

Conditionnement des déchets nucléaires de béryllium : réactivité dans différentes matrices cimentaires et comparaison avec l'aluminium

*Immobilization of beryllium nuclear waste: reactivity in different cement
matrices and comparison with aluminium*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 576. Particules, Hadrons, Énergie et Noyau :
Instrumentation, Image, Cosmos et Simulation (PHENIICS)
Spécialité de doctorat : Chimie des matériaux
Graduate School : Physique. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée à l'**IJCLab (Université Paris-Saclay, CNRS)**, sous la direction de **Sylvie DELPECH**, directrice de recherche (IJCLab), la co-direction de **Christian GRISOLIA**, directeur de recherche au CEA, le co-encadrement de **Céline CANNES**, chargée de recherche (IJCLab) et de **David LAMBERTIN**, ingénieur de recherche (CEA)

Thèse présentée à Paris-Saclay (soutenance prévue le 11 février 2022) par

Pauline BOUHIER

Composition du Jury

Catherine DAVY Professeure, École Centrale de Lille	Rapporteur
Vincent VIVIER Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
Sébastien CAES Chercheur, SCK CEN	Examinateur
Frederico GARRIDO Professeur, Université Paris-Saclay	Examinateur
Sylvie DELPECH Directeur de recherche, CNRS	Directeur de thèse
Christian GRISOLIA Directeur de recherche, CEA Cadarache	Co-Directeur de thèse
Céline CANNES Chargée de recherche, CNRS	Encadrante, invitée
David LAMBERTIN Chercheur, CEA Marcoule	Encadrant, invité

Titre : Conditionnement des déchets nucléaires de beryllium : réactivité dans différentes matrices cimentaires et comparaison avec l'aluminium

Mots clés : Béryllium – Corrosion – Ciment – ITER – Spectroscopie d'impédance électrochimique

Résumé : Les travaux de recherche réalisés au cours de cette thèse portent sur l'évaluation de la compatibilité chimique du beryllium métallique avec différentes matrices cimentaires afin de proposer une stratégie de conditionnement des déchets produits par la future installation de réacteur nucléaire de fusion, ITER. En complément, du fait de la toxicité chimique du beryllium, la recherche d'un substituant chimique du beryllium a été réalisée.

La corrosion d'un déchet métallique réactif par l'eau cimentaire est l'une des principales limites pour son conditionnement dans une matrice cimentaire, notamment à cause de l'hydrogène produit par la réduction de l'eau. L'étude du diagramme potentiel-pH du beryllium publié par Marcel Pourbaix en 1963 prévoit une passivation du beryllium sur un domaine de pH variant de 3 à 11,5 (pour une concentration de 10^{-4} mol.L⁻¹). L'état passif d'un élément métallique limite sa corrosion et par conséquent la production d'hydrogène. L'utilisation d'un ciment phosphomagnésien, dont la solution porale varie de 5 à 9 lors de son hydratation, semble être, au premier abord, une solution pertinente pour le conditionnement du beryllium car correspondant à son domaine de passivation.

Des données thermodynamiques relatives au beryllium publiées récemment ont été utilisées pour calculer un diagramme potentiel-pH. Ce diagramme présente une zone de passivation comprise entre pH 5,5 et 13,5 pour une concentration de 10^{-4} mol.L⁻¹.

Une étude expérimentale de la corrosion du beryllium a été réalisée en solution aqueuse et dans cinq matrices cimentaires différentes. L'électrochimie, qui est une méthode particulièrement bien adaptée aux études de corrosion a été utilisée, notamment la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la mesure du potentiel d'équilibre (OCP).

Le comportement du beryllium a été suivi en fonction du temps par électrochimie, en solutions aqueuses (pour différents pH) et dans les différentes matrices cimentaires afin de déterminer lesquelles seraient les mieux adaptées à son conditionnement.

Les mesures expérimentales ont mis en évidence une passivation du beryllium dans des milieux ayant un pH compris entre 6 et 13 confirmant les calculs thermodynamiques effectués avec les données les plus récentes. Une forte passivation du beryllium a été observée dans le ciment Portland et le ciment sulfoalumineux et une passivation plus lente dans le ciment phosphomagnésien. Par la suite, la modélisation des mesures de SIE enregistrées sur le beryllium dans les ciments Portland et phosphomagnésien ont permis de déterminer plus précisément le courant de corrosion du beryllium dans ces deux matrices et d'estimer les débits d'hydrogène produits par la corrosion du beryllium dans chaque matrice.

La dernière partie de cette thèse a été consacrée à l'étude de la corrosion de l'aluminium dans les mêmes conditions que le beryllium afin de déterminer si ce métal pouvait être utilisé comme analogue chimique du beryllium. Les résultats montrent que l'aluminium se passive progressivement dans le ciment phosphomagnésien comme le beryllium mais se corrode fortement dans le ciment Portland. Les mesures de chromatographie en phase gazeuse montrent que les débits de H₂ produits par l'aluminium restent supérieurs aux débits calculés pour le beryllium même dans des conditions passivantes. La production d'hydrogène étant l'un des facteurs principaux sur le choix d'une matrice de conditionnement, l'aluminium n'est pas un bon analogue chimique du beryllium et ne pourra pas être utilisé pour prévoir la réactivité du beryllium.

Title : Immobilization of beryllium nuclear waste: reactivity in different cement matrices and comparison with aluminium

Keywords : Beryllium – Corrosion – Cement – ITER – Electrochemical Impedance Spectroscopy

Abstract : The research work carried out during this thesis relates to the evaluation of the chemical compatibility between metallic beryllium and different cement matrices in order to develop a strategy to manage the waste that will be produced by the future ITER facility. In addition, due to the high toxicity of beryllium, an experimental strategy on the use of a surrogate is considered.

Corrosion of waste by cementitious water is one of the main limitations for conditioning metal waste in a cementitious matrix, particularly due to the hydrogen produced by the reduction of water by the metal. The potential-pH diagram of beryllium in water published by Marcel Pourbaix in 1963 predicts a passivation of beryllium over a pH range from 3 to 11.5 (for a concentration of 10^{-4} mol.L⁻¹). The metal passivation limits its corrosion and then the hydrogen production. The use of a magnesium phosphate cement, which its pore solution's pH varies from 5 to 9 during its hydration, seems to be, at first, a relevant solution to manage the beryllium because it would limit the corrosion of beryllium.

Literature highlights an evolution of thermodynamic data relating to beryllium which led to recalculate a potential-pH diagram. The last calculated diagram shows a passivation zone between pH 5.5 and 13.5 for a beryllium concentration of 10^{-4} mol.L⁻¹.

An experimental study of the corrosion of beryllium is carried out in aqueous solution and in five different cement matrices. Electrochemistry, which is a method particularly well suited to corrosion studies, is used, including electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and measurement of equilibrium potential (OCP).

The behavior of beryllium was monitored as a function of time by electrochemistry, in aqueous solutions (for different pH values) and in the different cement matrices in order to determine which would be the most suitable to its conditioning.

Measurements demonstrate a passivation of beryllium in media with a pH between 6 and 13, confirming the calculations made with the most recent thermodynamic data. Beryllium strongly passivates in Portland cement and sulfo aluminate cement, and has a slower passivation in magnesium phosphate cement. Subsequently, the modelisation of EIS measurements on beryllium in Portland cement and magnesium phosphate cement helps to determine more precisely the corrosion currents of beryllium in these two matrices and to estimate the quantity of dihydrogen produced by the corrosion of beryllium in each media.

The last part of this thesis was devoted to the study of aluminum under the same conditions as beryllium in order to determine if it could be used as a substitute for beryllium. The results show that aluminum gradually passivates in magnesium phosphate cement like beryllium but corrodes strongly in Portland cement. Gas chromatography measurements show that the flow rates of H₂ produced by aluminum remain higher than the flow rates calculated by electrochemistry for beryllium, even under passivating conditions. Since the production of hydrogen is one of the main factors in the choice of a conditioning matrix, aluminum does not appear to be a good chemical surrogate of beryllium and cannot be used as a beryllium substitute for future studies.

Annexes