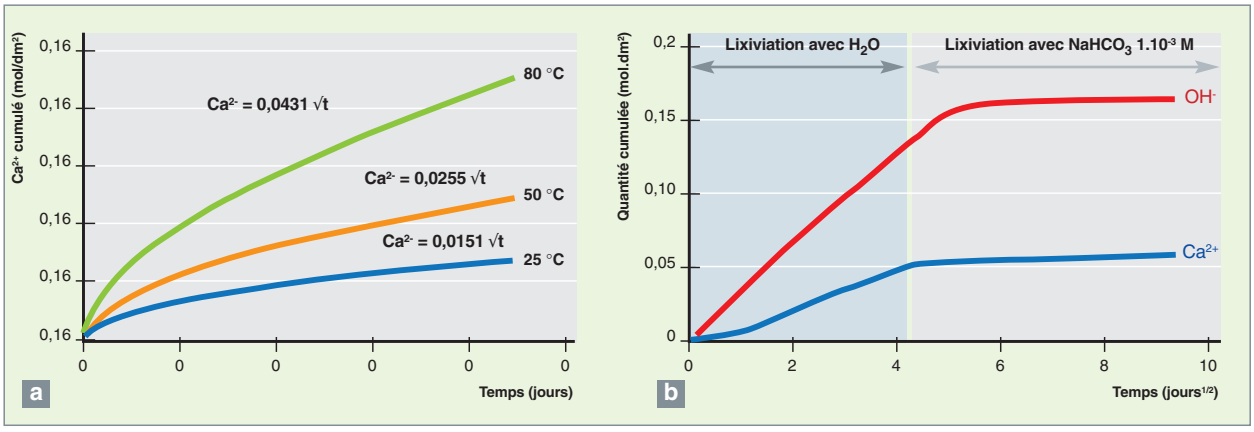

Fig. 185. Évolution comparative des flux de calcium de lixiviation en fonction du temps : *a)* selon la température ; *b)* en milieu carbonaté.

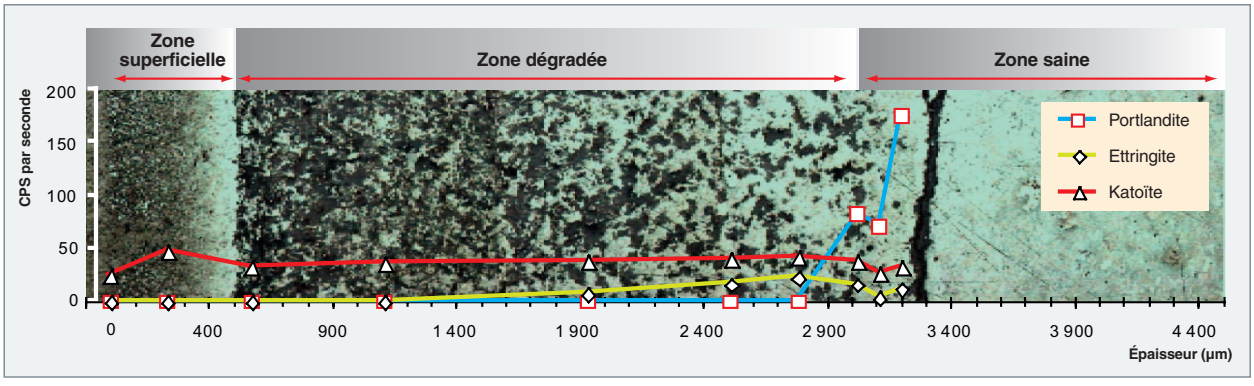

Fig. 186. Micrographie des zones dégradées d'une pâte de ciment CEM I et projection de profils minéralogiques mesurés par diffraction de rayons X [22].

Le modèle DIFFUZON permettant de décrire dans le détail l'évolution du système cimentaire, en particulier à base de ciment CEM I, [23], est fondé sur les équilibres thermodynamiques entre phases minérales et sur les processus de transfert de masse. Il permet une description fine des évolutions minéralogiques et nécessite la prise en compte des rétroactions des phénomènes de dissolution / précipitation sur les coefficients de transport, et donc sur la microstructure des matériaux [24] (fig. 187).

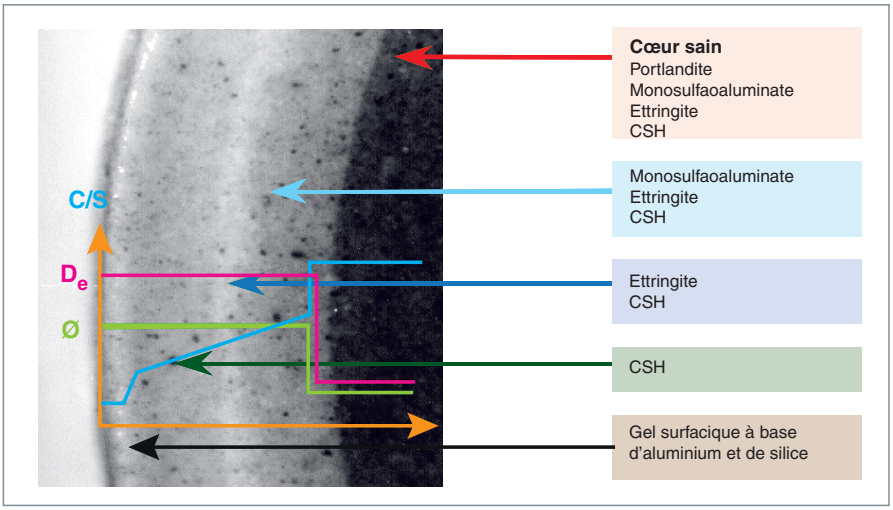

Fig. 187. Modèle phénoménologique de dégradation chimique d'un matériau cimentaire et reconstitution des paramètres physico-chimiques (C/S, rapport calcium / silice, De coefficient de diffusion effectif du calcium, Δ porosité).

De façon à pouvoir prendre en compte des conditions aux limites évolutives, et appréhender plus facilement les couplages avec la mécanique, notamment, un modèle simplifié (DIFFU-Ca) est proposé et validé. Il ne considère que la portlandite et les C-S-H et repose sur la résolution d'une seule et unique, mais suffisante, équation de bilan de masse pour le calcium (Eq. 1) :

$$\frac{\partial(\phi.C_{Ca})}{\partial t} = Div(D_e.Grad(C_{Ca})) - \frac{\partial S_{Ca}}{\partial t} \quad (1)$$

où t est le temps, C_{Ca} la concentration de calcium en solution, S_{Ca} la concentration en calcium dans le solide, ϕ la porosité du matériau et D_e le coefficient de diffusion effectif du calcium.

Le modèle DIFFU-Ca constitue la brique élémentaire à l'origine du modèle opérationnel « béton », principalement dédié à la simulation du comportement à long terme des barrières ouvragées en béton. Celui-ci permet de traiter la décalcification de matériaux cimentaires par l'eau et le couplage avec la migration des radionucléides, avec ou non prise en compte d'une microfissuration pré-existante et/ou d'une barrière diffusive liée à la carbonatation atmosphérique (par exemple).

Ces modèles sont implantés dans l'outil numérique Cast3m et devraient faire l'objet, à court terme, d'une implantation plus globale dans la plateforme numérique ALLIANCES [25].

En considérant des conditions de dégradation correspondant à une lixiviation en eau pure à 25 °C et à pH 7, un cas d'application sur un béton CEM I (fig. 184*b*) conduirait à une épaisseur dégradée à 1 000 ans de l'ordre de la dizaine de centimètres.

La dégradation chimico-mécanique des matériaux cimentaires

Les eaux souterraines peuvent se caractériser par des concentrations en ions sulfate SO_4^{2-} significatives (15 mmol/L, en moyenne). Ces ions sont susceptibles de diffuser dans le réseau poreux des matériaux cimentaires et de réagir avec des phases aluminates entraînant la précipitation de phases expansives (ettringite et gypse) [26]. Ces phases néoformées développent des pressions de cristallisation qui créent des contraintes provoquant un endommagement pouvant aller jusqu'à la fissuration et/ou la fracturation du milieu (fig. 188). Sur la base du modèle DIFFU-Ca, une modélisation phénoménologique préliminaire permet de décrire le comportement mécanique macroscopique des matériaux cimentaires dans cette configuration (fig. 189).

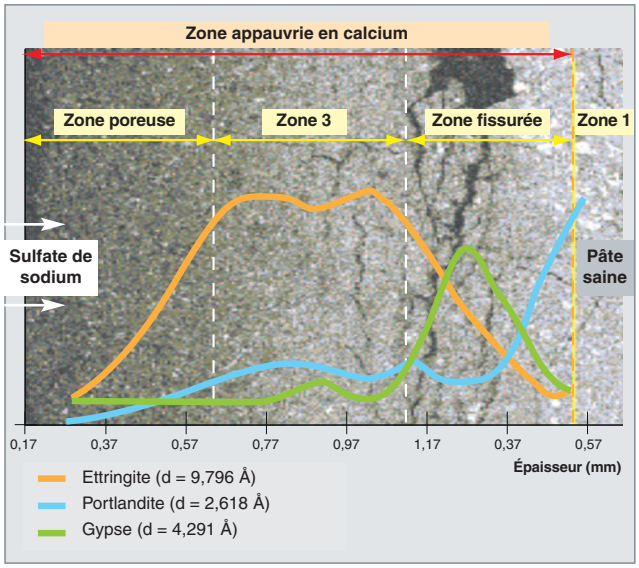

Fig. 188. Endommagement par microfissuration d'une matrice cimentaire, lié à la pénétration d'ions sulfates et projection des zones de localisation des phases expansives (identifiées par diffraction de rayons X).

L'évolution de la connaissances, de la compréhension et des objectifs conduit à prendre en compte des systèmes de plus en plus proches de la réalité, et donc de plus en plus complexes, couplés et intégrés. Les perspectives et les efforts à poursuivre sont donc axés, notamment, sur :

- les couplages entre les évolutions physico-chimiques et la mécanique (dégradation / endommagement / fissuration).

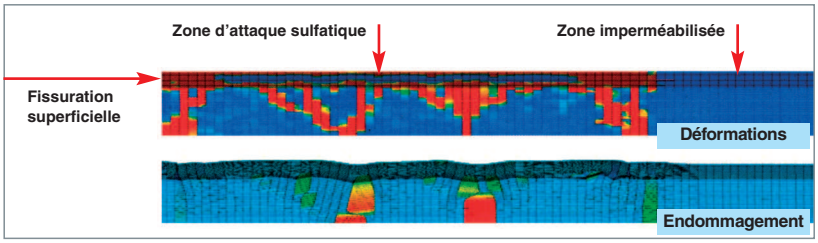

Fig. 189. Cartes des faciès d'endommagement (haut) et des champs de déformation (bas) calculés pour une plaquette de matériaux cimentaires ayant été soumise à une lixiviation en milieu sulfatique.

Dans ce domaine, les derniers développements prometteurs se sont intéressés à développer une approche micromécanique faisant intervenir des techniques d'homogénéisation [27] mises en œuvre dans la plate-forme ALLIANCES [28], ainsi que des techniques de reconstruction 3D de milieux poreux à l'aide d'outils bénéficiant de systèmes de maillage très haute densité associés à des solveurs multiphysiques optimisés ;

- la composante multiéchelle (homogénéisations, maillages, résolutions numériques). Il s'agit de pouvoir intégrer les effets mis en évidence localement jusqu'à l'échelle de la structure elle-même.

La transformation des argiles de barrière ouvrragée

Le rôle barrière des argiles

Au sein du système de confinement multibarrière étudié pour le stockage géologique, les matériaux argileux jouent un rôle important en terme de sûreté, qu'ils constituent la roche hôte du site d'accueil (argilite) ou qu'ils soient la base d'éventuelles barrières ouvragées (BO).

La fonction initiale de la BO est de limiter le flux *centripète* des eaux profondes vers le colis et ses enveloppes. Dans ce cas, les propriétés de gonflement, assurées par les argiles gonflantes (smectites), la faible porosité et l'extrême tortuosité du matériau argileux sont mises à profit, limitant ainsi le flux d'eau et donc l'altération des autres matériaux du champ proche.

La BO va aussi assurer le rôle de barrière *centrifuge* pour limiter la migration des radionucléides depuis le colis vers la biosphère, dans l'éventualité d'une rupture précoce du confinement par altération des premières enveloppes. Ce sont là les propriétés de rétention des smectites et, plus généralement, des matériaux argileux (avec les minéraux accessoires) qui sont impliquées.

Pendant les premières centaines d'années de fonctionnement du dispositif de stockage, les matériaux argileux du champ proche vont être réhydratés par les eaux du site et affectés par un échauffement, du fait de la présence de colis exothermiques. Dans ces conditions, la corrosion métallique (conteneur, sur-conteneurs …) va pouvoir s'amorcer, se développer et engendrer des perturbations chimiques qui vont affecter les matériaux argileux, au cours des différentes phases d'évolution du champ proche, entraînant des changements importants de pH, de redox, ainsi que la libération d'une grande quantité de fer dans le milieu. Les transformations interviendront aux dépens des argiles, pour des températures de référence de l'ordre de 80 °C, en milieu saturé et réducteur, selon les scénarios communément retenus.

La réactivité métal / argile pose la question de la stabilité à long terme des argiles, en termes de maintien des performances de confinement du matériau argileux, et donc de l'impact de l'altération de leurs propriétés de gonflement ou de rétention.

La réactivité des argiles, en présence de fer dans les milieux naturels

Dans les environnements de dépôts marins ou le long de séquences sédimentaires, les faciès riches en fer réduit donnent souvent lieu *à la formation de minéraux ferrifères non gonflants et de faible pouvoir de rétention*, des chlorites et des serpentines comme la berthiérine, notamment. Toutefois, l'analogie reste limitée, car le fer métal est absent de tels systèmes naturels. Il est, en revanche, présent dans certaines météorites qui constituent le seul analogue véritablement connu de notre système. En effet, lors des premiers âges du système solaire, les poussières silicatées, les éléments métalliques et la glace s'accrètent pour former des astéroïdes. Certains de ceux-ci atteignent une taille suffisante pour que les mécanismes de décroissance radioactive engendrent pendant quelques millions d'années, lors de leur voyage interstellaire, un réchauffement significatif, pouvant atteindre une cen-

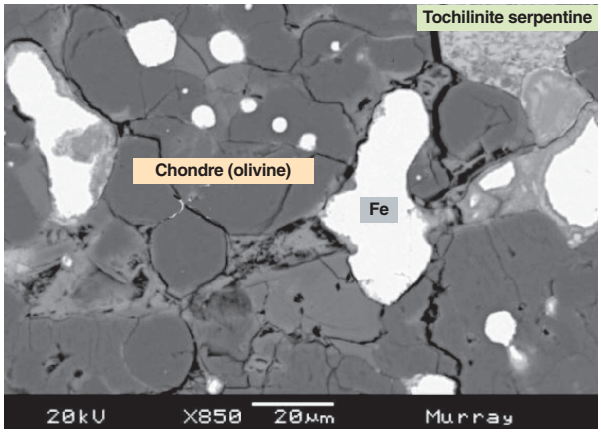

Fig. 190. Assemblage réactionnel métal (blanc) / silicate (gris) dans les météorites.

taine de degrés. Une altération aqueuse peut alors se produire au sein de la matrice des météorites en contact avec le métal (fig. 190).

Les phases hydratées résultant de ce phénomène sont majoritairement des phyllosilicates riches en fer (fig. 191) : serpentines, chlorites, smectites-Fe. La cronstedtite, un minéral phyllosilicaté riche en fer de la famille des serpentines, est observée en contact direct avec le métal. La cronstedtite est décrite comme une phase précoce ayant cristallisé dans les premiers stades de l'altération du métal. Les études analogiques conduites sur les systèmes naturels fer-argile, en présence de fluides et à des températures de 20 à 150 °C, permettent d'affirmer clairement que l'altération aqueuse à basse température de fer métallique dans un système alumino-silicaté conduit à la formation de phyllosilicates ferrifères de type serpentines, avec un paramètre de maille de 7 Å, ainsi qu'à celle de chlorites quand les températures sont élevées. Le risque que soient affectées les propriétés de confinement des argiles gonflantes et argilites, lors de leur réaction avec le fer métal, est donc bien réel.

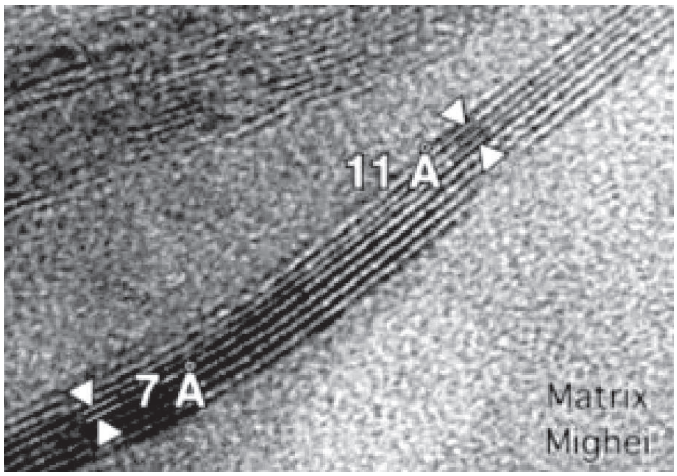

Fig. 191. Serpentine ferrifère (cronstedtite) de paramètre de maille 7 Å formée au contact du métal dans une météorite.

La réactivité métal / argile a été étudiée en identifiant les contrôles géochimiques et minéralogiques qui contraignent l'évolution du système. De nombreuses argiles ont été étudiées en présence de fer métal pulvérulent, de 25 °C à 200 °C et avec une gamme très variée de solutions expérimentales, de l'eau pure à l'eau de site [29-31].

Quelle que soit l'argile, nous assistons, dès 80 °C, à une attaque des smectites de l'argile par le fer métal, qui transforme ces dernières en un gel amorphe. Ce gel mûrit ou non, en fonction des conditions de température et d'apport en fer dans le milieu, en serpentines riches en fer (fig. 192).

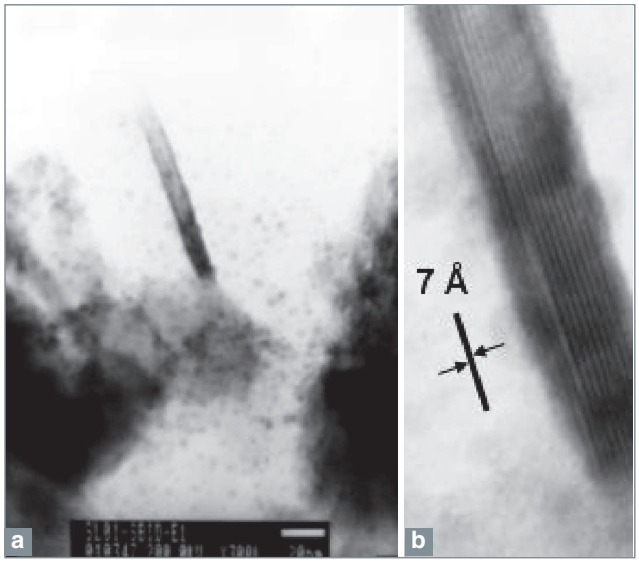

Fig. 192. *a)* gels d'altération de smectite (bedeillite du Texas) en présence de fer métal avec cristallisation de baguette de serpentine ferrifère ;
b) cristal de serpentine ferrifère (berthiérine) issu du mûrissement de gels Si-Al-Fe.

L'altération d'un minéral (argile) nourrit donc la cristallisation d'un autre, de structure cristallographique différente (Fe-serpentines, berthiérine).

Les smectites dioctaédriques présentent une réactivité très forte par rapport aux espèces trioctaédriques (saponite). Les smectites sont d'autant plus réactives que l'ouverture de l'espace interfoliaire est grande, que le contenu en Fe^{3+} dans les octaèdres est élevé, que le Fe^{3+} est sous forme de clusters octaédriques et que le déficit de charge est tétraédrique (beidellite). L'hétérogénéité des faces latérales des smectites exacerbe leur réactivité en facilitant l'implication des protons structuraux dans la corrosion métallique [29].

La réaction entre le fer métal et la smectite est directe (liée à un contact physique) et a lieu au sein même de la smectite [30], par l'intermédiaire de l'eau structurale et des protons associés. C'est ainsi que nous pouvons définir le phénomène de corrosion smectitique [32] identifié dans le cas des argiles compactées.

Dans tous les cas, la réactivité métal / argile s'accompagne d'une altération significative des smectites dont l'indicateur est la diminution brutale de la capacité d'échange cationique qui leur est associée (fig. 193). Des seuils réactionnels sont ainsi mis en évidence, notamment en termes d'apport en fer métal [29], bien visibles sur la fig. 193. La réactivité métal / argile est ainsi maximisée quand le fer métal est disponible en grande quantité [31] et que le flux de Fe^{2+} issu de la corrosion est élevé [32].

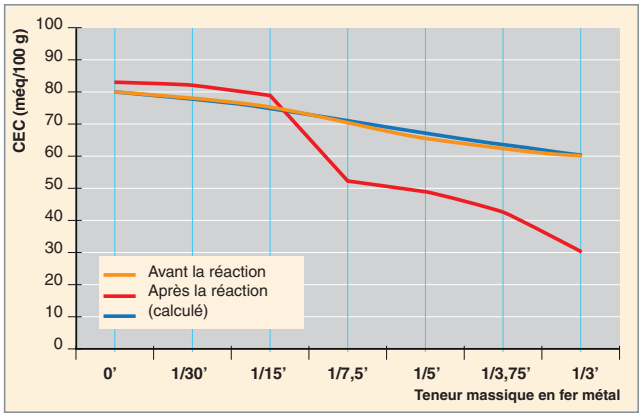

Fig. 193. Évolution de la capacité d'échange cationique des argiles (FoCa 7) en fonction de la teneur en fer métal du système réactionnel.

Implications de l'altération des argiles sur la sûreté des stockages de déchets

Les processus réactionnels évoqués ci-dessus ont été déterminés en milieu dispersé. En milieu compacté, les expériences Stripa et « Corrosion en milieu argileux » [32], ont montré que les produits ferrifères néoformés (serpentine à 7 Å) sont les mêmes, ce qui suggère que les processus réactionnels en milieux dispersés ou compactés sont identiques. Toutefois, en milieu compacté, plus réaliste en termes de conditions de migration et de couplage chimie / transport, et donc plus proche des conditions prévalant dans un site argilo-marneux, il faut prendre en considération le rôle potentiel des hétérogénéités texturales sur l'amplitude et le développement de la réactivité.

En effet, la cinétique de la réactivité métal / argile n'est pas simplement activée thermiquement. D'autres paramètres sont susceptibles d'entrer en jeu, en particulier la disponibilité des réactifs, conditionnée, d'une part, par les processus de corrosion libérant le fer dans le système et, d'autre part, par l'activité de l'eau qui permet de rendre la smectite réactive.

À ce titre, toute hétérogénéité de distribution et de disponibilité de l'eau dans la roche d'accueil (argilite), comme dans l'ensemble du champ proche, est susceptible d'avoir une influence directe sur la réactivité. Ainsi, pour les barrières ouvragées à base d'argile gonflante, les conditions de compactage, de mise en place et la teneur en eau initiale vont jouer un rôle important sur l'amorçage et le développement de la réactivité. Dans le cas des argilites de site, les hétérogénéités sédimentaires, le réseau de fracturation et la cohésion mécanique d'ensemble sont capables de modifier localement la circulation de l'eau dans le champ proche et de permettre une éventuelle extension de la réactivité fer / argile à l'argilite de la roche hôte.

Au cours des premiers temps de fonctionnement du champ proche, la disponibilité de l'eau est également fonction des perturbations associées au creusement et au chauffage du milieu par la chaleur dégagée des colis. Il en résulte une déshydratation initiale qui s'accompagne de tout un ensemble de modification d'ordre chimique (oxydation, altération de phases minérales…) et mécanique (retrait, fissuration, fracturation …) du champ proche.

De telles perturbations sont capables de créer un ensemble de chemins préférentiels qui renforce l'influence des hétérogénéités préexistantes et peut exacerber localement la réactivité. Ce processus peut avoir des conséquences en terme de sûreté, car il est susceptible d'entraîner localement une rupture précoce des enveloppes de confinement.

Un autre des points clefs de l'évaluation de sûreté dans le domaine de la réactivité du champ proche va être de savoir si cette réactivité qui démarre localement peut s'entretenir, ou bien si elle peut s'accompagner, à la suite de processus de dissolution / cristallisation, de la précipitation de nouvelles phases minérales. Cette précipitation peut entraîner un colmatage de la porosité qui va bloquer le flux hydrique et, ainsi, faire chuter les vitesses réactionnelles. L'hydrodynamique passe alors dans un système purement diffusif, ce qui limite considérablement la réactivité spatiale et temporelle et renforce, ainsi la durabilité des matériaux (argiles, argilites, aciers) impliqués dans le confinement.

La robustesse de l'évaluation de sûreté reposera, en partie, sur la détermination de l'impact de chacun de ces processus, au sein de la réactivité globale des aciers en milieu argileux.

Références

[1] ANDRA, Dossier Argile 2005.

[2] M. Schlegel, C. Bataillon, K. Benhamida, C. Blanc, D. Menut and J.L. Lacour (2008), *« Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high temperature iron-clay interface: a microscopic-scale study »*, Applied Geochemistry, in press.

[3] J. Wilson, D. Savage, J. Cuadros, M. Shibata and K.V. Ragnarsdottir (2006), *« The effect of iron on montmorillonite stability »*, (I) Background and thermodynamic considerations. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, pp. 306-322.

[4] O. Bildstein, L. Trotignon, M. Perronnet and M. Jullien (2006), *« Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal conditions »*, Physics and Chemistry of the Earth 31, pp. 618-625.

[5] D. Neff (2003), « Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols », Ph. D., thèse université de technologie, Compiègne, France.

[6] N. Godon (2005), Dossier de référence sur le comportement à long terme des verres nucléaires. http://www.cea.fr/energie/ dossier_gestion_des_dechets/les_dechets_radioactifs. in Les déchets scientifiques

à haute activité et vie longue. Rapport scientifique du CEA. Axe 3. Dossier final. Dec 2005. Bibliographie. N.Godon *et al.* 289 p.

[7] E. Vernaz, S. Gin, C. Jégou and I. Ribet (2001), *« Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modelling »*, Journal of Nuclear Materials, 298 (1, 2), pp. 27-36.

[8] P. Frugier, S. Gin, Y. Minet, T. Chave, B. Bonin, N. Godon, J.E. Lartigue, P. Jollivet, A. Ayral, L. De Windt and G. Santarini, *« SON68 Nuclear Glass Dissolution Kinetics (2008): Current State of Knowledge and Basis of the New GRAAL Model »*, Journal of Nuclear Materials, 380, 8-21, 2008.

[9] F. Bouyer, G. Geneste and S. Gin (2006), *« Hydrogen-sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles »*, Journal of Non-Crystalline Solids, 352 (28-29), pp. 3147-3152.

[10] C. Cailleteau, F. Angeli, F. Devreux, S. Gin, J. Jestin, P. Jollivet and O. Spalla (2008), *« Insight into Silicate Glass Aqueous Alteration Mecanisms »*, Nature Materials, 7, pp. 978-983, 2008.

[11] A. Verney-Carron, S. Gin and G. Libourel (2008), *« A fractured Roman glass block altered 1 800 years in seawater: analogy with nuclear waste glass in deep geological repository »*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, pp. 5372-5385, 2008.

[12] G. de Combarieu (2007), « Altération du verre de confinement de déchets type R7T7 en condition de stockage géologique », thèse de l'université de Paris XI. UFR Scientifique d'Orsay. 249 p.

[13] I. Ribet *et al.* (2004), *« The V_0 - V_r operational model for the long-term behavior of vitrified R7T7 waste packages. Advances for future nuclear fuel cycles »*, Nîmes, Atalante France. 21-6-2004, p. 1-8.

[14] C. Guy, F. Audubert, J.E. Lartigue, C. Latrille, T. Advocat and C. Fillet, *« New conditionings for separated long-lived radionuclides »* Comptes Rendus Physique, 3 (2002), pp. 827-837.

[15] A.C. Robisson, N. Dacheux and J. Aupiais, *« Influence of the pH on the TPD dissolution »*, Journal of Nuclear Material, 306 (2002), pp. 134-146.

[16] M. W. Guidry and F.T. Mackenzie, *« Experimental Study of Ignous and Sedimentary Apatite dissolution: Control of pH, Distance from Equilibrium, and Temperature on Dissolution Rates »,* Geochimica et Cosmochimica Acta 67, (2003), pp. 2949-2963.

[17] G. Leturcq, P.J. McGlinn, C. Barbe, M.G. Blackford and K.S. Finnie, *« Aqueous alteration of nearly pure Nd-doped zirconolite (Ca0.8Nd0.2ZrTi1.8Al0.2O7), a passivating layer control »* Applied Geochemistry, 20 (2005), pp. 899-906.

[18] E.H. Oelkers and F. Poitrasson, *« Experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of natural monazite as a function of temperature from 50 to 230 °C and pH from 1.5 to 10 »,* Chemical Geology, 191 (2002), pp. 73-87.

[19] N. Dacheux, N. Clavier, A.-C. Robisson, O. Terra, F. Audubert, J.-E. Lartigue et C. Guy, « Immobilisation of actinides in phosphate matrices », *Comptes Rendus Chimie*, 7 (2004), p. 1141-1152.

[20] C. Richet, C. Gallé, P. Le Bescop, H. Peycelon, S. Bejaoui, I. Tovena, I. Pointeau et P. Lovera, « Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des bétons. Applications aux colis cimentés », Rapport CEA- R-6050 (2004).

[21] F. Adenot, B. Gérard et J.M. Torrenti, « La dégradation des bétons / État de l'art », dans *La dégradation des bétons – Couplage fissuration – dégradation chimique*, sous la direction de J.-M. Torrenti et coll., Hermes Science Publications, Paris, 1999.

[22] H. Peycelon, C. Blanc and C. Mazoin, *« Influence of temperature and cement binders on the degradation (decalcification / hydrolysis) in saturated conditions »*, Revue européenne de génie civil, 10, n°9, pp. 1107-1125 (2006).

[23] F. Adenot, « Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment », thèse de l'université d'Orléans (1992).

[24] S. Bejaoui, B. Bary, S. Nische, D. Chaudanson and C. Blanc *« Experimental and modelling studies of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes »*, Revue européenne de génie civil, 10, n° 9, pp. 1073-1106 (2006).

[25] C. Gallé, H. Peycelon, P. Le Bescop, S. Bejaoui, V. L'Hostis, P. Bouniol and C. Richet *« Concrete long term behaviour in the context of nuclear waste management ; experimental and modelling research strategy »*, Journal de Physique IV, 136 (2006), pp. 25-38.

[26] H. Peycelon and C. Solet, *« External sulphate attack by ground water. Experimental study on CEM I cement pastes »*, Revue européenne de génie civil, 10, n°9, pp. 1127-1146 (2006).

[27] B. Bary and S. Bejaoui, 2006, *« Assessment of diffusive and mechanical properties of hardened cement pastes using a multi-coated sphere assemblage model »*, Cement and Concrete Research, 36, pp. 245-258.

[28] E. Stora, Q.-C. He and B. Bary, 2006, *« Influence of inclusion shapes on the effective linear elastic properties of hardened cement paste »*, Cement and Concrete Research, 36, pp. 1330-1344.

[29] M. Perronnet, M. Jullien, F. Villiéras, J. Raynal, D. Bonnin and G. Bruno (2008), *« Influence of time and temperature on Fe(0)-bentonite reactivity: Insights for transitory gel formation and maturation »*, Applied Clay science, 38, pp. 187-202.

[30] B. Habert, M. Jullien, E. Kohler and D. Bonnin (2006), *« Redox of iron in smectites »*, Clay Science, vol. 12, supplement 2, pp. 149-153.

[31] S. Lantenois, B. Lanson, F. Muller, A. Bauer, M. Jullien et A. Plançon, *« Experimental study of smectite interaction with metal iron at low temperature »*, 1. Smectite destabilization, Clay & Clay Mineral (2005), vol. 53, N° 6, pp. 597-612.

[32] F. Papillon, M. Jullien and C. Bataillon, *« Carbon steel behaviour in compacted clay: two long term tests for corrosion prediction. Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems »,* European Federation of Corrosion Series Number 36, Damien Féron and Digby D. Macdonald Ed. (2003), pp. 439-454.

Bibliographie

« Long-term prediction of corrosion damage in nuclear waste systems », editors D. Féron & D.D. Macdonald, Journal of Nuclear Materials special issue, vol. 379 (2008), N°s 1-3.

Bataillon (C.), Martin (F.) and Roy (M.), *« Corrosion monitoring of carbon steel in pasty clayey mixture as function of temperature European*

Corrosion Congress » (EUROCORR - 2007), 09/09/2007 - 13/09/2007, Fribourg , Allemagne.

« Prediction of Long term corrosion behaviour in nuclear waste systems », D. Féron & D. D. Macdonald editors, EFC series, n° 36, published by Maney Publishing, London, GB (2003), ISBN 1-902653-87-4.

Zolensky (M.) and McSween Jr (H.Y.), *« Aqueous Alteration. Meteorites and the early solar system »,* Kerridge, J.F. and Matthews, M.S. editors, University of Arizona Press (1988), pp. 114-143.

Jullien (M.), Kohler (E.), Raynal (J.) and Bildstein (O.), « *Physicochemical Reactivity in Clay-Rich Materials: Tools for Safety Assessment »* Oil & Gas Science and Technology, vol. 60 (2005), nº 1, pp. 107-120.

Latrille (C.), Jullien (M.) and Pozo (C.), *« Element transfers in compacted clayey materials under thermal gradient »* Water-rock interaction Sardaigne, Cidu-Rosa editor, Swets & Zeitlinger publisher, 1, (2001), pp. 291-294.

Christian Bataillon, Christophe Gallé,
Patrick Le Bescop, Hugues Peycelon, Cécile Richet,
Michel Schlegel,
Département de physico-chimie
Frédéric Angeli, Frédéric Bouyer,
Guillaume de Combarieu, Xavier Deschanels,
Catherine Fillet, Pierre Frugier, Grégory Geneste,
Stéphane Gin, Yves Minet, Nicole Godon,
Jean-Éric Lartigue, Isabelle Ribet,
Aurélie Verney-Carron,
Département d'étude du traitement
et du conditionnement des déchets
Michel Jullien,
Département des technologies pour le nucléaire
Nicolas Dacheux,
IN2P3-Institut de physique nucléaire d'Orsay
(actuellement Institut de chimie séparative de Marcoule)
et Bernard Bonin,
Direction scientifique

La biodégradation des matériaux

Micro-organismes et déchets nucléaires

Les matériaux introduits dans le stockage des déchets nucléaires sont susceptibles d'évolution (vieillissement, altération), du fait de facteurs mécaniques, chimiques, physiques mais aussi microbiologiques. En effet, les micro-organismes ont été mis en évidence dans des conditions extrêmes et sont souvent présentés comme un facteur préjudiciable au confinement des radioéléments [1].

Dans ce contexte, l'objectif des études menées est de :

- préciser la possibilité d'un développement bactérien, au sein d'un stockage, pour différents types de colis considérés ou non dans leur environnement ;

- caractériser l'influence que pourraient avoir les micro-organismes sur le comportement à long terme des matériaux présents, qu'il s'agisse de matériaux d'enrobage (bitume, liants hydrauliques), de matériaux de barrière ouvragée (liants hydrauliques) ou de matériaux de colisage (acier).

Concernant ce premier point, les études menées avec l'ANDRA pour différents types de colis ont montré que les colis C (déchets vitrifiés) et CU (combustibles usés) ne présentaient pas en eux-mêmes, indépendamment de leur environnement, de risque de développement bactérien.

La situation de référence du stockage considère néanmoins que les conditions hydrauliques (présence d'eaux souterraines dans l'environnement des colis) permettent une vie microbienne.

Biodégradation des matériaux d'enrobage : le bitume

L'évaluation de l'influence du paramètre microbien dans l'environnement d'un colis bitume repose sur une étude thermodynamique (bilans massiques et énergétiques), à partir d'un inventaire en nature et quantité des matériaux présents (bitume, sels) et de la composition de l'eau du site susceptible d'être présente dans l'environnement de ces colis. [2].

Du fait de sa nature organique, l'enrobé bitume est susceptible de subir des phénomènes de biodégradation. Il contient, en outre, tous les éléments nutritifs (C, H, O, N, P, S). et énergétiques (donneurs et accepteurs d'électrons, comme des nitrates ou des sulfates) nécessaires aux activités bactériennes. Ces phénomènes de biodégradation sont thermodynamiquement possibles mais limités à moins de 10 % de la masse du bitume, le facteur limitant étant la quantité d'oxydants présents dans les colis.

Pour un enrobé type STE3, ce phénomène concerne, en fait, 1 % du bitume, dans la masse, en suivant une cinétique diffusionnelle de biodégradation, et il n'interfère pas de façon significative avec les mécanismes de relâchement des sels, lors de sa dégradation en présence d'eau.

Les principales conséquences directes ou indirectes du développement microbien dans l'environnement des colis de déchets bitumés type STE3 sont :

- la production microbienne de gaz (CO_2, N_2 et H_2S en anaérobie). Cette production est de l'ordre de 8 L / colis / an la première année, et elle devrait chuter à moins de 1 L / colis / an après quarante années [3-4].

- la production de biomasse. Les micro-organismes produits lors de la biodégradation des enrobés bitumés peuvent fixer des radionucléides sur leur paroi externe. Cette fixation microbienne devrait se traduire par un facteur retard sur la migration des radionucléides, du fait de fortes interactions entre micro-organismes et particules du milieu géologique.

Biodégradation des matériaux d'enrobage : les liants hydrauliques

La composition chimique des liants hydrauliques indique qu'une biodégradabilité directe par des micro-organismes n'est pas envisageable (absence d'azote et de phosphore). En revanche, la présence dans l'environnement des colis béton de tous les éléments nécessaires aux activités bactériennes peut engendrer une attaque indirecte du matériau par des acides issus du métabolisme de micro-organismes.

Ces micro-organismes peuvent appartenir à l'une des trois catégories suivantes :

- des bactéries sulfo-oxydantes produisant de l'acide sulfurique ;

- des bactéries nitrifiantes produisant de l'acide nitrique ;

• des champignons produisant des acides organiques.

La biodégradation de matrices cimentaires par des acides organiques issus du métabolisme microbien est peu citée dans la littérature. La production d'acides organiques par des champignons, micro-organismes hétérotrophes *(Trichoderma viride and Aspergillus niger)*, est particulièrement agressive sur les matrices cimentaires [5], du fait de :

• l'effet complexant des acides organiques avec le calcium, constituant majeur du matériau ;

• la production importante de biofilm par ces micro-organismes, à la surface du matériau, provoquant une acidité localement élevée.

Ces champignons ont été mis en contact avec des matrices cimentaires pendant un an, selon le dispositif expérimental de la figure 194, avec une circulation en continu du milieu de culture contenant les micro-organismes [6].

Une dégradation de la matrice d'environ 5 mm d'épaisseur est observée, après neuf mois de contact avec les micro-organismes dans une solution à pH = 4, ainsi qu'une très grande fragilité de la surface du matériau (fig. 195).

À noter que, par ailleurs, ces travaux ont permis de démontrer la faisabilité d'un procédé de biodécontamination de liants hydrauliques contaminés en surface par des radioéléments.

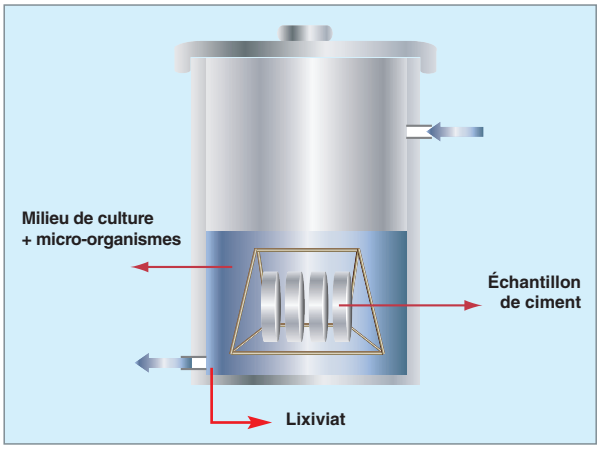

Fig. 194. Dispositif expérimental de mise en œuvre de biodégradation des matrices cimentaires. Taille des échantillons de ciment : diamètre = 110 mm, épaisseur = 30 mm.

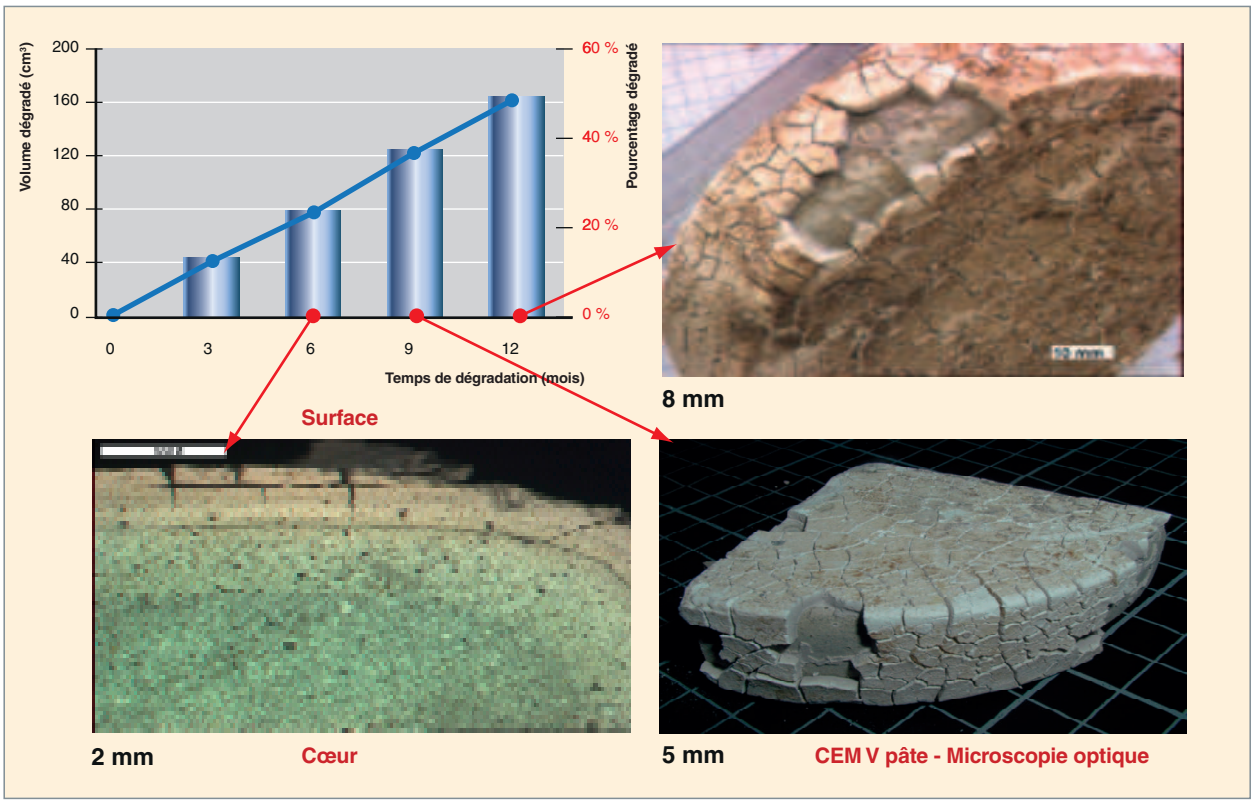

Fig. 195. Volume dégradé et pourcentage en volume de la matrice initiale cimentaire CEM V aux différents temps d'expérimentation, en présence de micro-organismes.
Les photos de microscopie optique indiquent l'épaisseur dégradée correspondante.

Bio-corrosion des matériaux de colisage : les aciers

Même si nous utilisons le terme de bio-corrosion, la norme ISO 8044 ne définit que la corrosion microbienne (« corrosion associée à l'action de micro-organismes présents dans le système de corrosion ») et la corrosion bactérienne (« corrosion microbienne due à l'action de bactéries ») pour nommer ces interactions entre le monde du vivant et les matériaux métalliques. La bio-corrosion n'est pas une nouvelle forme de corrosion ; en particulier, les bactéries n'attaquent pas directement les métaux, mais les métabolismes des micro-organismes modifient les conditions physico-chimiques existant à la surface du métal. S'il est évident que la bio-corrosion ne peut exister sans micro-organismes, en revanche, la présence de micro-organismes ne conduit pas nécessairement à des phénomènes de biodégradation. Pour mieux comprendre le rôle des micro-organismes, rappelons que la corrosion en milieu aqueux est un phénomène de nature électrochimique. Les micro-organismes ne viennent pas modifier cette nature électrochimique de la corrosion. Si la présence de micro-organismes vient accélérer directement ou indirectement la réaction partielle limitante (anodique ou cathodique), alors le phénomène de corrosion sera accéléré. En ce sens, la corrosion par les micro-organismes reste donc bien de nature électrochimique et ne constitue pas une nouvelle forme de corrosion. La démarche adoptée consiste à tenir compte des trois facteurs que sont le milieu, le matériau et les micro-organismes, avec, pour chacun ses paramètres propres, comme illustré sur la figure 196. Cette démarche est développée aussi bien pour la description et l'interprétation des phénomènes de corrosion microbienne que pour la mise en œuvre de moyens de lutte préventifs ou curatifs.

Les travaux menés concernent l'influence des micro-organismes sur la corrosion des aciers non alliés et des alliages passivés, comme les aciers inoxydables. Ils visent à en comprendre les mécanismes en conditions aérobies ou anaérobies.

- En présence d'oxygène, l'influence des micro-organismes sur le comportement électrochimique des aciers inoxydables conduit à une augmentation significative du potentiel libre de corrosion (E_{cor}). Une explication de ce phénomène fondée sur l'activité enzymatique des micro-organismes est proposée. En effet, au sein des biofilms, les cellules bactériennes contiennent des enzymes comme les oxydases qui catalysent la production d'acides organiques et d'eau oxygénée, produits augmentant la réaction cathodique [6].

- En anaérobie, le potentiel de corrosion caverneuse décroît de façon importante. Ce résultat est obtenu en présence de bactéries anaérobies sulfato-réductrices (BSR), mais est aussi reproduit en présence de sulfures seuls, principaux produits du métabolisme de ces bactéries (tableau 8).

L'effet des bactéries anaérobies sulfato-réductrices, très souvent souligné dans les phénomènes de bio-corrosion, est donc essentiellement lié aux modifications (pH et production de sulfures) que ces bactéries imposent au milieu environnant.

Dans le cadre d'un stockage profond, où régneront des conditions mixtes, aérobies et anaérobies, l'activité bactérienne pourra donc conduire à l'augmentation du potentiel libre de corrosion, mais aussi à une corrosion localisée (par piqûres ou par effet de crevasse).

Reproduire ces conditions mixtes en laboratoire est donc le prochain objectif, afin de tester la tenue des matériaux de colisage candidats aux conditions de stockage profond.

Ces trois exemples d'étude de biodégradation de matériaux illustrent la variété des réactions microbiennes susceptibles de se produire au sein d'un stockage de déchets nucléaires, réactions étudiées à la DEN, dans le cadre des programmes conduits sur la corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire.

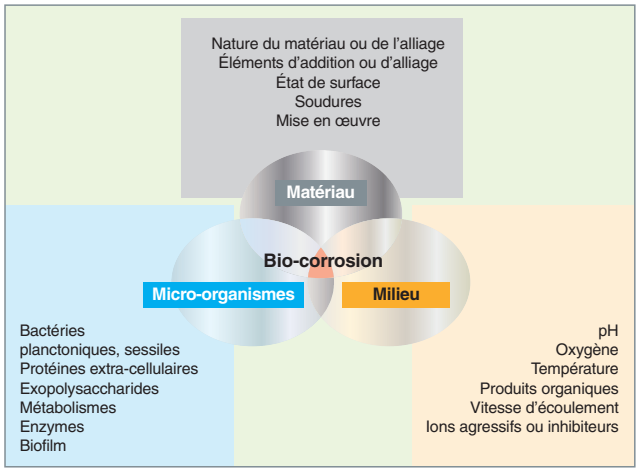

Fig. 196. Bio-corrosion : interactions matériau – milieu – micro-organismes.

Tableau 8.

Influence comparée des bactéries sulfato-réductrices (BSR) et des sulfures sur le potentiel de corrosion caverneuse de différents aciers inoxydables

	Eau de mer		Potentiel de corrosion caverneuse mV/ECS		
	[S^{-1} mg.L^{-1}]	pH	316L	254 SMO	SAF 2205
BSR	400-450	7,1	-240±15	+40±50	+60±100
Na_2S	400	7,0	-210±15	+20±50	+20±130
Conditions stériles	0,0	8,2	300±100	>300	>300

Références

[1] H.A. Grogan, « *The significance of microbial activity in a deep repository for L / ILW* », NAGRA Interner bericht, 1987, **NIB. 87-05**.

[2] M.F. Libert, F. Jacquot, M.A. Romero and B. Besnainou, « *In vitro evaluation of microbial effects on bitumen waste form* », in « Microbial Degradation Processes in Radioactive Waste Repository and in Nuclear Fuel Storage Areas », Kluwer Academic Publishers, J.H. Wolfram (ed.), Netherlands, 1997, pp. 275-283.

[3] M.F. Libert, « Biodétérioration de matériaux utilisés pour l'enrobage de déchets nucléaires : un exemple le bitume », *Bulletin de la Société française de microbiologie*, 1999, 14-4, p. 267-271.

[4] M.F. Libert, R. Sellier, G. Jouquet, M. Trescinski and H. Spor, « *Effects on microorganisms growth on the long term stability of cement and bitumen* », Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI, C.G. Interrante, R.T. Palaban (eds.), Boston, Massachussets (USA), 1992, pp. 267-273.

[5] A. Jestin, M. F. Libert, P. Thouvenot, R. Sellier et J.P. Bournazel, « Biodégradation de matrices cimentaires », *Revue française de génie civil*, 2004, 8-9, p. 1087-1104.

[6] V. L'Hostis, C. Dagbert and D. Féron, « *Electrochemical behaviour of metallic materials used in seawater Interactions between enzymes and passive layers* », Electrochemica Acta, 2003, 48, pp. 1451-1458.

Bibliographie

Electrochimica Acta, special issue: « Biocorrosion of materials », guest editor: D. Féron, vol. 54, issue 1, December 2008.

Marie Libert, Anne Jestin et Pascal Thouvenot,
Département de technologie nucléaire