

Titre : Mécanismes de corrosion du fer en milieu anoxique : caractérisation multi-échelle des propriétés physico-électrochimiques des couches de produits de corrosion.

Mots clés : Fer, Acier, corrosion, anoxique, magnétite, sidérite, nontronite

Résumé : Comme tous les pays produisant de l'électricité par la filière nucléaire, la France envisage d'enfouir les déchets radioactifs en site géologique profond. Le concept comprend l'enrobage des radionucléides dans une matrice vitreuse et son confinement dans un conteneur en acier. Ce conteneur doit résister plus de 1000 ans dans un environnement anoxique saturé en eau, contenant des espèces carbonatées et argileuses. De précédentes études sur menées sur des expériences de laboratoire (<4 ans) et sur des analogues archéologiques (450 ans) ont mis en évidence la présence de couches de produits de corrosion (CPC) constituées d'oxyde, silicate et carbonate de fer distribués de manière hétérogène à l'échelle nanométrique. La connaissance de l'influence de ces différentes phases formées sur les mécanismes de corrosion et in fine sur les vitesses de corrosion doit encore être améliorée. Plus particulièrement, la localisation de la réaction cathodique dans ces systèmes de corrosion multi-couches doit encore être établie.

Ce travail de thèse considère les interactions entre le fer et l'eau poreuse du Cox sur deux échéances de corrosion courtes (1 et 3 mois) en comparaison des durées des expériences préalablement mises en place. Deux matériaux métalliques ont été comparés: un acier ferrito-perlitique et un fer pur afin de comprendre l'influence de la cémentite sur la cinétique de corrosion.

La morphologie et la nature des phases ont été caractérisées de l'échelle micrométrique (MEB-EDS, μ -Raman) à nanométrique (STEM, MET-SAED, STXM/XANES). Le transport d'espèces dans les CPC a été étudié à l'aide d'expériences en milieux isotopiques marqués (^2H et ^{13}C) détectés par ToF-SIMS. Enfin, les transferts électroniques ont été étudiés en surface par conductimétrie et en coupe transversale par C-AFM.

Les résultats montrent qu'après 1 mois dans l'eau du Cox, les CPC sont formées d'une bicouche de sidérite calcifiée (10%_m Ca) isolante avec des îlots nanométriques de magnétite dans la couche interne et nano à micrométrique à l'interface M/CPC. Il a été montré que l'interface entre les deux couches délimite la surface d'origine des substrats métalliques. La couche interne comporte des canaux conducteurs connectés au métal permettant d'évacuer les électrons produits par la réaction anodique. Ces canaux diffèrent selon la matrice métallique et correspondent à la cémentite pour l'acier ferrito-perlitique et à des canaux nanométriques de magnétite pour le fer pur.

Après 3 mois de corrosion, les processus de corrosion continuent de manière hétérogène à l'interface M/CPC. Une couche discontinue de sidérite faiblement conductrice est identifiée à l'interface M/CPC. Sous cette couche apparaît également localement une couche de nontronite isolante ainsi qu'une couche de magnétite continue. En ce qui concerne les déplacements électroniques, ils ont toujours lieu par la cémentite pour l'acier ferrito-perlitique. En revanche, pour le fer pur, la faible conductivité de la sidérite pourrait affecter l'évacuation électronique ; impacter la cinétique de la réaction cathodique et ainsi la vitesse de corrosion du fer pour des durées supérieures.

Ces résultats fondamentaux pourraient être reliés avec la formation de la couche de passivation des aciers observée lors d'expériences de laboratoire de plusieurs années. Des perspectives de recherche combinant étude des transferts électroniques M/CPC et passivation des aciers peuvent être envisagées.

Title : Iron corrosion mechanism in anoxic media : multiscale characterization of the physico-electrochemical properties of the corrosion product layers

Key words : Iron, steel, corrosion, anoxic, magnetite, siderite, nontronite

Abstract: As all countries producing power by nuclear industry, France plans to bury radioactive waste in a deep geological site. The concept includes embedding the radionuclides in a glassy matrix and confining them in a steel container. This container should last over 1000 years in a water saturated anoxic environment, containing carbonate and clay species. Previous studies on laboratory experiments (<4 years) and on archaeological analogues (450 years) have demonstrated the presence of layers of corrosion products (CPL) consisting of iron oxide, silicate and carbonate distributed heterogeneously at nanoscale. Knowledge of the influence of these different phases formed on corrosion mechanisms and ultimately on corrosion rates must be further improved. More particularly, the location of the cathodic reaction in these multilayer corrosion systems has yet to be established.

This thesis considers the interactions between iron and Cox pore water over two short corrosion periods (1 and 3 months) in comparison with the durations of the experiments previously set up. Two metallic materials were compared: a ferrito-pearlitic steel and a pure iron in order to understand the influence of cementite on the corrosion kinetics.

The morphology and nature of the phases were characterized from micrometric (SEM-EDS, μ -Raman) to nanometric (STEM, TEM-SAED, STXM/XANES) scale. Mass transport in the CPL was studied using experiments in labelled isotopic media (^2H and ^{13}C) detected by ToF-SIMS. Finally, the electronic transfers were studied at the surface by conductimetry and in cross section by C-AFM.

The results show that after 1 month in the Cox water, the CPL are formed of an insulating Ca-siderite bilayer (10%_m Ca) with nanometric islets of magnetite in the inner layer and nano to micrometric islets at the M/CPL interface. The interface between the two layers has been shown to delimit the original surface of both metal substrates. The inner layer has conductive channels connected to the metal to evacuate the electrons produced by the anodic reaction. These channels differ depending on the metal matrix and correspond to cementite for the ferritic-pearlitic steel and to nanoscale magnetite channels for the pure iron.

After 3 months of corrosion, corrosion processes continue heterogeneously at the M/CPL interface. A discontinuous layer of weakly conductive siderite is identified at the M/CPL interface. Under this layer also appears locally an insulating layer of nontronite as well as a continuous magnetite layer. As far as electronic transports are concerned, they always take place through the cementite for the ferrito-pearlitic steel. In contrast, for the pure iron, the low conductivity of siderite may affect electrons evacuation; influence the kinetics of the cathodic reaction and the corrosion rate of iron for longer durations. These fundamental results may be related to the formation of the steel passive layer observed in laboratory experiments of several years. Research perspectives combining studies of M/CPL electronic transfers and steels passivation can be considered.