Institut Rayonnement Matière de Saclay
Brèves de l'IRAMIS
N° 305 - mars 2021
iramis-i.cea.fr

nanosciences & innovation nimbe

Localisation de la réaction cathodique dans les couches de produits de corrosion formées en conditions de stockage des déchets radioactifs

Delphine Neff : tél : 01.69.08/33.40, delphine.neff@cea.fr. Florence Mercier : tél : /47.01, florence.mercier@cea.fr.
Ludovic Tortech : tél : /65.56, ludovic.tortech@cea.fr. Philippe Dillmann : tél : /14.69, philippe.dillmann@cea.fr

Dans le cadre de la thèse d'Hélène Lotz (soutenue en 2020, université Paris-Saclay), et en collaboration avec la DES/SCCME (C. Bataillon), la localisation de la réaction cathodique dans des couches de produits de corrosion formées en conditions anoxiques dans une eau synthétique de Bure a été étudiée. L'enjeu est de comprendre les mécanismes de corrosion afin de fournir des paramètres fiables pour les modèles prédictifs de la corrosion sur plusieurs milliers d'années. A cette échelle de temps, une expérimentation de 1 mois en conditions de stockage a été menée à 120°C pour examiner les premiers stades de la corrosion. Les éprouvettes corrodées ont été ensuite étudiées en coupe transversale grâce à l'utilisation d'une dizaine de techniques d'analyse multi-échelles afin d'en déterminer les propriétés physico-chimiques. Ces analyses ont permis de montrer que les couches formées sont constituées majoritairement d'un carbonate de fer, la sidérite. Des îlots d'oxyde de fer de type magnétite de dimensions micro et nanométriques sont également présents au niveau de l'interface métal-produits de corrosion mais ne semblent pas à ce stade constituer une couche passivante, comme attendu par les modèles de corrosion. En revanche, de manière plus inattendue, l'utilisation de l'AFM en mode conductance (C-AFM) a permis de mettre en évidence la présence de canaux de conduction électroniques nanométriques connectés au métal dans la couche de carbonate dans le cas de la matrice ferritique. Ces résultats montrent la délocalisation de la réaction cathodique de la corrosion dans la couche et sont à prendre en compte pour la modélisation.

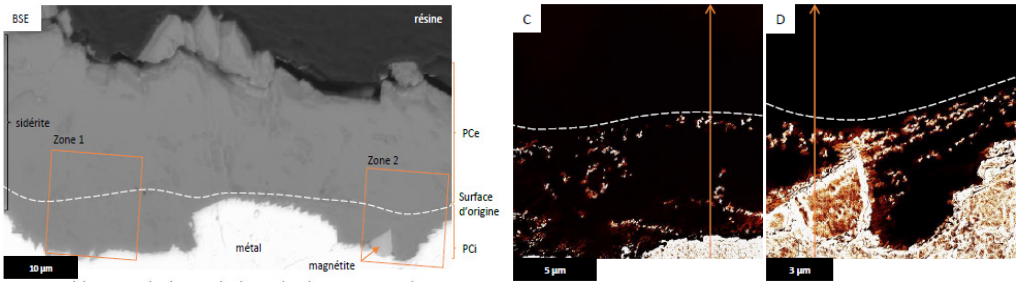
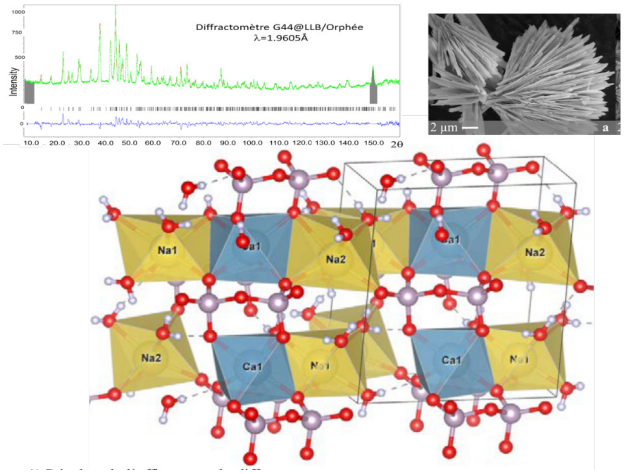


Image en électrons rétrodiffusés de la couche (à gauche) et cartographie C-AFM des zones 1 et 2 (à droite)

Etude structurale multi-techniques de la α-canaphite

Florence Porcher : tél : 01.69.08/93.73, florence.porcher@cea.fr

La α-canaphite ($CaNa_2P_2O_7.4H_2O$) est un phosphate de sodium et calcium tétrahydraté rare, découvert en 1985 et dont la structure suscite, depuis, un intérêt d'un point de vue géologique et biologique. Alors que la majorité des phosphates naturels sont construits autour d'anions PO_4^{3-} isolés, la α-canaphite comporte des groupes diphosphate $P_2O_7^{4-}$ et est le premier minéral identifié de type polyphosphate. Cette rareté a longtemps été expliquée par la facilité d'hydrolyse des ponts P-O-P des polyphosphates en solutions aqueuses en milieu naturel. En milieu extracellulaire biologique, les seules formes solides stables sont les pyrophosphates de calcium dihydratés $Ca_2P_2O_7.2H_2O$ formés dans les articulations de patients souffrant de pseudogoutte. Une étude ancienne de la formation de ces derniers en milieu modèle in vitro de type gel de gélatine et à pH physiologique a montré que ces cristaux sont associés à une phase minoritaire de type canaphite. Dans cette étude, un protocole de synthèse par double décomposition en solution aqueuse et à température ambiante a permis de synthétiser de façon reproductible de la α-canaphite pure, ce qui a permis une analyse multi-échelle précise combinant diffraction des rayons X et des neutrons, RMN du solide multi-noyaux et modélisation via des calculs DFT / GIPAW. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés, révélant le réseau de liaisons H…O stabilisant la structure. Une des molécules d'eau présente un schéma de coordination remarquable, suggérant son rôle dans l'hydrolyse interne des ions pyrophosphate. Relier ces données structurales détaillées sur la α-canaphite à ses propriétés physico-chimiques est d'un intérêt majeur, compte tenu de sa potentielle application biomédicale comme précurseur de matériau de substitution osseux basé sur l'hydrolyse, enzymatique et/ou contrôlée par le pH, du pyrophosphate $P_2O_7^{4-}$ en orthophosphate PO_4^{3-}.



En haut à gauche : Résultat de l'affinement du diffractogramme neutrons. En haut à droite : Morphologie des cristaux de α-canaphite. En bas : Représentation des polyèdres de coordination du calcium et du sodium (jaune : sodium, bleu: calcium, gris : phosphore, rouge : oxygène, blanc : hydrogène).