

Titre du projet de thèse

Approche multivariée pour la prédiction de la corrosion sur le long terme

Mots clés : Prévision, corrosion, caractérisation, chimiométrie, multiblocs

Résumé du projet de thèse

La prédiction de la corrosion sur le très long terme des matériaux ferreux est un enjeu crucial tant dans le domaine du nucléaire afin de dimensionner les conteneurs de stockage des déchets que dans le domaine du patrimoine pour mettre en place des stratégies de conservation des objets en métal.

Le système formé sur plusieurs centaines d'années et constitué du substrat métallique et des produits de corrosion pouvant atteindre des épaisseurs millimétriques est hétérogène à l'échelle du micromètre. Afin d'établir des outils de modélisation macroscopique de la corrosion fiables sur de telles durées, il est indispensable de comprendre les mécanismes de corrosion mis en jeu et les synergies aux différentes échelles (du mm au μm). Ceci constitue un véritable défi analytique tant du point de vue de la collecte des données (examen de surfaces représentatives à une échelle suffisamment petite) que de leur traitement (extraction des paramètres pertinents et mise en évidence des synergies). Pour répondre à ce défi, cette thèse propose de mettre en place une méthodologie analytique innovante combinant la caractérisation multi-échelle des matériaux à l'aide de techniques complémentaires (microscopies optique et électronique à balayage, EDS et WDS, microspectroscopie Raman et microdiffraction des rayons X) et le traitement de ces données par des outils statistiques (multivariés et multiblocs). Ceci permettra d'établir des critères de pertinence et de dimensionner le rôle et la synergie des paramètres en vue de la modélisation.

Le corpus étudié sera constitué de plusieurs objets provenant de deux milieux différents, un milieu anoxique et un milieu atmosphérique. Le programme prévisionnel se déroulera selon trois axes traités en parallèle en fonction de l'avancée des recherches. Le premier consistera à mettre en place des modalités d'acquisition de données de caractérisation chimique et structurale (MO, MEB-FEG couplé à l'EDS, spectroscopie Raman multi longueur d'ondes et microdiffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron) sur coupes transversales afin d'obtenir des jeux de données sur chacun des échantillons. Dans un second axe, ces données spectroscopiques seront exploitées grâce à une méthodologie basée sur les traitements multibloc/multivariés des données. Enfin dans le troisième axe de cette thèse les données et paramètres physico-chimiques extraits feront l'objet d'une classification, à l'échelle d'un objet puis d'un groupe d'objets corrodés dans le même environnement et la validation de la description sera effectuée grâce à la modélisation du comportement en corrosion.

La thèse se déroulera au LAPA en étroite collaboration avec le groupe de travail « traitement de données multispectrales (CouplImSpec) » de Soleil et le MONARIS de l'UPMC.

Laboratoire d'accueil

NIMBE-SIS2M/LAPA, CEA/CNRS, UMR3299
CEA Saclay bat 637
91191 Gif/Yvette

Ecole doctorale

Physique et Chimie des Matériaux ED 397, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6

Financement DIM Analytics (région IdF)

Etudiant master et spécialités souhaitées

Profil interdisciplinaire ou généraliste : Ingénieur Chimie, Master spécialité spectroscopie/matériaux (UPMC-Chimie ParisTech...) ou chimiométrie (AgroParisTech, U. Orsay, U. Brest...)

Contact Delphine.Neff@cea.fr // 01 69 08 33 40

Multivariate approach for predicting the long-term corrosion

The prediction of corrosion of iron or steel on the very long term is a critical issue both in the nuclear field to size containers of waste disposal and in the field of cultural heritage to develop conservation strategies for metal objects. The corrosion system formed over hundreds of years constituted of the metallic substrate and the corrosion products can reach millimeter thickness and is heterogeneous at the micrometer scale.

To establish macroscopic reliable modeling tools for the prediction over such long times, it is essential to understand the corrosion mechanisms and the synergies involved at different scales (from μm to mm). This is a real analytical challenge from the point of view of data collection (analysis of representative surfaces at a sufficiently small scale) or of their treatment (extraction of relevant parameters and identification of synergies). To meet this challenge, this thesis proposes to implement an innovative analytical methodology combining multi- scale materials characterization using complementary techniques (optical and scanning electron microscopy , EDS and WDS , Raman microspectroscopy and X rays microdiffraction) and the processing of these data by statistical tools (multivariate and multiblock analyses). This will establish the criteria of relevance and size the role and synergy parameters for modeling.

The studied corpus will consist of objects from two different corrosion media, an anoxic environment and an atmospheric one. The provisional program will be held in three axes processed in parallel depending on the advanced of each research areas. The first is to establish procedures for the chemical and structural data acquisition on cross-sections (Optical microscope, FEG-SEM coupled with EDS, Raman spectroscopy and multi- wavelength X-ray microdiffraction under synchrotron radiation) to obtain data sets on each sample. In a second axis, the spectroscopic data will be processed through a methodology based on the multiblock / multivariate data processing. Finally, in the third line of this thesis data and physico- chemical extracts will be classified first at the object scale and then at a scale of a group of corroded objects in the same environment and a validation of the description will be made through the modeling of corrosion behavior.