Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Thèse présentée et soutenue par :

Yéndoubé Charles SANO MOYEME

Le 10 juillet 2023

Développement d'une méthodologie électrochimique de mesure de corrosion des aciers, enrobés ou non d'un coulis cimento-bentonitique, dans le contexte du stockage Cigéo

Ecole doctorale : **MEGEP - Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés**

Spécialité : **Génie des Procédés et de l'Environnement**

Unité de recherche :

LGC - Laboratoire de Génie Chimique

Thèse dirigée par :

Karine GROENEN SERRANO et Ioannis IGNATIADIS

Jury :

Mme Véronique BOUTEILLER, Rapporteure

M. Abdelkarim AIT-MOKHTAR, Rapporteur

Mme Christine CACHET-VIVIER, Examinatrice

M. Philippe REFAIT, Examinateur

M. Johan BERTRAND, Co-Encadrant

Mme Stephanie BETELU, Co-Encadrante

Mme Karine GROENEN SERRANO, Directrice de thèse

M. Ioannis IGNATIADIS, Co-Directeur de thèse

Remerciements

Tout d'abord, je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers l'Andra (Agence Nationale de Gestion des Déchets Radioactifs) et le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) pour leur généreux financement de cette thèse. Leur soutien financier a été essentiel pour la réalisation de ce travail, contribuant à la fois à mon développement professionnel et personnel.

Je tiens ensuite à remercier chaleureusement les membres du jury qui ont accepté de consacrer leur temps et leur expertise à l'évaluation de cette thèse. Mes remerciements vont à Véronique Bouteiller et Karim Aït-Mokhtar, rapporteurs de thèse, ainsi qu'à Philippe Refait, examinateur, et Christine Cachet-Vivier, présidente du Jury.

Un sincère remerciement à mes directeurs de thèse Karine Groenen-Serrano et Ioannis Ignatiadis pour leur confiance, leur direction et les conseils prodigués tout au long de cette thèse. A Karine, pour ses relectures, ses corrections et suggestions, pour la qualité des discussions scientifiques que nous avons eues, et aussi pour les mots d'encouragement qu'elle a toujours eus à mon égard. A Ioannis pour son accueil très chaleureux au BRGM, son implication et sa supervision sur tous les aspects dans le déroulement de la thèse (aussi bien externes qu'internes), et pour savoir que j'ai acquis auprès de lui pendant ces trois années. J'espère avoir répondu à vos attentes au cours de ces trois années.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers Stéphanie Betelu, qui a apporté son expertise, son aide et ses conseils dans le cadre de ma thèse. Son approche attentive sur les détails m'a poussé à être encore plus rigoureux que d'habitude, ce qui a amélioré grandement la clarté et la cohérence de ce rapport. Un grand merci à Stephane Gaboreau pour le partage de ses connaissances dans les milieux argileux et pour sa contribution dans l'élaboration du *pilotvitcor*. Je remercie également Johan Bertrand pour avoir facilité le déroulement de cette thèse et pour les remarques et suggestions effectuées pour l'amélioration de ce travail.

Je remercie ensuite Zacharie Ramdani, stagiaire en M2 que j'ai eu l'honneur de superviser, et qui m'a été d'une grande aide dans la réalisation des expériences, ainsi que dans le traitement et l'interprétation des résultats, une tâche parfois fastidieuse.

Je tiens à remercier Francis Claret, et Mathieu Debure pour leur accueil au sein de l'unité DEPA/MG2 au BRGM, ainsi que tous les membres de l'équipe pour leur sympathie à mon égard, de même que pour les questions posées lors des présentations d'unité, donc certaines ont servi à développer un peu plus ce travail. Merci également à Prescillia pour sa gestion efficace des missions.

Je remercie ensuite tous mes collègues doctorants, docteurs et stagiaires, qui ont contribué à créer une ambiance très conviviale, au sein du BRGM mais aussi en dehors. Je pense à Chahinez l'assistante sociale, et sa bande de « kassos » que sont Raphael, Djouhar, Maurice, Flora, Alan et moi. Je pense aussi à Romain, Lucile, Roy, Samir, Adeline, Dihia, Almaza, Safae, et tous les autres. Les réunions « kassos » après le déjeuner étaient un pur délice.

Je remercie aussi mes amis de longue date, la bande de docteurs Benoit et Fadel, et de futurs docteurs Ezechiel et Joevin, ainsi que l'éternel ingénieur Laël. Un merci également à Nadia, Florent, et Babélème mon vieil ami depuis 24 ans. Merci aussi à mon amie, et compagnonne de vadrouille Dr Viviane de m'avoir passé le flambeau de la soutenance.

Je remercie du fond du cœur ma famille pour son soutien tout au long de cette aventure, et je dédie cette thèse à ma nièce Eliora, qui a vu le jour pendant cette période, et à ses parents

Tibé et Beauty. Je remercie ma mère pour son déplacement depuis le Togo, mon père pour son soutien indéfectible en toutes circonstances, ma sœur Chérita pour ses prières, mon frère Tibé, mes sœurs Rosalie et Laetitia, ainsi que ma nièce adorée Sarah.

Je ne saurai terminer sans remercier Mimosa, la plus belle des fleurs pour tout l'amour dont elle me comble ainsi que son soutien affectif et émotionnel depuis qu'elle est rentrée dans ma vie.

Résumé

Cigéo est le futur projet industriel français de stockage profond des déchets radioactifs de Moyenne Activité Vie Longue, et de Haute Activité. La formation argileuse du Callovo-Oxfordien (COX) a été choisie, à une profondeur de 500 m, comme barrière naturelle pour isoler les déchets des êtres vivants et de l'environnement. A partir des galeries du Cigéo, les déchets, placés dans des colis, seront ensuite adéquatement emboités dans un tubage horizontal en acier au carbone API 5L X65 (AC-X65). Le tubage sera séparé du COX par un matériau de remplissage (MREA) constitué d'un mélange de ciment CEM III/A, bentonite, hydrotalcite, fumée de silice et eau. Le MREA permettra de maintenir l'acier au carbone dans un état passif grâce à son pH basique (>12). Une élévation de la température jusqu'à 90°C, en raison de l'exothermicité des déchets radioactifs, est attendue. Pour des raisons de sécurité et de réversibilité du stockage, la connaissance du comportement de l'AC-X65, dans les différents milieux auxquels il serait soumis, est nécessaire.

L'objectif de la thèse est de définir un protocole basé sur des mesures électrochimiques pour le suivi en continu de la corrosion de l'AC-X65 et de tester la robustesse d'électrodes de référence tout solides $AgCl_{(s)}$/Ag et $Ag_{2(S)}$/Ag dans ces milieux. Pour cela, l'étude a été réalisée en trois parties. D'abord, une étude en laboratoire dans une cellule électrochimique de type batch est réalisée en eau porale de COX reconstituée en équilibre avec 3 atmosphères différentes à 25 et 80 °C. La méthodologie a consisté en l'utilisation de la Résistance de Polarisation Linéaire (LRP), la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), et la méthode par extrapolation de Tafel. Il ressort de cette étude que l'atmosphère oxique (air) est la plus corrosive avec des vitesses atteignant 2-4 mm/an. Dans la condition anoxique (p_{CO2} =0,01 atm imitant l'eau porale naturelle de COX (ECN)), des phénomènes d'adsorption d'espèces (H^+, Cl^-) qui accélèrent la corrosion sont mis en évidence par la SIE, et les vitesses de corrosion sont de l'ordre de 200-300 µm/an à 25°C et 70-150 µm/an à 80°C. Enfin, en présence de sulfures, une acidification se produit, entrainant des vitesses de corrosion de 300-500 µm/an à 25°C et de 1-1,5 mm/an à 80°C.

Puis, une campagne de mesures effectuées dans le laboratoire de recherche souterrain à Bure pendant 6 mois a mis en contact l'ECN et l'AC-X65. La méthodologie a comporté la LPR, la SIE, la Chrono-Ampérométrie, et la Voltammétrie en Circuit Ouvert. Les expériences montrent initialement une phase oxique, qui devient rapidement microaérobie après consommation de l'O_2 initialement présent dans la cellule (un Porte-Sonde-Multi-Paramètres), traversé par l'ECN à faible débit, entrainant une chute de la vitesse de corrosion qui passe de 50 à 12 µm/an. S'en suit une phase anoxique avec présence de sulfures dissous provenant de l'alimentation en ECN, qui entraine une remontée de la vitesse de corrosion de l'AC-X65 jusqu'à 23-36 µm/an.

Enfin, une étude à plus grande échelle menée dans un pilote de laboratoire à 20-25°C au contact du matériau cimentaire pendant 252 jours avec la même méthodologie que dans l'ECN. Dans le pilote, le coulis cimentaire s'est séparé en deux phases : surnageant et solide. Pendant les 5 premiers mois, dans la phase solide, l'acier demeure dans un état actif, malgré la formation d'une couche de produits de corrosion de sulfures de fer. A la cathode, la réaction de réduction est celle de l'eau, accélérée par les anions des radicaux de polysulfures ($S_n^{\cdot-}$) provenant du laitier dont la diffusion jusqu'à l'interface contrôle la cinétique de corrosion. Au-delà des 5 mois, après la consommation des ($S_n^{\cdot-}$), l'acier acquiert une passivité. Ce changement se produit en quelques jours et la vitesse de corrosion chute de 2 ordres de grandeurs, passant de 10-20 à 0,2 µm/an. Dans le surnageant, les mêmes états, actif puis passif, sont observés, la vitesse de corrosion passant de plusieurs centaines à 2 µm/an lors du changement. L'évolution de la formulation du MREA dépend en partie des résultats de cette étude.

Abstract

Cigéo is the future French industrial project for the deep disposal of medium-level, long-lived and high-level radioactive waste. The clay formation of the Callovo-Oxfordian (COX) was selected, at a depth of 500 m, as natural barrier to isolate the waste from living beings and the environment. From the galleries of Cigéo, the waste will be placed in canisters, which will be then adequately fitted together in a horizontal carbon steel casing API 5L X65 (AC-X65). The casing will be separated from the COX by a filling material (MREA) consisting of a mixture of CEM III/A cement, bentonite, hydrotalcite, silica fume and water. The MREA will keep the carbon steel in a passive state thanks to its basic pH (>12). A rise in the temperature, up to 90°C, due to the exothermicity of the radioactive waste, is expected. For reasons of safety and reversibility of storage, knowledge of the behavior of AC-X65, in the different environments to which it would be subjected, is necessary.

The objective of the thesis is to define a protocol based on electrochemical measurements for the continuous monitoring of AC-X65 corrosion and to test the robustness of all-solid $AgCl_{(s)}/Ag$ and $Ag_2S_{(s)}/Ag$ reference electrodes in these environments. For this purpose, the study was carried out in three parts. First, a laboratory study in a batch-type electrochemical cell is carried out in synthetic COX pore water in equilibrium with 3 different atmospheres at 25 and 80°C. The methodology was made of cycles of Linear Polarization Resistance (LPR), Electrochemical Impedance Spectroscopy (SIE), and the Tafel extrapolation method, at regular intervals. It appears from this study that the oxic atmosphere (air) is the most corrosive with speeds reaching 2-4 mm/year. In the anoxic condition (p_{CO2} =0.01 atm imitating the Natural pore Water of COX (NWC)), adsorption of species (H^+, Cl^-) which accelerate the corrosion are highlighted by the SIE, and the corrosion rates are of about 200-300 µm/year at 25°C and 70-150 µm/year at 80°C. Finally, in the presence of sulfides, acidification occurs, leading to corrosion rates of 300-500 µm/year at 25°C and 1-1.5 mm/year at 80°C.

Then, a campaign of measurements carried out in the underground research laboratory at Bure for 6 months brought the NWC and the AC-X65 into contact. The methodology included LPR, SIE, Chrono-Amperometry (CA), and Open Circuit Voltammetry (VaOCP) in replacement of Tafel extrapolation method, not suitable for long term monitoring. The experiments initially show an oxic phase, which quickly becomes microaerobic after the consumption of the O_2 initially present in the cell (a Multi-Parametric Probe) crossed by the NWC at low flowrate, causing a drop in the corrosion rate from 50 to 12 µm/year. This is followed by an anoxic phase with the presence of dissolved sulfides from the NWC supply, which causes the corrosion rate of AC-X65 to rise to 23-36 µm/year.

Finally, a larger-scale study conducted in a laboratory pilot at 20-25°C in contact with the cementitious material over 252 days with the same methodology as in the NCW. In the pilot, the cementitious grout separated into two phases: supernatant and solid. During the first 5 months, in the solid phase, the steel remains in an active state, despite the formation of a layer of iron sulfide as corrosion products. At the cathode, water reduction occurred, accelerated by the polysulfide radicals anions ($S_n^{\cdot-}$), originating from the slag, which diffusion controls the kinetics of corrosion. Beyond 5 months, after the consumption of ($S_n^{\cdot-}$), the steel becomes passive. This change occurs in a few days and the corrosion rate drops by 2 orders of magnitude, from 20-30 to 0.2 µm/year. In the supernatant, the same states, active then passive, are observed, the corrosion rate dropping from hundreds to 2 µm/year during the change. The evolution of the MREA formulation depends in part on the results of this study.

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE 28
1.1 Le stockage des déchets radioactifs 38
1.1.1 Les déchets radioactifs 38
1.1.2 Le projet CIGEO : stockage géologique profond pour les déchets HA et MA-VL 39
1.1.3 Présentation générale de l'alvéole HA 41
1.1.4 Les enjeux scientifique et technique 43
1.1.5 Exigences sur l'instrumentation du stockage 44
1.1.6 Les argilites du Callovo-Oxfordien et l'eau porale 44
1.1.7 Évolution des conditions de stockage 46
1.1.8 Le matériau de remplissage de l'espace annulaire (MREA) 47
1.1.8.1 Composition du MREA 47
1.1.8.2 Analyse des composants d'une matrice cimentaire 48
1.1.8.3 Analyse des autres composés utilisés dans le MREA 54
1.1.8.4 Analyses de la formulation précédente de MREA (FS50-B) par l'Andra 56
1.2 Corrosion des aciers 57
1.2.1 Généralités sur la corrosion 57
1.2.1.1 Processus électrochimique 57
1.2.1.2 Corrosion et électrode mixte 58
1.2.1.3 Potentiel d'équilibre et diagramme de Pourbaix 59
1.2.2 Mécanismes généraux de la corrosion 60
1.2.2.1 Corrosion généralisée 60
1.2.2.2 Passivité du métal 60
1.2.2.3 Passivité dans les bétons 61
1.2.2.4 Mise en évidence de la passivation 62
1.2.2.5 Corrosion localisée 63
a) Corrosion galvanique 63
b) Corrosion par crevasse 63
c) Corrosion par piqûre 63
d) Corrosion par aération différentielle 64
1.2.3 Corrosion du fer en milieux aqueux souterrains 64
1.2.3.1 Conditions convectives 64
1.2.3.2 Potentiel redox 64
1.2.3.3 Milieu aéré 65

1.2.3.4 Milieu anaérobie 65
1.2.3.5 Influence des solutés 65
1.2.3.6 Influence de la température 66
1.2.4 Corrosion dans les milieux cimentaires 67
1.2.4.1 Influence de la solution interstitielle 67
1.2.4.2 Influence de l'oxygène 67
1.2.4.3 Corrosion dans un milieu dense et poreux 68
1.2.5 Corrosion en eau porale des argilites du COX 70
1.2.5.1 Influence de la concentration en argilites 70
1.2.5.2 Cinétiques de corrosion 70
1.2.5.3 Influences des bactéries sulfato-réductrices 72
1.2.5.4 Influence de la pression partielle en CO_2 73
1.2.5.5 Récapitulatifs des principaux résultats 74
1.3 Bases théoriques de la mesure de la corrosion 74
1.3.1 Notion d'électrode 75
1.3.2 Mesure du potentiel d'électrode 75
1.3.3 Double couche électrochimique 75
1.3.4 Polarisation d'électrode 76
1.3.4.1 Surtension d'activation 77
1.3.4.2 Polarisation de diffusion 77
1.3.4.3 Polarisation de réaction 78
1.3.4.4 Contribution de la chute ohmique 78
1.3.4.5 Détermination des différents types de polarisation 79
1.3.5 Le système de mesure 79
1.3.5.1 La référence 79
1.3.5.2 Contrôle de la polarisation 80
1.3.6 Techniques électrochimiques pour la mesure de la corrosion généralisée 81
1.3.6.1 Techniques de polarisation 81
a) La méthode de Tafel 81
b) Résistance de Polarisation linéaire (LPR) 83
c) VaOCP (Voltammetry Around Open Circuit Potential) 84
1.3.6.2 Méthodes transitoires 85
a) Définition de l'impédance 85
b) Représentations de l'impédance 86
c) Couplage courant faradique-courant capacitif 87
d) Processus de diffusion 89

1.3.6.3 Bruit électrochimique 90
1.3.7 Domaine de validité des mesures électrochimiques 91
1.3.8 Application aux mesures *in situ* 92
1.3.8.1 Anneau de confinement 92
1.3.8.2 Mesure de résistivité 93
1.3.9 Récapitulatif des techniques et sélection 95
1.4 Mesure de la corrosion dans les milieux cimentaires 96
1.4.1 Mécanismes de la corrosion en milieu cimentaire 96
1.4.1.1 Etat actif 97
1.4.1.2 Acier passif 98
1.4.2 Corrosion dans le MREA 100
1.5 Conclusion 102
Chapitre 2 : Matériels et méthodes 104
2.1 Introduction 108
2.2 Matériau d'étude : Acier au carbone X65 API 5L 108
2.2.1 Electrode d'acier dans l'Eau de COX Naturelle (ECN) 108
2.2.2 Electrode d'acier dans l'Eau de COX Reconstituée(ECR) 109
2.2.3 Electrodes d'acier dans le milieu cimentaire (pilote) 110
2.3 Milieux d'étude 111
2.3.1 Eau porale de COX naturelle (ECN) 111
2.3.2 Eau de COX reconstituée (ECR) 112
2.3.2.1 Expériences conduites en conditions anoxiques 112
2.3.2.2 Expériences conduites en présence de sulfure 112
2.3.2.3 Expériences conduites en conditions oxiques 113
2.3.3 Coulis cimentaires 113
2.3.3.1 Coulis cimentaires III/C-FS50B 113
2.3.3.2 Coulis cimentaire III/A-FS10B dans le Pilotvitcor 113
2.3.3.3 Solution cimentaire Coulis III/A-FS10B suivant un protocole d'hydratation, préalable et complet, de la bentonite 114
2.4 Les dispositifs d'étude 114
2.4.1 PSMP pour l'étude en ECN 114
2.4.2 Réacteur pour l'étude de l'ECR et ses variantes 117
2.4.3 Dispositif pilote corrosion « Pilotvitcor » pour l'étude en milieu cimentaire 119
2.4.3.1 Électrodes de référence et électrodes auxiliaires (contre-électrodes) 121
2.4.3.2 Montages pour la mesure de la corrosion 122
2.4.3.3 Autres sondes présentes dans le pilotvitcor et leurs appareillages 122

2.4.3.4 Positionnements des diverses électrodes et sondes dans le pilotvitcor 123
2.4.3.5 Appareillages d'électrochimie présents autour du pilotvitcor 125
2.5 Techniques électrochimiques utilisées pour l'évaluation du comportement electrochimique de l'acier X65 125
2.5.1 Suivi du potentiel libre de corrosion (OCP ou E_{corr}) 125
2.5.2 Suivi Potentiostatique : SIc 125
2.5.3 Méthode de Tafel 126
2.5.4 Technique de résistance de polarisation linéaire (LPR) 126
2.5.5 Chronoampérométries autour de l'OCP 127
2.5.6 Voltammétrie autour du potentiel de libre circuit (VaOCP) 127
2.5.7 Méthodes transitoires : spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 129
2.5.8 Détermination de la vitesse de corrosion (V_{corr}) 130
2.5.9 Méthode de corrosimétrie gravimétrique (par perte massique de métal) 130
2.5.9.1 Mise en œuvre de la technique 130
2.5.9.2 Application au pilote corrosion 131
2.6 Mesures physicochimiques d'analyse 132
2.6.1 Dosage des sulfures en solution dans le coulis 132
2.6.2 Dosage de l'alcalinité en solution dans l'eau cimentaire 133
2.6.3 Diffractométrie des rayons X (DRX) 134
2.6.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 135
2.6.5 Analyse élémentaire par combustion 136
2.7 Méthodologie électrochimique spécifique adoptée 136
3. Chapitre 3 : Eau de COX Reconstituée et ses variantes 139
3.1 Introduction 143
3.2 Physico-chimie de l'ECR avec différents barbotages 143
3.3 Potentiel à circuit ouvert (OCP) 146
3.4 Courbes de Tafel 147
3.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 149
3.5.1 Condition A (CO_2 1%, N_2 99) 149
3.5.2 Condition B: H_2S 0.8% CO_2 20%, N_2 79,2% 153
3.5.3 Condition C: O_2 20%, N_2 80% 154
3.6 Vitesses de corrosion 157
3.7 Conclusion 159
4. Chapitre 4 : Corrosion de l'acier au contact de l'ECN 161
4.1 Introduction 165
4.2 Évolution de la température 165

4.3 Stabilité des électrodes Ag/AgCl 166
4.4 Potentiels redox Electrodes Ag_2S/Ag 167
4.5 Potentiels redox 167
4.6 Mesure du pH 168
4.7 Mesures de corrosion électrochimique sur le triplet incluant l'électrode de travail CS-X65 169
4.7.1 Potentiel à circuit ouvert (OCP) 169
4.7.2 Mesures d'impédance 170
4.7.3 Densités de courant de corrosion. 172
4.7.4 Mesures de corrosion par perte de masse sur l'électrode CS-X65 (travail et libre) 173
4.7.5 Discussion 173
4.8 Conclusion 175
5. Chapitre 5 : CORROSION DE L'ACIER AU CONTACT DU MATERIAU DE REMPLISSAGE 177
5.1 Introduction 181
5.2 Description du coulis cimentaire dans le pilote *pilotvitcor* 181
5.2.1 Porosité et surface électrochimiquement active 182
5.2.2 Évolution de la coloration du coulis 184
5.2.3 Paramètres physico-chimiques 185
5.2.3.1 Mesure de la température dans le pilote 185
5.2.3.2 Suivi du pH 186
5.2.3.3 Suivi de la conductivité dans le surnageant et la phase solide 187
5.2.3.4 Teneur en oxygène (par oxymètre) 190
5.2.3.5 Concentration des espèces principales 192
5.2.3.6 Suivi du potentiel redox dans le coulis et dans le surnageant 193
5.2.3.7 Suivi de la réponse des électrodes Ag_2S/Ag 194
5.3 Comparaison des modes de préparation du coulis cimentaire 196
5.4 Analyses des solides par DRX et MEB 197
5.4.1 Analyses par DRX des phases minérales constitutives du MREA 197
5.4.2 Analyses par MEB-EDS des phases minérales constitutives du MREA 201
5.4.2.1 Photographie MEB et analyse des phases 201
5.4.2.2 Cartographies d'électrons secondaires sur le MREA 204
5.4.3 Analyses élémentaire par combustion d'échantillons solides de MREA 206
5.4.4 Bilan des mesures physico-chimiques des solides 207
5.5 Récapitulatif sur la physico-chimie du coulis cimentaire 207
5.6 Comportement de l'acier X65 API 5L dans le coulis de MREA 208
5.6.1 Suivi des potentiels des électrodes X65-1, X65-2, X65-3, X65-4 et X65-5 208

5.6.2 Mesures d'impédance (SIE) 209
5.6.2.1 Mesures dans le surnageant 209
5.6.2.2 Mesures dans la phase solide 212
5.6.3 Méthode de résistance de polarisation linéaire (LPR) et Chronoampérométrie (CA) 220
5.6.4 Détermination du paramètre de Geary-Stern par VaOCP 222
5.7 Densité de courant de corrosion 225
5.7.1 Triplet T1 225
5.7.2 Triplet T2 226
5.7.3 Triplet T3 227
5.7.4 Doublets D4 et D5 228
5.7.5 Pertes d'épaisseur 230
5.8 Synthèse des résultats de corrosion 231
5.8.1 Validité des mesures électrochimiques effectuées 231
5.8.2 Variations de la vitesse de corrosion et mécanismes 231
5.8.3 Comparaison de la vitesse de corrosion entre le milieu « bulk » et le milieu poreux 233
5.9 Conclusion 235
6. Conclusion générale 238
7. Références 244
Annexe 1 Composition chimique d'échantillons de surnageant et de solution interstitielle .. 254
Annexe 2 Cartographie et photographie MEB d'électrons secondaires de MREA 255
Annexe 3 Composition chimique d'échantillons solides de MREA 256

Liste des figures

Figure 1 : Répartition par secteur d'activité des déchets radioactifs en France 38

Figure 2 : Répartition (en %) du volume des déchets radioactifs en France et de leur niveau de radioactivité 39

Figure 3 : Illustration de l'organisation des installations du centre de stockage Cigéo. 40

Figure 4 : Représentation d'une alvéole HA pour conteneur de type AVM (Atelier de Vitrification de Marcoule) 40

Figure 5 : Schéma de principe du quartier pilote HA et du quartier de stockage HA de l'INB Cigéo à terminaison. 42

Figure 6 : Vue générale en écorché d'une alvéole HA et de sa galerie d'accès. 42

Figure 7 : Tube de chemisage au contact avec le MREA et les argilites 43

Figure 8 : A gauche : Présentation de l'argilite du COX. A droite : la composition massique moyenne de l'agilite de Bure, puits EST 205 de -478.3 à -510 m. 45

Figure 9 : Espèces principales présentes dans une eau porale de COX, et accord avec le modèle géochimique. 45

Figure 10 : Représentation schématique de paramètres physico-chimiques d'environnement des composants métalliques d'un alvéole HA 46

Figure 11 : Images MEB typiques de particules de clinker naturelles [19]. 49

Figure 12 : a) Microscopie optique en lumière réfléchie sur section pole d'un clinker, b) Matrice cimentaire vue au MEB. 1) Portlandite. 2) C-S-H. 3) Aluminate de Calcium Hydraté. 4) Ettringite .. 50

Figure 13 : Composition chimique en SiO_2, CaO, Al_2O_3 du ciment Portland, d'additions minérales et du ciment. 52

Figure 14 : Images MEB de cendres volantes [20]. 52

Figure 15 : Images MEB typique des HDL MgAl intercalés au SDS [21]. 53

Figure 16 : Images MEB typique d'une hydrotalcite [22]. 54

Figure 17 : Image MEB typique de la fumée de silice [23]. 55

Figure 18 : Image MEB typique de la bentonite brute [24]. 55

Figure 19 : Image MEB typique de la bentonite hydratée [25]. 56

Figure 20 : Images MEB des constituants de la formulation FS10-B du MREA par l'ANDRA (avec du CEM III-C). b) c) et d) constituants individuels, e) 3 mois après la préparation du coulis [26] . 57

Figure 21 : Image MEB des constituants de la formulation précédente du MREA par l'ANDRA (avec du CEM III-C), 2 semaines, 3 et 6 mois après la préparation coulis [26]. 57

Figure 22 : Diagramme de Pourbaix du fer en présence d'oxygène. Le domaine de stabilité de l'eau entre les deux droites A et B, la présence des phases majeures du fer et l'identification des domaines majeurs du comportement du fer : passivité, immunité et corrosion [34]. 60

Figure 23 : Courbe de polarisation de l'alliage Fe-17Cr dans une solution de NaCl diluée [49]. 62

Figure 24 : Principe du mécanisme de corrosion par piqûre [51] 64

Figure 25 : Évolution de la surface d'acier en contact avec le liquide interstitiel du béton en fonction de l'humidité relative RH [63]. 69

Figure 26 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la porosité pour de mêmes conditions d'humidité dans les milieux poreux [63]. 69

Figure 27 : Comparaison entre les vitesses de corrosion des aciers avec diverses compositions de COX. 70

Figure 28 : Comparaison en vitesse de corrosion entre l'état passif et pseudo-passif de 4 types d'acier durant plus de 800 jours de contact avec l'eau de COX naturelle. 72

Figure 29 : Évolution de la corrosion de l'acier A37 dans un mélange eau/argilite à 10% de COX, à 90°C en fonction de la pression partielle de CO2 [64] 74

Figure 30 : Représentation schématique de la couche diffuse selon le modèle de Stern [81] 76

Figure 31 : Electrode soumise à une polarisation d'activation pure [84] 77

Figure 32 : Electrode soumise à une polarisation de diffusion pour la réaction I, apparition d'un courant limite [84] 78

Figure 33 : Effet de la résistance d'électrolyte sur les courbes de polarisation [87]. 79

Figure 34 : Tracé des droites de Tafel permettant de déterminer le courant de corrosion à partir de la caractéristique I=f(E) stationnaire [92]. 82

Figure 35 : Représentation de l'effet combiné des cinétiques d'activation et de diffusion (ou concentration) sur les courbes de polarisation [31]. 85

Figure 36 : Représentation de Nyquist d'un circuit de Randles [103]. 86

Figure 37 : Représentation de Bode d'un circuit de Randles. a) Au dessus, une représentation du module Zde l'impédance ; b) en dessous, représentation de sa phase φ [103]. 87

Figure 38 : Schéma du circuit équivalent de Randles simplifié, à l'interface acier-milieu. 88

Figure 39 : a) Représentation de Nyquist du circuit de Randles, avec le circuit électrique équivalent, W caractérise l'élément Warburg. b) Représentation de Bode du module Z . c) Représentation de Bode de la phase φ [108] [103]. 89

Figure 40 : Représentation de Nyquist d'une impédance avec la diffusion de Nernst et son circuit associé [110] 90

Figure 41 : Acier et béton intégré à un système modulé d'anneau de confinement [120] 93

Figure 42 : Réseau de quatre électrodes. A et B correspondent aux points d'application du courant tandis que M et N sont les deux électrodes de mesure de potentiel. 94

Figure 43 : Vitesse de corrosion en fonction de la résistivité électrique dans des bétons carbonatés. La dispersion est d'un ordre de grandeur. La résistivité est inversement corrélée à l'humidité relative [63]. 95

Figure 44 : Circuit équivalent de l'interface acier-ciment, le premier couple RC est lié aux propriétés diélectriques du béton uniquement. Le second couple avec l'impédance de Warburg caractérise le transfert de charge, la capacité de la double couche ainsi que la contribution de la diffusion. 97

Figure 45 : Représentation de l'interface acier/béton dans le diagramme de Nyquist (adapté de [130]). ... 97

Figure 46 : Simulation de l'acier actif dans du béton en utilisant le circuit équivalent de la figure 44 sans la contribution des phénomènes aux hautes fréquences liés au béton. [131] 98

Figure 47 : Simulation de l'acier passif dans du béton en utilisant le circuit équivalent de la 33 [131] 99

Figure 48 : Évolution de la vitesse de corrosion et de la perte d'épaisseur cumulée en fonction du temps. Une augmentation rapide de la corrosion s'observe lors du changement de température. [132] 100

Figure 49 : Photographie (à gauche) et schéma (à droite) d'une électrode « type PSMP » dimensions et montage sur tige. Diamètres respectifs de l'acier et du PSPM : 5 et 10 mm. 109

Figure 50 : Photographies de l'électrode de travail en acier X65 (matériau d'électrode représentatif des tubages), ses dimensions et son montage sur tige. 110

Figure 51 : Photographies de deux tubes en acier X65 API 5L. A gauche un tube de type Cigéo. A droite un tube de la même nuance, d'une longueur de 13 m (diamètre extérieur 257 mm, diamètre intérieur 200 mm), dont une découpe a été utilisée pour le pilotvitcor. 111

Figure 52 : Photographie d'une électrode en acier X65 réalisée par la société SCODIP pour le pilotvitcor, ses dimensions : diamètre de l'acier exposé : 5 mm ; longueur 7 mm, S=1,41 cm². 111

Figure 53 : Photographies à gauche du dispositif ACA (A) avec les deux PSMP (PSMP1 et PSMP2) et à droite (B) le Potentiostat-Galvanostat branché sur le triplet électrochimique se trouvant dans l'étage E3 du PSMP2. (C) schéma du prototype avancé de porte-sondes (PSMP), (D) Photographie du prototype avancé de PSMP sans sondes. Les étages notés de bas en haut E1, E2, E3, E4, E5, permettent l'alignement des sondes en lignes notées L1, L2, L3 et L4, dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. 116

Figure 54 : (A) Schéma de l'étage E3 avec présentation du triplet électrochimique connecté au Potentiostat-Galvanostat et (B) schéma de l'étage E4 pour le suivi du potentiel de X65free par rapport à AgCl-4 et la référence de la pH (S:SCAN) en L2E3. 117

Figure 55 : Montage expérimental utilisé pour l'étude du comportement de l'acier X65 en ECR 119

Figure 56 : Photographies du pilote corrosion, vu de face et de profil, avec le caisson en six plaques en plexiglass amovibles soutenues par une armature en inox permettant le serrage étanche des plaques. Un tube en acier au carbone X65 est serti entre les deux faces, de sorte que sa surface extérieure lors du remplissage soit en contact avec la solution cimentaire. 120

Figure 57 : Photographie de l'électrode Ag_2S/Ag qui est utilisée comme référence et comme indicatrice de la présence de sulfures. Elle est du même type que la X65 dans sa construction (sauf la longueur 12 cm) et son montage sur tige. 121

Figure 58 : Photographie de l'électrode AgCl/Ag, qui est utilisée comme référence pour trois triplets électrochimiques. Elle est du même type que la X65 dans sa construction (sauf la longueur 12 cm) et son montage sur tige. 121

Figure 59 : Photographie de l'électrode de Platine qui est utilisée comme contre-électrode pour trois triplets électrochimiques. Elle est du même type que la X65 dans sa construction (sauf la longueur 12 cm) et son montage sur tige. 121

Figure 60 : Photographie du pilotvitcor avec l'emplacement des trois triplets X65-Ag/AgCl(s)-Pt (T1, T2 et T3) et de deux doublets électrochimiques X65-X65-tube (D4, D5). 122

Figure 61 : Schéma en perspectives du caisson en plexiglass du pilotvitcor, récepteur de la solution cimentaire, avec l'annotation des huit sommets et l'emplacement du tube d'acier au carbone X65 central. 124

Figure 62 : Schémas en perspective des deux faces, avant et arrière, du caisson en plexiglass du pilotvitcor, récepteur de la solution cimentaire, avec leurs annotations et la nature des sondes qui sont installées dans les orifices (points noirs) de chaque face. 124

Figure 63 : Schémas en perspective des quatre faces (dessus, dessous et gauche et droite) du caisson en plexiglass du pilotvitcor, récepteur de la solution cimentaire avec leurs annotations et la nature des sondes qui sont installées dans les orifices (points noirs) de chaque face. 125

Figure 64 : Évolution du courant en fonction du temps ; ChronoAmperommetrie (CA) à différentes surtensions vs OCP..... 127

Figure 65 : Comparaison entre la courbe expérimentale obtenue par VAOCP (balayage linéaire régressif de +50 mV à -50 mV) (bleue) et la courbe théorique prédite par l'équation de Buttler-Volmer (orange).. 129

Figure 66 : Suivi de masse d'une électrode non-perturbée (après un certain temps d'exposition au milieu corrosif), à sa sortie du réacteur, après séchage (-5 mn), puis brossage (0 min), puis en fonction de son temps d'immersion dans la solution de desquamation). La masse à -10 min correspond à la masse initiale de l'échantillon avant le début de la desquamation 131

Figure 67 : Diagramme de Sillen du sulfure d'hydrogène à 25 °C. 133

Figure 68 : Diagramme de Sillen pour le système carbonates à 25 °C. 134

Figure 69 : Boucle de techniques utilisées pour l'étude de la corrosion avec l'ECR et ses variantes..... 136

Figure 70 : Boucle de techniques utilisées pour l'étude de la corrosion avec l'Eau de COX Naturelle..... 137

Figure 71 : Boucle de techniques utilisées pour l'étude de la corrosion dans le MREA. 137

Figure 72 : Potentiel redox et pH de l'ECR sous différentes conditions (A : CO_2 1%, N_2 99%; B :H_2S 0.8% CO_2 20%, N_2 79.2% et C : O_2 20 %, N_2 80%°). 144

Figure 73 : Variations temporelles de l'OCP à 25 et 80°C pour différentes conditions (A : CO_2 1%, N_2 99%; B : H_2S 0.8% CO_2 20%, N_2 79.2% et C : O_2 20 %, N_2 80%°). 146

Figure 74 : Courbes potentiostatiques obtenues avec une X65 dans une ECR avec barbotage d'un gaz composé de 99 % N_2 et 1 % CO_2. a : 25°C, b : 80°C. H-1 signifie première heure de mesure. 147

Figure 75 : Courbes de Tafel des différentes conditions de barbotage après 48 h (temps auquel le régime stabilisé est considéré atteint) 148

Figure 76 : Évolution temporelle des impédances dans le plan de Nyquist, condition A-25°C (**CO_2 1%**, **N_2 99**). S=2 cm²..... 149

Figure 77 : Circuit électrique équivalent prenant en compte l'induction aux faibles fréquences en condition A-25°C (**CO_2 1%**, **N_2 99**). S=2 cm² 150

Figure 78 : Simulation à T= 24 h, conditions A-25°C, a) mode Nyquist ; b) mode Bode ; S=2 cm². 150

Figure 79 : Évolution de la capacité de la double couche et du coeficient de dispersion en fonction du temps, condition A-25°C (**CO_2 1%**, **N_2 99**)..... 151

Figure 80 : Évolution temporelle des impédances dans le plan de Nyquist, condition A-80°C (CO_2 1%, N_2 99). S=2 cm² 151

Figure 81 : a) Simulation réalisée à t=1 h pour la condition A-80°C dans le diagramme de Bode ; b) circuit équivalent prenant en compte une pseudo-capacité suppémentaire [11] et résultats de la simulation. 152

Figure 82 : Évolution temporelle des impédances dans le plan de Nyquist, condtion B- H_2S 0.8% CO_2 20%, N_2 79.2%. 153

Figure 83 : Évolution temporelle des impédances dans le plan de Nyquist, condition C : O_2 20%, N_2 80%. a : 25°C, b : 80°C, S=2 cm² 154

Figure 84 : Circuit équivalent R(Q(R(Q(RO))), utilisé pour modéliser l'interface de la condtion C,CO_2 20%, N_2 80% à 25°C. 155

Figure 85 : Simulation réalisée à T= 12 h, conditions C-25°C, Diagramme de Nyquist ; S=2 cm² 155

Figure 86 : Circuit équivalent R(QR(RO)) utilisé pour modéliser l'interface de la condition C-80°C CO_2 20%, N_2 80%. 156

Figure 87 : Simulation réalisée à t= 1 h conditions C-80°C, Diagramme de Nyquist ; S=2 cm² 156

Figure 88 : Variation temporelle de la densité de courant de corrosion pour les conditions A, B et C, et deux températures avec 3 techniques électrochimiques : LPR, SIE, et Tafel. 158

Figure 89 : Évolution temporelle de la température à l'aide des sondes présentes dans l'armoires, mais externes au PSMP2 166

Figure 90 : Variation pendant 180 jours, des valeurs des potentiels (mV) de : i) AgCl2(s); AgCl3(s) versus AgCl1(s). et ii) AgCl1(s), AgCl2 (s); AgCl3(s) versus ENH. La référence conventionnelle utilisée est la référence AgCl interne de l'électrode pH (Scan) à la position L1P3 dans MMP-2. 166

Figure 91 :Variations temporelles des OCP (mV/SHE) d'une Pt, Ag/Ag2S, Sb/Sb2O3, et d'une électrode d'acier (X65-free) et du pH (axe de droite) résultant de la conversion du potentiel de Sb/Sb2O3 en pH. 167

Figure 92 : Potentiel d'une électrode Ag_2S/Ag dans le PSMP. 168

Figure 93 : Variation des 'OCP de Pt, Ag_2S, Sb_2O_3, AgCl-3(s) et CS-X65 en fonction du pH pendant 180 jours dans un diagramme de type Pourbaix. 168

Figure 94 : Calibrations des électrodes Sb_2O_3 et PtO/Pt. Le rectangle vert (micro-oxique) présente les conditions dans le PSMP au début de l'expérience. Le rectangle rouge, à la fin de l'expérience (anoxique) 169

Figure 95 : Variation de l'OCP de la WE en X65 par rapport à ESH 169

Figure 96 : Variation des courbes d'impédance en mode Nyquist à différentes dates d'expérience. S=0,64 cm². 171

Figure 97 : Variation des courbes d'impédance en mode Nyquist à différentes dates d'expérience, zoom sur les hautes fréquences. 171

Figure 98 : Évolution des valeurs de résistance de transfert de charges et du coefficient n traduisant la dispersion des capacités formant la double couche électrochimique 171

Figure 99 : Évolution de la densité de courant de corrosion et de la vitesse de corrosion en fonction du temps 172

Figure 100 : Évolution de la perte d'épaisseur cumulée en fonction du temps avec 3 techniques différentes. 173

Figure 101 : Différentes phases du coulis cimentaire : a) t=0 h, remplissage du caisson, coulis gris homogène ; b) t=1,5h, séparation en deux phases : surnageant et solide ; c) t=3 jours, solide prend une teinte vert pâle ; d) t=10 jours, le solide prend définitivement une teinte verte foncée ; e) t=200 jours, la teinte verte disparait sur l'une des faces du caisson ; f) t=200 jours, la teinte verte demeure sur la face avant du pilote. 182

Figure 102 : Surface électrochimiquement active de l'acier [17]. 184

Figure 103 : Évolutions de a) la température dans le surnageant, dans le fond de la phase solide, et de la salle ; b) température à différents emplacements de la phase solide. Prise du ciment à la fin du premier jour 186

Figure 104 : Évolutions des valeurs de pH, Haut et Bas, du contenu cimentaire du caisson, mesurées par des sondes Mettler-Toledo, durant les 252 jours de fonctionnement. 187

Figure 105 : Évolution de la conductivité mesurée avec les sondes Mettler-Teledo..... 188

Figure 106 : Évolutions de quatre conductivités du contenu cimentaire du caisson dans différentes parties de la phase solide (Milieu et Bas dans le béton), mesurées par les 4 sondes TDR Teros 12. 189

Figure 107 : Évolution de la conductivité estimée($\sigma = KREIS$) par SIE (résistance d'électrolyte) pour les différentes configurations 190

Figure 108 : Gauche : Évolution de la température ambiante du local du pilotvitcor et teneur en O2 par sonde Mettler-Toledo immergée au fonde du pilotvitcor. Droite : Évolution de la teneur en oxygène dans trois compartiments du pilotvitcor (phase liquide surnageant, couche supérieure du ciment et dans le ciment) par rapport au temps d'immersion de la sonde d'oxymétrie. 192

Figure 109 : Évolutions de différence de potentiel entre deux électrodes de Platine, la Pt-4 (Bas) et la Pt-5(Haut) par rapport aux références internes respectives AgCl-KCl sat (~environ +200 mV/ESH) de deux Sb_2O/Sb qui leur sont proches spatialement. Potentiel d'une électrode Redox (Rscan) par rapport à la référence interne AgCl-KCl sat. 193

Figure 110 : Évolutions des potentiels des CE en platine Pt-1 et Pt-2 dans le ciment, et Pt-3 dans le surnageant 194

Figure 111 : Évolutions de différence de potentiel entre deux sondes Ag_2S/Ag, la Ag_2S1 (Bas) et la Ag_2S2 (Haut) versus les références internes respectives AgCl-KCl sat (~environ 200 mV/ESH) de deux Sb_2O/Sb proches, jamais retirées ou remplacées) dans le contenu cimentaire, et versus des électrodes solides Ag/AgCl(s) du caisson. 195

Figure 112 : Comparaison entre deux formulations : à gauche, **A**) hydratation préalable de la bentonite ; à droite **B)** sans hydratation préalable. 196

Figure 113 : Comparaison des propriétés des deux formulations A et B. a) pH ; b) potentiel redox ; c) conductivité, d) température. 197

Figure 114 : Analyse DRX de divers échantillons de béton de la partie blanche ; A- béton vert (cœur du béton) ; B-Interface béton avec le tube central ; C- partie blanche du béton (interface surnageant-solide) du béton. 198

Figure 115 : Structure schématique de C-S-H de synthèse sans les molécules d'eau [167]. 199

Figure 116 : Photographies MEB obtenus à partir d'un d'échantillon de MREA vert prélevé au sein du pilote (A), d'un d'échantillon de MREA vert prélevé à l'interface MREA-acier (B) et d'un échantillon de MREA blanc, prélevé à l'interface MREA-eau (C). 202

Figure 117 : Photographie MEB de phases observées par MEB sur un échantillon de MREA vert prélevé au cœur du solide (A). 203

Figure 118 : Photographie MEB présentant différentes morphologies de particules d'hydrotalcite observées sur les échantillons de MREA vert prélevé au sein du pilote (A) et à l'interface MREA-acier (B)..... 203

Figure 119 : Cartographie d'électrons secondaires réalisée sur une particule d'hydrotalcite observée sur un d'échantillon de MREA vert prélevé au sein du pilote..... 204

Figure 120 : Cartographie d'électrons secondaires réalisée sur une partie d'échantillon de MREA vert prélevé à l'interface MREA-tube en acier. 205

Figure 121 : Photographie MEB d'une particule de phosphoferrite ($Fe^{II}_3(H_2O)_3[PO_4]_2$). 205

Figure 122 : Photographie MEB d'amas de pyrite (FeS_2) framboïdales. 205

Figure 123 : Cartographie d'électrons secondaires réalisée sur une partie d'échantillon de MREA blanc, prélevé à l'interface MREA-eau. 206

Figure 124 : Évolution des différences de potentiels de cinq électrodes en X65, les Δ(X65-1 vs AgCl-1), Δ(X65-2 vs AgCl-2), Δ(X653 vs AgCl-3), Δ(X65-4 vs X65-Tube), Δ(X65-5 vs X65-Tube). 209

Figure 125 : Évolution des diagrammes d'impédances en mode Nyquist (SIE) obtenus à l'interface acier/coulis du triplet T3 (X65-3/AgCl-3/Pt-3) du surnageant, S=1.41 cm^2. 210

Figure 126 : Évolution des allures des diagrammes d'impédances en mode Nyquist (SIE) obtenus à l'interface acier/coulis du triplet T3 (X65-3/AgCl-3/Pt-3) immergé en haut dans le surnageant, S=1.41 cm². 211

Figure 127 : Circuits équivalents proposés pour l'acier X65-3 dans le surnageant. 211

Figure 128 : Diagrammes d'impédances (en mode Nyquist) obtenus sur le doublet D4 (X65-4/X65-Tube) immergé au milieu dans le contenu cimentaire du caisson, S=1.41 cm². 214

Figure 129 : Diagrammes d'impédances (en mode Nyquist) obtenus sur le doublet D5 (X65-5/X65-Tube) immergé au milieu dans le contenu cimentaire du caisson, S=1.41 cm². 214

Figure 130 : Circuits équivalents utilisés dans la corrosion dans le milieu cimentaire. 215

Figure 131 : Diagrammes d'impédances (SIE) en mode Nyquist obtenus à l'interface acier/coulis du triplet T1 (X65-1/AgCl-1/Pt-1) immergé en bas dans le contenu cimentaire. Zoom sur les hautes fréquences, S=1.41 cm². 216

Figure 132 : Diagrammes d'impédances en mode Nyquist (SIE) obtenus à l'interface acier/coulis du triplet T1 (X65-1/AgCl-1/Pt-1) immergé en bas dans le contenu cimentaire, S=1.41 cm². 217

Figure 133 : Diagrammes d'impédances en mode Nyquist à l'interface acier/coulis du triplet T2 (X65-2/AgCl-2/Pt-2) immergé en bas dans le contenu cimentaire, S=1.41 cm². 219

Figure 134 : Diagrammes d'impédances en mode Nyquist à l'interface acier/coulis du triplet T2 (X65-2/AgCl-2/Pt-2) immergé en bas dans le contenu cimentaire du caisson, S=1.41 cm². 219

Figure 135 : Diagrammes d'impédance de Nyquist comparant le comportement de l'acier X65-1 et l'acier X65-2 en début d'immersion, S=1.41 cm². 220

Figure 136 : Comparaison entre les différentes vitesses de balayage, X65-5 (phase solide), t= 172 jours, acier actif. 221

Figure 137 : Courbe expérimentale avec balayages à 0.1mV/s positif et négatif. Effet de la chute ohmique, puis élimination du courant capacitif, acier X65-5, t=172 jours. 222

Figure 138 : Ajustement de la courbe VaOCP, courbe obtenue en combinant le balayage positif et le balayage négatif, X65-4, t=172 jours, cinétique d'activation. 224

Figure 139 : Évolution du paramètre de Geary-Stern avec le temps pour différents aciers. 225

Figure 140 : Évolution des densités de courant de corrosion obtenues par trois techniques électrochimiques (résistance de polarisation, Impédance et chronoampérométrie) sur le triplet T1 (X65-1/AgCl-1/Pt-1) immergé en bas dans le contenu cimentaire du caisson. 226

Figure 141 : Évolution en fonction de temps des densités de courant de corrosion obtenues par trois techniques électrochimiques (résistance de polarisation, Impédance et chronoampérométrie) sur le triplet T2 (X65-2/AgCl-2/Pt-2) immergé en bas dans le contenu cimentaire du caisson durant les 6 mois de fonctionnement. 227

Figure 142 : Évolution en fonction de temps des densités de courant de corrosion obtenues par trois techniques électrochimiques (résistance de polarisation, Impédance et chronoampérométrie) sur le triplet T3 (X65-3/AgCl-3/Pt-3) immergé en haut dans le surnageant du caisson. 228

Figure 143 : Évolutions en fonction de temps des densités de courant de corrosion obtenues par une technique électrochimique (résistance de polarisation et chronoampérométrie) sur le doublet D4 (X65-4/X65-Tube) immergé dans le contenu cimentaire du caisson au milieu. 229

Figure 144 : Évolutions en fonction de temps des densités de courant de corrosion obtenues par les techniques électrochimiques (résistance de polarisation et chronoampérométrie) sur le doublet D5 (X65-5/X65-Tube) immergé dans le contenu cimentaire du caisson au milieu. 229

Figure 145 : Pertes d'épaisseur cumulée des différents aciers du pilote. Pertes d'épaisseur obtenues à partir de la SIE. 230

Figure 146 : Composition en espèces minoritaires des solutions prélevées (surnageant et eau interstitielle) durant l'expérience à diverses dates. 254

Figure 147 : Cartographie et photographie MEB d'électrons secondaires présentant des phases de type $CaSO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4, $Ca_3(PO_4)_2$, Na_3PO_4, K_3PO_4. 255

Figure 148 : Fraction massique des espèces minoritaires des échantillons prélevés dans le MREA. Les divers échantillons sont prélevés : 1) à 1 cm en dessous du tube central en acier, 2) au

cœur même du solide, 3) à 1 cm au-dessus du tube central en acier, 4) à 5 mm au-dessus du tube central en acier, 5) à 5 mm en dessous du tube central en acier, 6) au cœur même du solide (à un endroit différent de la 2). 256

Liste des tableaux

Tableau 1 : Spécifications visées pour un suivi de la température, du pH et du potentiel redox des eaux de la formation Callovo-Oxfordienne. 44

Tableau 2 : Proportion massique des composants du clinker, avec leur notation. 49

Tableau 3 : Proportion massique des composants du laitier de haut fourneau. 51

Tableau 4 : Récapitulatif des contraintes et des informations apportées par différentes techniques électrochimiques selon six critères essentiels. 96

Tableau 5 : Composition chimique et propriétés physiques de l'acier au carbone X65 API 5L utilisé pour les expériences comme électrode de travail 108

Tableau 6 : Composition en éléments principaux de l'eau porale du COX naturelle. 112

Tableau 7 : Composition en sels minéraux d'un litre d'Eau de COX Reconstituée..... 112

Tableau 8 : Composition de la solution cimentaire FS50B. 113

Tableau 9 : Composition de la solution cimentaire FS10B. 114

Tableau 10 : Composition de la solution cimentaire FS10B fabriquée et injectée dans le pilotvitcor..... 114

Tableau 11 : Masses, avant l'exposition au coulis cimentaire FS10B, de 9 échantillons d'acier X65 cylindriques, identiques et numérotés de 0 à 8 et introduits dans le coulis du pilotvitcor au début de l'expérience 132

Tableau 12 : Mélanges de gaz utilisés pour représenter les différentes conditions auxquelles sera soumis l'eau de COX. 143

Tableau 13 : Concentration en sulfures théoriques et mesurées pour le barbotage à 80°C et 25°C du mélange **B : H_2S 0.8% CO_2 20%, N_2 79.2%.**..... 145

Tableau 14 : Résultats de la simulation de l'impédance obtenue à deux temps d'immersion pour les conditions A-25°C ; S=2 cm² 151

Tableau 15 : Résultats de la simulation de l'impédance obtenue pour les conditions A-80°C après 1 h de temps d'immersion ; S=2 cm² 152

Tableau 16 : Résultats de la simulation de l'impédance obtenue pour les conditions C-25°C, S=2 cm². . 156

Tableau 17 : Comparaison des valeurs de densité de courant de corrosion (µA/cm²) obtenues avec les différentes techniques pour toutes les conditions à t=60 h d'immersion. 157

Tableau 18 : Composition de la solution cimentaire FS10B. 181

Tableau 19 : Rapport massique eau/solide (ω_c) des échantillons de la phase solide prélevés à la fin des expériences 183

Tableau 20 : Constante de cellule pour toutes les configurations..... 190

Tableau 21 : Concentrations en espèces majeures des solutions analysées..... 192

Tableau 22 : Fraction massique des échantillons prélevés dans le MREA. Les divers échantillons sont prélevés : 1) à 1 cm en dessous du tube central en acier, 2) au cœur même du solide, 3) à 1 cm au-dessus du tube central en acier, 4) à 5 mm au-dessus du tube central en acier, 5) à 5 mm en dessous du tube central en acier, 6) au cœur même du solide (à un endroit différent de la 2). 207

Tableau 23 : Résultats de la simulation des diagrammes d'impédance obtenus avec les circuits de la figure 127 à différents instants, X65-3 (surnageant), S= 1,41 cm² 212

Tableau 24 : Résultats de la simulation des aciers X65-4 et X65-5 avec les circuits équivalents de la figure 130, S=1.41 cm². 215

Tableau 25 : Résultats de la simulation des diagrammes d'impédance obtenus avec les circuits de la figure 130 à différents instants, X65-1 (phase solide) S= 1,41 cm². 217

Tableau 26 : Résultats de la simulation des courbes obtenues avec l'acier X65-2 avec les circuits de la figure 130, S=1.41 cm². 220

Tableau 27 : Résultat des simulations d'ajustement des courbes obtenues par VaOCP pour différentes cinétiques 224

Tableau 28 : Pertes d'épaisseur et état électrochimique des différents échantillons d'acier utilisés dans le pilotvitcor. 231

Symboles et abréviations

HA : Haute Activité

MA-VL : Moyenne Activité-Vie Longue

COX: Callovo-Oxfordien

MREA: Matériau de Remplissage de l'Espace Annulaire

p_{CO2} : pression partielle de CO_2 (atm)

ESH : Electrode Standard à Hydrogène

ENH : Electrode Standard à Hydrogène

pH : Potentiel Hydrogène

i_a : courant anodique (A)

i_c : courant cathodique (A)

$E^0{}_{ox/red}$: potentiel standard (V)

$E_{\mathrm{ox/red}}$: potentiel d'équilibre (V)

R : constante des gaz parfaits (mol^{-1} K^{-1})

z : valence

F : constante de Faraday (c mol^{-1})

T : Température (°C ou K)

a_{ox} : activité de l'oxydant

a_{red} : activité du réducteur

k : constante de cinétique

ΔG : enthalpie libre (J)

i_{corr} : courant de corrosion (A cm^{-2})

$i_{corr,eff}$: courant de corrosion effectif (A cm^{-2})

S_{active} : surface électrochimiquement active (cm^{-2})

OCP : Open Circuit Potential (V)

C_{DL} : capacité de double couche (F)

C_{PEH} : capacité du plan externe de Helmotz (F)

C_{dif} : capacité de la couche diffuse (F)

φ_0 : potentiel d'équilibre de l'électrode (V)

φ_1 : potentiel d'électrode (V)

η : surtension d'électrode (V)

η_a : surtension anodique (V)

η_b : surtension cathodique (V)

i : densité de courant (A ohm^{-1})

i_L : densité de courant limite (A ohm^{-1})

D : coefficient de diffusion (m^2 s^{-1})

δ : épaisseur de la couche de diffusion (m)

C : concentration dans la solution (mol.m^{-3})

E : potentiel de l'électrode de travail (V)

E_{app} : potentiel apparent (V)

R_e : résistance d'électrolyte (ohm)

I : courant (A)

ECS : Electrode de Calomel Saturé

WE : Working Electrode

RE : Reference Electrode

CE : Contre Electrode

LPR : Linear Polarization Resistance

EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy

VaOCP : Voltammetry around OCP

CA : Chronoampérométrie

E_{corr} : potentiel de corrosion (V)

I_{corr} : courant de corrosion (A)

$b_a \; et \; b_c$: respectivement coefficients anodique et cathodique de Tafel (mV^{-1})

β_a et β_c : pentes anodique et cathodique (mV)

ρ : résistivité électrique (ohm cm^{-2})

σ : conductivité électrique (S cm^{-2})

l : distance dépendant de la configuration géométrique (m)

R_p : Résistance de polarisation (ohm)

B : coefficient de Geary-Stern

V_{cor} : vitesse de corrosion (mm/an)

f_c : fréquence de coupure

R_{ct} : résistance de transfert de charges (ohm)

ω : pulsation

Y_0 : admittance à ω = 1 rad.s^{-1}

n : coefficient de CPE

M : masse molaire (g mol^{-1})

ECR : Eau de COX Reconstituée

ECN : Eau de COX Naturelle

PSMP : Porte Sonde Multi-Paramétrique

x_σ^1 est la fraction molaire de sulfures en solution

P_σ : la pression partielle des sulfures (atm)

$H_{\sigma,s}$: est la constante de Henry (atm^{-1})

δ : épaisseur de la couche diffuse (cm)

CCD : corrosion current density (A cm^{-2})

ρ_{sol} : masse volumique de la phase solide (g cm^{-3})

α : fraction massique en eau libre

φ : porosité

T1 : Echantillon d'acier dans la partie inférieure du pilote (triplet d'électrodes)

T2 : Echantillon d'acier dans la partie inférieure du pilote (triplet d'électrodes)

T3 : Echantillon d'acier dans la partie supérieure du pilote (triplet d'électrodes)

D4 : Echantillon d'acier dans le milieu du pilote (doublet d'électrodes)

D5 : Echantillon d'acier dans le milieu du pilote (doublet d'électrodes)

R_{ct} : résistance du film (ohm)

HF et THF : hautes fréquences et très hautes fréquences

BF : basses fréquences

W : Warburg

I_F : courant faradique (A)

I_C : courant capacitif (A)

I_p et I_n : courants de balayage positif et négatif (A)

$i_{corr\ app}$: courant apparent mesuré par les méthodes électrochimiques (A cm^{-2})

p : la porosité totale

p_{sat}: est la fraction de porosité du MREA remplie par l'électrolyte

p_{crit} : porosité critique

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La connaissance de la vitesse de corrosion des matériaux métalliques qui seront utilisés dans le projet français de stockage géologique des déchets radioactifs ou Cigéo (Centre Industriel de stockage Géologique) et, en particulier, du chemisage en acier des déchets Haute Activité demeure un enjeu important dans le concept de stockage actuel. La vitesse de corrosion d'un matériau peut être déterminée de manière directe, en fonction de la perte de masse du matériau, ou indirectement, selon l'évolution de paramètres liés aux réactions induites par les phénomènes de corrosion. L'analyse de l'évolution des paramètres physico-chimiques (température, pH, redox, conductivité) demande de faire appel à un large spectre de connaissances pluridisciplinaires. Ce type d'analyse renseigne sur l'aspect qualitatif de la corrosion (état actif, passif ou immunisé), sans renseigner sur la cinétique réelle des réactions de corrosion. Il en est de même pour les mesures gravimétriques qui sont limitées en termes de compréhension des mécanismes de corrosion, de suivi en continu, d'identification des différentes phases de la corrosion. Ces méthodes ne permettent donc pas un suivi continu et une compréhension des mécanismes de corrosion contrôlant l'interface acier/milieu de stockage, permettant uniquement d'accéder à une vitesse moyenne sur la période d'exposition de l'acier au milieu « corrosif » de stockage. La présente thèse vise à développer, optimiser et valider une méthodologie basée sur les techniques robustes, éprouvées, complètes d'interrogation des capteurs électrochimiques pour le suivi continu de la cinétique de corrosion des chemisages HA, constitués d'acier au carbone de type API 5L X65, en situation de stockage.

L'ensemble de cette méthodologie, permettra, en plus de mieux comprendre les mécanismes de corrosion, de maîtriser les mesures des cinétiques de réaction de corrosion par l'inter-calibration et l'inter-comparaison des différentes réponses des électrodes. La validation des résultats obtenues de ces capteurs en termes de fiabilité, de sensibilité, de robustesse et de longévité conduira ainsi à une extrapolation plus aisée de la corrosion sur le long terme.

Le travail de thèse doit donc permettre d'apporter des éléments probants de démonstration de la mesure de corrosion par des méthodes électrochimiques et définir une première solution de mesure.

Pour atteindre ces objectifs majeurs, des objectifs secondaires ont été définis.

La première étape de définition d'objectifs secondaires est la sélection des milieux « corrosifs » pertinents à étudier, représentatifs des conditions de stockage. Les milieux retenus sont :

- Une eau interstitielle synthétique de la formation d'argilites du Callovo-Oxfordien sous trois types d'atmosphères contrôlées (l'étude est réalisée dans une cellule électrochimique thermostatée de type batch au BRGM à Orléans).

- Une eau interstitielle naturelle du Callovo-Oxfordien (étude réalisée en continu grâce à un dispositif mis en place sur le site de Bure).

- Un matériau cimentaire, actuellement le plus élaboré comme matériau de remplissage de l'espace annulaire ou MREA, (étude effectuée dans un pilote-corrosion au BRGM à Orléans).

En seconde étape de définition d'objectifs secondaires, il s'est agi d'optimiser et valider une méthodologie basée sur des techniques électrochimiques robustes, éprouvées et complètes pour le suivi en continu de la cinétique de corrosion de l'acier au carbone au contact de tous ces milieux. Les mesures électrochimiques sont complétées par un ensemble de mesures potentiométriques redondantes, réalisées en continu afin d'avoir la meilleure vue d'ensemble

des phénomènes qui se produisent dans le milieu : température, pH, potentiel redox, concentrations en sulfures, conductivité du milieu, alcalinité. L'un des objectifs est aussi de développer un jeu d'électrodes de référence pérennes pouvant durer le plus longtemps possible dans les milieux étudiés.

Les actions résultant de ces objectifs majeurs et secondaires ont permis la réalisation d'expériences et d'interprétations qui ont conduit à améliorer les connaissances sur les mécanismes impliqués dans le processus de corrosion de l'acier X65 API 5L dans les conditions fixes initialement définies.

La thèse comporte donc les chapitres suivants :

- le premier chapitre est consacré à la revue bibliographique de la mesure de la corrosion dans les conditions de stockage ainsi que des techniques électrochimiques potentiellement utilisables.

- le deuxième chapitre décrit les matériels et les méthodes utilisées dans ce travail de thèse.

- le troisième chapitre présente les résultats et les interprétations des mesures de la corrosion dans l'eau de COX naturelle, et dans l'eau de COX synthétique.

- le quatrième chapitre est consacré aux résultats et les interprétations des mesures de la corrosion dans le MREA (pilote de corrosion « *pilotvitcor* »).

- Une conclusion générale avec perspectives, vient résumer les principales réalisations en rapport avec les objectifs initiaux majeurs et secondaires du projet de thèse.

- finalement des annexes présentent les rappels les plus importants et certains résultats, bruts ou élaborés, nécessaires pour approfondir certains chapitres.

Chapitre 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE 28
1.1 Le stockage des déchets radioactifs 38
1.1.1 Les déchets radioactifs 38
1.1.2 Le projet CIGEO : stockage géologique profond pour les déchets HA et MA-VL 39
1.1.3 Présentation générale de l'alvéole HA 41
1.1.4 Les enjeux scientifique et technique 43
1.1.5 Exigences sur l'instrumentation du stockage 44
1.1.6 Les argilites du Callovo-Oxfordien et l'eau porale 44
1.1.7 Évolution des conditions de stockage 46
1.1.8 Le matériau de remplissage de l'espace annulaire (MREA) 47
1.1.8.1 Composition du MREA 47
1.1.8.2 Analyse des composants d'une matrice cimentaire 48
1.1.8.3 Analyse des autres composés utilisés dans le MREA 54
1.1.8.4 Analyses de la formulation précédente de MREA (FS50-B) par l'Andra 56
1.2 Corrosion des aciers 57
1.2.1 Généralités sur la corrosion 57
1.2.1.1 Processus électrochimique 57
1.2.1.2 Corrosion et électrode mixte 58
1.2.1.3 Potentiel d'équilibre et diagramme de Pourbaix 59
1.2.2 Mécanismes généraux de la corrosion 60
1.2.2.1 Corrosion généralisée 60
1.2.2.2 Passivité du métal 60
1.2.2.3 Passivité dans les bétons 61
1.2.2.4 Mise en évidence de la passivation 62
1.2.2.5 Corrosion localisée 63
a) Corrosion galvanique 63
b) Corrosion par crevasse 63
c) Corrosion par piqûre 63
d) Corrosion par aération différentielle 64
1.2.3 Corrosion du fer en milieux aqueux souterrains 64
1.2.3.1 Conditions convectives 64
1.2.3.2 Potentiel redox 64
1.2.3.3 Milieu aéré 65
1.2.3.4 Milieu anaérobie 65

1.2.3.5 Influence des solutés 65
1.2.3.6 Influence de la température 66
1.2.4 Corrosion dans les milieux cimentaires 67
1.2.4.1 Influence de la solution interstitielle 67
1.2.4.2 Influence de l'oxygène 67
1.2.4.3 Corrosion dans un milieu dense et poreux 68
1.2.5 Corrosion en eau porale des argilites du COX 70
1.2.5.1 Influence de la concentration en argilites 70
1.2.5.2 Cinétiques de corrosion 70
1.2.5.3 Influences des bactéries sulfato-réductrices 72
1.2.5.4 Influence de la pression partielle en CO_2 73
1.2.5.5 Récapitulatifs des principaux résultats 74
1.3 Bases théoriques de la mesure de la corrosion 74
1.3.1 Notion d'électrode 75
1.3.2 Mesure du potentiel d'électrode 75
1.3.3 Double couche électrochimique 75
1.3.4 Polarisation d'électrode 76
1.3.4.1 Surtension d'activation 77
1.3.4.2 Polarisation de diffusion 77
1.3.4.3 Polarisation de réaction 78
1.3.4.4 Contribution de la chute ohmique 78
1.3.4.5 Détermination des différents types de polarisation 79
1.3.5 Le système de mesure 79
1.3.5.1 La référence 79
1.3.5.2 Contrôle de la polarisation 80
1.3.6 Techniques électrochimiques pour la mesure de la corrosion généralisée 81
1.3.6.1 Techniques de polarisation 81
a) La méthode de Tafel 81
b) Résistance de Polarisation linéaire (LPR) 83
c) VaOCP (Voltammetry Around Open Circuit Potential) 84
1.3.6.2 Méthodes transitoires 85
a) Définition de l'impédance 85
b) Représentations de l'impédance 86
c) Couplage courant faradique-courant capacitif 87
d) Processus de diffusion 89
1.3.6.3 Bruit électrochimique 90

1.3.7 Domaine de validité des mesures électrochimiques 91
1.3.8 Application aux mesures *in situ* 92
1.3.8.1 Anneau de confinement 92
1.3.8.2 Mesure de résistivité 93
1.3.9 Récapitulatif des techniques et sélection 95
1.4 Mesure de la corrosion dans les milieux cimentaires 96
1.4.1 Mécanismes de la corrosion en milieu cimentaire 96
1.4.1.1 Etat actif 97
1.4.1.2 Acier passif 98
1.4.2 Corrosion dans le MREA 100
1.5 Conclusion 102
Chapitre 2 : Matériels et méthodes 104
2.1 Introduction 108
2.2 Matériau d'étude : Acier au carbone X65 API 5L 108
2.2.1 Electrode d'acier dans l'Eau de COX Naturelle (ECN) 108
2.2.2 Electrode d'acier dans l'Eau de COX Reconstituée(ECR) 109
2.2.3 Electrodes d'acier dans le milieu cimentaire (pilote) 110
2.3 Milieux d'étude 111
2.3.1 Eau porale de COX naturelle (ECN) 111
2.3.2 Eau de COX reconstituée (ECR) 112
2.3.2.1 Expériences conduites en conditions anoxiques 112
2.3.2.2 Expériences conduites en présence de sulfure 112
2.3.2.3 Expériences conduites en conditions oxiques 113
2.3.3 Coulis cimentaires 113
2.3.3.1 Coulis cimentaires III/C-FS50B 113
2.3.3.2 Coulis cimentaire III/A-FS10B dans le Pilotvitcor 113
2.3.3.3 Solution cimentaire Coulis III/A-FS10B suivant un protocole d'hydratation, préalable et complet, de la bentonite 114
2.4 Les dispositifs d'étude 114
2.4.1 PSMP pour l'étude en ECN 114
2.4.2 Réacteur pour l'étude de l'ECR et ses variantes 117
2.4.3 Dispositif pilote corrosion « Pilotvitcor » pour l'étude en milieu cimentaire 119
2.4.3.1 Électrodes de référence et électrodes auxiliaires (contre-électrodes) 121
2.4.3.2 Montages pour la mesure de la corrosion 122
2.4.3.3 Autres sondes présentes dans le pilotvitcor et leurs appareillages 122
2.4.3.4 Positionnements des diverses électrodes et sondes dans le pilotvitcor 123

2.4.3.5 Appareillages d'électrochimie présents autour du pilotvitcor 125
2.5 Techniques électrochimiques utilisées pour l'évaluation du comportement electrochimique de l'acier X65 125
2.5.1 Suivi du potentiel libre de corrosion (OCP ou E_{corr}) 125
2.5.2 Suivi Potentiostatique : SIc 125
2.5.3 Méthode de Tafel 126
2.5.4 Technique de résistance de polarisation linéaire (LPR) 126
2.5.5 Chronoampérométries autour de l'OCP 127
2.5.6 Voltammétrie autour du potentiel de libre circuit (VaOCP) 127
2.5.7 Méthodes transitoires : spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 129
2.5.8 Détermination de la vitesse de corrosion (V_{corr}) 130
2.5.9 Méthode de corrosimétrie gravimétrique (par perte massique de métal) 130
2.5.9.1 Mise en œuvre de la technique 130
2.5.9.2 Application au pilote corrosion 131
2.6 Mesures physicochimiques d'analyse 132
2.6.1 Dosage des sulfures en solution dans le coulis 132
2.6.2 Dosage de l'alcalinité en solution dans l'eau cimentaire 133
2.6.3 Diffractométrie des rayons X (DRX) 134
2.6.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 135
2.6.5 Analyse élémentaire par combustion 136
2.7 Méthodologie électrochimique spécifique adoptée 136
3. Chapitre 3 : Eau de COX Reconstituée et ses variantes 139
3.1 Introduction 143
3.2 Physico-chimie de l'ECR avec différents barbotages 143
3.3 Potentiel à circuit ouvert (OCP) 146
3.4 Courbes de Tafel 147
3.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 149
3.5.1 Condition A (CO_2 1%, N_2 99) 149
3.5.2 Condition B: H_2S 0.8% CO_2 20%, N_2 79,2% 153
3.5.3 Condition C: O_2 20%, N_2 80% 154
3.6 Vitesses de corrosion 157
3.7 Conclusion 159
4. Chapitre 4 : Corrosion de l'acier au contact de l'ECN 161
4.1 Introduction 165
4.2 Évolution de la température 165
4.3 Stabilité des électrodes Ag/AgCl 166

4.4 Potentiels redox Electrodes Ag_2S/Ag 167
4.5 Potentiels redox 167
4.6 Mesure du pH 168
4.7 Mesures de corrosion électrochimique sur le triplet incluant l'électrode de travail CS-X65 169
4.7.1 Potentiel à circuit ouvert (OCP) 169
4.7.2 Mesures d'impédance 170
4.7.3 Densités de courant de corrosion. 172
4.7.4 Mesures de corrosion par perte de masse sur l'électrode CS-X65 (travail et libre) 173
4.7.5 Discussion 173
4.8 Conclusion 175
5. Chapitre 5 : CORROSION DE L'ACIER AU CONTACT DU MATERIAU DE REMPLISSAGE 177
5.1 Introduction 181
5.2 Description du coulis cimentaire dans le pilote *pilotvitcor* 181
5.2.1 Porosité et surface électrochimiquement active 182
5.2.2 Évolution de la coloration du coulis 184
5.2.3 Paramètres physico-chimiques 185
5.2.3.1 Mesure de la température dans le pilote 185
5.2.3.2 Suivi du pH 186
5.2.3.3 Suivi de la conductivité dans le surnageant et la phase solide 187
5.2.3.4 Teneur en oxygène (par oxymètre) 190
5.2.3.5 Concentration des espèces principales 192
5.2.3.6 Suivi du potentiel redox dans le coulis et dans le surnageant 193
5.2.3.7 Suivi de la réponse des électrodes Ag_2S/Ag 194
5.3 Comparaison des modes de préparation du coulis cimentaire 196
5.4 Analyses des solides par DRX et MEB 197
5.4.1 Analyses par DRX des phases minérales constitutives du MREA 197
5.4.2 Analyses par MEB-EDS des phases minérales constitutives du MREA 201
5.4.2.1 Photographie MEB et analyse des phases 201
5.4.2.2 Cartographies d'électrons secondaires sur le MREA 204
5.4.3 Analyses élémentaire par combustion d'échantillons solides de MREA 206
5.4.4 Bilan des mesures physico-chimiques des solides 207
5.5 Récapitulatif sur la physico-chimie du coulis cimentaire 207
5.6 Comportement de l'acier X65 API 5L dans le coulis de MREA 208
5.6.1 Suivi des potentiels des électrodes X65-1, X65-2, X65-3, X65-4 et X65-5 208
5.6.2 Mesures d'impédance (SIE) 209

5.6.2.1 Mesures dans le surnageant 209
5.6.2.2 Mesures dans la phase solide 212
5.6.3 Méthode de résistance de polarisation linéaire (LPR) et Chronoampérométrie (CA) 220
5.6.4 Détermination du paramètre de Geary-Stern par VaOCP 222
5.7 Densité de courant de corrosion 225
5.7.1 Triplet T1 225
5.7.2 Triplet T2 226
5.7.3 Triplet T3 227
5.7.4 Doublets D4 et D5 228
5.7.5 Pertes d'épaisseur 230
5.8 Synthèse des résultats de corrosion 231
5.8.1 Validité des mesures électrochimiques effectuées 231
5.8.2 Variations de la vitesse de corrosion et mécanismes 231
5.8.3 Comparaison de la vitesse de corrosion entre le milieu « bulk » et le milieu poreux 233
5.9 Conclusion 235
6. Conclusion générale 238
7. Références 244
Annexe 1 Composition chimique des échantillons de surnageant et de solution interstitielle 254
Annexe 2 Cartographie et photographie MEB d'électrons secondaires d'échantillons de MREA 255
Annexe 3 Composition chimique des échantillons solides de MREA 256

1.1 Le stockage des déchets radioactifs

1.1.1 Les déchets radioactifs

La radioactivité est le phénomène physique par lequel un noyau atomique instable se transforme spontanément en d'autres atomes par désintégration, en émettant des particules de matière (électrons neutrons, noyaux d'hélium), et en perdant de l'énergie. Les particules émises ont un effet ionisant sur la matière extérieure au système, notamment sur les êtres vivants, qui dépend de l'intensité, ainsi que de la durée d'exposition. Ces particules créent des perturbations locales au niveau des cellules, qui peuvent entrainer un développement du cancer à long terme, ou un syndrome d'irradiation aiguë mortel en cas d'exposition intense ou prolongée. Elle est mesurée en Becquerel (Bq) correspondant au nombre de désintégrations par seconde.

Des sources de radioactivité naturelles existent sur terre : le rayonnement cosmique, qui augmente avec l'altitude, le rayonnement provenant de la croute terrestre, et l'ingestion/inhalation de minéraux ou de gaz contenant des substances radioactives. Le danger principal de la radioactivité provient cependant des sources artificielles de rayonnement. Le Sievert (Sv) est utilisé pour évaluer la dose reçue par un organisme vivant. Le rayonnement de l'environnement sur terre est de 0,2 à 1,0 µSv/h. Les niveaux 1 mSv/h, ou 100 mSv en dose cumulée, représentent généralement les seuils de radioactivité considérés comme dangereux pour des organismes biologiques.

Les déchets radioactifs sont des matières qui contiennent de la radioactivité, et dont aucune utilisation ultérieure n'est prévue ou envisagée pour eux. Ils diffèrent des matières radioactives. La majorité des déchets radioactifs français provient de l'industrie électronucléaire pour la production d'électricité (*figure 1*). Mais d'autres déchets proviennent aussi de la recherche scientifique, de l'industrie de la défense, des autres industries non électronucléaires, et du secteur médical.

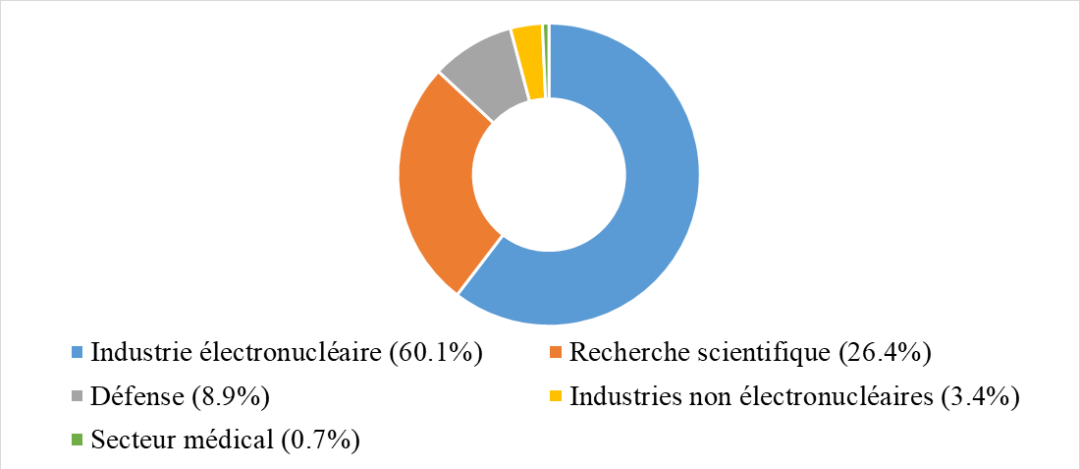


Figure 1 : Répartition par secteur d'activité des déchets radioactifs en France

Fin 2020, il y avait 1 700 000 m^3 de déchets radioactifs en France, pris ou destinés à être pris en charge par l'Andra. En fonction de leur composition, ils sont plus ou moins radioactifs (forte, moyenne, faible, très faible radioactivité) pendant plus ou moins longtemps (vie longue, vie courte, vie très courte). 90% d'entre eux sont des déchets à Très Faible Activité TFA.

Les déchets à Faible ou Moyenne Activité –Vie Courte FMA-VC et TFA sont entreposés sur leurs sites de production, avant leur évacuation vers les centres de stockage de l'Andra existants. Ils seront ainsi définitivement stockés en surface jusqu'à atténuation de leur radioactivité. Les déchets radioactifs Moyenne Activité Vie longue MA-VL, et Haute Activité HA, sont destinés à un stockage géologique profond. Les déchets HA, même si leur quantité est plus faible, sont ceux présentant la majeure partie de la radioactivité (*figure 2*). Ils sont issus directement du combustible utilisé pour la production de l'énergie nucléaire.

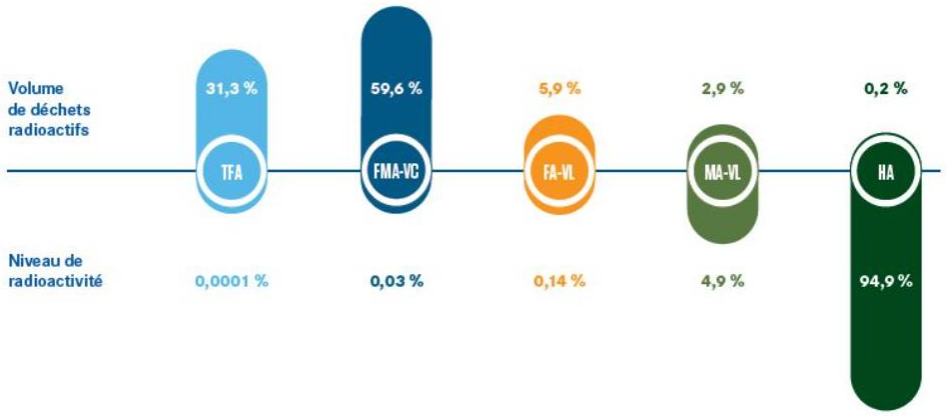


Figure 2 : Répartition (en %) du volume des déchets radioactifs en France et de leur niveau de radioactivité

1.1.2 Le projet CIGEO : stockage géologique profond pour les déchets HA et MA-VL

Cigéo (Centre Industriel de stockage Géologique) est le projet français de centre de stockage profond de déchets radioactifs. Il est conçu pour stocker les déchets hautement radioactifs et à durée de vie longue produits par l'ensemble des installations nucléaires actuelles, jusqu'à leur démantèlement, et par le traitement des combustibles usés utilisés dans les centrales nucléaires.

Depuis 1991, des recherches ont été menées, selon différentes voies, sur la gestion des déchets radioactifs les plus dangereux. Ces recherches ont abouti au choix du stockage géologique profond, en 2006, dont les études ont été confiées à l'Andra. Pour étudier et concevoir le stockage géologique profond, l'Andra a conduit des recherches dans différentes disciplines allant de la géologie à la simulation numérique en passant par les études sur les matériaux ou encore l'environnement.

L'Andra développe et utilise des outils spécifiques pour mener à bien sa recherche parmi lesquels son laboratoire souterrain de recherche (LSR) en Meuse et Haute Marne créé à -490m dans la couche d'argilites du Callovo-Oxfordien (COX). Creusé à partir de 2000, le LSR permet l'observation et la mesure *in situ* des nombreuses propriétés de l'argile du Callovo-Oxfordien, tout comme la mise au point de techniques d'ingénierie (creusement–soutènement).

Le concept d'un stockage multi-barrière des déchets à haute activité (HA) a été défini (*figure 3*). Le colis primaire est constitué d'un conteneur en acier inoxydable renfermant les déchets, lui-même intégré dans un conteneur de stockage. L'ensemble est ensuite placé dans l'alvéole creusée au sein de la couche d'argilites, qui comprend un chemisage inséré dans l'alvéole pour garantir la réversibilité du stockage. Il est envisagé d'injecter un matériau de remplissage de nature cimento-bentonique entre le chemisage et la paroi de l'alvéole. Ce matériau est nommé « matériau de remplissage de l'espace annulaire » ou MREA.

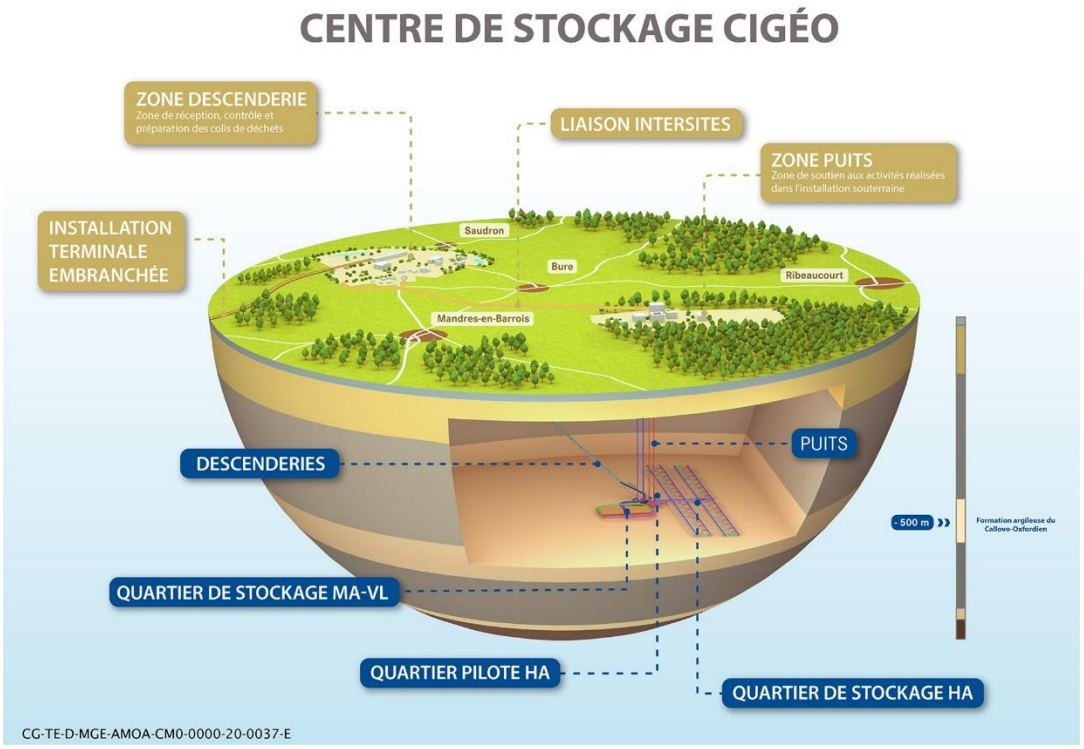


Figure 3 : Illustration de l'organisation des installations du centre de stockage Cigéo [Andra].

A ce jour, les matériaux envisagés pour le conteneur de stockage HA et le chemisage sont des aciers non ou faiblement alliés. Le matériau cimentaire utilisé pour remplir l'espace annulaire séparant la roche du chemisage devrait limiter de manière importante le transport de l'oxygène (*figure 4*). Par conséquent, les quelques traces d'oxygène restantes dans les éventuelles porosités seront rapidement consommées pour former les produits de corrosion du fer à la surface du chemisage. Il est donc admis que les phénomènes de corrosion à la surface du chemisage se produiront essentiellement en milieu désaéré.

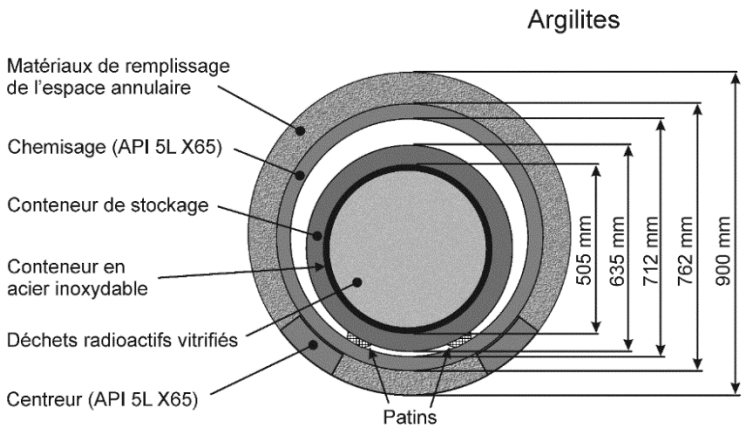


Figure 4 : Représentation d'une alvéole HA pour conteneur de type AVM[1] (Atelier de Vitrification de Marcoule) [Andra].

[1] Les déchets pris en compte dans les études de conception de Cigéo.

Dans le cadre de ce projet de stockage géologique, la surveillance des ouvrages doit répondre aux besoins de connaissances nécessaires à l'exploitation du stockage et à sa gestion réversible, aux analyses de sûreté en exploitation et après fermeture. Cela doit permettre d'assurer et de contrôler le bon fonctionnement de l'installation, conformément à son référentiel de sûreté, mais aussi d'acquérir un retour d'expérience qui sera exploité pour la conception des ouvrages et des tranches suivantes de l'installation et pour les révisions de sûreté périodiques en exploitation et après fermeture.

Un système de monitoring serait mis en œuvre dès la construction et maintenu au-delà des premières fermetures partielles d'alvéoles de stockage. L'objectif est de vérifier le comportement attendu et d'amener des éléments de connaissance additionnels à ceux issus de la modélisation et des études actuellement réalisées en laboratoires de surface et dans le LSR de Meuse Haute-Marne, pour alimenter la prise de décision, au fur et à mesure du processus de stockage. L'accent est ici placé sur la vérification des évolutions phénoménologiques en visant notamment à :

- Confirmer les connaissances intervenant dans l'évaluation de sûreté à long terme et préciser les modèles, sur la base de données obtenues *in situ* (échelle, construction, exploitation), dans le cadre des réévaluations périodiques des ouvrages. Il s'agit ici de la confirmation des modèles phénoménologiques et des paramètres intervenant dans l'évaluation de la sûreté à long terme de Cigéo. En vérifiant la cohérence des mesures effectuées *in situ* lors des premières décennies de la vie du stockage avec les résultats des calculs, la confiance dans l'évaluation de la sureté à long terme est confortée.

- Observer les évolutions des ouvrages et des conditions d'environnement nécessaires à une gestion réversible,

- Surveiller certaines évolutions susceptibles d'influer sur la sûreté d'exploitation, en complément et en lien avec les dispositions de sûreté opérationnelle prévues par le « contrôle- commande ».

1.1.3 Présentation générale de l'alvéole HA

Les alvéoles HA sont situées dans des quartiers dédiés (*figure 5*). Les alvéoles sont placées perpendiculairement à la galerie d'accès qui les dessert.

Le composant « alvéole HA » du stockage Cigéo est conçu pour un stockage réversible des colis de déchets de haute activité (HA) vitrifiés, issus des opérations de traitement du combustible usé, et certains colis MA-VL vitrifiés. Ces colis peuvent être exothermiques.

L'alvéole HA est un micro-tunnel montant[2], avec une pente de 2 % $\pm$1 % de l'ordre de 80 à 150 mètres de longueur. Il comprend une partie utile destinée au stockage des colis de stockage et une tête d'alvéole intégrant les équipements d'exploitation et de fermeture de l'alvéole (*figure 6*).

Pendant la phase de fonctionnement, les colis et le bouchon d'alvéole sont chargés dans l'alvéole et positionnés à leur emplacement de stockage par un robot pousseur. Durant cette phase, l'alvéole est constituée de dispositifs assurant des fonctions de sûreté « passifs » complétés par de la surveillance et le contrôle de l'alvéole assurés par des dispositifs actifs Lors des opérations de retrait d'exploitation, les colis de l'alvéole sont retirés à l'aide de robots de retrait.

[2] Depuis la tête (débouchant en galerie d'accès) vers le fond.

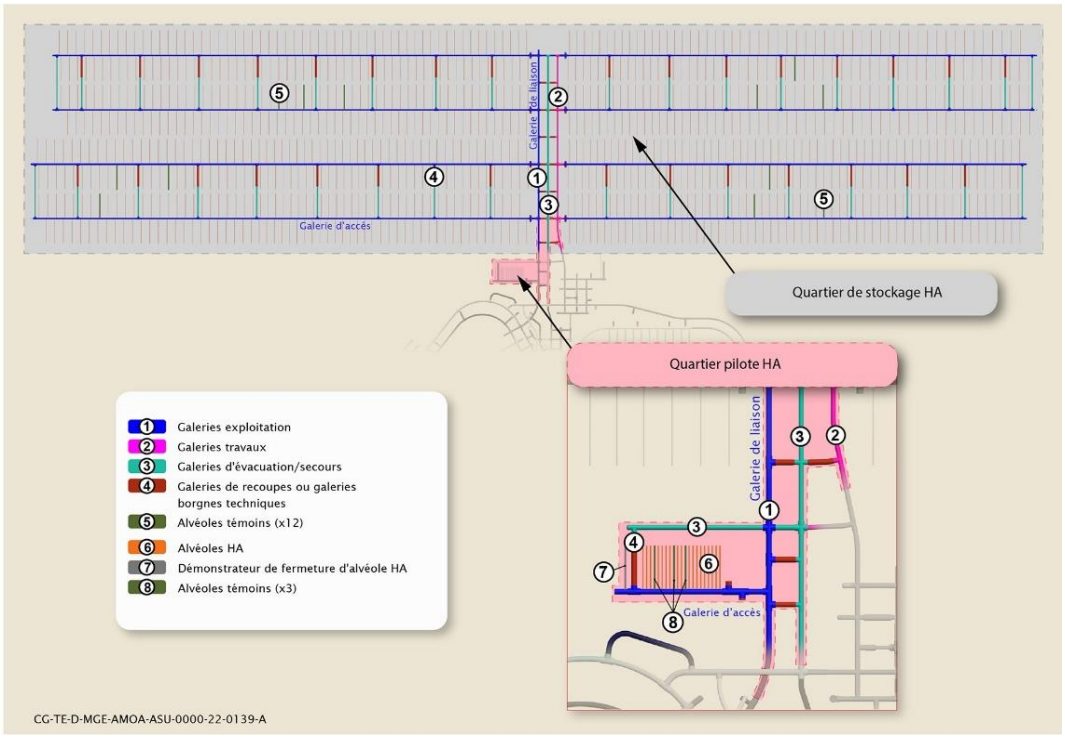


Figure 5 : Schéma de principe du quartier pilote HA et du quartier de stockage HA de l'INB Cigéo à terminaison [Andra].

Lors des opérations de fermeture, les dispositifs de surveillance de l'alvéole sont arrêtés au fur et à mesure du remblayage de la galerie d'accès aux alvéoles. À partir de ce moment, l'alvéole est complètement passive.

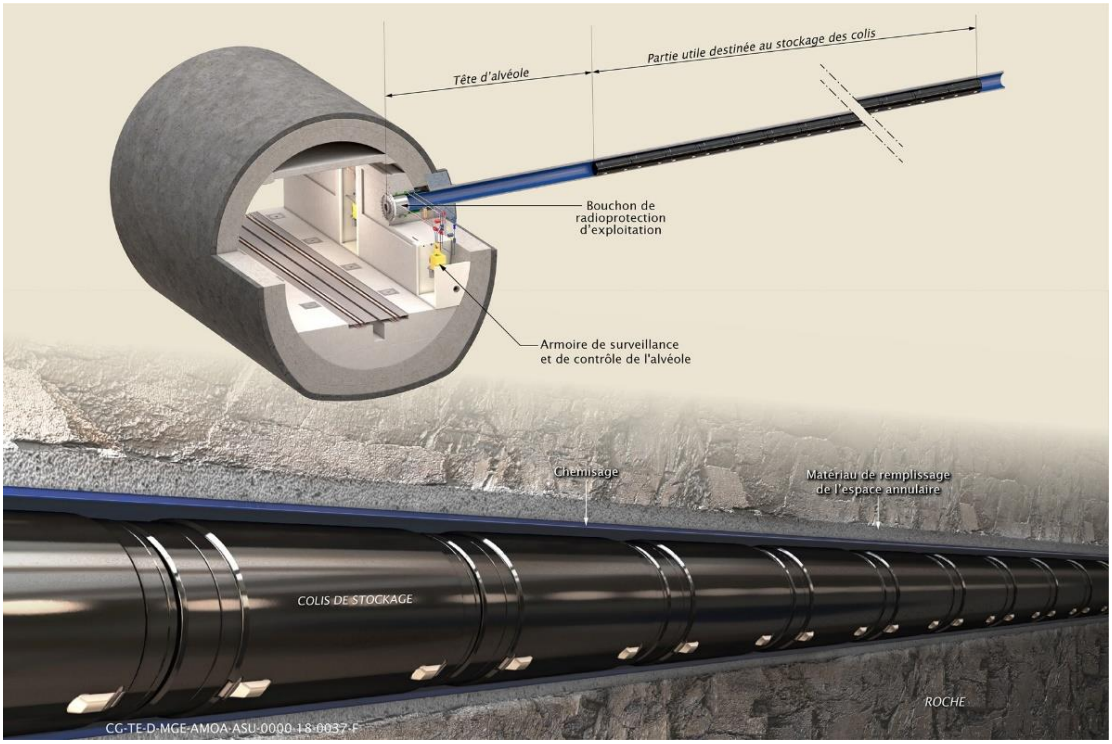


Figure 6 : Vue générale en écorché d'une alvéole HA et de sa galerie d'accès [Andra].

1.1.4 Les enjeux scientifique et technique

Parmi les différentes mesures d'intérêt, en plus du suivi de la qualité des eaux porales de la formation COX (eaux carbonatées, chlorurées, sulfatées et particulièrement corrosives vis-à-vis des aciers non alliés, qui seront présentées au paragraphe 1.1.3), le suivi de la corrosion des tubes de chemisage (colis) HA (*figure 7*) est considéré comme très important pour plusieurs raisons ayant trait à l'intégrité, à la sureté à long terme et la réversibilité du stockage.

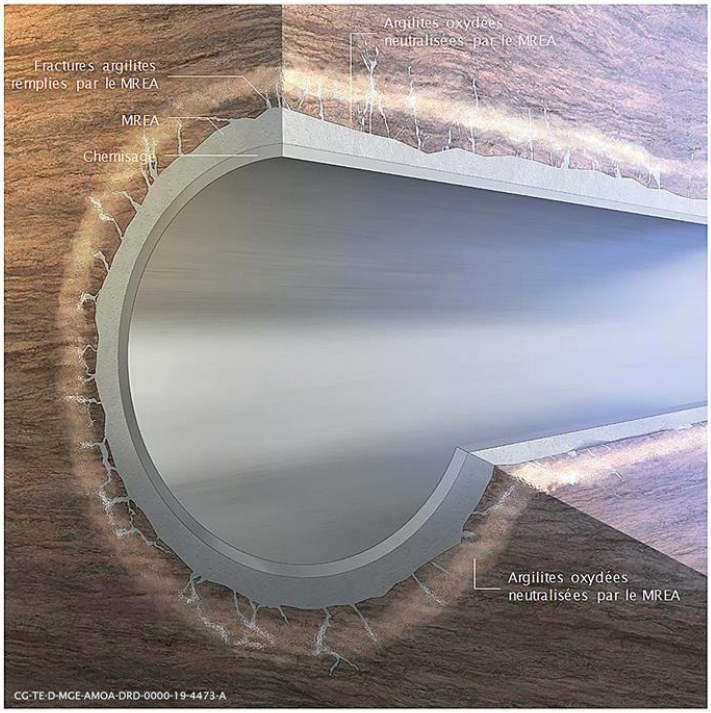


Figure 7 : Tube de chemisage au contact avec le MREA et les argilites

En effet, dans le concept actuel des alvéoles pour les déchets HA, les tubes de chemisage HA seront constitués d'un acier au carbone (X65 API 5L) et l'espace entre le chemisage en acier au carbone et la roche sera comblé par un matériau de remplissage de type cimento-bentonitique (MREA). Cette disposition vise à accroitre la maitrise des cinétiques de corrosion du chemisage en acier au carbone lorsque celui-ci sera en contact avec l'eau porale de COX, eau du Dogger, carbonatée, chlorurée, sulfatée, initialement sans sulfure d'hydrogène. La protection de l'acier sera obtenue par un effet de tampon basique induit par le MREA qui sépare le chemisage de l'argilite oxydée en champ proche de l'alvéole (*figure 7*). Le maintien de la passivation de l'acier du chemisage conduira à des vitesses de corrosion corrélables au flux de migration de l'eau porale de COX à travers la couche cimentaire.

La formulation du MREA n'est pas arrêtée. Lors de la mise en place du matériau, différentes configurations géométriques pourraient être rencontrées, comme une interface multicouche (acier, matériau cimentaire, argilite) ou une interface plus désordonnée, par exemple : argilite localement au contact du chemisage HA et matériau cimentaire au voisinage. Les bétons bas pH sont retenus comme composants de certains ouvrages du stockage profond Cigéo, comme les ouvrages de fermeture (scellements et bouchon d'alvéole de déchets HA), afin notamment de limiter les interactions chimiques avec les composants argileux. Ils pourraient également être envisagés en interface entre la roche argileuse et les composants métalliques des alvéoles de déchets HA. Dans le cas de ciments à bas pH, en raison de leur pH et notamment en présence d'H_2, issu de la corrosion des aciers ou de la radiolyse des déchets, une activité

bactérienne du type sulfato-réductrice ou thiosulfato-réductrice, pourrait se développer dans ces bétons. Cette activité bactérienne produit de l'hydrogène sulfureux (sous la spéciation $H_2S/HS^-/S^{2-}$ selon le pH), qui est connue pour avoir une influence non négligeable sur la corrosion des aciers non alliés en situation de stockages. Des sulfures d'hydrogène pourraient également provenir directement de la matrice cimentaire utilisée dans la composition du MREA.

Pour toutes ces conditions, les mesures directes ou indirectes de la corrosion des tubes des chemisages, en plus des mesures indispensables comme la température, le pH et le potentiel d'oxydo-réduction (et éventuellement le potentiel pris par une électrode ionique spécifique des sulfures, l'électrode de Ag_2S/Ag) du milieu aqueux sont donc des indications précieuses à acquérir pour permettre la compréhension de l'évolution du stockage.

1.1.5 Exigences sur l'instrumentation du stockage

Le stockage devant être fermé sur de très longues périodes (décennies, siècles) après le début de sa construction, la durée de fonctionnement des outils et techniques de mesure de la corrosion envisagés doit être de plusieurs décennies. En effet, le recours, par exemple, à une électrode de référence conventionnelle constituerait une faiblesse majeure des systèmes de mesure électrochimiques. Outre cette contrainte majeure, rendant nécessaire la pérennisation du formalisme et des outils d'auscultation, plusieurs spécifications essentielles, non exhaustives (*tableau 1*) devront être prises en compte afin d'optimiser les dispositifs pour un déploiement des méthodologies de mesure sur un site souterrain d'une formation de type argilite de COX.

Caractéristiques	Valeurs ou intervalle de valeurs
Température	Température géothermale de 22°C environ pour la plupart des scellements, 90°C maximum en transitoire pour les alvéoles HA.
Gamme de mesure du pH et du redox	pH : 5 -13 et Potentiel redox : -1,0 à 1,0 V
Radiation	Débit de doses = 1 à 10 Gy/h ; Dose totale = 8-10 MGy (100 ans)
Pression	PHA < 1 bar
Débit d'eau dans un forage	50 mL/j/m² (valeur de référence)
Gaz interférents	Migration de H_2 (corrosion ou radiolyse) et/ou H_2S (sulfato- ou thiosulfato-réduction
Vibrations	10 - 2000 Hz; 0 - 30 µm peak-peak

Tableau 1 : Spécifications visées pour un suivi de la température, du pH et du potentiel redox des eaux de la formation Callovo-Oxfordienne [Andra].

1.1.6 Les argilites du Callovo-Oxfordien et l'eau porale

Le Callovo-Oxfordien est une couche géologique retenue pour l'enfouissement profond des déchets radioactifs à vie longue. Elle présente d'excellentes propriétés de confinement et de rétention des éléments radioactifs, En effet, elle est fortement compacte et possède une très faible perméabilité. L'argilite du COX est composée d'argile minérale, de matière organique, de différents oxydes et de sulfures. Elle est soumise à une température comprise entre 20 et 25°C à 500 m de profondeur. La *figure 8* donne la composition massique de la roche.



Phase	Fraction massique (%)
illite group	17
smectite	27
kaolinite	2.6
chlorite	2
Quartz	22
Calcite	20
dolomite / ankerite	3
feldspath K	1.9
Plagioclases	1
Pyrite	0.8
Sidérite + ferrifères minéraux	1.9
Titanium minéraux	0.3
Phosphates minéraux	0.2

Figure 8 : A gauche : Présentation de l'argilite du COX. A droite : la composition massique moyenne de l'agilite de Bure, puits EST 205 de -478.3 à -510 m.

La composition d'une eau porale en équilibre avec le COX est présentée en termes d'espèces majeures à la *figure 9*. Son pH est neutre (7 - 7,4) et l'eau porale possède une pression partielle de dioxyde de carbone égale à p_{CO2}=0,008 atm.

Gaucher *et al.* [1] ont proposé un modèle géochimique permettant de déterminer la composition de l'eau porale du COX, et donc de pouvoir réaliser une eau synthétique. Elle consiste en une simulation mettant en équilibre les minéraux connus présents dans l'argilite avec l'eau porale. La composition de cette eau peut néanmoins varier suivant la profondeur ou la région [2].

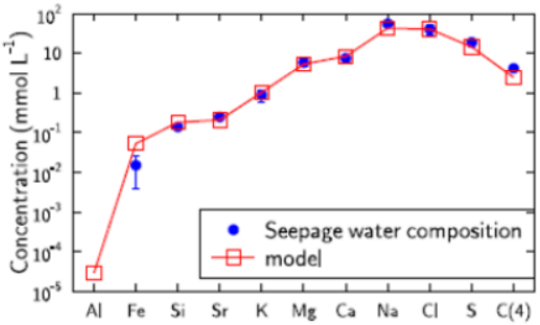


Figure 9 : Espèces principales présentes dans une eau porale de COX, et accord avec le modèle géochimique.

Le potentiel redox mesuré est un potentiel mixte compris entre -210 et -180 mV/ESH. Ce potentiel est contrôlé par les couples S^{-II}/S^0 provenant de la pyrite, et des couples Fe^{III}/Fe^{II} des smectites [3].

Les études sur plusieurs années déjà menées prévoient une évolution temporelle du pH de l'eau interstitielle de COX en champ proche du stockage (4<pH<13). Une acidification de l'eau porale est tout d'abord attendue en raison de la présence d'oxygène (suite au creusement des galeries de stockage) et d'eau qui entrainera l'oxydation des pyrites et donc la production de sulfate, de fer et d'ions H^+ [4], [5]. L'oxydation de la pyrite se décompose en de nombreuses étapes élémentaires qui se traduisent par la réaction bilan (Eq. $FeS_2 + \frac{7}{2}O_2 + H_2O \leftrightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$ (1) suivante [6] :

$$FeS_2 + \frac{7}{2}O_2 + H_2O \leftrightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (1)$$

Une alcalinisation progressive due à la dégradation des milieux cimentaires est également à prendre en compte [5].

1.1.7 Évolution des conditions de stockage

Les aciers de chemisage utilisés pour le stockage des déchets radioactifs dans le projet Cigéo verront leur environnement grandement varier avec le temps comme le montre la *figure 10*. En effet, la présence initiale d'oxygène favorise la corrosion. Après épuisement du dioxygène, les conditions deviendront anaérobiques. Des périodes de saturation et de désaturation en d'eau dans le COX sont prévus. Des sulfures d'hydrogène sont attendus à cause de l'activité des bactéries sulfato réductrices (SRB). Il en est de même pour la formation du CO_2 suite à la dégradation des matières organiques, et aussi de l'hydrogène issu de la corrosion de l'acier. Toutes ces conditions contribueront à la chimie des produits de corrosion au contact de l'acier. La température augmentera jusqu'à 90 °C à cause de l'exothermicité des colis HA [7].

L'environnement immédiat du chemisage sera le matériau de remplissage, du milieu ciment-o-bentonique dont la formulation fait toujours l'objet de recherches. Ce milieu, basique (pH>11) est appelé à devenir moins alcalin dans les décennies à venir. Le milieu sera aussi soumis à des rayonnements ainsi qu'à des contraintes mécaniques qui pourraient entrainer un amorçage et une initiation de la corrosion sous contraintes. Le conteneur de stockage devra aussi assurer l'étanchéité des colis, car l'acier sera plus tard soumis à une atmosphère humide après resaturation du COX. Des défauts de remplissage pourraient également survenir.

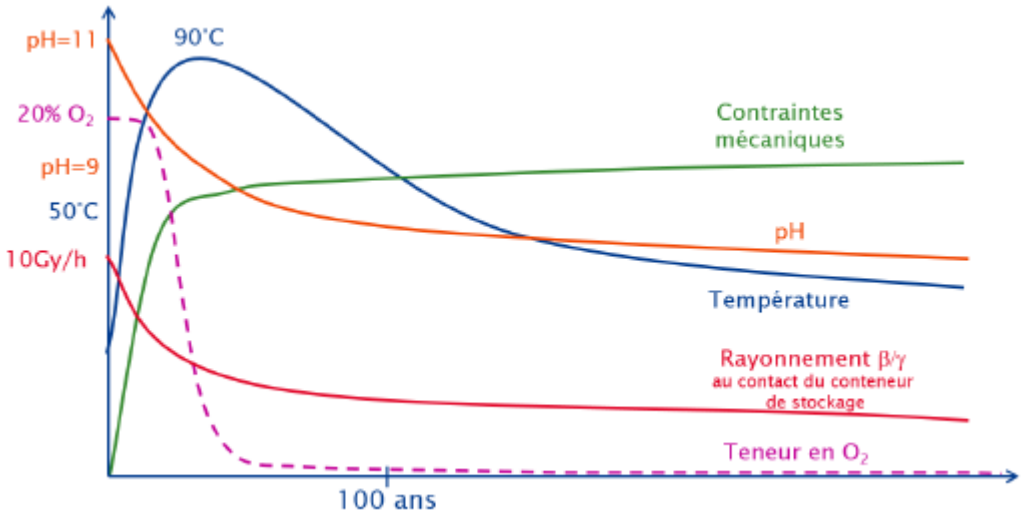


Figure 10 : Représentation schématique de paramètres physico-chimiques d'environnement des composants métalliques d'un alvéole HA

Les conditions redox décrivent bien la chimie des milieux de stockage. On assistera rapidement en quelques années à une diminution du potentiel redox jusqu'à -550 mV/ENH. Il est donc nécessaire d'étudier les vitesses de corrosion dans toutes ces conditions.

1.1.8 Le matériau de remplissage de l'espace annulaire (MREA)

1.1.8.1 Composition du MREA

L'ANDRA envisage comme matériau de remplissage l'utilisation de matériau cimento-bentonique à haute teneur en laitier. Sa composition devra satisfaire différentes contraintes physiques et chimiques, voire de résistance à l'agression de radionucléides. En plus du ciment, d'autres composés additionnels tels que la fumée de silice, la bentonite, l'hydrotalcite, et de l'eau seront utilisées dans la préparation du coulis. Grâce à sa nature basique, ce mélange devrait favoriser la passivité de l'acier. Cependant, la présence d'espèces externes pourrait affecter négativement le comportement d'un acier présent dans ce ciment vis-à-vis de la corrosion, la matrice étant par nature poreuse. Il s'agit, par exemple, d'un apport externe en oxygène augmentant la cinétique de réduction ou en dioxyde de carbone pouvant causer la carbonatation et donc la diminution du pH de la solution interstitielle, rendant l'acier moins sujet à une passivation. La formulation finale du coulis est toujours le sujet d'actives recherches, dépendant en partie des résultats de corrosion qui seront obtenus dans ce travail.

La formulation du MREA est effectuée avec divers constituants :

*** Le Ciment CEM III/C**, envisagé dans un premier temps est un ciment de haut fourneau composé de 80 à 95 % de laitiers, coproduits issus de la fabrication de la fonte auxquels s'ajoutent les cendres de coke. Il contient également 5 à 20 % de clinker et 5 % d'autres composés [8]. Sa teneur en sels chlorés est inférieure à 1 %, celle initiale en ions sulfures de moins de 2 %. Les laitiers après hydratation, libèrent des radicaux de polysulfures, qui pourraient avoir une influence sur la corrosion. C'est un ciment destiné aux milieux agressifs (acides, eau de mer), aux travaux hydrauliques souterrains. C'est ce ciment qui a été utilisé pour des essais préliminaires de mesure de corrosion.

*** Le ciment CEM III/A**, dans la formulation actuelle est également un ciment de haut fourneau destiné aux milieux agressifs. Il contient 40 à 64 % de clinker et 18 à 30 % de laitier. C'est un ciment moins visqueux et qui contient moins de produits soufrés que le type CEM III/C à cause de la teneur plus faible en laitiers [8].

*** La bentonite** est une argile colloïdale très molle, appartenant au groupe des smectites et constituée de fines particules. Elle est composée à 80 % de montmorillonite, silicate d'aluminium et de magnésium hydraté de formule $(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2(H_2O)_n$ (80 %). De couleur crème, elle possède des propriétés d'absorption (plusieurs fois son poids en eau) et de gonflement. A des concentrations élevées (60 g/l), elle prend la texture d'un gel. Rhéologiquement, une suspension de bentonite est dite thixotropique. Sa viscosité diminue avec les contraintes mécaniques qui lui sont appliquées (ici, l'agitation pendant la préparation [9]).

*** La fumée de silice** est composée de particules ultra-fines (diamètre de 50 à 200 nm) et est obtenue comme un sous-produit de la métallurgie du silicium et des alliages de ferrosilicium. C'est une poudre de couleur grise foncée. A cause de la finesse de ses particules, sa manipulation requiert l'usage d'équipements adaptés (gants, blouse, masques) pour éviter son inhalation [10]. Au départ, elle était rejetée directement dans l'atmosphère, elle a connu ces 40 dernières années une réelle valorisation grâce aux nombreuses propriétés bénéfiques qu'elle apporte aux bétons notamment dans la fabrication de certains bétons spéciaux comme ceux des centrales nucléaires grâce à sa bonne résistance à la chaleur. Durant l'hydratation du ciment, elle **améliore la formation de phases C-S-H (silicates de calcium hydratés) qui améliore la densité et la compacité de la matrice**, ce qui permet également de rendre les bétons plus imperméables à des agents agressifs [11]. Elle **réduit ainsi la porosité en remplissant les vides interstitiels laissés par les particules de béton qui sont une centaine de fois plus grosses**. Elle permet en outre d'avoir moins de ségrégation

(suppression aux tendances de nids de cailloux et de ressuage) pendant la fabrication. De plus, elle aide **à réduire aussi la chaleur d'hydratation du béton** [12] [13]. Toutes ces propriétés pourraient donc se révéler intéressantes pour le MREA.

*** L'hydrotalcite** est une argile anionique, hydroxyde double lamellaire (HDL). Elle est présente dans la nature comme minéraux, sous-produits des activités bactériennes, mais aussi des produits de corrosion. Son nom provient de sa ressemblance avec le talc et de sa forte teneur en eau. Sa formule générale est $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}\cdot 4H_2O$. Cette composition lui permet d'être utilisée comme échangeuse d'anions. Elle intervient également comme piège à gaz (en agissant par chimisorption ou adsorption) pour retenir des déchets radioactifs à longue vie comme l'iode 129 (^{129}I) et autres produits de fission tels que le Sélénium 69 (^{69}Se) ou le Technétium 99 (^{99}Tc), bien que sa stabilité à long terme ne soit pas pleinement établie. L'hydrotalcite est un composé utile également vis-à-vis de la corrosion. Elle améliore la résistance des aciers à la carbonatation due à la présence de CO_2. L'hydrotalcite se combine aussi avec les ions chlorures (espèces agressives par excellence), dans les phases solides, **diminuant ainsi la quantité d'ions chlorures disponibles dans les pores**, effet mesurable par la conductivité de l'eau porale. De fait, la conductivité du matériau est ainsi réduite, augmentant dès lors ses propriétés de résistance à la corrosion [14] [15].

*** L'eau désionisée** ne possède aucun ion ou substance minérale neutre dissoute. Elle permet d'hydrater les grains de ciment et facilite la mise en place du MREA. Le rapport eau/ciment (et éventuellement d'autres composés comme la fumée de silice) est critique pour la résistance mécanique du ciment ainsi obtenu, mais aussi pour la corrosion de l'acier dans ce coulis cimentaire. En effet, les cinétiques des réactions électrochimiques dépendent de la disponibilité des espèces électroactives à l'interface acier-MREA. Cette disponibilité sera alors corrélée avec de nombreuses propriétés du MREA (conductivité, humidité, saturation, porosité et donc la capillarité) qui vont dépendre de la quantité d'eau utilisée dans le mélange [16] [17]. Lorsque la teneur en eau augmente, la quantité d'eau libre dans les pores du augmente, augmentant la conductivité du milieu, réduisant l'effet du contrôle de la corrosion par la résistivité du milieu. Cependant, cette présence d'eau dans les pores entraine un ralentissement de la diffusion de l'oxygène de l'extérieur vers la surface de l'acier. La corrosion de l'acier pourrait passer sous contrôle diffusionnel. En présence d'oxygène, le maximum de corrosion est obtenu pour un taux d'humidité très élevé, sans être à saturation.

La durée du stockage étant de plusieurs centaines de milliers d'années, la composition et les propriétés du matériau changeront inévitablement, et il est prévu que le pH baisse et se stabilise à des valeurs autour de 8 après quelques milliers d'années. Toutes ces informations sont prises en compte par l'unité de recherche de l'ANDRA sur le matériau de remplissage afin d'arriver à une formulation qui respecte le mieux possible le cahier des charges [18].

1.1.8.2 Analyse des composants d'une matrice cimentaire

Les spécifications et les types des ciments sont définies par la norme européenne EN 197-1.

Les différents composants de la matrice cimentaire, tels que les grains de clinker, les grains de laitier, les cendres volantes et les agrégats (décrits par la suite, spécifiquement pour le ciment CEM III-A), peuvent être détectés grâce à l'analyse des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB), à partir d'un échantillon de ciment.

Le ciment étant une matière complexe, la préparation de l'échantillon avant observation par MEB est cruciale. En général, l'échantillon est coupé en fines tranches ou disques, puis poli pour obtenir une surface plane et lisse qui peut être observée en détail. Le faisceau d'électrons émis par le MEB est dirigé sur la surface de l'échantillon et produit une image en trois dimensions qui peut être visualisée sur un écran. En outre, le MEB peut être équipée de détecteurs permettant l'analyse chimique des éléments présents dans l'échantillon. Cette

technique est appelée spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS). En combinant les informations obtenues à partir de l'observation en MEB et de l'analyse chimique EDS, il est possible d'identifier les différents composants d'une matrice cimentaire avec une grande précision. Dans le cadre de cette thèse, c'est le ciment CEM III-A, un ciment issu des hauts fourneaux qui est utilisé. Ses composants principaux sont :

a) Le clinker

C'est le constituant de base des ciments Portland courants. Il est issu de la cuisson à haute température (1 450 °C), appelée clinkérisation, d'un mélange d'environ 80 % de calcaire et de 20 % d'argiles. Le clinker est composé de quatre phases minérales majeures, dites hydrauliques (CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3). Il renferme également de faibles quantités d'alcalis (Na_2O, K_2O) et des traces d'oxydes de métaux différents du fer (TiO_2). Il peut renfermer, par ailleurs, de faibles proportions de chaux vive (CaO) et/ou de magnésie (MgO). Ces dernières sont strictement contrôlées ; leur teneur est limitée par crainte de gonflement en présence d'eau. La notation cimentière des phases principales de ces composants, ainsi que leurs proportions sont indiquées dans le *Tableau 2*.

Forme oxydée	Notation des phases	Fraction massique
Chaux CaO	C	60-67%
Silice SiO_2	S	18-22%
Alumine Al_2O_3	A	2-8%
Oxyde de fer Fe_2O_3	F	1-6%
Oxyde de magnésium MgO		1-2%
TiO_2		0,2-0,4%
Na_2O		0,2-0,4%
K_2O		0,2-0,8%
Chaux libre		1-2%

Tableau 2 : Proportion massique des composants du clinker, avec leur notation.

A la sortie du four, le clinker est finement broyé avec environ 5 % de gypse (sulfate de calcium) afin de réguler sa prise et obtenir le ciment de Portland. Les particules de clinker sont caractérisés par leur fragmentation et leur morphologie en blocs, avec des fragments anguleux en blocs, présentant occasionnellement des fractures en gradins (*figure 11*) [19].

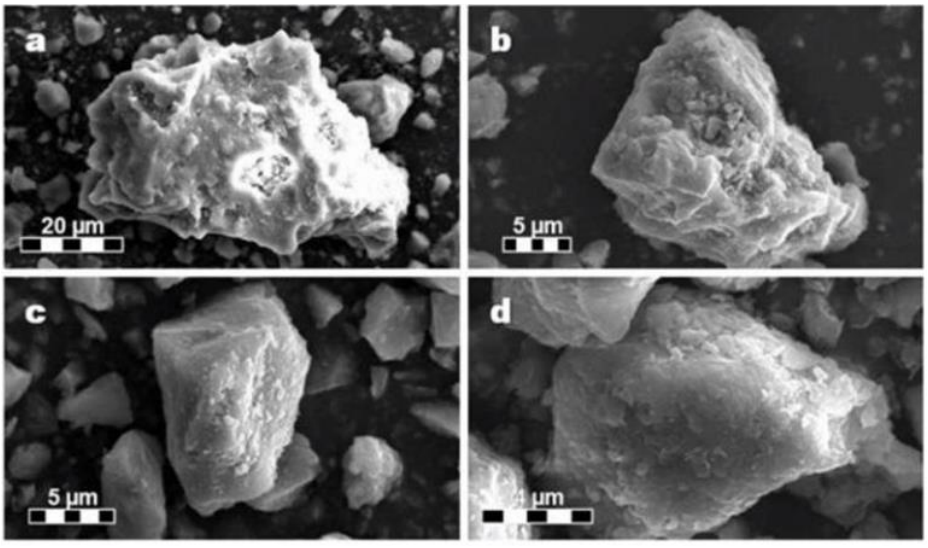


Figure 11 : Images MEB typiques de particules de clinker naturelles [19].

Mélangé avec l'eau, le ciment donne une pâte composée de phases solides hydratées et d'une phase liquide interstitielle alcaline imprégnant un réseau de pores et de capillaires.

Les réactions principales d'hydratation des composants du clinker sont données (Eq. 2-6):

- **Silicate tricalcique (C3S)**

$$2(3CaO.SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + 3Ca(OH)_2 \quad (2)$$

C-S-H Portlandite

- **Silicate dicalcique (C2S)**

$$2(2CaO.SiO_2) + 4H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + Ca(OH)_2 \ (3)$$

- **Aluminate tricalcique (C3A)**

$$3CaO.Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O \ (4)$$

Aluminate de calcium hydraté

$$3CaO.Al_2O_3 + CaSO_4.2H_2O + 10H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O \ (5)$$

Monosulfoaluminate de calcium

$$3CaO.Al_2O_3 + 3CaSO_4.2H_2O + 26H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O \ (6)$$

Ettringite

Toutes ces réactions d'hydratation se produisent simultanément, et s'accompagnent d'un dégagement de chaleur, plus ou moins important selon la composition minéralogique.

La distinction et la caractérisation de ces différents produits de l'hydratation du clinker peuvent être réalisées par microscopie optique sur sections polies, ou par MEB (voir *figure 12*).

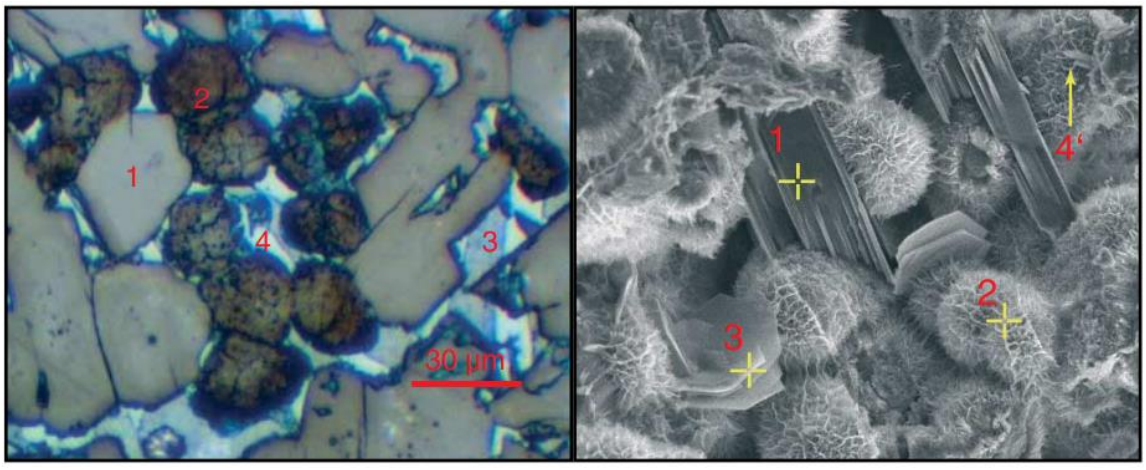


Figure 12 : a) Microscopie optique en lumière réfléchie sur section pole d'un clinker, b) Matrice cimentaire vue au MEB. 1) Portlandite. 2) C-S-H. 3) Aluminate de Calcium Hydraté. 4) Ettringite

b) Laitier de haut fourneau

Le laitier de haut fourneau est un coproduit de la transformation du minerai de fer en fonte brute. Il correspond à toute la matière stérile extraite du minerai. Lorsque cette dernière est refroidie très rapidement par trempage, le laitier est essentiellement vitrifié (c'est-à-dire non cristallisé) ; appelé laitier granulé, il possède des caractéristiques intéressantes en tant que constituant principal du ciment et en tant qu'addition minérale. Le laitier granulé de haut fourneau est un composé à caractère hydraulique latent, c'est-à-dire qu'une activation est nécessaire pour qu'il développe de telles propriétés. En effet, l'ajout d'eau à un échantillon de laitier vitrifié n'entraîne aucun durcissement du mélange. Pour faire prise, le laitier doit subir une activation calcique, sulfatique ou sulfocalcique, ou par des alcalins. Un exemple de la réaction d'activation du laitier granulé est donné ci-après :

$$CaO.SiO_2.Al_2O_3.Fe_2O_3 + xCaSO_4 + yH_2O \rightarrow CaO.xSO_3.yH_2O.SiO_2.Al_2O_3.Fe_2O_3 \ (7)$$

Ensuite le laitier activé se dissout pour donner des ions calcium et silicate. Les ions calcium réagissent avec l'eau pour donner de la portlandite. Les ions silicates réagissent avec la portlandite pour former des C-S-H, des C-A-S-H (Silicates de Calcium Alumineux Hydratés), et de l'éttringite. Ces réactions sont similaires à celles qui se produisent lors de l'hydratation du ciment Portland ordinaire. Cependant, la présence de laitier activé dans le mélange de ciment peut modifier les cinétiques des réactions et les produits finaux, améliorant notamment la résistance à la compression du béton.

En présence de ciment Portland, le laitier peut être activé par la chaux que libère le clinker hydraté, et par le sulfate de calcium (régulateur de prise). Le caractère hydraulique (réactivité) du laitier est essentiellement influencé par son degré de vitrification, la composition chimique et minéralogique de ses particules, ainsi que par leur finesse. Le degré de vitrification est directement lié à la vitesse de refroidissement du laitier. Un refroidissement lent entraîne la cristallisation du laitier ; sa réactivité est alors faible. Par contre, un refroidissement rapide entraîne une structure amorphe ou vitreuse conférant au laitier ses propriétés liantes. D'une façon générale, le laitier granulé contient en général au minimum 75 % de phase vitreuse.

La composition chimique est également un facteur important, car elle influence le degré de vitrification obtenu lors de la trempe, ainsi que la réactivité du verre au cours de l'hydratation. Le *tableau 3* présente les principaux oxydes contenus dans les laitiers, ainsi que leur plage de variation usuelle.

Oxyde	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	S	Na_2O+K_2O	Cl-	F-
Fraction massique	27-40	5-33	30-50	1-21	<1	<3	<2	<3	1-3	0,19-0,26	0,09-0,23

Tableau 3 : Proportion massique des composants du laitier de haut fourneau.

Le diagramme suivant (*figure 13*) illustre la composition en silice, alumine et en chaux du ciment et des différents additifs utilisés. On y voit comme dans le *tableau 3* la prépondérance de la chaux et de la silice dans nos constituants utilisés pour la préparation du MREA.

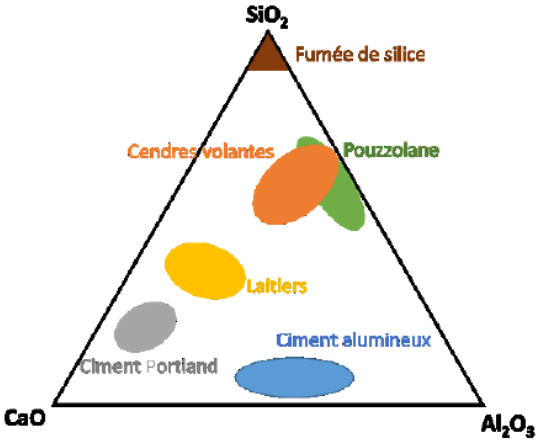


Figure 13 : Composition chimique en SiO_2, CaO, Al_2O_3 du ciment Portland, d'additions minérales et du ciment.

c) Cendres volantes

Les cendres volantes (*figure 14*) sont des résidus issus de la combustion du charbon dans les centrales électriques. Elles contiennent des particules fines riches en silicates et en alumino-silicates de calcium. Les cendres volantes sont ajoutées au mélange de clinker et de laitier pour améliorer les propriétés du ciment, telles que la résistance à la compression et la durabilité.

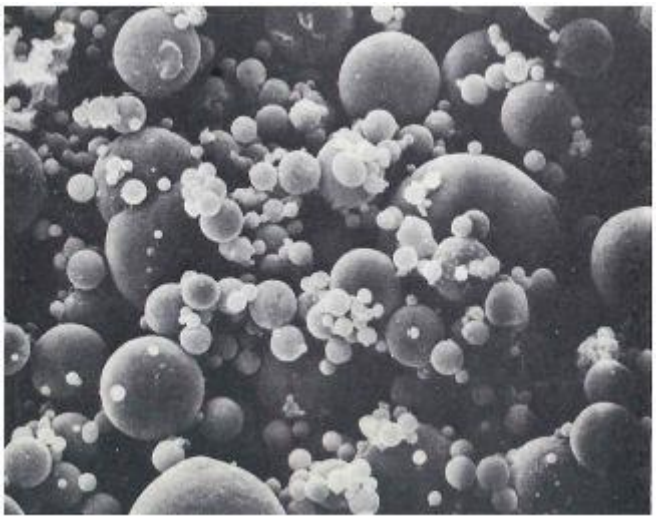


Figure 14 : Images MEB de cendres volantes [20].

d) Les ajouts ou additions minérales

Les ciments, dont le constituant principal est le clinker, peuvent contenir d'autres éléments minéraux, sous forme d'ajouts au clinker ayant ou non des propriétés pouzzolaniques ou hydrauliques. Ces constituants, quand ils se substituent à une partie du clinker, agissent sur les propriétés du matériau à l'état frais et à l'état durci. En effet, ils modifient le processus d'hydratation du ciment, la nature et la structure des produits hydratés. Leur incorporation agit ainsi sur l'ouvrabilité, la porosité, la perméabilité, la diffusivité et les résistances mécaniques des matériaux cimentaires. Ces mêmes constituants peuvent être introduits dans les bétons et mortiers sous forme d'additions. On distingue :

– **les additions réactives** : elles réagissent avec le ciment Portland et forment des hydrates. Ce sont les additions à caractère hydraulique latent (laitier granulé de haut fourneau) ou pouzzolanique (cendres volantes siliceuses ou calciques, fumées de silice), qui correspondent principalement à des coproduits industriels. Les pouzzolanes naturelles correspondent à des produits d'origine volcanique (riches en silice et en alumine) possédant naturellement des propriétés pouzzolaniques, ou à des produits (argiles et schistes par exemple) activés thermiquement. Ces derniers, sont appelés également pouzzolanes artificielles.

– **les additions quasiment inertes** (fillers calcaires) : elles sont ajoutées comme addition minérale pour réduire la quantité de clinker nécessaire dans la fabrication du ciment, ce qui réduit les émissions de CO_2. Elles ne réagissent pas avec le ciment Portland, mais modifient les propriétés des matériaux, notamment en raison de leur fine granulométrie qui assure un rôle de remplissage, améliorant certaines propriétés du matériau frais et durci.

Pour l'Andra, l'Hydroxyde Double Lamellaire (HDL) hydrotalcite, MgAl (*figure 15*) est utilisée comme additions inerte. Les LDHs sont des matériaux échangeurs d'anions. Ils sont constitués de feuillets empilés d'hydroxydes de cations, généralement aux degré d'oxydation II et III, dont la charge positive est compensée par l'intercalation d'anions hydratés. La formule générale des HDLs est $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}\ (OH)_2]^{x+}\ (A^{n-})_{x/n}$, y H_2O, dans laquelle A est l'anion compensateur hydraté. Les HDLs possèdent une affinité anionique intrinsèque ; leur capacité d'échange d'anions peut atteindre 2 à 3 meq/g. Cette affinité peut être modulée par la charge et la taille de l'anion ciblé, mais aussi par la composition chimique du feuillet.

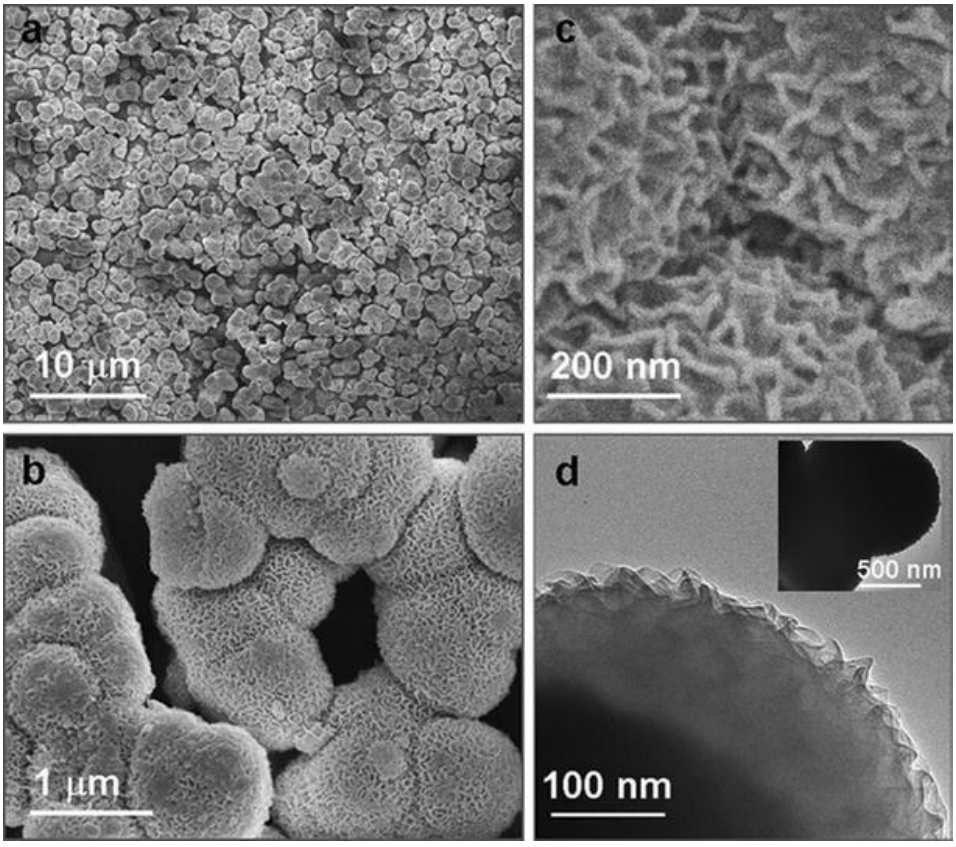


Figure 15 : Images MEB typique des HDL MgAl intercalés au SDS [21].

En résumé, le ciment CEM III-A est composé d'un mélange de clinker de ciment Portland, de laitier de haut fourneau et de cendres volantes, et d'additions minérales qui sont broyés ensemble pour produire une poudre fine, qui servira pour la préparation des bétons.

1.1.8.3 Analyse des autres composés utilisés dans le MREA

Les autres composants rajoutés au CEM III-A pour la préparation du MREA se détectent aussi grâce au MEB.

a) Hydrotalcite

L'hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$) apparaît au %EB (*figure 16*) comme des cristaux hexagonaux plats, avec une structure en couches régulières et parallèles. Les couches peuvent apparaître comme des stries ou des sillons sur la surface des cristaux, et peuvent parfois être légèrement courbées

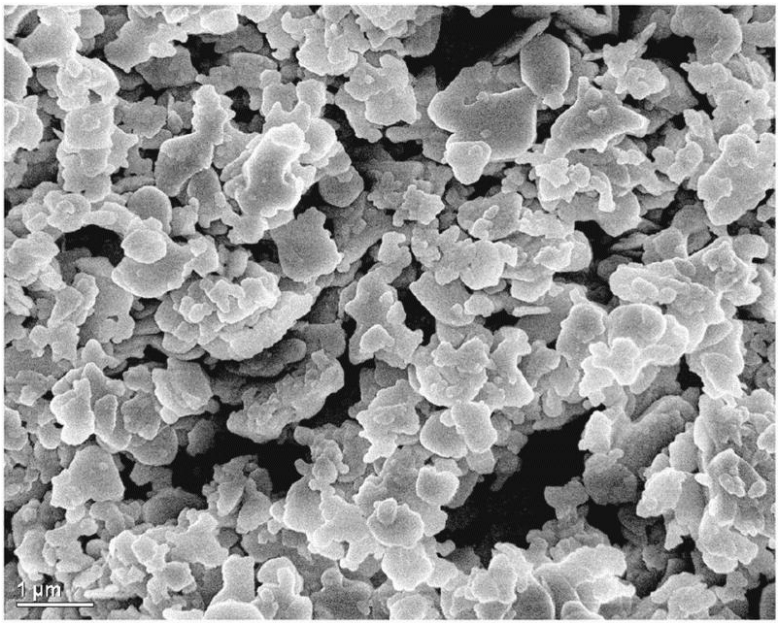


Figure 16 : Images MEB typique d'une hydrotalcite [22].

b) Fumée de silice

Les particules individuelles de fumée de silice (SiO_2 principalement), peuvent apparaître comme des sphères lisses et homogènes lorsqu'elles sont vues en MEB à des grossissements élevés (*figure 17*). Les particules peuvent également présenter une surface rugueuse ou texturée si elles ont été traitées ou modifiées chimiquement. La fumée de silice peut également former des agrégats plus grands, qui peuvent apparaître comme des structures en forme de chaîne, de ruban ou de réseau lorsqu'elles sont observées par MEB à des grossissements plus faibles. Ces agrégats peuvent être formés en raison des forces d'attraction entre les particules individuelles de silice, qui peuvent être dues à des interactions électrostatiques ou à des liaisons hydrogène.

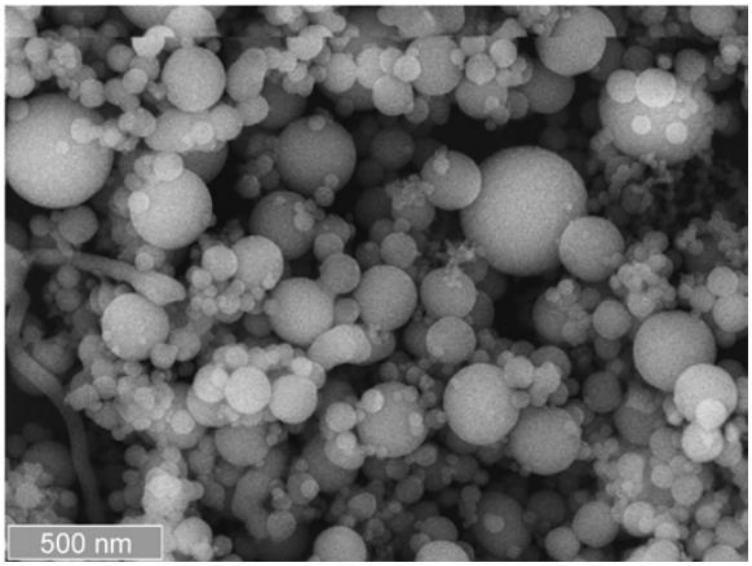


Figure 17 : Image MEB typique de la fumée de silice [23].

c) Bentonite

Les particules de bentonite brute peuvent être vues au MEB (*figure 18*) sous forme de plaquettes ou de feuillets en forme de lame, qui sont en général très fins et souvent empilés les uns sur les autres en couches. La bentonite a une structure en couches avec des feuillets de silicate empilés et peut apparaître comme une masse désordonnée de plaquettes superposées les unes sur les autres. Les plaquettes de bentonite ont souvent une forme hexagonale ou circulaire et peuvent présenter des structures cristallines bien définies.

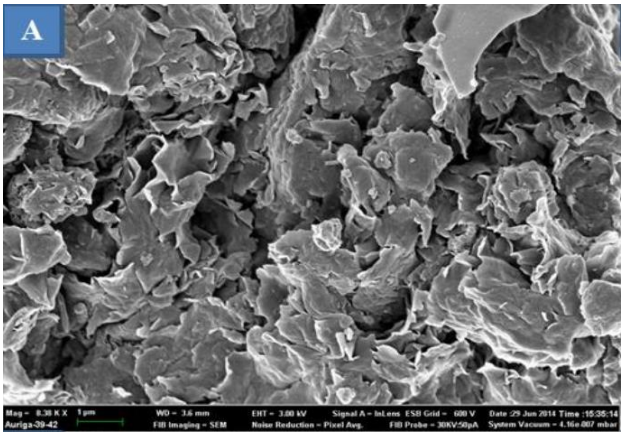


Figure 18 : Image MEB typique de la bentonite brute [24].

La bentonite hydratée apparaît différemment de la bentonite non hydratée en MEB (*figure 19*). La bentonite hydratée a une structure en couches avec des feuillets de silicate empilés et liés à des molécules d'eau, ce qui lui donne une apparence plus gonflée que la bentonite non hydratée. En général, les feuillets de bentonite hydratée sont également plus espacés les uns des autres que les feuillets de bentonite non hydratée, ce qui est dû à la présence de l'eau intercalaire. Lorsqu'elle est vue en MEB, la bentonite hydratée peut apparaître comme des

structures en forme de tube, des fibres ou des sphères enchevêtrées. Les particules de bentonite hydratée peuvent également présenter des structures cristallines bien définies.

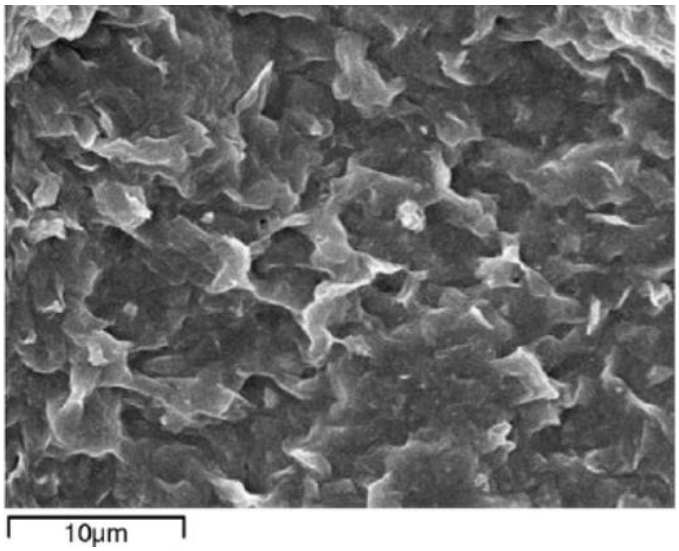


Figure 19 : Image MEB typique de la bentonite hydratée [25].

Lorsqu'elle est incorporée dans ces matériaux, la fumée de silice peut réagir chimiquement avec les autres composants pour former de nouveaux minéraux, tels que des C-S-H, qui peuvent également être observés en MEB.

1.1.8.4 Analyses de la formulation précédente de MREA (FS50-B) par l'Andra

Lorsque les matériaux utilisés pour les formulations se retrouvent en mélange dans la matrice cimentaire, l'identification des phases devient plus complexe. Les résultats de MEB effectués sur la formulation FS50-B de l'Andra [26] sont présentés sur les *figures 20* et *21*.

L'étude minéralogique et chimique de ce matériau quelque peu similaire à la formulation FS50-B de par ses constituants, a montré que :

i) Son comportement est similaire à celui de certains ciments à faible pH riches en laitier et en fumée de silice (diminution du rapport C/S des phases de type C-(A)-S-H).
ii) Une importante dissolution de la silice et de la bentonite et une néoformation d'une argile secondaire sont constatées.
iii) Le soufre total est sous forme de sulfate.
iv) Le matériau étudié est très sensible à la carbonatation, qui pourrait altérer sa capacité de tampon. L'étude révèle également que la préparation du matériau de remplissage avec un rapport eau/ciment élevé conduit à la formation de faibles quantités de phases C-(A)-S-H, ayant un rapport C/S très faible. Dans le système CaO-SiO2-H2O à 25 °C, la dissolution de ces phases hydratées entraîne généralement une baisse du pH.

Sur la *figure 20*, la fumée de silice, l'hydrotalcite, et le ciment CEM III-A (constituants du MREA) sont présentés par MEB. Sur la *figure 21*, un coulis de 3 mois, ayant eu le temps de s'hydrater est présenté. On y distingue les phases de fumée de silice et de bentonite. Sur la *figure 20,* les phases d'hydrotalcite, de fumée de silice, et de sulfate de calcium sont identifiées à différentes périodes après la préparation du coulis. Après 2 semaines, il y a une prépondérance de sphères de silice, de laitier issu du CEM III/C, et d'amas de sulfate de calcium. Après 3 à 6 mois, les mêmes phases sont toujours identifiées. Les particules de laitier ayant réagi, elles sont plus petites.

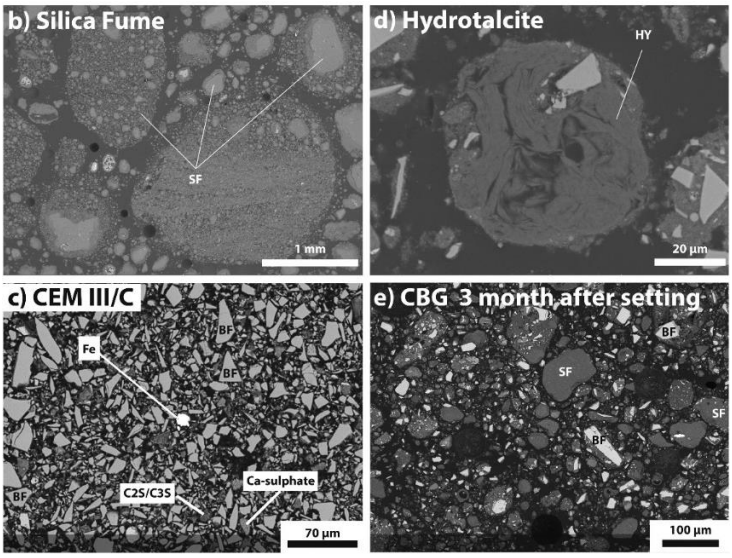


Figure 20 : Images MEB des constituants de la formulation FS50-B du MREA par l'Andra (avec du CEM III-C). b) c) et d) constituants individuels, e) 3 mois après la préparation du coulis [26]

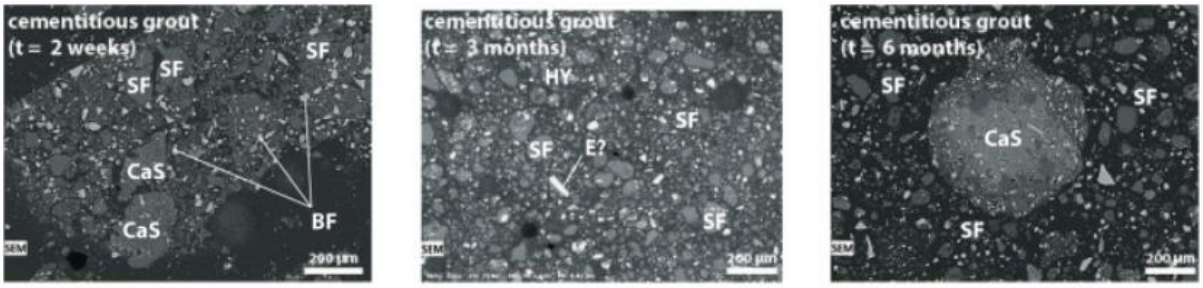


Figure 21 : Image MEB des constituants de la formulation précédente du MREA par l'Andra (avec du CEM III-C), 2 semaines, 3 et 6 mois après la préparation coulis [26].

1.2 Corrosion des aciers

1.2.1 Généralités sur la corrosion

1.2.1.1 Processus électrochimique

La corrosion désigne la dégradation progressive d'un métal par son environnement. C'est un processus naturel qui transforme le métal en une forme oxydée plus stable thermodynamiquement. La dégradation du matériau métallique dans le cas de la corrosion est à distinguer des effets purement mécaniques (ruptures sous effets de choc, érosion), même si certaines contraintes mécaniques peuvent favoriser la survenue de la corrosion [27]. Elle est donc préjudiciable pour la résistance des structures métalliques.

L'acier est le matériau métallique le plus utilisé au monde, du fait de ses propriétés de résistance aux déformations mécaniques et à son coût relativement modéré. Mais il est particulièrement sujet à la corrosion. Il importe alors de comprendre les phénomènes qui interviennent dans ce processus afin de pouvoir mieux s'en prémunir.

La nature électrochimique de la corrosion a été suspectée par De la Rive [28] dès 1830, à une époque où le seul paramètre mesurable était le potentiel du métal par rapport à la solution

(potentiel d'équilibre). Elle n'a finalement été complètement admise qu'un siècle plus tard grâce, entre autres, aux travaux de Wagner et Traud en 1938 [29], qui y introduisent les notions de cinétique électrochimique, distinguant dès lors la réaction anodique de la réaction cathodique, se produisant simultanément sur la même surface.

A l'anode, le métal est oxydé (perte d'électrons) par des espèces oxydantes présentes dans son milieu environnant, qui en retour se retrouvent réduites. En fonction des conditions physico-chimiques, la forme oxydée peut former avec d'autres espèces dissoutes du milieu des couches de produits de corrosion plus ou moins protectrices. En fonction des conditions physico-chimiques rencontrées dans le milieu de corrosion, ces couches sont des oxydes, des hydroxydes ou des mélanges d'oxy-hydroxydes.

Il existe très peu de métaux à l'état naturel résistants à la corrosion. Ce sont les métaux dits nobles tels que l'or, le platine. Ces métaux sont caractérisés par un potentiel d'équilibre élevé, de sorte qu'ils ne peuvent pas être oxydés par les oxydants conventionnels que sont l'oxygène de l'air, les ions H^+ ou l'eau dans les milieux aqueux [30]. Dans le cas du fer, les oxydes formés à l'état naturel (corrosion atmosphérique) ne sont généralement pas protecteurs, au contraire de l'alumine (oxyde d'aluminium Al_2O_3), ou l'oxyde de chrome Cr_2O_3, qui assurent la protection des matériaux en aluminium ou en chrome respectivement.

1.2.1.2 Corrosion et électrode mixte

Le potentiel mesuré en circuit ouvert d'une électrode de métal, telle que le fer, dans une solution aqueuse est un potentiel mixte. On parle aussi d'électrode double [31]. C'est-à-dire qu'il s'y déroule simultanément deux réactions, une demi-réaction anodique et une demi-réaction cathodique. La destruction/fragilisation du réseau cristallin métallique se fait à proprement parler par la réaction anodique de dissolution, via la demi-réaction (8) qui est rappelée ici :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (8)$$

Thermodynamiquement, la concentration des ions Fe^{2+} nécessaire pour que la réaction arrive à son équilibre n'est pas atteignable physiquement. De plus, les charges (électrons) produites pendant l'oxydation du fer ne pouvant s'accumuler dans le milieu, il faut obligatoirement une ou plusieurs réactions inverses de consommation de ces électrons sur le métal pour que la dissolution du fer se poursuive [32].

Sur la même électrode, a lieu une ou plusieurs demi réactions de réduction (Eq. 9, 10 et 11).

$$O_{2_{(diss)}} + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^- \qquad \textit{en milieu aéré} \quad (9)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad \textit{dans un milieu anoxique acide} \quad (10)$$

$$H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2OH^- \qquad \textit{dans un milieu anoxique alcalin} \quad (11)$$

Sans renouvellement continu de l'oxygène dans le milieu et parce que la concentration de l'oxygène dissous est faible dans l'eau déminéralisée (9 mg/L à 20°C et 2.8 mg/L à 80°C), la demi-réaction de réduction de l'oxygène (Eq. 2) sur le métal est souvent limitée par sa disponibilité. Les autres demi-réactions (10) et (11) sont régies par l'activation. En effet, le fer oxydé est une électrode, et les ions H^+ et/ou l'eau constituent le solvant. Ils sont donc en très grande disponibilité à l'interface.

Le courant mesuré par un ampèremètre relié au dispositif sera nul car, l'intensité de la réaction anodique étant strictement compensée à celle de la réaction cathodique. En effet, le principe de conservation de charge implique que la somme de tous les courants d'oxydation i_a et des

courants de réduction i_c soit nulle, afin d'éviter l'accumulation (ou le déficit) d'électrons à l'interface. Le courant de corrosion sera alors le courant d'oxydation du métal.

$$i_a + i_c = 0 => \ i_a = -i_c \quad (12)$$

S'il se produit d'autres demi-réactions d'oxydation simultanément à l'oxydation du fer, le courant de corrosion sera alors surestimé, une partie de courant correspondant à une autre réaction redox [33].

1.2.1.3 Potentiel d'équilibre et diagramme de Pourbaix

La corrosion de l'acier sans une polarisation externe exige que le potentiel d'équilibre de la réaction de réduction cathodique soit plus élevé que le potentiel d'équilibre de la réaction anodique d'oxydation (condition donnée par la thermodynamique correspondant à une variation d'enthalpie libre de réaction négative) [30].

Dans le cas présent, le potentiel d'équilibre de la dissolution du fer (Eq. 8) est de -0.44 V/ESH, celui de la réduction des ions H^+ (Eq. 10) est par définition de 0,0 V/ENH à pH 0, et de – 0,36 V/ENH à pH 6. Plus la solution contient d'ions H^+ (acide) plus la corrosion est importante. A pH 6 les ions H^+ peuvent déjà corroder le fer.

Le potentiel standard de réduction de l'oxygène dissous (Eq. 9) est de 0,815 V/ENH, ce qui fait de lui un potentiel oxydant du fer. Puisque le potentiel du couple O_2/H_2O est supérieur à celui du couple H^+/H_2, la réduction de l'oxygène doit être prise en compte en premier.

Le potentiel d'équilibre est donné par l'équation (Eq. 13) de la formule de Nernst généralisée.

$$E_{ref} = E^0{}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} ln\left(\frac{(a_{ox})^x}{(a_{red})^y}\right) \quad (13)$$

Dans des solutions à force ionique relativement faible (inférieure à 0,2 M) les concentrations des espèces sont faibles (inférieures à 0,1 M), et les activités peuvent être assimilées dans l'Eq. 6 à des concentrations.

Suivant le pH ou la composition du milieu, une couche de produits de corrosion (combinaison des ions Fe^{2+} issus de la corrosion et d'autres ions de la solution) sous forme de film ou d'adsorbat apparait suivant les milieux et permet de ralentir la corrosion.

Le diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) du fer permet d'apprécier ces différentes occurrences. Ce diagramme, présenté à la *figure 22*, permet de déterminer les espèces stables suivant les conditions et de présager si la corrosion aura lieu. Les évolutions des concentrations initiales modifient les domaines de présence des espèces dans ce diagramme. On y distingue les domaines de passivité (corrosion thermodynamiquement possible, mais fortement ralentie), d'immunité (pas de corrosion du tout) et de corrosion [34].

L'analyse qui est faite est thermodynamique et renseigne sur la possibilité ou non de la corrosion, mais ne dit rien sur la vitesse de la réaction, ni même si elle est mesurable. En effet, même dans le domaine de passivité, le film protecteur pourrait tout à fait se dégrader et la corrosion reprendre de façon plus active. Au-delà de l'étude thermodynamique, l'approche cinétique est donc indispensable dans les études de corrosion.

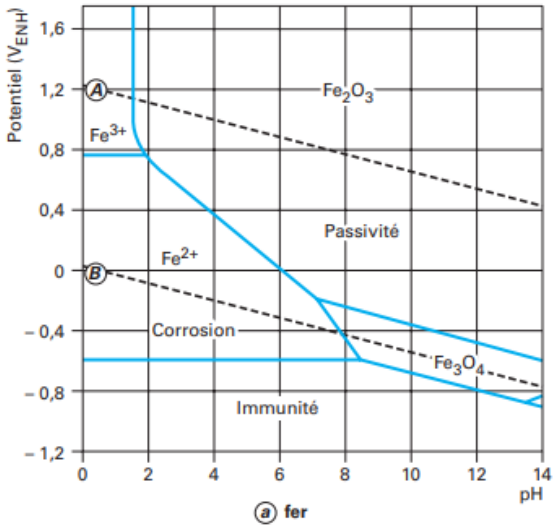


Figure 22 : Diagramme de Pourbaix du fer en présence d'oxygène. Le domaine de stabilité de l'eau entre les deux droites A et B, la présence des phases majeures du fer et l'identification des domaines majeurs du comportement du fer : passivité, immunité et corrosion. [Fe^{2+}]=10^{-6} M [35].

1.2.2 Mécanismes généraux de la corrosion

1.2.2.1 Corrosion généralisée

Les hétérogénéités de surface existant sur tout type de matériau peuvent entrainer la formation de différentes zones à la surface d'un métal pouvant être le siège d'une oxydation ou d'une réduction (formation de piles locales). Si ces hétérogénéités sont petites par rapport à la surface de l'électrode, on peut supposer qu'il y aura une compensation statistique et qu'on aura une corrosion sur la totalité de l'électrode [36]. Chaque point de la surface joue alternativement le rôle d'anode et de cathode. C'est la corrosion uniforme ou généralisée [37] [38].

1.2.2.2 Passivité du métal

Un métal est dit dans un état passif, lorsque sa surface est protégée par un film naturel ou artificiel, ralentissant fortement sa vitesse de corrosion. Il est actuellement difficile de définir avec précision les mécanismes conduisant à cet état du métal.

Généralement, la première source de passivité provient d'un film d'oxyde du métal. C'est le cas de l'aluminium dont l'oxyde, Al_2O_3, apparait rapidement après le début de l'oxydation. Insoluble, il reste à la surface et protège le métal [39]. Pour d'autres métaux comme le fer ou le nickel, les produits de corrosion rene permettent pas la formation d'un film passivant et l'effet protecteur n'est pas obtenu.

En effet, formé à l'état naturel, l'oxyde ferrique Fe_2O_3 présente un effet protecteur très limité sur l'acier. Même s'il est peu conducteur, il demeure friable, poreux, et est mal cristallisé [40]. La présence également d'anions tels que les ions chlorures (Cl^-), qui s'insèrent dans le film, limite le caractère protecteur du film en rendant difficile la formation des oxydes/hydroxydes.

Il existe plusieurs types de dépôts issus des produits de corrosion qui peuvent se former à la surface de l'acier et qui entrainent des comportements différents vis-à-vis de la corrosion [33].

Les dépôts solubles : Ces dépôts précipitent immédiatement à la surface du métal et se dissolvent à la surface externe du dépôt. Ils sont moyennement protecteurs. Ce type de dépôt se dissout plus vite avec un mouvement de convection dans le liquide.

Les dépôts insolubles cationiques : Ils sont caractérisés par une vitesse de précipitation et de dissolution très faible. Très protecteurs, ils limitent la diffusion du cation métallique. C'est le cas de la corrosion en milieu CO_2 pur, où un film se forme à cause de la sursaturation des carbonates de fer $FeCO_3$ à proximité immédiate de la surface [41].

Les dépôts insolubles anioniques : C'est le cas, par exemple, d'un milieu contenant un mélange CO_2/acide acétique (CH_3COOH) avec prépondérance de l'acide acétique. Les ions HCO_3^- (pouvant précipiter avec les ions Fe^{2+}, sous forme de $FeCO_3$) possèdent alors une concentration trop faible à la surface de l'acier pour entrainer une précipitation. Cette précipitation se produit alors à l'extérieur du dépôt lorsque les ions Fe^{2+} rencontrent les ions bicarbonates. D'où des dépôts aboutissant à une grande épaisseur, pouvant atteindre le cm, sans pour autant offrir de caractère protecteur face à la corrosion.

Dépôts conducteurs : Lorsque les dépôts de corrosion, ou plus généralement des composés externes déposés sur l'acier, sont conducteurs électroniques, il peut se passer une séparation spatiale des réactions anodiques et cathodiques, du fait des différences de potentiels. Cette dépolarisation des réactions entraîne sur les sites anodiques une augmentation de la solubilité des ions Fe^{2+}, par réduction de la concentration en anions précipitables. Le dépôt est donc très peu protecteur et un couplage galvanique entre l'acier et les produits de corrosion s'installe et qui peut continuer en s'amplifiant. C'est le cas de la magnétite Fe_3O_4 et de la cémentite Fe_3C [42].

Il peut apparaitre avant la couche de passivation, une couche de pseudo-passivation, moins protectrice, et formées de sels ou d'hydroxydes. La protection dans ce cas est celle d'une barrière physique uniquement. En pratique, il est très difficile de la distinguer avec la couche de passivation, dans les milieux fortement basiques [43].

Un métal dans un état passif n'est pas en équilibre. Il s'y passe des réactions lentes et irréversibles, tels que le transfert de cations du métal vers la solution, en passant par le film, ou à l'inverse le transfert d'anion à travers ces films.

1.2.2.3 Passivité dans les bétons

Dans les bétons, le ciment assure une forme de passivité des armatures en acier par sa solution interstitielle très basique, avec la formation de films d'oxydes. On retrouve principalement, la magnétite, la lépidocrocite et la goethite. Mais la porosité du béton entraine une vulnérabilité quant à une possible dépassivation. Dans les bétons armés, les principales menaces sont la carbonatation du béton et un apport en ions chlorures par le milieu environnant [44].

La carbonatation se produit lorsque le CO_2 atmosphérique ou les carbonates produits ou présents dans le milieu (liquide ou béton) atteignent la structure de l'acier (Eq. 14).

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O \quad (14)$$

La précipitation du $CaCO_3$ entraîne une plus faible perméabilité du béton grâce à une réduction totale de la porosité et à une perte d'interconnectivité due au colmatage des pores, car le $CaCO_3$ occupe un volume plus important que le $Ca(OH)_2$ [45].

La carbonatation est responsable d'une forte diminution du pH de la solution interstitielle, passant de pH 12 - 13 à 9, ce qui entraîne la dissolution de la couche passive de l'armature lorsque le front de carbonatation atteint sa surface. Le processus de corrosion passe ainsi progressivement du domaine de la passivation à celui de la corrosion [157,158]. Il est communément admis que la corrosion induite par la carbonatation est généralisée et relativement homogène [91].

Le métal s'oxyde donc, et les produits de corrosion, expansifs comblent les pores du béton et la corrosion n'est pas encore visible. C'est par suite de l'expansion plus grande des produits

de corrosion et l'apparition de fissures au sein de l'armature que la corrosion devient apparente à la surface, alors que l'acier est depuis longtemps en phase de corrosion active. Le cumul des fissures peut alors entrainer la détérioration du béton, et favoriser l'arrivée d'agents agressifs supplémentaires, notamment l'oxygène et/ou l'eau et/ou les ions chlorures.

La source d'ions Cl^- peut être d'origine interne, présente dans la matrice elle-même, notamment sous forme de chlorures de calcium utilisés comme adjuvants au ciment pour accélérer l'hydratation du béton. [46]. Cette pratique est aujourd'hui fortement déconseillée et n'est quasiment plus utilisée dans les formulations actuelles du béton. La fraction massique critique de chlorures est évaluée à 0,1 - 0,4 % de la masse de ciment, dépendant de la nature du béton [47].

La source d'ions Cl^- est alors le plus souvent externe, les chlorures venant d'un environnement contenant des ions chlorures, comme le milieu marin. Ils pénètrent l'armature, par succion capillaire, diffusion, ou perméation, à travers les pores de la matrice. Dans le béton, les ions chlorures réagissent avec la chaux pour former des chlorures de calcium solubles, ce qui augmente la perméabilité de l'ensemble, et favorise l'arrivée de plus d'agents agressifs.

$$Ca(OH)_2 + 2\,Cl^- \rightarrow CaCl_2 + 2OH^- \quad (15)$$

Lorsqu'ils atteignent le métal, les ions Cl- s'adsorbent à la surface du film passif, et modifient l'équilibre des défauts du film, en créant des lacunes cationiques. Il s'ensuit alors une dissolution locale du film passif, puis des phases de dépassivation et de repassivation. La corrosion induite est donc localisée, dite « par piqûre ». La présence de chlorures accélère également la réaction anodique. La corrosion est initiée lorsque la concentration en chlorures libres est supérieure à la concentration critique (0,1 - 0,4 % de la fraction massique de ciment) [47].

1.2.2.4 Mise en évidence de la passivation

L'existence d'une passivation peut être mise en évidence par une polarisation anodique du métal lors d'un tracé d'un voltampérogramme linéaire. Le voltampérogramme présente alors une allure illustrée par la *figure 23*. Au potentiel de corrosion, la valeur du courant augmente lorsque la surtension anodique augmente. A partir du potentiel E1 (potentiel de Flade) [48], le courant diminue de plusieurs ordres de grandeurs, jusqu'à se stabiliser au courant de passivation (j_{pas}). Dans ce domaine de potentiel, l'augmentation de la surtension n'a aucun effet sur sa valeur. Au-delà d'un potentiel E_p, appelé potentiel de transpassivation, le métal devient trans-passif et le courant augmente à nouveau très rapidement. A ce stade, on observe une corrosion localisée et la densité de courant sur la surface touchée est très importante. [49]

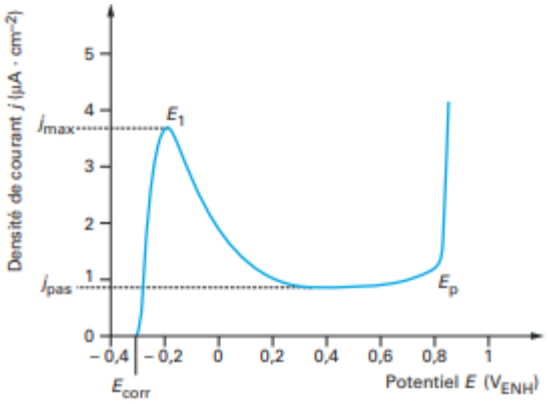


Figure 23 : Courbe de polarisation de l'alliage Fe-17Cr dans une solution de NaCl diluée [35].

En pratique, c'est le diagramme de Pourbaix qui permet de déterminer les domaines de passivation ainsi que la nature des films d'oxyde/d'hydroxydes ou des produits issus de la

corrosion qui en sont la cause. Il n'est cependant pas toujours aisé de connaitre la composition des milieux, puis de définir ces films. Les systèmes sont aussi changeants et complexes et les oxydes ne sont pas toujours bien définis thermodynamiquement. Dans le béton, la présence de nombreuses espèces, dont les sulfures, rendent l'utilisation de ces diagrammes encore plus complexes. Les films peuvent être caractérisés, en plus de leur épaisseur, par un certain nombre de propriétés physiques telles que sa capacité diélectrique ou la résistance électrique de ses pores par spectroscopie d'impédance (voir 1.3.6.1).

1.2.2.5 Corrosion localisée

Dans le cas où les hétérogénéités sont importantes, il peut y avoir persistance d'une zone anodique, ce qui provoquera une corrosion localisée. Il en existe divers types :

a) *Corrosion galvanique*

Elle a lieu lorsque deux métaux de natures différentes sont en contact. Celui qui présente un potentiel d'équilibre le plus élevé devient cathode et est protégé et celui au potentiel le plus faible devient anode et se corrode. Les autres types de corrosion localisée surviennent suite à la formation de piles galvaniques.

b) *Corrosion par crevasse*

Elle est également appelée corrosion caverneuse. Elle se produit sur des métaux qui sont dans un état passif, instable. Elle est induite par la présence de petits volumes de solution stagnante entre des joints, des interstices, ou des crevasses.

Dans ces sites occlus, rendant difficile les phénomènes de convection, l'apport en oxygène est limité. Apparait alors, en quelques secondes, une pile d'aération différentielle entre l'interstice désaéré, siège d'une réaction anodique d'oxydation, et la partie aérée qui subit la réduction (et est donc protégée). Dans le cas du fer, l'excès en ions Fe^{2+} crée une migration d'ions Cl^- agressifs pour le métal. En effet, la formation d'hydroxydes entraine la production d'ions H^+ favorisant la migration des anions Cl^- vers l'anode pour compenser l'excès de charges (Eq. 16 et 17) [50].

$$Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^+ + H^+ \quad (16)$$

$$Fe(OH)^+ + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H^+ \quad (17)$$

En présence des anions Cl-, la réaction d'oxydation, qui se poursuit, augmente l'abaissement du pH à l'interface via la précipitation, à des pH proches de la neutralité, d'espèces d'hydroxychlorure ferreux métastables, de type β-$Fe_2(OH)_3Cl$ (Eq. 18).

$$Fe(OH)_2(s) + 0.3Cl^- \Leftrightarrow \beta - FeO_{0.7}(OH)_{1.3}Cl_{0.3}(s) + 0.7\,H^+ + e^- \quad (18)$$

c) *Corrosion par piqûre*

C'est aussi un type de corrosion sournois puisque la corrosion intervient sur des aciers dans leur domaine de passivité, dans des conditions où l'acier est censé être protégé [50]. Elle conduit à de petites perforations dans le métal. Elle apparait quand le potentiel de l'acier est supérieur à un potentiel de piqûre E_p (*figure 24*). L'amorçage local de cette réaction intervient toujours à partir de germes de dissolution ponctuels, aléatoires. Parfois ce germe se repassive, et l'acier est toujours protégé. Dans le cas contraire, le germe se stabilise et la piqure se forme.

Il se crée un effet de pile entre l'intérieur de la piqûre dépassivée et l'extérieur toujours passif. Lorsque la piqûre est enclenchée, elle tend à se poursuivre, notamment par la migration des ions Cl^- à l'intérieur de la piqûre pour rétablir l'électroneutralité. La profondeur de la piqure

augmente rapidement, avant de ralentir avec le temps, la corrosion étant contrôlée par la diffusion des anions provenant de l'extérieur.

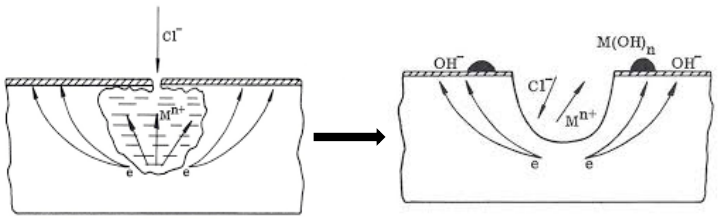


Figure 24 : Principe du mécanisme de corrosion par piqûre [51]

d) *Corrosion par aération différentielle*

Elle se produit comme avec les crevasses, grâce aux piles d'aérations différentielles qui délimitent des zones anodiques et cathodiques différentes. C'est le cas pour les structures métalliques immergées où il y a un gradient de concentration du dioxygène dissous entre la partie faiblement immergée et la partie profondément immergée. La partie plus en profondeur devient anode et se corrode alors bien plus vite que la partie près de la ligne d'eau. [52]

1.2.3 Corrosion du fer en milieux aqueux souterrains

En milieu aqueux, la corrosion dépend pour beaucoup du pH, des conditions redox, de la présence ou non d'oxygène, ainsi que des espèces corrosives comme les ions chlorure ou les ions sulfure, du renouvellement de la solution à l'interface.

1.2.3.1 Conditions convectives

L'évolution du milieu et les conditions diffusives et convectives à l'interface influent également sur la corrosion, notamment, la fréquence de renouvellement de la solution au contact de l'acier (ou le rapport volume de la solution/surface de l'acier dans le cas d'un milieu fermé) qui impose des conditions de solubilités du fer et donc la formation de produits de corrosion différents [53]. Il peut se produire en fonction des conditions :

- Lorsque le milieu est renouvelé rapidement, la concentration en ions ferreux devient insuffisante pour la formation d'une couche passive. C'est le cas lorsque le fer dissous diffuse rapidement dans le liquide, typiquement en présence de phénomènes de convection ou/et de renouvellement rapide de la solution à l'interface. La corrosion augmentera donc linéairement avec le temps [53].
- Lorsque le milieu est peu renouvelé, la corrosion conduit à une saturation en fer ferreux. Le fer dissous précipite alors à l'interface de l'acier, à cause de transferts de matières lents. La vitesse de corrosion finit par décroitre [53].

1.2.3.2 Potentiel redox

Un paramètre essentiel à prendre en compte dans les milieux aqueux au pH neutre, ou légèrement alcalin est le potentiel redox. Le potentiel redox mesuré avec une électrode inerte (platine en général) traduit les caractéristiques oxydantes ou réductrices d'un milieu. Il mesure la tendance du système à gagner ou à perdre des électrons. Il correspond au potentiel d'équilibre à l'interface des nombreux systèmes redox mis en jeu par les espèces électro-actives du milieu. Plus il est élevé, plus le milieu aura tendance à être oxydant. La présence de dioxygène dissous dans le milieu fait notamment augmenter ce potentiel. La valeur absolue du potentiel redox étant difficile à interpréter, parce que généralement caractéristique d'un

potentiel mixte (fixé par plus d'un couple redox), elle est souvent utilisée comme outil pour caractériser l'évolution d'un milieu donné [3].

1.2.3.3 Milieu aéré

La désignation d'un milieu comme « milieu aéré » correspond généralement à des essais effectués à l'air, sans contrôle particulier de la concentration en oxygène du milieu. Dans ces conditions, la réaction de réduction principale est celle de l'oxygène dissous (Eq. 12).

$$O_{2(diss)} + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^- \qquad \textit{en milieu aéré} \quad (19)$$

L'oxygène est un oxydant relativement fort. Dans les eaux souterraines naturelles, en présence de O_2, la vitesse de corrosion initiale des aciers au carbone est très élevée (plusieurs centaines de µm/an), mais elle décroit assez vite et se stabilise en quelques jours entre 50 et 120 µm/an, grâce à la formation d'une couche d'oxyhydroxyde ferrique ($FeO(OH)\cdot nH_2O$), qui limite la diffusion de l'O_2 à l'interface acier/solution.

Dans un système pas renouvelé en oxygène, comme les systèmes fermés, la corrosion reste élevée jusqu'à consommation totale du dioxygène, ou formation de couche passive avant de chuter. La réaction de l'oxygène dissous est limitée par sa diffusion vers l'interface acier/solution.

1.2.3.4 Milieu anaérobie

La corrosion en milieu anaérobie est en général plus faible par rapport au milieu aérobie. Elle peut cependant être importante avec la présence dans le milieu des espèces solubles comme les chlorures, carbonates, sulfures.

Le CO_2 crée un effet tampon avec ses réactions de dissociation.

En présence de CO_2, la réaction cathodique est accélérée. Les carbonates peuvent agir soit en produisant localement des ions H^+ (Eq. 20), soit en participant directement à la réaction de réduction (Eq. 21).

$$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^- \quad ou \quad H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^- \quad (20)$$

$$2H_2CO_3 + 2\,e^- \rightarrow H_2 + HCO_3^- \qquad ou \qquad 2HCO_3 + 2\,e^- \rightarrow H_2 + CO_3^{2-} \quad (21)$$

L'acier se recouvre d'une couche bien plus protectrice que les oxyhydroxydes de fer des conditions aérobies: soit de la magnétite, Fe_3O_4 (Eq. 22) ou d'un carbonate de fer : la sidérite $FeCO_3$ (Eq. 23) ou la chukanovite $Fe(OH)_2CO_3$ [54].

$$3\,Fe + 4\,H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2 \qquad (22)$$

$$Fe + 2\,HCO_3^- \rightarrow FeCO_3 + H_2 + CO_3^{2-} \qquad (23)$$

1.2.3.5 Influence des solutés

- **Les chlorures**

En présence de chlorures, mais aussi d'autres ions halogénures comme les fluorures ou les bromures, la dissolution exige moins d'énergie. Leur présence augmente aussi la conductivité de la solution. Plus spécifiquement, les ions chlorures mobiles sont attirés par les zones anodiques où ils s'adsorbent et se combinent avec les ions H^+ pour former HCl, empêchant la formation d'hydroxydes de fer. Ils ont donc un rôle déstabilisateur sur les films passifs [55].

Leur présence accroit également la probabilité des corrosions localisées, notamment par piqûre. En effet, l'aération différentielle croit rapidement avec la teneur en chlorures.

- **Les sulfures**

A des pH neutres ou légèrement alcalins, les espèces sulfures interviennent dans la corrosion en milieux aqueux de diverses manières. Ils s'adsorbent (H_2S/HS^-) à la surface de l'acier, ce qui affaiblit les liaisons interatomiques et diminuent l'énergie d'activation. Les ions HS^- se substituent à OH^- et des sulfures de fer non stoechiométriques se forment (précipitent) à la surface. Ils accélèrent la dissolution active de l'acier entrainent une diminution des potentiels de corrosion et élargissent les domaines d'activité.

L'adsorption des sulfures à la surface du métal augmente la densité du courant de passivité.

Le processus de formation des sulfures de fer dans son ensemble peut être simplifié comme suit (Eq. 24) :

$$H_2S + Fe \rightarrow FeS\downarrow + H_2 \quad (24)$$

Toutefois, le caractère diacide faible du sulfure d'hydrogène introduit une compétitivité entre différents complexes du fer en solution tels que (Eq. 25 – 28) :

$$Fe^{2+} + 2\,OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \quad (25)$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe_{(1+x)}S \ (Mackinawite) \quad (26)$$

$$Fe^{2+} \rightarrow FeS_2 \quad (Pyrite] \quad (27)$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe_{(1-x)}S \ (Pyrrhotite) \quad (28)$$

Le rôle des sulfures dans la corrosion de l'acier n'est pas toujours le même, en fonction surtout de leur concentration. Ils induisent parfois des corrosions très importantes lorsqu'ils sont présents en grande quantité, en déstabilisant les films passifs éventuels. Mais peuvent parfois former des sulfures de fer protecteurs [56].

1.2.3.6 Influence de la température

La température augmente la diffusion/agitation des ions en solution. La nocivité des chlorures s'accentue avec l'augmentation de la température. D'après les travaux de Rosenfeld [57], la chimisorption des chlorures augmente avec la température.

De même, pour effectuer les réactions à l'interface, les espèces électroactives doivent franchir la double couche, qui constitue une barrière énergétique. Celle-ci est régie par un processus d'activation thermique. La cinétique de la réaction de corrosion peut être décrite par la loi d'Arrhenius de l'Eq. 29.

$$V = k\,exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (29)$$

Du fait de cette équation, cinétiquement, la corrosion augmente donc avec la température. En milieu aéré, malgré la solubilité de l'oxygène plus faible dans l'eau quand la température augmente (9 mg/L à 20°C contre 2.8 mg/L à 80°C), l'augmentation de la température est toujours associée à une augmentation de la corrosion, au moins jusqu'à 85°C.

En milieu CO_2, la corrosion augmente en général avec la température au moins jusqu'à 50°C. Au-delà, les effets notamment liés à la thermodynamique des produits de corrosion sont plus importants que l'activation pure due à la température. En effet, les tables de solubilité montrent que la sidérite précipite davantage à haute température, le dépôt protecteur est donc plus rapidement formé.

Néanmoins, la température intervient aussi dans la stabilité des produits de corrosion formés à l'interface. La magnétite, Fe_3O_4, est par exemple plus stable à haute température.

1.2.4 Corrosion dans les milieux cimentaires

Le MREA étant un milieu cimentaire, il est important de rappeler le mécanisme général de la corrosion de l'acier dans les milieux cimentaires. Depuis plusieurs décennies, diverses études ont plus ou moins réussi à estimer la vitesse de corrosion et à caractériser les processus d'interaction acier/matrice, notamment dans les bétons armés. La corrosion dans le béton est faible (< 0,1 µm/an) grâce à une couche d'oxyde passive qui se forme à sa surface due à l'alcalinité de la solution interstitielle. La couche d'oxyde passive provenant du ciment utilisé dans les bétons, on pourrait s'attendre à ce qu'elle se forme également dans le MREA, vu que du ciment y est utilisé également. La corrosion dépend de paramètres tels que le degré de saturation en eau, la température, l'état de surface de la barre préalablement à l'enrobage, dans le milieu cimentaire, la taille des pores du matériau cimentaire, la nature de la solution porale, la résistivité de la structure. [58].

La corrosion dans les milieux cimentaires est déterminée par les processus suivants qui se déroulent simultanément :

- L'oxydation à l'anode, qui peut être faible en cas de film passif.
- La réduction à la cathode (contrôle en cas de pénétration de O_2 dans un milieu saturé en eau).
- Le passage du courant dans le métal (étape rapide, l'acier étant conducteur).
- Le passage du courant dans l'électrolyte, ici constitué par le déplacement des charges dans liquide interstitiel dans les pores. Cette étape dépend de la sécheresse des pores, de leur densité et interconnectivité des pores, ainsi que de la conductivité des espèces conductrices.

C'est l'étape la plus lente qui impose la vitesse de corrosion.

Dans le milieu alcalin, en absence d'oxygène, la réaction de réduction est (Eq. 30) :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (30)$$

1.2.4.1 Influence de la solution interstitielle

La solution interstitielle des matériaux cimentaires, *i.e.* l'eau porale, assure un rôle crucial dans les phénomènes de corrosion des aciers au sein des matériaux cimentaires. C'est elle qui impose la formation de couches passives, de par son alcalinité. La majorité des phénomènes de corrosion des aciers dans les milieux cimentaires sont étudiés, soit directement avec la solution interstitielle, soit en plongeant l'acier enrobé de béton dans une solution synthétique.

Ces solutions sont généralement synthétisées, à partir de sels dissous d'anions et de cations dont la nature et la concentration est déterminée par analyse chimique après serrage par pression (squeezing). En général, ces solutions sont composées de $Ca(OH)_2$, NaOH et $NaHCO_3$.

La corrosion dans un milieu cimentaire dépendra de la présence ou non d'oxygène, de carbonates, et d'espèces agressives comme les ions chlorures, les ions sulfate, les thiosulfates $S_2O_3^{2-}$ et les sulfures (sous forme de HS^- et S^{2-} pour un pH > 11 selon le diagramme de Sillen.

1.2.4.2 Influence de l'oxygène

En milieu aérobie où l'oxydant est l'oxygène O_2, (Eq. 31 et 32-33), la corrosion de l'acier dans les liquides interstitiels est faible. Pour des températures comprises entre 20 et 90°C, les

vitesses de corrosion rencontrées sont comprises dans la gamme très vaste de 0,005 – 2,2 µm/an [59].

$$Fe + 2\,H_2O \rightarrow\ Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad (31)$$

$$2H_2O + O_2 + 4\,e^- \leftrightarrow 4\,OH^- \qquad (32)$$

$$2\,Fe + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Fe(OH)_2 \qquad (33)$$

L'hydroxyde ferreux s'oxyde rapidement pour donner l'hydroxyde ferrique poreux de couleur brune (Eq. 34), qui se déshydrate spontanément (Eq. 35) pour donner les espèces $FeOOH$ [60].

$$4\,Fe(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,Fe(OH)_3 \quad (34)$$

$$Fe(OH)_3\ \rightarrow\ FeOOH + H_2O \quad (35)$$

La réaction globale de la corrosion en présence d'oxygène s'écrit alors (Eq. 36) :

$$4\,Fe + 2\,H_2O + O_2 \rightarrow\ 4\,FeOOH \quad (36)$$

Les espèces $FeOOH$ sont une sorte de générique oxyhydroxyde ferrique hydratés peuvent également s'écrire sous la forme Fe_2O_3, xH_2O. Les plus rencontrées sont l'hématite αFe_2O_3, la maghemite γFe_2O_3, la geothite $\alpha - FeOOH$ et la lepidocrite $\gamma - FeOOH$.
En conditions anoxiques, et pH alcalin le réducteur est l'eau (Eq. 37-39).

$$.\ Fe + 2\,H_2O \rightarrow\ Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (37)$$

$$2\,H_2O + 2\,e^- \leftrightarrow 2\,OH^- + H_2 \qquad (38)$$

$$Fe + 2\,H_2O \rightarrow\ Fe(OH)_2 + H_2 \qquad (39)$$

L'hydroxyde ferreux se transforme en magnétite (Eq. 40) plus stable thermodynamiquement à haute température, et plus protecteur par la réaction de Schikorr avec dégagement de H_2 supplémentaire.

$$3\,Fe(OH)_2 \leftrightarrow Fe_3O_4 + 2\,H_2O + H_2 \quad (40)$$

Tous ces produits de corrosion ont des effets sur le processus de corrosion, comme la réduction de la surface effective de corrosion, la limitation des transports de matière, la création de couplages galvaniques.

Comme dans les milieu aqueux, la littérature scientifique rapporte une augmentation graduelle de la vitesse de corrosion des aciers au carbone l'acier dans le béton avec l'augmentation de la teneur en chlorures, avec une corrosion initiée lorsque la concentration en chlorures libres est supérieure à la concentration critique (0,1 - 0,4 % de la masse de ciment, soit entre 100 et 400 ppm de Cl^- [47] [61].

1.2.4.3 Corrosion dans un milieu dense et poreux

Les mesures de corrosion dans une solution interstitielle sont toutefois insuffisantes. En effet, dans le béton, une partie de la partie solide du béton va servir de barrière physique et sera protégée. La disponibilité de la solution interstitielle, notamment de son eau libre est nécessaire pour la corrosion. L'humidité relative du béton va donc jouer un rôle important. Plus le béton sera humide, donc saturé en eau, plus la vitesse de corrosion sera grande. Ainsi, la

vitesse de corrosion dans le béton est attendue plus faible que la vitesse rencontrée avec directement la solution interstitielle.

En dessous de 50% d'humidité relative (RH), la corrosion est considérée quasi-inexistante. En effet, la condensation de l'eau dans les pores est faible lorsque l'humidité relative est faible. Les pores les plus gros ne se remplissant pas. La zone d'acier sur laquelle l'électrolyte est disponible est faible. La corrosion varie donc de manière non linéaire avec l'humidité relative. Une différence de 2 ordres de grandeurs est observée pour une corrosion dans un environnement avec 50% de RH et un béton saturé. De même la résistivité globale du béton est plus importante lorsque les pores ne contiennent pas d'eau. D'où la corrélation souvent faite entre la résistivité d'un béton et sa vitesse de corrosion (*figure 25*) [62].

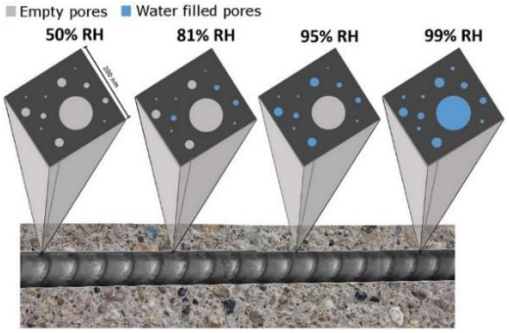


Figure 25 : Évolution de la surface d'acier en contact avec le liquide interstitiel du béton en fonction de l'humidité relative RH [63].

Dans les milieux saturés en humidité, la porosité de l'ensemble est tout aussi importante car elle conditionne la surface totale corrodée. La vitesse de corrosion obtenue est donc à mettre en rapport avec cette surface active (Eq. 41), selon :

$$i_{corr} = i_{corr,eff} * S_{active} \qquad (41)$$

De même une interconnectivité entre les pores entraine une meilleure diffusivité des ions ferreux et une concentration faible à la surface de l'acier. Avec une concentration faible, en Fe^{2+}, le potentiel réversible de Nernst du couple Fe^{2+}/Fe diminue, ce qui potentiellement peut augmenter l'intensité de la corrosion. L'interconnectivité est directement reliée à la porosité en elle-même. Elle est forte pour des porosités supérieures à une porosité critique, dépendant du milieu poreux. Dans les bétons armés, l'influence de la porosité devient négligeable pour une porosité supérieure à 0,3 comme on le voit sur la *figure 26*. Pour des porosités inférieures, la vitesse de corrosion apparente n'est plus directement proportionnelle à la porosité du milieu, puisque les propriétés de diffusion sont largement modifiées.

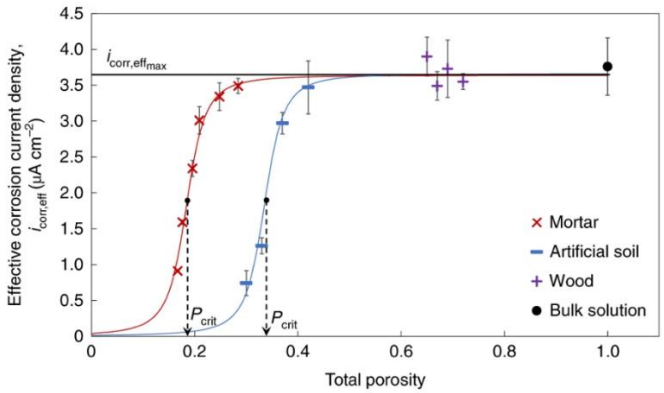


Figure 26 : Vitesse de corrosion en fonction de la porosité pour dans les milieux poreux [63].

1.2.5 Corrosion en eau porale des argilites du COX

Diverses expériences de mesure de la corrosion ont été menées par l'ANDRA et les organismes associés dans différentes conditions : au contact de l'argile du COX, resaturée, ou non avec une eau naturelle ou une eau synthétique de COX. Les conditions d'expériences sont variables, allant d'un anaérobie imposé dès le début, à des conditions où l'anaérobie arrive de façon progressive. Les principaux résultats sont rappelés ci-après.

1.2.5.1 Influence de la concentration en argilites

La corrosion de l'acier dépend de la présence et de la quantité d'argilites du COX. En corrosion active, le maximum de corrosion est atteint à 90°C pour 10% de COX et 90% d'eau en fraction massique (*figure 27*) [64].

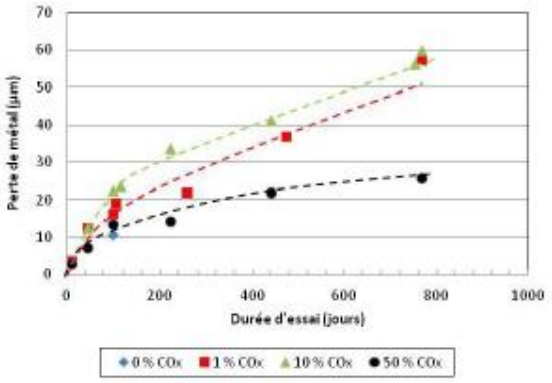


Figure 27 : Comparaison entre les vitesses de corrosion des aciers avec diverses compositions de COX) [64].

La vitesse de corrosion moyenne à la fin des expériences, qui est déterminée par la perte de masse de l'acier, a été estimée à environ moins de 10 µm/an. La vitesse de corrosion des coupons d'acier immergés dans de l'eau porale de COX contenant 1 à 50 % d'argilites COX est de 15 µm/an. Elle est d'environ 5 µm/an lorsque l'acier est en contact d'argilites de COX compact (60-90 % d'argilites COX). Cette vitesse de corrosion plus élevée que dans l'argilite n'est pas due à une acidification du milieu à cause de l'ajout d'argilites broyés, le pH ayant été mesuré. Elle pourrait être due à l'abrasivité du COX à des concentrations faibles (10%).

1.2.5.2 Cinétiques de corrosion

Martin et al. [65] ont étudié, en laboratoire et pendant plus de 800 jours, le comportement électrochimique d'aciers A37 faiblement alliés immergés dans de l'eau interstitielle de COX synthétique à 90 °C, en présence d'une fraction massique de 10 % de COX. Parallèlement, ils ont également étudié l'évolution de la perte de masse de plusieurs coupons A37, dans des conditions anoxiques et à une valeur de pH de 7,6. En utilisant la SIE, ils ont montré que la vitesse de corrosion instantanée, qui atteignait initialement 100 µm/an, diminuait rapidement jusqu'à 10 µm/an après une vingtaine de jours et enfin à 1 µm/an après 19-20 mois.

En utilisant des analyses de perte de masse et de surface post-mortem, ils ont confirmé le comportement pseudo-passif de l'acier au carbone dans les conditions étudiées, à partir du 20ème jour et pendant toute la durée de l'expérience de 800 jours. Ce comportement pseudo-passif qui induit une diminution de la vitesse de corrosion instantanée de l'acier au carbone, s'exprime par la présence de couches de dépôts de corrosion. La nature de ces couches a varié avec le temps. La couche d'oxyde de fer native (maghémite ou magnétite) a d'abord été

recouverte d'une couche d'oxyde de fer riche en silice et a ensuite été recouverte de sidérite riche en calcium.

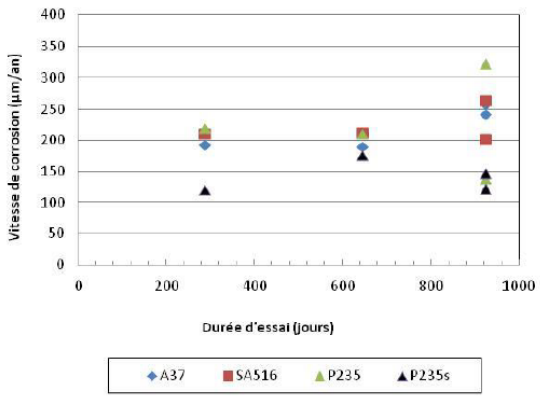
Ce comportement pseudo-passif de l'acier au carbone a également été décrit par Schleger et al. [66]. Ils ont caractérisé, (en utilisant la µXRF, la spectroscopie Raman, le MEB-EDS et la XRD) l'interface de coupons en acier au carbone P235 faiblement alliés, ayant été soumis au contact de l'eau interstitielle d'argile dans une chambre d'essai in situ dans la formation argileuse du Callovien-Oxfordien du Laboratoire de Recherches Souterraines de Meuse-Haute Marne. L'expérience s'est déroulée sur 1800 jours et avec des températures allant de 25 à 85 °C. Un transitoire acide (pH diminuant jusqu'à 4,7) a été observé. La chute de pH est due à l'oxydation du pyrite (FeS_2) du COX, en présence de dioxygène diffusant à travers la roche argileuse. Elle s'accompagne d'un enrichissement du milieu en anions chlorure et sulfate ainsi qu'en cations Na^+ ; Ca^{2+}. L'appauvrissement en oxygène a ensuite entrainé une augmentation de pH jusqu'à 7 puis une stabilisation.

Necib et al. [67] [68], utilisant le même type d'enceinte d'essai, ont conduit des essais gravimétriques pendant 1800 jours sur des échantillons d'aciers P235, P275 et SA516 immergés dans de l'eau interstitielle naturelle et au contact de son gaz, avec une montée progressive en température pendant 77 jours jusqu'à 85 °C. Comme Schleger et al. [66], ils ont observé un transitoire acide, le pH passant de 7 à 4,5, suivie d'une augmentation jusqu'à 7. La vitesse de corrosion trouvée est d'environ 250 µm/an lors de la chute du pH (aciers actifs), et de 5-20 µm/an dans des aciers non soumis au transitoire acide (aciers passifs) (*figure 28*).

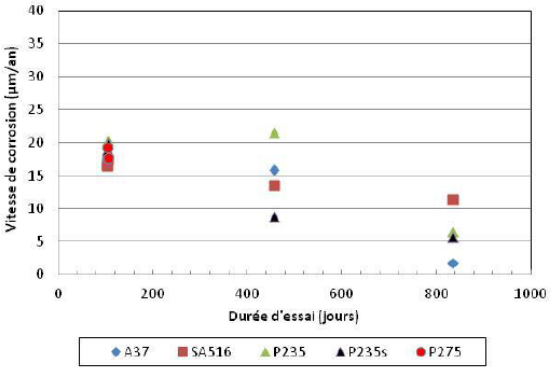
Dans de telles conditions, pour les échantillons les plus corrodés (acier actif), la couche la plus interne est constituée initialement d'oxydes de fer (hydratés) riche en chlorures. Ces produits évoluent plus tard pour former du β-$Fe_2(OH)_3Cl$ proche de l'acier, et parfois traversé par des rubans de magnétite collant aux lamelles de cémentite, ou par des taches de rouille verte. La deuxième couche de produits de corrosion est constituée de veinules de silicate hydraté de fer avec une morphologie spongieuse, une structure à l'échelle moléculaire rappelant les minéraux argileux et contenant des nodules de sidérite et de chukanovite. Ces produits de corrosion (hydroxy)carbonates ont parfois fusionné pour former une couche plus dense à la surface du métal.

Les couches de produits de corrosion externes sont discontinues et constituées successivement de sidérite (ankérite) dopée au calcium, de sulfure de fer, de silicate de fer riche en soufre, et enfin de nodules de pyrite et d'ankérite. Pour les échantillons à dommages limités, les particules de sidérite, de chukanovite et les veinules riches en silice sont en contact direct avec le métal, parfois avec la magnétite interfaciale. Les couches externes sont constituées de sulfure de fer et d'ankérite, témoignant de la présence de bactéries sulfato-réductrices thermophiles dans l'eau interstitielle de l'argile.

Ce résultat souligne la nécessité d'utiliser un matériau cimento-bentonique qui ferait tampon entre l'acier et le milieu géologique pendant le transitoire acide.



a) Cannes 2, 4, 6, 7 :
état actif



b) Cannes 3, 5, 1 à 3bis :
état pseudo-passif

Figure 28 : Comparaison en vitesse de corrosion entre l'état passif et pseudo-passif de 4 types d'acier durant plus de 800 jours de contact avec l'eau de COX naturelle.

1.2.5.3 Influences des bactéries sulfato-réductrices

El Hajj et al. [69] ont montré l'influence de l'activité des bactéries sulfato-réductrices (BSR productrices d'H_2S) sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone de type PG395GH en comparant — en conditions anoxiques — des milieux stérilisés et non stérilisés, avec de l'eau interstitielle en présence de COX saturée à 30 °C et 120 bars de pression (pour simuler les conditions géologiques profondes). Grâce à l'analyse µRaman, ils ont découvert la présence de mackinawite en tant que produit de corrosion dans le milieu non stérilisé, et de Fe-oxyhydroxydes - tels que la lépidocite et la ferrihydrite - dans des conditions stérilisées. Le taux de corrosion global était deux fois plus élevé dans des conditions non stérilisées. L'argile de COX saturée contient donc suffisamment de nutriments pour favoriser le développement bactérien produisant de l'H_2S, et donc favorisant la corrosion. Cependant, ces auteurs ont noté que ce rôle pouvait être plus faible en présence de gaz dihydrogène (H_2), produit par corrosion. En effet, une quantité élevée d'H_2, entraine une baisse d'eau libre interstitielle, nécessaire pour le transport de nutriments utiles à la prolifération des microorganismes.

El Mendili et al. [70] [71] de leur côté, ont obtenu également des vitesses de corrosion différentes pour des échantillons stérilisés et non stérilisés (environ 1 µm/an pour le stérilisé et 2 µm/an pour le non stérilisé, confirmant l'influence de ces bactéries sur la corrosion. Les expériences se sont produites en présence d'eau synthétique de COX et d'argile de COX à 30 °C. La magnétite y a été observée initialement comme produit de corrosion, puis elle s'est transformée en mackinawite en présence de sulfures, dus aux BSR.

L'influence des BSR sur la corrosion est d'ordre électrochimique. Les BSR modifient notamment les réactions limitantes (en étant directement agent réducteur) et changent les équilibres à l'interface. Les BSR peuvent aussi changer localement les conditions pH, créant de fait des cellules galvaniques, augmentant la corrosion. La plage d'activité des BSR est de 25-60 °C, à des valeurs de pH comprises entre 4 et 10.

A 90°C, l'activité bactérienne est donc inhibée par la température, cependant une couche de produits de corrosion de sulfures de fer (FeS, pyrrhotite) a été observée, exhibant la présence de H_2S. Ces sulfures sont produits par la réduction de la pyrite présente dans l'argile de COX par l'hydrogène, même à haute température.

La production de H_2S peut également se faire par réduction des pyrites présentes dans les argilites du COX par le dihydrogène suivant les équations 42 et 43, mais aussi, selon les auteurs, par réduction des sulfates par l'hydrogène (Eq. 44). [72] :

$$FeS_2 + H_2 \rightarrow FeS_{(s)} + H_2S \quad (42)$$

$$FeS_2 + (1-x)H_2 \rightarrow FeS_{1+x} + (1-x)\,H_2S\ avec\ (0 < x < 0.125) \qquad (43)$$

$$4\,H_2 + {SO_4}^{2-} + 2H^+ \rightarrow 4H_2O + H_2S \qquad (44)$$

La présence de H_2 est indispensable à la formation des sulfures dans le milieu par la pyrite. Pendant le stockage il y aura production de H_2 via les réactions de réduction et d'hydrolyse de l'eau. De l'hydrogène qui s'accumulera, deviendra alors source de nutriments pour les BSR, et permettront les réactions présentées.

La présence de sulfures est associée d'une façon générale à une accélération de la corrosion dans un premier temps, par production de protons devenant espèces oxydantes du fer [73]. Le mécanisme souvent proposé est donnée par les équations 45 et 46 pour les espèces sulfurées présentes au pH étudié selon le diagramme de Sillen:

$$H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^- \quad (45) \qquad HS^- \leftrightarrow H^+ + S^{2-} \quad (46)$$

Mais ils permettent la formation de couches de produits de corrosion (sulfures de fer) constituant une barrière efficace à la corrosion à long terme (Ed. 47) .

$$Fe + H_2S \leftrightarrow H_2 + FeS \quad (47)$$

1.2.5.4 Influence de la pression partielle en CO_2

Le rôle de la pression partielle de CO_2 sur la cinétique de corrosion est aussi examiné. Le CO_2 a pour effet de tamponner le pH grâce aux ions carbonates et hydrogéno-carbonates, et d'influer sur les produits de corrosion, [74] selon (Eq. 48-50) :

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \quad (48)$$

$$H_2CO_3 \rightarrow {HCO_3}^- + H^+ \quad (49)$$

$${HCO_3}^- \rightarrow {CO_3}^{2-} + H^+ \quad (50)$$

En présence de 10% d'argilites du COX, et à 90°C, les mesures effectuées avec une variation de pCO_2 entre 0 et 0,5 bar n'influence pas significativement la variation de la valeur de pH qui demeure comprise entre 5.5 et 6.8[68]. Il n'y a, en outre, pas de différences significatives sur la perte d'épaisseur d'acier au carbone entre ces conditions (*figure 29)* [64] [75]. Le CO_2 influe néanmoins sur la nature des produits de corrosion, avec une formation plus favorable de sidérite lorsque la température augmente (Eq. 51) :

$$Fe^{2+} + {CO_3}^{2-} \rightarrow FeCO_3 \quad (51)$$

L'allure de la courbe de perte de masse est parabolique, indiquant la survenue d'un comportement pseudo-passif de l'acier grâce à des couches de produits de corrosion protectrices, décrits encore plus précisément par Schleger *et al*. [76].

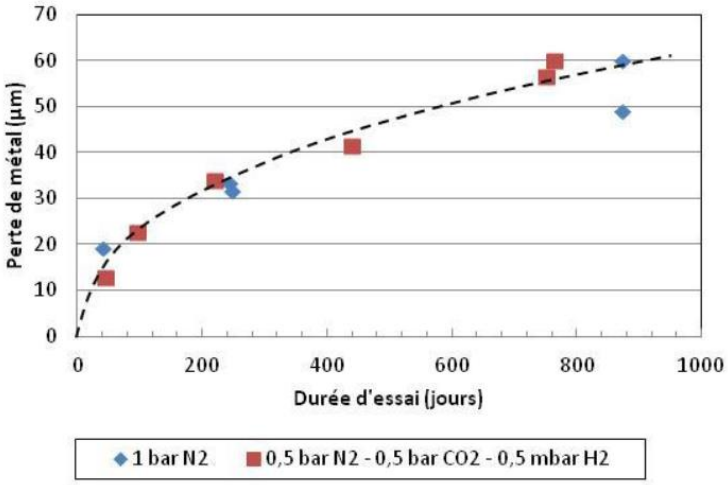


Figure 29 : Évolution de la corrosion de l'acier A37 dans un mélange eau/argilite à 10% de COX, à 90°C en fonction de la pression partielle de CO2 [64]

1.2.5.5 Récapitulatifs des principaux résultats

Parmi toutes ces conditions auxquelles l'acier sera confronté, des conditions dites mixtes sont celles qui représentent le plus de danger pour les aciers. Il peut notamment apparaitre une corrosion sévère liée à l'aération différentielle entre la partie aérobie et la partie anaérobie. En effet, dans ces conditions, des BSR (qui accélèrent la réaction cathodiques) seront accompagnées de bactéries ferro-oxydantes. Ces dernières oxydent le Fe(II) en Fer(III) et accélèrent donc le processus d'oxydation du fer. [77]

En définitive, la corrosion des aciers au carbone passe par plusieurs phases dans l'eau de COX avec ou sans ses argilites.

- Initiation (état actif avec vitesse de corrosion élevée) avec formations de quelques oxydes et produits de corrosion
- Décroissance de la vitesse de corrosion : la couche de produits de corrosion se construit et acquiert de plus en plus un caractère protecteur.
- Vitesse de corrosion faible et plutôt stable. L'acier a un comportement pseudo-passif, et les cinétiques sont fortement ralenties par la couche de produits de corrosion.

Il arrive pourtant que les produits de corrosion ne sont pas protecteurs, c'est le cas avec des dépôts solubles qui se dissolvent à l'interface externe des dépôts. L'acier reste alors continuellement dans un état actif.

Il ressort de façon globale de toutes ces études que la vitesse de corrosion n'est pas corrélée, ni avec le pH dans la plage considérée [6.5 ; 8.5], ni avec le potentiel de corrosion dans les gammes de mesures trouvées dans l'eau de COX et dans l'argilite [de -560 à -410] mV/ENH. L'acier passe généralement par un état actif pour lequel les vitesses de corrosion atteignent 100 µm/an, avant d'entrer dans l'état pseudo-passif. Cependant, la présence de BSR entraine une augmentation de la vitesse de corrosion par la production de H_2S. Le transitoire acide (pH jusqu'à 4,5) à cause de l'oxydation des pyrites crée également une accélération de la corrosion d'au moins un ordre de grandeur. Ces informations seront à prendre en compte dans la mesure en continu que nous ferons au

1.3 Bases théoriques de la mesure de la corrosion

Plusieurs moyens existent pour la mesure de la corrosion dans divers environnements (ultrasons, radars, mesures chimiques, carottages, tests de compression). La plupart des

mesures, comme la gravimétrie, sont des mesures ponctuelles, et ou destructrices (qui modifient l'état de surface de l'acier). Les techniques électrochimiques, très utilisées pour caractériser la corrosion ont l'avantage de permettre un suivi en continu et donc d'étudier l'évolution d'un même échantillon pendant une durée donnée. Cette partie présente les fondamentaux de cette science dans le contexte d'une étude de corrosion.

1.3.1 Notion d'électrode

La corrosion se déroule sur l'acier (appelé électrode) en contact avec un électrolyte. En raison du transfert de charges entre le métal et l'électrolyte, il s'établit à cette interface un potentiel d'électrode, qui dépend également de l'adsorption spécifique d'ions à cette interface, ainsi que des molécules polaires présentes dans ce milieu. Dans le cas du fer, la différence de potentiel à l'équilibre entre le métal et la solution peut être décrite par la réaction d'oxydation du fer (Eq 52), ainsi que son équation de Nernst correspondante (Eq. 53) [78].

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \quad (52)$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = {E^0}_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{RT}{2F} ln(a_{Fe^{2+}}) \quad (53)$$

La mesure de la corrosion a pour but d'étudier la cinétique d'oxydation de la réaction (Eq. 52).

1.3.2 Mesure du potentiel d'électrode

La première étape pour analyser les phénomènes de corrosion, est une mesure du potentiel mixte de l'électrode d'acier dans le milieu, ou potentiel en circuit ouvert, OCP (Open Circuit Potentiel). Elle ne nécessite pas de polarisation et pourrait se faire avec un simple voltmètre. Cette mesure est indispensable, puisque toutes les polarisations ultérieures se feront autour de ce potentiel. Un suivi en continu du OCP, accompagné de la mesure du pH et de la température dans la solution, à proximité de l'électrode est source d'information. En effet, ce suivi permet en effet de positionner les mesures dans des diagrammes de Pourbaix (E-/pH) et par conséquent d'analyser qualitativement l'évolution des réactions à l'interface. Par exemple, pour des pH et températures stabilisés, une évolution du potentiel vers des valeurs anodiques peut être le signe d'un anoblissement de l'électrode. Une variation soudaine du potentiel peut être le signe de la formation de couches passives, d'un changement de couple redox dominant à la surface de l'électrode, ou d'adsorptions spécifiques à la surface de l'acier [79].

La mesure de l'OCP est une méthode rapide et qualitative qui doit être couplée avec d'autres méthodes complémentaires, comme : (i) les méthodes dites de polarisation, (ii) les mesures potentiométriques (pH, conductivité, ou autres mesures de potentiels d'autres électrodes utiles), (iii) l'analyse physico-chimique des espèces en solution et, dans la mesure du possible, (iv) les analyses microscopiques de la surface de l'électrode.

1.3.3 Double couche électrochimique

La différence de potentiel entre la surface chargée du métal et un électrolyte se traduit par une charge d'espace appelée capacité de double couche, même en l'absence de passage de courant.

En effet, dans un électrolyte seul, les charges positives et négatives se répartissent aléatoirement dans le volume. Toutefois, lorsque l'électrolyte est mis en contact avec un métal, cet équilibre se rompt et il apparait une polarisation à l'interface métal/électrolyte.

La surface du métal se charge en raison de l'ionisation des espèces situées sur la surface du métal. Pour combler l'excès de charge de la surface du métal, des ions de la solution viennent former avec les charges de surface une couche appelée plan externe de Helmholtz. Cette

couche s'étend de la surface du métal jusqu'au centre des ions adsorbés, de dimensions non nulles et non considérés comme des charges ponctuelles (*figure 30*).

L'existence d'une localisation de charges au sein de la solution ne permet pas de maintenir l'électro-neutralité au sein de celle-ci. Il s'établit alors dans le volume une couche de diffusion des charges ioniques jusqu'à une distance finie où le milieu possède les propriétés de l'ensemble du volume grâce à l'agitation thermique.

Ce modèle dit « de Stern », combine les modèles de Gouy-Chapman et de Helmoltz. La capacité de la double couche est donc représentée schématiquement par 2 condensateurs plans associés en série (Eq. 54). [80]

$$\frac{1}{C_{DL}} = \frac{1}{C_{PEH}} + \frac{1}{C_{dif}} \qquad (54)$$

Où C_{PEH} est la capacité du Plan Externe de Helmotz et C_{dif} est la capacité résultant de la couche diffuse.

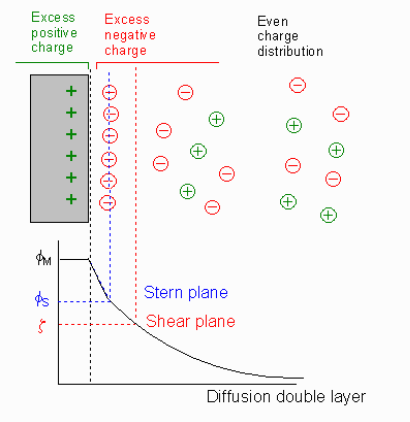


Figure 30 : Représentation schématique de la couche diffuse selon le modèle de Stern [81]

En pratique, les valeurs de double couche mesurées sont d'environ de quelques dizaines à centaines de µF/cm. La valeur de la capacité de couche diffuse est très grande devant celle du plan de Helmholtz. On aura alors la relation (Eq. 55) :

$$\frac{1}{C_{DL}} \approx \frac{1}{C_{PEH}} \qquad (55)$$

Des valeurs de capacités très supérieures, ou inférieures ne sont pas attribuables à la double couche électrochimique, mais à d'autres phénomènes comme les films ou les dépôts. La mesure de la capacité de double couche permet donc d'effectuer une discrimination entre différents phénomènes d'interface.

1.3.4 Polarisation d'électrode

Pour mesurer le courant d'oxydation, il est nécessaire de sortir l'électrode de son état d'équilibre. Lorsqu'une électrode est traversée par un courant, il se produit à sa surface des réactions irréversibles. Elle est dite polarisée. Son potentiel d'électrode, φ_1 est alors différent de son potentiel d'équilibre, φ_0 [82]. La surtension d'électrode (η) sera définie comme étant la différence entre ces deux valeurs de potentiel suivant la relation (Eq. 56) :

$$\eta = \varphi_1 - \varphi_0 \qquad (56)$$

Les courbes de polarisation définissent la valeur que prendra la surtension en fonction du courant qui la traverse. Le courant peut provenir de plusieurs sources pendant la polarisation (Eq. 57).

$$\eta = f(i) \quad (57)$$

1.3.4.1 Surtension d'activation

La surtension d'activation est régie par la loi de Tafel. Elle correspond à des réactions électrochimiques d'oxydation ou de réduction (*figure 31*). En effet, pour réagir, les ions doivent franchir un dénivelé de niveau d'enthalpie à l'interface métal-ion. Ce dénivelé peut être chimique (l'enthalpie de l'ion doit être plus grande que l'enthalpie moyenne), ou électrique (suivant le signe de la charge des ions, le travail électrique des ions peut constituer un frein à l'interface) [83]. La loi de Tafel pour la surtension d'activation η_a peut s'écrire sous la forme (Eq. 58) :

$$\eta_a = a + b\ ln\ (i) \quad (58)$$

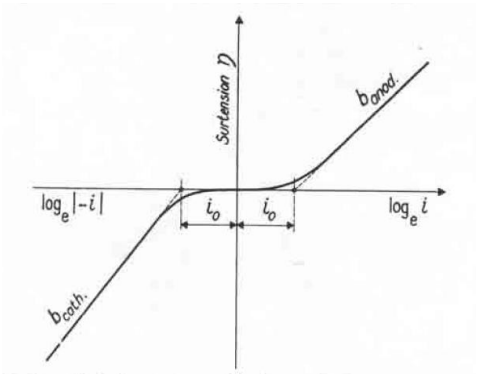


Figure 31 : Electrode soumise à une polarisation d'activation pure [84]

La réaction d'oxydation du fer est pilotée par une polarisation d'activation. C'est sa mesure qui est corrélée à la vitesse de corrosion du fer. La cinétique en jeu dans le cadre de cette forme de surtension dépend fortement de la nature de l'électrode. Soit directement lorsque l'électrode elle-même réagit, soit lorsqu'elle catalyse d'autres réactions électrochimiques (cas des électrodes de platine pour la réduction des ions H^+).

1.3.4.2 Polarisation de diffusion

Elle dépend de la nature de l'électrode et de la concentration des ions constitutifs de la solution. Le courant obtenu avec ce type de polarisation dépend fortement de la convection forcée (agitation mécanique) ou naturelle. La polarisation de diffusion n'apparait que lorsque la vitesse de réaction est si importante qu'un renouvellement suffisant d'une espèce participant à la réaction n'est pas possible. Elle apparait aussi lorsqu'un produit de réaction ne diffuse pas suffisamment vite. Elle induit le ralentissement de la croissance du courant en fonction de la surtension jusqu'à imposer un courant limite [85].

La densité de courant limite i_L ($A.m^{-2}$) s'exprime alors selon la formule (Eq. 59) :

$$i_L = \frac{n\ F\ D\ C}{\delta} \qquad (59)$$

Avec D, le coefficient de diffusion (m^2s^{-1}), δ l'épaisseur de la couche de diffusion (m), C concentration dans la solution ($mol.m^{-3}$). La surtension de diffusion s'écrira (Eq. 60) donc:

$$\eta_d = \frac{RT}{nF}\, ln\,(1 - \frac{i}{i_L}) \qquad (60)$$

Un exemple de polarisation liée à la diffusion est la réduction cathodique de l'oxygène sur électrode de fer, lorsqu'il y a renouvellement de O_2 à l'interface. Du côté anodique, la présence de produits de corrosion à l'interface peut être cause d'une polarisation de diffusion lorsque la diffusion des ions Fe^{2+} à travers la couche est limitée.

Ce type de polarisation ne se produit pas lorsque l'électrode elle-même réagit, et dans le cas d'une espèce abondante dans la solution (ions qui composent le solvant).

Dans le cas de la réduction de l'oxygène (réaction I sur la *figure 32*, après le plateau de diffusion, une nouvelle polarisation d'activation correspondant à la réduction des ions H+ ou de l'eau apparait si l'acier est suffisamment polarisée.

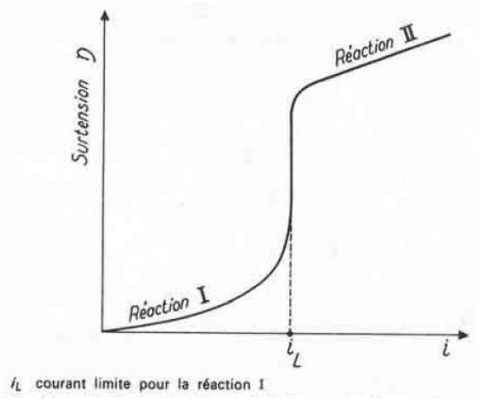


Figure 32 : Electrode soumise à une polarisation de diffusion pour la réaction I, apparition d'un courant limite [84]

1.3.4.3 Polarisation de réaction

C'est le cas le plus complexe, et plus rare. En plus de la diffusion et de l'activation, il peut y avoir des réactions chimiques secondaires en parallèle de la réaction électrochimique principale. Dans le cas où l'une d'entre elles est plus lente que la réaction électrochimique principale, cette polarisation apparait. C'est le cas par exemple de la réduction de l'acide nitreux sur une surface métallique [86].

1.3.4.4 Contribution de la chute ohmique

Une polarisation induite par la chute ohmique, due à la résistance de l'électrolyte est souvent observée, et peut être non négligeable notamment dans les milieux résistifs comme le béton. Elle déforme les courbes de polarisation et rendent hasardeuses les interprétations (*figure 33*), notamment la détermination du courant de corrosion ou des coefficients de Tafel [87]. Son influence peut être éliminée en mesurant la résistance d'électrolyte entre la référence et l'électrode principale. La chute ohmique sera alors calculée à chaque instant avec la valeur du courant via la loi d'Ohm, et la courbe de polarisation corrigée (Eq. 61). [88]

$$E = E_{app} - R_e\, I \qquad (61)$$

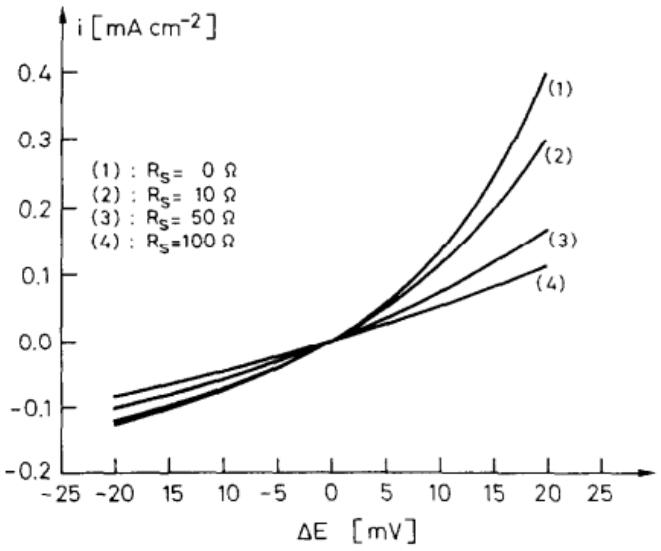


Figure 33 : Effet de la résistance d'électrolyte sur les courbes de polarisation [87].

1.3.4.5 Détermination des différents types de polarisation

L'estimation de la vitesse de corrosion basée sur la mesure de la résistance de polarisation, peut conduire à des résultats incorrects et erronés [82].

En effet, il est très difficile de distinguer les différents types de polarisation, lorsqu'ils se déroulent simultanément avec un simple tracé de voltampérogramme courant-tension.

Cependant, une connaissance des caractéristiques physico-chimiques du milieu et du métal, ainsi que la combinaison de méthodes stationnaires et dynamiques permettent au cas par cas d'isoler chacune des contributions.

1.3.5 Le système de mesure

1.3.5.1 La référence

La mesure de la corrosion nécessite un contrôle de la polarisation, et donc du potentiel auquel se trouve l'électrode. Il n'existe pas de valeur absolue de potentiel, car la valeur mesurée est une différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et celui d'une électrode de référence.

L'électrode de référence est une électrode qui possède un potentiel stable dans des conditions précises pendant une mesure électrochimique. Par convention, les valeurs standard sont données par rapport à une électrode standard à hydrogène (ESH).

La demi-réaction associée est la réduction des ions H^+ en H_2 s'écrit comme suit (Eq. 62):

$$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2 \quad (62)$$

Le potentiel standard de l'électrode H^+/H_2 (Eq. 62)) est donc supposé stable en considérant une pression partielle de dihydrogène (P_{H2}) de 1 bar, une concentration en H^+ de 1 mol.L^{-1} et en considérant aussi que le dihydrogène se comporte comme un gaz parfait et que le coefficient d'activité du proton est égal à 1.

$$E_{H^+/H_2} = E^0{}_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{(a_{H^+})^2}{a_{H_2}}\right) \quad (63)$$

En pratique, l'électrode ESH est peu utilisée, car elle est difficile à mettre en œuvre, peu robuste et pas assez maniable. Le choix d'électrodes de référence robustes et performantes est vraiment critique pour les mesures de corrosion. C'est la raison pour laquelle les chercheurs ont développé des électrodes de références, à partir de métaux à degré d'oxydation multiple, par exemple M^x/M^y, où x et y représentent les deux degrés d'oxydation du métal M, avec x>y. Ces électrodes sont généralement :

- **de première espèce :**

Lorsque le métal de l'électrode, au degré d'oxydation zéro, est en équilibre avec un de ses produits de corrosion dissous et stable en solution. Dans ce cas, le potentiel de l'électrode est fixé, via l'équation de Nernst, par le potentiel standard du couple $M^x/M^{y=0}$ et la concentration du cation métallique en solution. L'ESH est considérée comme une électrode de première espèce.

- **de deuxième espèce :**

Lorsque le métal de l'électrode, au degré d'oxydation zéro, est recouvert par, ou en contact avec, un de ses produits de corrosion peu solubles ; l'ensemble est en équilibre avec un sel dissous contenant le contre-ion (anion) du cation précipité peu soluble déposé sur, ou en contact avec, la surface du métal. Dans ce cas, le potentiel de l'électrode est fixé, via l'équation de Nernst, par le potentiel standard apparent du couple $M/MX/X^-$ (qui prend en compte le potentiel standard du couple $M/MX/X^-$ et la constante de solubilité du produit de corrosion peu soluble du métal) et la concentration de l'anion du sel peu soluble. C'est le cas de l'électrode au calomel saturé (ECS), de l'électrode au chlorure d'argent AgCl/Ag KClsat.

Les électrodes de référence utilisées dans le cadre de ce travail de thèse sont des électrodes de deuxième espèce.

1.3.5.2 Contrôle de la polarisation

Afin de mesurer la corrosion à l'interface solution/métal, l'électrode de travail (Working Electrode WE), qui est un échantillon des structures dont on veut mesurer la corrosion doit être intégrée à un circuit électrique. Ce circuit contient une électrode de référence (RE) qui mesure le potentiel de la WE.

Il faut également compléter le circuit avec une autre électrode auxiliaire appelée contre-électrode (CE). Cette contre-électrode sera le siège des réactions inverses qui se déroulent à la WE, en acceptant ou en émettant des électrons s'il y a oxydation ou réduction respectivement à la WE. La CE est constitué d'un matériau conducteur, mais inerte électrochimiquement, en platine ou en titane, de manière à ne pas polluer la solution. Afin de polariser toute la surface et d'avoir une densité de courant homogène sur la WE, la CE doit être de grande surface, et l'idéal serait que sa géométrie épouse celle de la WE afin de polariser uniformément toute la surface de la WE [89]. C'est le montage à trois électrodes utilisé généralement pour les études électrochimiques.

Lorsque la surface de la CE est vraiment très grande devant celle de la WE, sa polarisation n'entraine quasiment pas une variation de son potentiel. En effet, le courant échangé est le même entre les deux électrodes, et il serait trop faible pour causer une surtension appréciable de la CE. On pourrait la considérer comme une masse électrique. Dans ce cas, la CE peut jouer aussi le rôle de RE.

Pour contrôler la polarisation, un potentiostat-galvanostat est utilisé. Le potentiostat permet le contrôle du potentiel, tandis que le galvanostat contrôle le courant fourni au système.

1.3.6 Techniques électrochimiques pour la mesure de la corrosion généralisée

1.3.6.1 Techniques de polarisation

La mesure du comportement électrochimique de l'électrode implique une polarisation de son interface. Cependant, les différentes composantes nées d'une polarisation (activation, concentration, ou de réaction) ne sont pas toujours additives. Et les techniques de polarisations directes ne permettent pas toujours de les distinguer.

Les méthodes de Stern se basent sur la théorie générale de détermination du courant d'échange dans les systèmes redox qui est supposée être le courant de corrosion, c'est-à-dire, dans le cadre de ce travail de thèse, l'intensité de la réaction d'oxydation du fer. Une correspondance entre le potentiel libre OCP et le potentiel de corrosion E_{corr} est également établie à partir de cette hypothèse. Parmi les méthodes de Stern, il y a la méthode de Tafel et la résistance de polarisation linéaire (LPR).

Ces deux méthodes font l'hypothèse que l'oxydation et la réduction mises en œuvre dans le processus de corrosion suivent les lois de Tafel, et que les réactions élémentaires anodique (oxydation du fer) et cathodique (réduction de l'eau, de l'oxygène ou des protons H^+) se fassent en une étape et soient loin de leur potentiel d'équilibre [90] [91].

Le courant général est donné par la formule (Eq. 64) :

$$I = I_{cor}[e^{b_a\,(E-E_{corr})} - e^{b_c\,(E-E_{corr})}] \quad (64)$$

$b_a\ et\ b_c$ sont respectivement les coefficients anodique et cathodique de Tafel, reliés aux pentes de Tafel anodique β_a et cathodique β_c par la relation (Eq. 65)

$$b_a = \frac{ln\,(10)}{\beta_a}\ et\ que\ b_c\,\frac{ln\,(10)}{\beta_c} \qquad (65)$$

a) La méthode de Tafel

Graphique, elle permet de retrouver le potentiel ainsi que le courant de corrosion par l'intersection des droites de Tafel élémentaires, grâce à la mesure de la pente de la caractéristique I=f(E) stationnaire (*Figure 34*). Une régulation potentiostatique (réponse d'un courant en fonction du potentiel) est utilisée afin d'obtenir ce tracé. La réponse est considérée stationnaire et donc invariable avec le temps. La méthode doit être répétée pour autant de valeurs de potentiel qu'il faut pour obtenir la caractéristique complète.

L'obtention de la courbe stationnaire nécessite un temps d'expérience très long, pour obtenir individuellement chacun des points. De plus il n'est pas toujours possible d'obtenir cet état stationnaire si des phénomènes « parasites » /complémentaires/additionnels interviennent à surface de l'électrode, tel que la limitation du transport des espèces oxydantes et/ou réductrices.

Elle est donc souvent remplacée par une courbe I=f(E) dynamique obtenue avec un balayage de potentiel (f*igure 35*). La première conséquence est que le potentiel à courant nul, E_{corr}, obtenu avec la polarisation est souvent différent du potentiel d'équilibre OCP mesuré avant la polarisation. Si le balayage est positif (des valeurs cathodiques vers les valeurs anodiques), ce potentiel est inférieur au potentiel d'équilibre. Si le balayage est négatif, il est supérieur. Le décalage est dû à la présence de cellules locales qui produisent un courant capacitif avec une partition de la surface : les réactions anodiques sur une aire donnée, et les réactions cathodiques sur le reste de la surface. Les polarisations changent continuellement les fractions d'aire allouées à chaque type de réaction [92]. Un balayage suffisamment lent (<2,5 mV/min) suffit, en général, à minimiser cet effet.

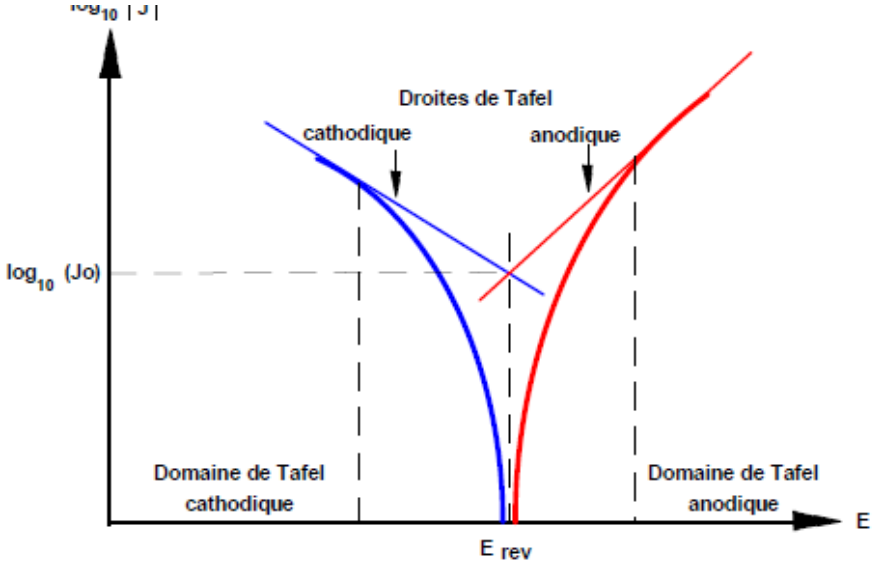


Figure 34 : Tracé des droites de Tafel permettant de déterminer le courant de corrosion à partir de la caractéristique I=f(E) stationnaire [93].

Les droites de Tafel apparaissent à des surtensions élevées (150-250 mV), où la contribution de la réaction inverse se déroulant à l'interface est négligeable. La méthode de traitement/d'analyse des courbes de Tafel est présentée à la *figure 34.*

Les courbes de Tafel peuvent être distordues notamment par une chute ohmique, dans le cas d'un milieu peu conducteur, ou de courants élevés (aux hautes surtensions). Une connaissance préalable de la résistance d'électrolyte, R_e, par d'autres techniques, ou via un calcul théorique en connaissant la conductivité σ (et donc la résistivité ρ) de la solution (Eq. 66), ainsi que les configurations géométriques de la WE et la RE suffira à remédier à ce problème. [94]

$$R_e = \rho \frac{l}{S} = \frac{l}{S\,\sigma} \quad (66)$$

Les droites de Tafel permettent en plus de déterminer graphiquement les pentes anodiques β_a et cathodiques β_c et de remonter aux valeurs de coefficients anodiques et cathodiques de Tafel: b_a et b_c.

Les courbes de Tafel peuvent être également distordues par un processus d'inhibition due à des composés adsorbés ou à des films d'oxydes passifs. La présence de plusieurs étapes élémentaires dans le processus électrochimique peut mener à une impossibilité de l'utilisation de la méthode. Les calculs cinétiques deviennent ardus voire impossibles lorsqu'un potentiel de passivation apparait à des valeurs de surtensions hautes. [95]

Aussi, l'application correcte de la méthode suppose des portions droites sur une gamme de potentiel supérieure à 100 mV, difficile à obtenir même avec des surtensions élevées. Le choix des portions rectilignes de la courbe de polarisation devient donc aléatoire et dépend pour beaucoup de la sensibilité de l'utilisateur. [96]. Ce qui représente une limite de cette technique.

Dans les milieux où la diffusion contrôle partiellement ou totalement la cinétique, l'utilisation des droites Tafel devient incorrecte, parce que la résolution graphique ne prend pas en compte la diffusion.

Il est à noter que, dans le cas de l'utilisation d'électrodes corrodables, les surtensions appliquées (plus de 200 mV/OCP ou E_{corr}) modifient irrémédiablement l'état de surface de l'électrode. Dans ce cas, la méthode de Tafel est destructive. Son utilisation est par

conséquent à minimiser voire à proscrire dans l'optique d'assurer le suivi, en continu, de la vitesse de corrosion [97].

Afin d'éviter ces écueils, il est possible de travailler sur une bande étroite de potentiel autour de l'OCP, et par conséquent, d'appliquer la méthode dite de résistance de polarisation.

b) Résistance de Polarisation linéaire (LPR)

La méthode dite de résistance de polarisation, LRP pour « Linear Resistance Polarization » en anglais, permet de mesurer la pente de la caractéristique I=f(E) stationnaire au potentiel de corrosion (Eq. 67), notée R_p.

$$\frac{di}{dE} = \frac{1}{R_p} \quad (67)$$

En choisissant quelques points autour du potentiel de corrosion (par exemple, un pas de 2 mV sur 10 mV autour du potentiel de corrosion) et à l'aide d'une régulation potentiostatique, on peut espérer approcher la pente de la courbe stationnaire réelle au potentiel de corrosion [98].

Comme pour la technique de Tafel, on la remplace plutôt par une courbe de polarisation dynamique. Elle se fait en polarisant continuellement et linéairement l'électrode à faible vitesse (inférieure à 0,2 mV/s) entre 10 et 20 mV autour du potentiel mesuré en circuit ouvert (OCP).

Historiquement, cette méthode était utilisée préalablement à la compréhension et au développement des équations de cinétique de corrosion par Stern et Geary [80]. En effet, il avait été observé empiriquement que cette pente était inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion. [99]

Le paramètre de proportionnalité est le coefficient de Geary-Stern, B. En dérivant l'Eq. 64, on obtient (Eq. 68) :

$$\frac{di}{dE} = i_{cor}[b_a\, e^{b_a\,(E-E_{cor})} - b_c\, e^{b_c\,(E-E_{cor})}] \quad (68)$$

Ainsi, au potentiel de corrosion on obtient (Eq. 69) :

$$: E = E_{cor} => \frac{di}{dE} = \frac{1}{R_p} = i_{cor}(b_a - b_c)\ (69)$$

Ce qui permet de définir le coefficient (Eq. 70) :

$$i_{cor} = \frac{1}{R_p}\ \frac{1}{b_a - b_c} = \frac{B}{R_p}\ avec\ B = \frac{1}{b_a - b_c} \quad (70)$$

Le coefficient B peut être aussi exprimé en fonction des pentes anodique et cathodique de Tafel (Eq. 71) :

$$sachant\ que\ b_a = \frac{ln\,(10)}{\beta_a}\ et\ que\ b_c \frac{ln\,(10)}{\beta_c}, \qquad on\ aura\ B = \frac{1}{ln\,(10)} \frac{\beta_a\,\beta_c}{\beta_a + \beta_c} \quad (71)$$

Les valeurs utilisées par défaut dans les milieux aqueux, lorsque les coefficients de Tafel ne sont pas connus sont : 100 mV/décade respectivement. B est alors estimé à environ 21 mV. Dans les bétons, des chercheurs ont suggéré après des essais de contrôle par perte de masse de prendre 26 mV pour un béton en corrosion active et 52 mV en corrosion passive [100].

Ces valeurs largement utilisées ne correspondent pas toujours avec la réalité des phénomènes, et des systèmes changeants, surtout que cinétiquement la limite entre un état passif et un état actif est arbitraire et dépend des valeurs de la vitesse de corrosion (l'acier est

considéré comme actif si V_{corr}> 0.1 µA/cm²). Les valeurs de B, respectivement 26 et 52 mV ont, en outre, été obtenues, non pas directement dans du béton, mais dans des solutions alcalines saturées de $Ca(OH)_2$ [100].

De plus, de récents travaux utilisant des techniques potentiostatiques transitoires proposent des valeurs de 15 mV, pour un acier actif dans du béton, et 75 mV, pour un acier passif. Alors qu'on considérait l'erreur maximale en utilisant les valeurs de coefficient de Stern et Geary (26 et 52 mV) d'un facteur 2, il semblerait que l'erreur puisse être plutôt d'un facteur 5 avec (15 et 75 mV) [101].

Ce coefficient B dépend du mécanisme de la corrosion et peut varier au sein d'un même système en fonction des modifications des espèces à l'interface : nature, texture, cristallinité, composition et teneurs des précipités à l'interface, cycles de passivation/dépassivation, nature et concentrations des espèces solubles. B peut aussi, et préférentiellement dans le cadre de cette étude, être déterminée en utilisant un ajustement numérique des paramètres d'une courbe de polarisation en utilisant l'Eq. 64.

Il arrive parfois que des phénomènes d'hystérèse perturbent la mesure de la résistance de polarisation. En effet, une composante capacitive liée à l'état de surface de l'électrode peut affecter la mesure.

Les méthodes d'ajustement des courbes de polarisation permettent de résoudre un certain nombre de ces problèmes. C'est, par exemple, le cas de la voltampérométrie cyclique autour du potentiel mesuré en circuit ouvert, VaOCP pour « Voltammetry Around Open Circuit Potential », qui est présentée ci-dessous.

c) VaOCP (Voltammetry Around Open Circuit Potential)

La VaOCP, se fait sur une gamme de potentiel de ± 50 à 70 mV autour du potentiel en circuit ouvert (OCP). Il s'agit d'une technique intermédiaire entre la LPR et la méthode de Tafel. Cette variation de potentiel autour de l'OCP est réputée comme suffisamment faible pour ne pas modifier significativement et irrémédiablement l'état de surface de l'acier. Une procédure d'ajustement numérique, basée sur les lois électrocinétiques d'activation (Eq. 64) peut être effectuée pour le calcul du courant de corrosion et de B, en tenant compte de la chute ohmique [102].

Avec cette méthode, différentes lois cinétiques, pourront être appliquées, en tenant, par exemple, en compte les processus diffusionnels. En effet, une cinétique mixte activation-diffusion peut être utilisée [103]. Dans ce cas, la densité de courant de la réaction cathodique j_c sera exprimé (Eq. 72) par :

$$i_c = \frac{1}{\frac{1}{i_{lim}} - e^{-b_c\,(E-E_{corr})}.(\frac{1}{i_{corr}}+\frac{1}{i_{lim}})} \qquad (72)$$

La densité de courant total j sera donc la somme du courant anodique j_a et du courant cathodique (Eq. 73).

$$i = i_a + i_c = i_{corr}\,.\,e^{b_a\,(E-E_{cor})} + \frac{1}{\frac{1}{i_{lim}} - e^{-b_c\,(E-E_{corr})}.(\frac{1}{i_{corr}}+\frac{1}{i_{lim}})} \qquad (73)$$

Cette méthode permet de déterminer les coefficients de transfert de charge et, par conséquent, de calculer le paramètre de Stern et Geary.

Lorsque le courant est limité totalement par la diffusion de l'espèce cathodique, le courant de corrosion est égal au courant limite (Eq. 74) :

$$i_{corr} = i_{lim} \quad (74)$$

Un examen sommaire des courbes de polarisation peut permettre de déterminer les phénomènes caractéristiques et les phénomènes limitants de la corrosion. En effet, cet examen renseigne sur le type de cinétique à utiliser. La *figure 35* donne l'allure attendue des courbes de polarisation cathodiques pour différents phénomènes limitants [31]. En cinétique d'activation pure, la droite de Tafel cathodique se distingue bien. Avec un contrôle total de la diffusion (appelé aussi polarisation de concentration), la courbe de polarisation est verticale (pente de Tafel infinie). Dans un contrôle mixte, la courbe de polarisation se situe entre les deux situations précédentes.

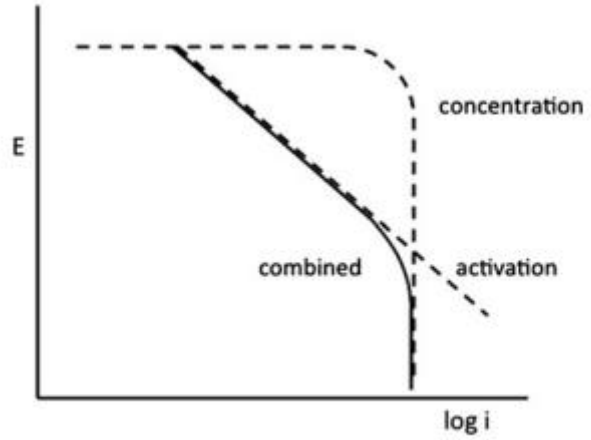


Figure 35 : Représentation de l'effet combiné des cinétiques d'activation et de diffusion (ou concentration) sur les courbes de polarisation [31].

Les méthodes transitoires permettent d'aller plus loin que ces analyses qualitatives et de donner une meilleure vue d'ensemble des mécanismes en jeu.

1.3.6.2 Méthodes transitoires

a) Définition de l'impédance

L'application d'un signal sinusoïdal permet d'obtenir des informations utiles tant sur les mécanismes de corrosion que sur les valeurs cinétiques, en exploitant les caractéristiques des systèmes linéaires soumis à des perturbations. A une entrée (courant ou tension) sinusoïdale, correspond une sortie sinusoïdale également. Le rapport entre la tension et le courant est appelé impédance Z [54]. Elle est définie par la relation suivante (Eq. 75) :

$$Z = \frac{E}{I} \quad (75)$$

Contrairement à la voltampérométrie, l'utilisation de fréquences permettent de mettre en évidence et séparer les phénomènes suivant leurs cinétiques (les hautes fréquences (HF) font apparaitre les phénomènes rapides, les basses fréquences (BF) les phénomènes plus lents).

Les processus peuvent être modéliser par un circuit électrique Equivalent (CEE).

Le système électrochimique correspondant n'est pas linéaire. Même avec les hypothèses de Tafel, la caractéristique courant-tension sur de grandes plages de potentiel suit une loi d'activation exponentielle. De même des phénomènes spécifiques de passivation,

d'adsorption ou de diffusion rendent complexes la caractéristique et l'éloignent d'autant plus de la linéarité [55].

Cependant, si l'amplitude de la perturbation est assez faible, on observe une ellipse de Lissajous, caractéristique de la linéarité du système étudié [56].

L'approximation linéaire est donc tout à fait valide dans un domaine de linéarité borné supérieurement, par une amplitude maximale du signal de perturbation à partir de laquelle apparait une non linéarité et, inférieurement, par le bruit parasite du dispositif de mesure. En pratique, un signal de perturbation d'amplitude 10 mV est utilisable à la fois pour des milieux aqueux et dans le béton [57].

Cette vérification de la plage utilisable de l'amplitude de la perturbation permet également de déterminer la gamme de fréquence utilisable. Pour les mesures de corrosion, l'intervalle [100 kHz ; 10^{-3} Hz] est suffisante pour cette approximation.

b) Représentations de l'impédance

L'impédance est composée d'une partie réelle et d'une partie imaginaire (Eq. 76) avec quelques propriétés de ces grandeurs complexes (Eq. 77 et 78).

$$Z(\omega) = |Z|\, exp(j\varphi) = Re\ Z + j\ Im\ Z \quad (76)$$

$$|Z|^2 = (Re\ Z)^2 + (Im\ Z)^2 \ et\ \varphi = arctan\frac{Im\ Z}{Re\ Z} \quad (77)$$

$$Re\ Z = |Z|\, cos\,\varphi \quad et \quad Im\ Z = |Z|\, sin\,\varphi \quad (78)$$

Avec $|Z|$= le module de l'impédance et φ= la phase de l'impédance.

Elle peut être représentée avec un diagramme de Nyquist (*figure 36*) avec en abscisses sa composante réelle et, en ordonnées, l'opposé de sa composante imaginaire. C'est la représentation la plus commune pour l'étude de la corrosion, puisque son observation permet de révéler le modèle électrique équivalent correspondant au système étudié.

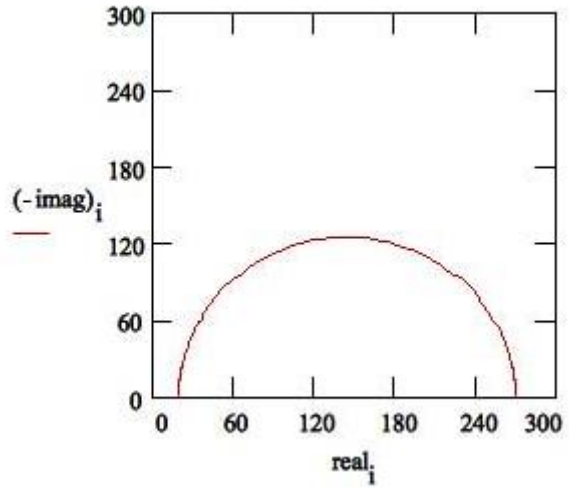


Figure 36 : Représentation de Nyquist d'un circuit de Randles [104].

L'autre représentation est celle de Bode (*figure 37*). Le module de l'impédance y est représenté en fonction de la fréquence (*figure 37-a*). Sur le même graphe, peut être représenté la phase de l'impédance par rapport aux fréquences (*figure 26-b*). Cette représentation permet de retrouver aussi les différents paramètres tels que la résistance de charge et la résistance

d'électrolyte ou la fréquence de coupure, ainsi que la capacité de la double couche. Les variations de la valeur de la phase de l'impédance renseignent également sur les différents phénomènes de relaxation pouvant se produire [104]. En effet, chaque maximum correspond à un phénomène de relaxation. Cette configuration permet de situer les domaines de fréquences n'apparaissant pas dans le diagramme de Nyquist.

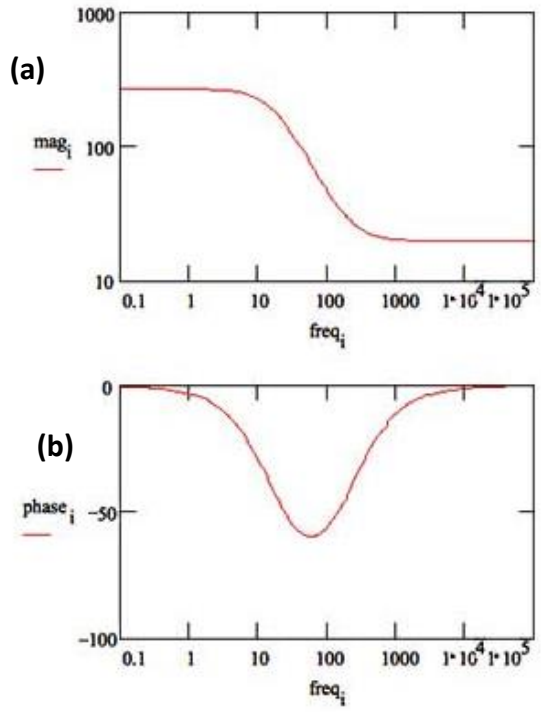


Figure 37 : Représentation de Bode d'un circuit de Randles. a) Au dessus, une représentation du module |Z|de l'impédance ; b) en dessous, représentation de sa phase φ [104].

c) Couplage courant faradique-courant capacitif

Le processus faradique (électrochimique) et le processus capacitif (lié à la double couche) sont en réalité couplés, et il est compliqué de déterminer séparément leurs expressions analytiques. De ce fait, on considère qu'ils sont découplés, et que le courant global obtenu est la somme du courant faradique et du courant capacitif dans l'approximation linéaire de la caractéristique courant tension (Eq. 79) [105].

$$I_t = I_f + I_c \ \ avec\ I_c = C\,\frac{dE}{dt} \ \ (79)$$

Dans le cas d'une polarisation d'activation, en modélisant l'interface par un circuit électrique présentant une résistance d'électrolyte (R_s ou R_e) en série avec, une capacité de double couche (C_{dl}) en parallèle avec une résistance au transfert de charges (R_{ct}), liée au processus de corrosion, il est possible de déterminer la densité du courant de corrosion (J_{corr}). Ce circuit électrique est le modèle le plus simple de l'interface (*figure 38)* ; il s'agit du circuit de Randles simplifié dont les représentations en Nyquist et Bode sont présentées en *figure 37* et en *figure 37.* Une seule constante de relaxation y est identifiée.

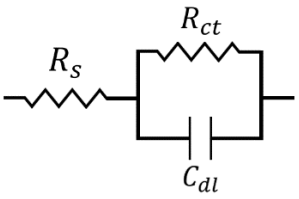


Figure 38 : Schéma du circuit équivalent de Randles simplifié, à l'interface acier-milieu.

Sur le diagramme de Nyquist présenté en *figure 36,* le diamètre du demi-cercle obtenu correspond à la résistance de transfert de charges (R_{ct}) qui est équivalent à R_p obtenu avec les voltammétries. A fréquence élevée, la valeur de l'impédance correspond à une résistance d'électrolyte entre l'acier et la référence. La valeur de résistance de transfert de charges s'obtient en soustrayant la résistance à fréquence nulle de celle à fréquence élevée. Ensuite la capacité de double couche C_{dl} est déterminée à la fréquence correspondant au maximum de la partie imaginaire appelée fréquence de coupure f_c. (Eq. 80) :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi\, f_c\, R_{ct}} \qquad (80)$$

Lors des mesures expérimentales, la forme des boucles n'est presque jamais sphérique. On obtient un cercle quelque peu aplati dans le sens des ordonnées.

En effet, les éléments de circuit utilisés jusqu'ici sont des éléments parfaits. La nature de l'élément dépend de la valeur de sa phase, symbolisée par la valeur du coefficient n dans la formule (Eq. 81) :

$$Z(w) = \frac{1}{Y_0\,(j\omega)^n} \qquad (81)$$

Les valeurs de n sont comprises dans l'intervalle]-1 ; 1[. Si n= 0, l'impédance est une résistance. Si n=1, c'est une capacité. Si n= -1, une induction.

Différents auteurs ont tenté de comprendre l'origine de l'imperfection de la capacité de double couche, nommée CPE pour « Constant Phase Element », sans obtenir une explication pleinement satisfaisante [106]. L'origine du phénomène n'étant pas l'objet de cette thèse, nous retiendrons l'explication la plus courante, à savoir que les CPE seraient une distribution de capacités due probablement à l'hétérogénéité de l'interface acier/électrolyte. Les boucles capacitives apparaissent alors comme une résistance en parallèle avec une CPE de coefficient n, compris entre 0,7 et 1. A noter qu'un coefficient n=0.5 correspond à une impédance de Warburg.

Quelques fois, des phénomènes inductifs de relaxation dus à la présence des cellules locales apparaissent, dans des gammes de fréquences faibles, inférieures largement aux fréquences auxquelles ont lieu le transfert de charge et l'influence de la capacité de double couche. Ce qui implique que $R_{ct} \neq R_p$.

La résistance de transfert de charge devient alors la résistance correspondant à une fréquence suffisamment élevée pour laquelle les phénomènes de relaxation de l'intervalle n'interviennent pas. On peut aussi la définir comme la limite de la résistance faradique quand la fréquence devient nulle (Eq. 82) :

$$\frac{1}{R_t} = \left(\frac{\partial I_F}{\partial E}\right)_{C_i} \qquad (82)$$

C'est donc elle qui est reliée à la vitesse de corrosion. La résistance de polarisation, qui est par définition la résistance du système à fréquence nulle (stationnaire), englobe les phénomènes de relaxation, comme les phénomènes d'adsorption, désorption, les résistances de concentration, etc. [107]

d) Processus de diffusion

En présence de diffusion, la différence entre la résistance de transfert de charge et la résistance de polarisation peut être très grande, rendant inadéquate l'utilisation de la LPR, plus précisément un risque de sous-estimation de la vitesse de corrosion puisque la résistance de polarisation a souvent une valeur plus grande que la résistance de transfert de charges, sauf dans les cas où une adsorption est présente.

La concentration à l'interface de l'espèce électro-active n'est plus égale à celle au cœur de l'électrolyte. Il apparait donc une couche de diffusion de l'espèce considérée. Deux hypothèses sont faites sur la nature de cette couche diffuse. Ces deux hypothèses se rapportent à la diffusion de Nernst et à la Diffusion de Warburg.

<u>Diffusion de Warburg</u>

Le cas le plus rencontré, est la diffusion de Warburg. Elle se distingue par l'apparition d'une portion linéaire qui fait un angle de 45°C aux faibles fréquences. L'hypothèse est celle d'une couche de diffusion d'épaisseur semi-infinie. Le circuit électrique équivalent reprend celui du transfert de charges pur, auquel une impédance de Warburg est ajoutée en série avec la résistance de transfert de charges. Le diagramme en mode Nyquist correspondant est donné dans la *figure 39* [108].

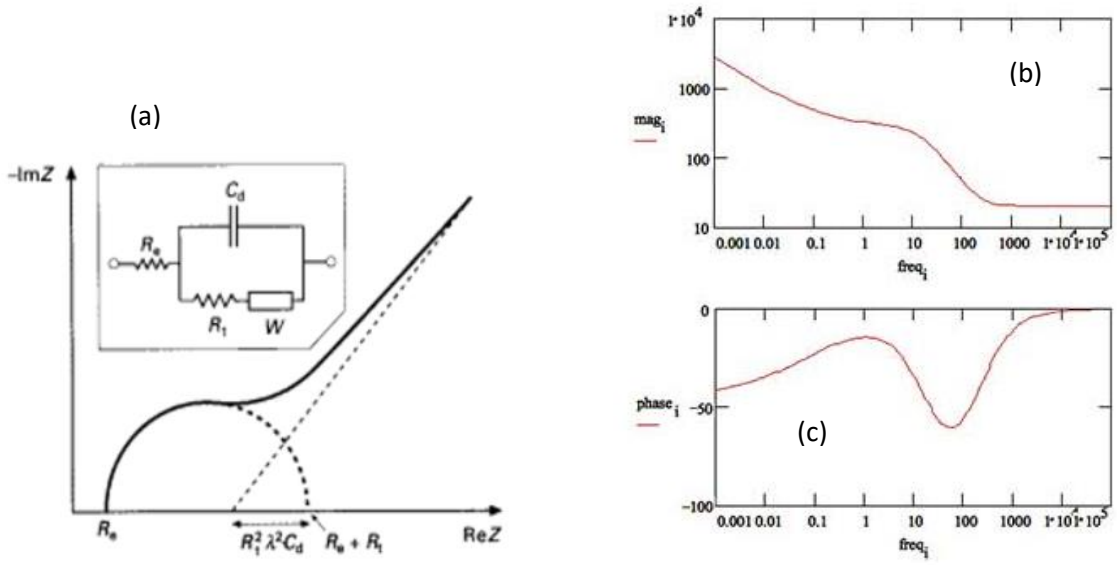


Figure 39 : a) Représentation de Nyquist du circuit de Randles, avec le circuit électrique équivalent, W caractérise l'élément Warburg. b) Représentation de Bode du module $|Z|$. c) Représentation de Bode de la phase φ [109] [104].

L'expression analytique dans un circuit de Randles avec diffusion de Warburg est donnée ci-dessous (Eq. 83). Elle permet de calculer les coefficients de diffusion des espèces oxydantes et réductrices.

$$Z(\omega) = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} + \frac{\sigma}{j\sqrt{\omega}} \; avec \; \sigma = \frac{RT}{An^2F^2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{C_{ox}^*\sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{C_{red}^*\sqrt{D_{red}}}\right) \quad (83)$$

n= valence de l'espèce, F= constance de Faraday, A= surface de l'électrode, D_{red}=coefficient de diffusion de l'espèce réduite. D_{ox}=coefficient de diffusion de l'espèce oxydée, σ= coefficient de Warburg ($\Omega\ s^{-1/2}$), définir COX* et C_{red}* : concentration des espèces Ox et red en solution.

Diffusion de Nernst

La diffusion de Nernst se rencontre dans les systèmes où la valeur de la concentration de l'espèce varie sur un très petit domaine. C'est le cas des agitations mécaniques, typiquement avec les disques tournants pour lesquels les équations de convection sont connues analytiquement. C'est aussi le cas parfois dans la diffusion passive de l'oxygène à travers des films passifs ou des revêtements [110].

On considère alors que la concentration de l'espèce électroactive varie linéairement dans une couche d'épaisseur δ_N [62]. La concentration dans la couche limite est donnée ci-dessous (Eq. 84) :

$$C_i(z,t) = C_i(0,t) + [C_i^* - C_i(0,t)]\frac{z}{\delta_N} \quad (84)$$

Où $C_i(z,t)$= concentration de l'espèce électroactive à une distance z de l'électrode à un temps donné t.

$C_i(0,t)$= concentration de l'espèce électroactive à l'interface à un temps donné t.

C_i^*= concentration de l'espèce électroactive au cœur de l'électrolyte.

A l'extérieur de la couche limite, dans la solution, la concentration de l'espèce électroactive est constante (Eq. 85).

$$C_i(z,t) = C_i^* \quad (85)$$

L'expression de l'impédance devient alors (Eq. 76) :

$$Z(\omega) = R_{tc}\left(1 + \frac{k_d\, th\,(\delta_N\sqrt{j\omega/D_{ox}})}{\sqrt{D_{ox}}\sqrt{j\omega}} + \frac{k_i\, th\,(\delta_N\sqrt{j\omega/D_{red}})}{\sqrt{D_{red}}\sqrt{j\omega}}\right) \quad (86)$$

Le tracé d'une telle l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représenté sur la *Figure 40* : Représentation de Nyquist d'une impédance avec la diffusion de Nernst et son circuit associé.

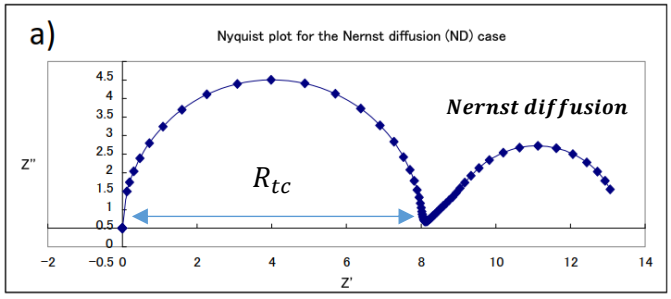


Figure 40 : Représentation de Nyquist d'une impédance avec la diffusion de Nernst et son circuit associé [111]

1.3.6.3 Bruit électrochimique

Le bruit électrochimique peut être appliqué pour des mesures de corrosion uniforme ou localisée [112]. La technique vient de la découverte selon laquelle le métal qui se corrode génère des charges aléatoires à l'interface métal-solution à cause des fluctuations de potentiel, même en régime permanent [113]. Elle consiste en une mesure et analyse de petites fluctuations de courant ou de potentiel (de l'ordre du µV), ce qui nécessite une instrumentation adaptée. Le comportement aléatoire de l'interface acier-électrolyte est alors pris en compte. Un microvoltmètre, ou microampèremètre, ainsi qu'un analyseur de spectres sont nécessaires pour la mesure du bruit électrochimique. La polarisation de l'interface est donc inutile. Le signal

obtenu peut être analysé dans le domaine des fréquences par une transformation de Fourier pour la détermination du la vitesse de corrosion [112]. Le mécanisme de corrosion peut aussi être prédit à l'aide de l'analyse des empreintes spectrales obtenues [114]. L'utilisation de cette technique a entre autre permis de comprendre l'initiation de la corrosion de l'acier dans le béton à savoir que celle-ci consiste en une succession de plusieurs évènements déclencheurs qui dépassivent peu à peu la surface de l'acier [115].

Cette méthode s'est révélée utile pour suivre non seulement l'évolution du processus de corrosion tout entier de l'acier dans le béton, mais aussi la répartition non constante des aires anodiques et cathodiques à la surface de l'acier. Elle est bien adaptée aux mesures *in situ*. Toutefois, l'interprétation des données est complexe, le bruit pouvant provenir de différentes sources : fluctuation de concentration en espèces électro-actives, de l'activité de l'électrode, de sa surface active, de la vitesse d'écoulement du fluide, et aussi des perturbations extérieures mécaniques comme l'érosion ou l'abrasion. [109]

1.3.7 Domaine de validité des mesures électrochimiques

Les techniques de mesure de corrosion électrochimiques apportent indéniablement un plus dans la connaissance de la corrosion. Mais elles font également appel à des hypothèses et des simplifications plus ou moins justifiées, et peuvent donc être sujettes à des erreurs méthodiques parfois grossières. Leur validité doit donc être confrontée à des mesures directes et observables de la corrosion. De plus, ces mesures dépendent de la configuration des électrodes (systèmes à 2 ou 3 électrodes) et de leurs positions les unes par rapport aux autres [116].

La vitesse de corrosion mesurée par les méthodes électrochimiques est donnée par la relation (Eq. 87) :

$$V_{corr} = \frac{M \,.\, I_{corr}}{z.F.\rho.A} \qquad (87)$$

Où M= Masse molaire de l'acier, F= constante de Faraday, ρ masse volumique, A= surface de l'acier, I_{corr}= courant de corrosion, n= valence

La méthode de perte de masse est la méthode empirique permettant de mesurer effectivement la vitesse de corrosion des aciers, celle qui permet de valider les mesures électrochimiques [117].

Elle consiste à peser des échantillons d'acier préalablement à leur immersion dans le milieu corrosif, tout en connaissant ses dimensions (surface notamment), puis de les peser à nouveau, à l'issue des expériences, pour connaitre la perte de masse, après desquamation. En effet, post-mortem, l'échantillon doit être soigneusement desquamé pour éliminer tous les produits de corrosion et d'interaction avec le milieu corrosif ; *i.e.* tout solide, molécule ou ion précipité, adsorbé, physisorbé ou complexé à la surface du solide.

Quelles que soient les vitesses, cette méthodologie nécessite beaucoup de précautions et de maîtrise dans les différentes étapes de desquamation afin de minimiser toute corrosion ultérieure à l'expérience.

Cette méthodologie est particulièrement adaptée pour des mesures de pertes de masse supérieures à 0,1 mg [118]. Les mesures de vitesses de corrosion plus faibles nécessitent des temps d'exposition plus longs, temps pendant lesquels, les changements de cinétiques ne sont pas visibles.

Elle ne permet pas de mesurer les vitesses instantanées et, par conséquent, de suivre convenablement l'évolution de la corrosion en fonction du temps.

La perte de masse, et par conséquent d'épaisseur d'acier, s'étalant sur toute la durée de l'expérience, est une valeur moyenne, et il peut être hasardeux d'utiliser et de l'extrapoler des

vitesses de corrosion sur des temps supérieurs plus longs. Par exemple, l'acier peut se trouver dans un état actif au début de l'immersion dans le milieu d'interaction, avec des vitesses de corrosion élevées, se passiver et voir sa vitesse de corrosion réduite, puis stabilisée. Dans ce cas, l'extrapolation des résultats pour des périodes de temps supérieures à l'expérience d'interaction devrait être réalisée avec les vitesses de corrosion instantanées finales, plus représentatives des vitesses de corrosion à venir, et non avec la perte d'épaisseur mesurée sur toute la durée de l'expérience, d'où le risque de surestimation de la corrosion.

Pour pallier à cette problématique, la bibliographie propose d'utiliser un ensemble de coupons d'aciers pour analyser l'évolution des cinétiques de corrosion, en fonction du temps d'interaction entre les coupons d'acier et le milieu d'interaction [119]. Cette méthodologie de mesure permet d'obtenir des courbes de perte de masse cumulées en fonction du temps pour une meilleure extrapolation ultérieure des vitesses de corrosion. Même si, dans tous les cas, les vitesses en tout début d'expérience ne sont pas accessibles pour des corrosions très faibles.

1.3.8 Application aux mesures *in situ*

Les méthodes électrochimiques et par perte de masse présentées préalablement sont tout à fait valables pour des mesures multi-échelle en laboratoires. Les techniques électrochimiques peuvent largement être généralisées pour des mesures sur site, dans un milieu défini à l'aide de coupons de corrosion centimétriques, et de montages électrochimiques installés ou immergés dans le milieu réactionnel. L'utilisation d'échantillons centimétriques permet de délimiter parfaitement la surface de travail aisément polarisée. L'application des méthodes électrochimiques y est alors en tout point identique à ce qui a été présenté précédemment.

Cependant, lorsque la vitesse doit être mesurée directement sur un acier de grande taille, plusieurs problèmes liés à l'instrumentation surviennent. Les méthodes électrochimiques exigent la présence d'une WE (ici l'acier), une CE (conductrice mais inerte, à apporter par l'expérimentateur), et une RE. La CE en particulier, possède une surface bien plus faible que l'acier à mesurer. Il en résulte un flux de courant non uniforme entre la WE et la CE. La polarisation réelle de l'acier diminue avec la distance à la CE, en fonction de la résistivité du milieu. La zone polarisée à l'aide du potentiostat n'est donc pas bien délimitée [120]. Dans ce cas, la valeur de la résistance de polarisation mesurée devient une valeur apparente qui n'a aucune signification pratique si cette zone de délimitation n'est pas connue.

De plus, la probabilité qu'il y ait des zones sujettes à une corrosion localisée y est aussi plus élevée. Il est, par conséquent, recommandé, lorsque le mécanisme de corrosion par piqûre est suspecté/avéré, particulièrement dans le cadre de la corrosion des aciers dans les matériaux cimentaires, de multiplier par dix la vitesse moyenne déterminée par les techniques électrochimiques pour approximer le courant maximal de corrosion à l'endroit sujet à l'attaque localisée. En corrosion atmosphérique, la recommandation est une multiplication par 3 ou 5 [121].

Ainsi des techniques spécifiques sont utilisées pour la mesure de la corrosion sur site dans les milieux cimentaires.

1.3.8.1 Anneau de confinement

L'anneau de confinement a pour objectif de délimiter la surface polarisée afin de mesurer la vitesse de corrosion correcte.

Cette méthode consiste à ajouter une seconde contre-électrode circulaire de diamètre plus grand autour de la première CE pour tenter de confiner le courant d'excitation sur une surface donnée *figure 41*. Cela permet de contre-balancer la dispersion du signal et de définir, en principe, une zone plus précise de distribution de courant. Deux électrodes de références

supplémentaires sont ajoutées et placées entre la CE et la GE. Elles permettent de contrôler l'effectivité du confinement.

Les mesures actuelles ne sont cependant pas suffisamment précises, à cause des effets de la résistivité, de la distance à laquelle se trouve l'acier, de la taille de la zone corrodée à étudier. En effet l'anneau de confinement ne parvient pas à confiner suffisamment la distribution latérale du courant sur une surface constante. Elle peut donc conduire à une grande sous-estimation de la vitesse de corrosion. [122]

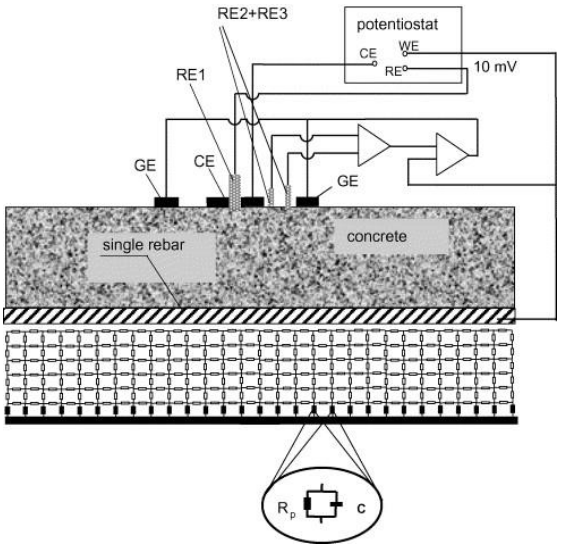


Figure 41 : Acier et béton intégré à un système modulé d'anneau de confinement [122]

1.3.8.2 Mesure de résistivité

Certaines analyses se basent sur la mesure de la résistivité du milieu cimentaire pour donner une estimation du courant de corrosion, puisqu'un milieu conducteur favorise normalement les processus de corrosion. La mesure se fait généralement avec un montage à 4 électrodes. Deux électrodes (A et B sur la *figure 42*) sont utilisées pour d'un courant I et deux autres électrodes (M et N) sont utilisées pour la mesure du potentiel ΔV à l'aide d'un voltmètre.

On obtient une résistance apparente R_a qui est utilisée pour le calcul de la résistivité apparente ρ_a.(Eq. 88) :

$$\frac{1}{\sigma_a} = \rho_a = k * R_a \qquad avec \qquad R_a = \frac{\Delta V}{I} \qquad (88)$$

Où σ_a = *conductivité apparente,* k = un facteur géométrique dépendant de la position des 4 électrodes de l'appareil de mesure. Son expression analytique est donnée dans équation l'équation (89) [123] :

$$k = \frac{2\,\pi}{\frac{1}{AM} - \frac{1}{AN} - \frac{1}{BM} + \frac{1}{BN}} \qquad (89)$$

Une utilisation préalable avec une solution dont la résistivité est connue permet aussi de déterminer expérimentalement la valeur de k [124].

L'obtention de la vraie résistivité est plus complexe, et nécessite de connaitre certaines caractéristiques du milieu, comme la distribution de la taille des pores ou des particules, de la charge surfacique de ces particules, de l'humidité relative, du rapport eau/ciment qui conditionne la saturation ou non des pores [125].

Ainsi des correspondances empiriques ont été effectuées entre les résistivités apparentes et les vitesses de corrosion dans les bétons armés carbonatés (*figure 43)* et donnent des résultats quelques peu satisfaisants malgré une dispersion importante (facteur 5 à 10) due à l'influence d'autres facteurs (concentration en ions chlorures qui diminuent la résistivité [126]), sulfures, humidité relative, température, pression partielles de l'oxygène et du CO_2 [127] [128].

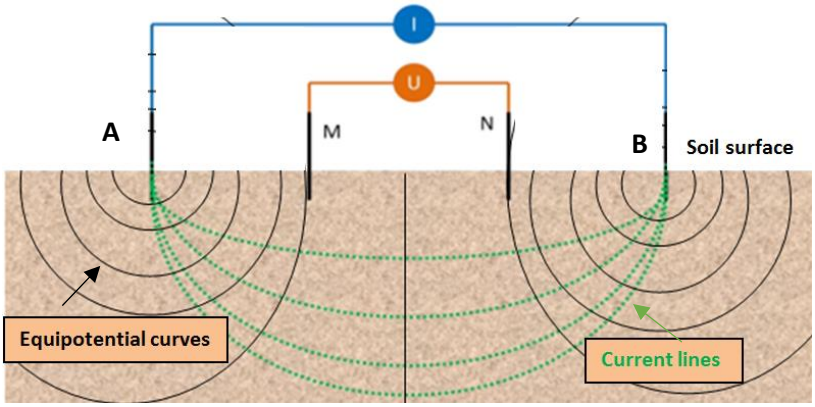


Figure 42 : Réseau de quatre électrodes. A et B correspondent aux points d'application du courant tandis que M et N sont les deux électrodes de mesure de potentiel.

Il peut aussi y avoir une distribution de résistivités en fonction de la profondeur du milieu cimentaire. Et c'est la résistivité relative proche de l'acier qui doit être utilisée pour la détermination de la corrosion.

Cependant, la corrélation entre la résistivité et la corrosion ne vaut pas causalité. En effet, c'est la conductivité réelle très proche de l'interface qui est déterminante dans la corrosion généralisée où les sites anodiques et cathodiques sont très proches. Le phénomène limitant, est souvent, le contrôle par l'activation cathodique ou par la diffusion.

La connaissance de la résistivité/conductivité peut donc être une première étape dans l'estimation de la vitesse de corrosion des aciers dans les milieux cimentaires.

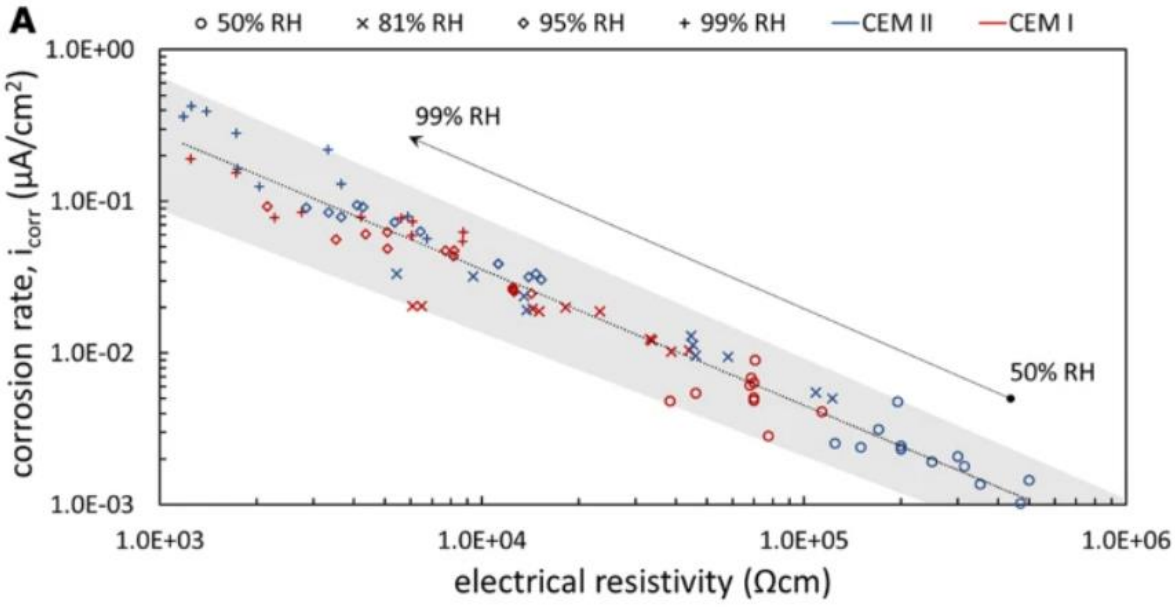


Figure 43 : Vitesse de corrosion en fonction de la résistivité électrique dans des bétons carbonatés. La dispersion est d'un ordre de grandeur. La résistivité est inversement corrélée à l'humidité relative [63].

1.3.9 Récapitulatif des techniques et sélection

D'autres techniques spécifiques aux ouvrages de grandes tailles existent, comme la cartographie de potentiel [129], qui permet notamment d'identifier les couplages galvaniques sur des structures de grande taille.

Dans le cadre de notre thèse, nous sélectionnons l'extrapolation de Tafel, la LPR, la chronoampérométrie, la VaOCP et la SIE. L'extrapolation de Tafel sera utilisée pour des mesures de corrosion sur des temps courts en laboratoire, et pas dans les mesures de longue durée sur site, ou dans le *pilotvitcor*.

La LPR, est la plus rapide, et la plus simple, mais ses hypothèses ne sont pas toujours vérifiées, et elles peuvent conduire à des vitesses de corrosion de plusieurs ordres de grandeur différentes. Le *tableau 4* résume et classe les différentes méthodes de mesure, ainsi que les informations qu'elles fournissent sur les mécanismes de corrosion [130].

La SIE est particulièrement adaptée pour les mesures en continu, la compréhension des mécanismes en jeu et le suivi des changements de l'interface acier/milieu. Elle sera donc particulièrement utilisée dans le cadre de cette thèse, alliée aux mesures potentiométriques pour caractériser le processus de corrosion.

	Destructivité	**Appareillage**	**Rapidité**	**Mécanisme**	**Précision**	**Suivi en continu**
LPR	Non	Classique	Rapide	Peu d'informations	Fiabilité moyenne	Oui
CA	Non	Classique	Rapide	Peu d'informations	Fiabilité moyenne	Oui
Tafel	Oui	Classique	Moyen rapide	Informations moyennes	Fiabilité moyenne	Non
SIE	Non	Module d'impédance en plus	Moyen rapide	Beaucoup d'informations	Fiabilité élevée	Oui

Perte de masse	Oui	Non	Très lent	Pas d'informations	Fiabilité très élevée	Non
VaOCP	Très légère	Classique	Plutôt rapide	Informations moyennes	Fiabilité moyenne	Oui

Tableau 4 : Récapitulatif des contraintes et des informations apportées par différentes techniques électrochimiques selon six critères essentiels.

1.4 Mesure de la corrosion dans les milieux cimentaires

1.4.1 Mécanismes de la corrosion en milieu cimentaire

La SIE se révèle très utile pour analyser l'interface acier/milieu cimentaire. Dans les milieux cimentaires, suivant les conditions, il peut apparaitre dans les diagrammes de Nyquist obtenus par SIE plusieurs demi-boucles. Dans les très hautes fréquences, la demi boucle aplatie (ou souvent juste un quart de boucle) n'est pas reliée au processus de corrosion proprement dit. La preuve est donnée par le fait qu'une variation légère de la position de l'électrode de référence causerait une modification des paramètres de cette boucle alors que les phénomènes se passant à l'interface n'ont pas été touchés.

Elle est donc due aux propriétés intrinsèques du milieu cimentaire entre l'électrode de travail et sa référence, et à ce titre, elle pourra être utilisée pour suivre les variations de la résistivité du milieu et corriger les erreurs dues à la chute ohmique. Le béton et les milieux cimentaires étant naturellement résistifs (10-100 kOhms cm), cette première étape est absolument nécessaire [127].

Le circuit qui correspond le mieux à ces phénomènes est une association d'une résistance R en parallèle avec une capacité. Cette dernière peut être aussi un CPE, une capacité imparfaite à cause de l'hétérogénéité du milieu cimentaire. L'interprétation physique du circuit serait que la résistance R soit celle de l'électrolyte liquide présent dans les pores du milieu. La capacité ou CPE serait associée aux propriétés diélectriques de la phase solide du béton hydraté ainsi qu'à de l'eau semi-rigide (comme un gel dans la porosité du matériau) [131]. Une autre constante de temps peut apparaitre à cause de la teneur en humidité, ou des différents constituants de la phase solide du béton. Dans ce cas une nouvelle CPE en parallèle avec une résistance peut être rajoutée pour modéliser l'interface.

Aux fréquences plus basses et intermédiaires, différents phénomènes apparaissent suivant la nature du processus de corrosion. Avec la résistance du béton, en général suit une CPE en parallèle avec une résistance de transfert de charges en série avec une impédance de Warburg. C'est la résistance tirée de cette boucle qui sert à calculer la vitesse de corrosion avec la relation de Stern-Geary. Il s'agit du circuit le plus général de la corrosion dans les milieux cimentaires, qui peut être ajusté suivant les conditions. La *figure 44* présente ce circuit.

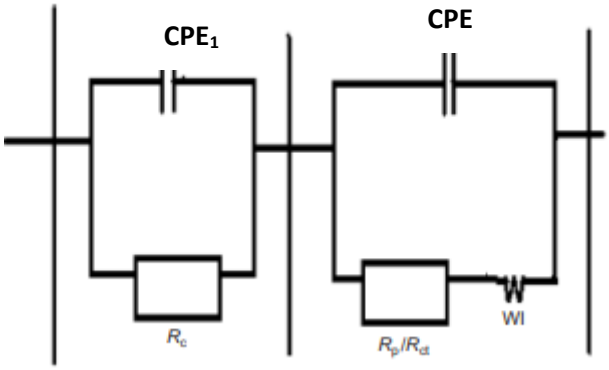


Figure 44 : Circuit équivalent de l'interface acier-ciment, le premier couple RC est lié aux propriétés diélectriques du béton uniquement. Le second couple avec l'impédance de Warburg caractérise le transfert de charge, la capacité de la double couche ainsi que la contribution de la diffusion.

Lorsqu'il y a présence d'un film, ou de produits de corrosion, la réponse de l'interface change, avec une boucle attribuable à une zone passive s'intercalant entre la zone active et les propriétés du béton (*figure 45).*

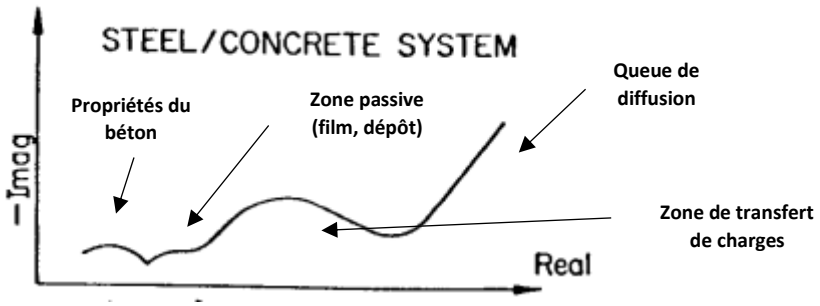


Figure 45 : Représentation de l'interface acier/béton dans le diagramme de Nyquist (adapté de [132]).

Les caractéristiques de l'interface et le mécanisme de la corrosion dépendent en général de son état (actif ou passif). Nous essayerons dans cette thèse d'étendre ces résultats obtenus dans des bétons classique à notre milieu cimento-bentonitique MREA.

1.4.1.1 Etat actif

Cet état correspond à une valeur de résistance de transfert de charges de l'ordre ou inférieur à 10 000 Ohms. La boucle de transfert de charges s'identifie plus ou moins bien dans ce cas, qu'il y ait présence de diffusion ou non. En négligeant la partie liée aux propriétés du béton, on retrouve la boucle due au transfert de charges et à la capacité de la double couche, ainsi que la queue de diffusion (*figure 46).* On peut définir un rapport $\frac{\sigma}{R_{tc}}$ pour mesurer l'importance relative de la diffusion par rapport au transfert de charges et voir l'allure des courbes résultantes en faisant une simulation dans le diagramme de Nyquist [133]. Le paramètre β traduit l'imperfection de la double couche électrochimique (β=1 pour une capacité parfaite et β< 1 pour une CPE).

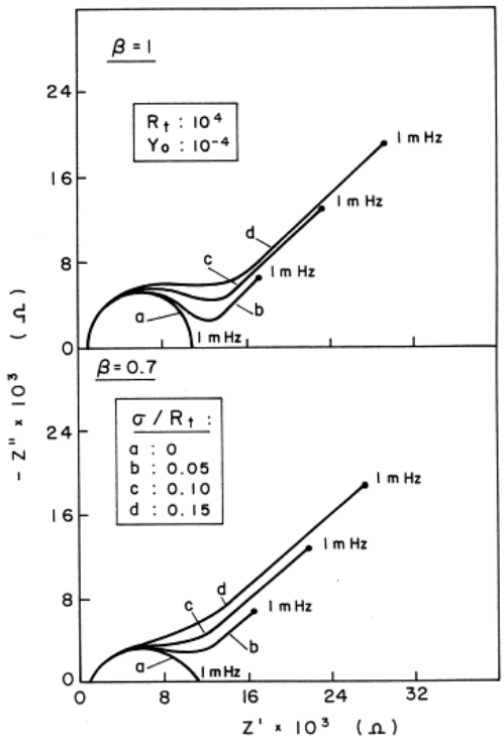


Figure 46 : Simulation de l'acier actif dans du béton en utilisant le circuit équivalent de la figure 44 sans la contribution des phénomènes aux hautes fréquences [133].

L'étude bibliographique permet de sélectionner l'interprétation phénoménologique des résultats, notamment relativement à la formation de produits de corrosion. Si la vigilance reste nécessaire quant à l'interprétation du/des processus de corrosion, il n'en demeure pas moins que la boucle relative au premier transfert de charge est parfaitement définie et permet de déterminer avec précision la valeur de la résistance de transfert de charges et donc du courant de corrosion.

1.4.1.2 Acier passif

Dans le cas d'un acier passif nu (non enrobé de matériau cimentaire), la boucle caractéristique de la résistance de transfert de charges permet de calculer une résistance supérieure à 100 000 ohms (*figure 47)* ces conditions, la détermination du mécanisme de corrosion et de la contribution éventuelle de la diffusion s'avère délicate. En effet, la queue caractéristique d'une diffusion de Warburg ne se distingue pas dans le diagramme de Nyquist, même dans le cas où la double couche se comporte comme un condensateur parfait.

En prenant en compte les importantes hétérogénéités des matériaux cimentaires, ce qui implique l'utilisation d'une CPE plutôt qu'une capacité de double couche, la boucle de transfert de charge elle-même devient difficile à distinguer. Le tracé de la constante de temps associée au transfert de charge est moins concave. Il est par conséquent nécessaire d'analyser des fréquences inférieures au mHz. Cette contrainte impose une augmentation significative du temps de mesure ; en effet le passage de 1 mHz à 100 µHz multiplie par 10 le temps de mesure. En outre, en raison des conditions de mesures, les résultats sont généralement peu répétables ; la fiabilité des mesures de corrosion y est par conséquent faible, et le risque de sous-estimation de la corrosion en négligeant la contribution de la diffusion est très élevé.

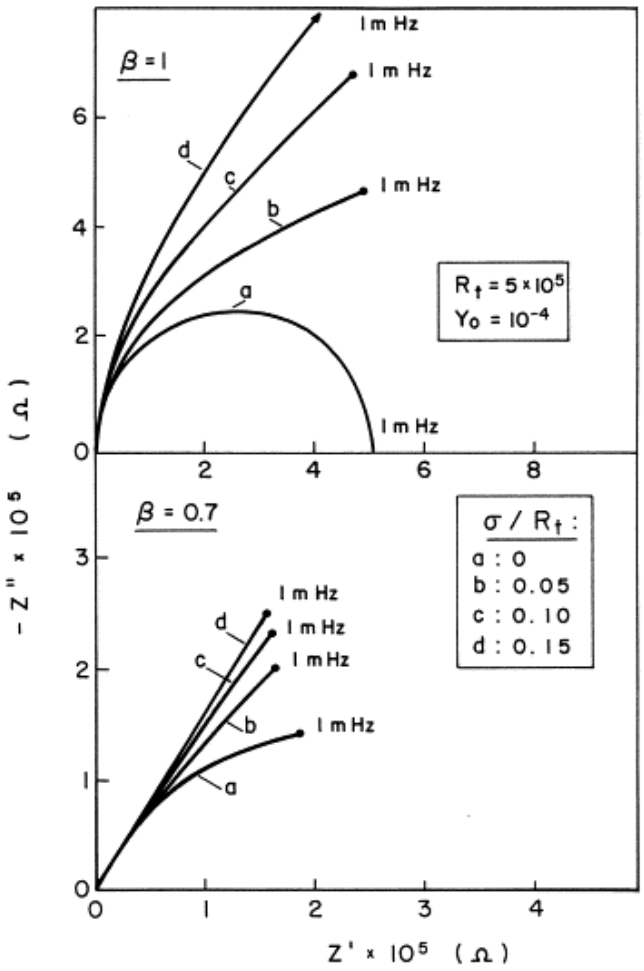


Figure 47 : Simulation de l'acier passif dans du béton en utilisant le circuit équivalent de la 33 [133]

L'analyse des courbes d'impédance électrochimique, associée à l'utilisation de circuit électriques équivalents, permet d'analyser différents scénarios associés au mécanisme de corrosion des aciers en milieu cimentaire et de sélectionner les circuits équivalents les plus appropriés pour l'interprétation des données, la détermination des courants et des vitesses de corrosion [133]. Les mesures électrochimiques sont alors confrontées aux mesures par perte de masse qui sont classiquement utilisées pour la détermination des vitesses de corrosion dans les milieux cimentaires.

1.4.2 Corrosion dans le MREA

Le matériau de remplissage de l'Andra (MREA) contient en plus du ciment (CEMIII/A), d'autres composés comme la bentonite, l'hydrotalcite, et la fumée de silice qui ne sont pas retrouvées dans la majorité des matériaux cimentaires classiques. Toutefois, la démarche de travail pour la détermination de la corrosion dans le MREA est la même que pour la majorité des milieux cimentaires. Quelques études ont déjà été effectuées dans des matériaux cimentaires dans le cadre du stockage géologique profond de l'Andra. Et des méthodes électrochimiques sont pour la plupart utilisées.

Agullo *et al.* [134] ont effectué plusieurs séries de mesures dans des conditions avec un acier Armco® à faible taux de carbone (<0,02%) ayant pour but de reproduire les conditions de mise en place des colis (notamment concernant la présence d'oxygène et l'évolution en température), en soumettant l'échantillon à des mesures d'impédance de façon régulière (hebdomadaire). Dans ces essais, l'acier est mis dans le mélange de 16% CEM III/C, 4% de bentonite, 80% d'une eau minérale Evian® dans un autoclave à 21°C, en présence de dioxygène initialement. Le dioxygène y est consommé en une centaine de jours et la température est alors augmentée jusqu'à 80°C. Les auteurs y ont trouvé pendant la phase à 21°C (100 jours) une vitesse de corrosion d'environ 1,5 µm/an en présence de dioxygène, puis une baisse à 0,8 µm/an attribuée à la consommation de l'oxygène initialement présent. Les résultats sont présentés en *figure 48*.

L'augmentation de la température de 21 à 80°C entraine une augmentation immédiate et importante de la vitesse de corrosion, la faisant passer de 1 à 30 µm/an. S'en suit une passivation de l'acier, la vitesse de corrosion chutant graduellement jusqu'à 0,1 µm/an après 180 jours. La vitesse de corrosion terminale plus faible à 80°C suggère que la couche est plus protectrice à 80°C. Les valeurs obtenues dans cette expérience sont dans la plage haute des vitesses de corrosion obtenues par les autres agences de traitements de déchets radioactifs pour les conditions aérobies [0,001 ; 2,2], et anaérobie [0,001 ; 0,2]. Le pH pendant cette expérience, n'a pas été mesuré en continu. Les auteurs l'estiment en utilisant les conditions d'équilibre de la portlandite contenue dans le ciment à 11 à 21°C et entre 10-10,5 à 80°C. passe à 9,1 après 3 mois d'essai.

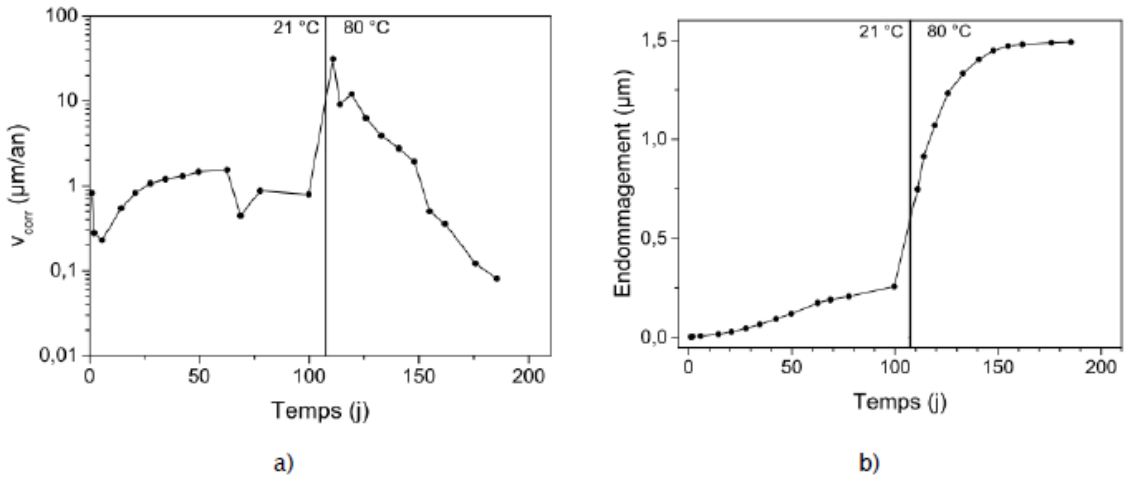


Figure 48 : Évolution de la vitesse de corrosion et de la perte d'épaisseur cumulée en fonction du temps. Une augmentation rapide de la corrosion s'observe lors du changement de température. [134]

D'autres essais plus récents utilisant 4 échantillons d'acier X65 API 5L ont été effectués [135]. Dans cette étude, les aciers sont recouverts de 2 cm d'une couche de MREA (la III/A-FS50B, formulation ancienne, avec une eau d'Evian comme source d'eau), de pH=10,7 laissée à durcir pendant 8 semaines. Le tout a été ensuite immergé dans une solution aérée (A) contenant 0,01 M NaCl et 0,01 M $NaHCO_3$ (pH= 7) à 80°C pendant 30 jours, c'est-à-dire des conditions plutôt agressives du point de vue de la corrosion. Les vitesses de corrosion y ont été mesurées via la LPR, et la VaOCP. Elle est faible au début (environ 2 µm/an), indiquant la formation dans les premières heures d'une couche pseudo passive qui se renforce dans les jours qui suivent (vitesse de corrosion de 0,01 µm/an après 5 jours). S'ensuit une dépassivation pendant laquelle la vitesse de corrosion augmente jusqu'à plusieurs dizaines µm/an. Cette dépassivation est attribuée à une augmentation de la concentration en chlorures et une diminution du pH à l'interface acier/milieu cimentaire. En effet, l'immersion du matériau cimentaire dans la solution (A) de pH 7 entraine une diminution d'une unité du pH de la solution alcaline interstitielle. De même la solution (A) contient des carbonates qui accélèrent la carbonatation du MREA et donc la dépassivation de l'acier. Les vitesses de corrosion mesurées après 30 jours sont stables entre 30-40 µm/an. Des mesures par microscopie électronique à balayage (MEB) ont mis en évidence sur 3 des 4 échantillons un phénomène de corrosion par crevasses. Les produits de corrosion obtenus sont une couche hétérogène de magnétite et de mackinawite, cette dernière confirmant la présence de sulfures dans le CEM III/C.

Parallèlement, une étude sur une formulation de MREA similaire a été effectuée par la même équipe [136]. Dans ce cas, l'acier enrobé de MREA est immergé dans une solution représentative du liquide interstitiel du MREA (B) contenant principalement du K_2SO_4, du $NaHCO_3$ et du $CaCO_4$, de pH 10,5. L'expérience se passe pendant 6 mois en milieu anoxique à 80°C, avec une désaération préalable du MREA lors et après sa fabrication, et pendant la préparation de la solution (B). La vitesse de corrosion de l'acier a été mesurée par perte de masse pour les deux coupons utilisés. A 80°C, le pH du MREA passe de 10,7 à 9,5 et le film passif de magnétite/maghémite présent à 20°C devient instable malgré la faible concentration en ions Cl^-.

Il a été révélé parmi les produits de corrosion, la présence principalement de sulfures de fer (mackinawite, qui s'oxyde partiellement en greigite) en couche externe et de magnétite comme couche interne. Ces produits de corrosion cristallisés sont des conducteurs électroniques, pouvait servir de zone passive et entrainer des cellules locales de corrosion. Ces sulfures proviennent dans ce cas aussi principalement du ciment CEM III utilisé pour la préparation du MREA. Les mesures par perte de masse des coupons pendant 6 mois d'expérience ont donné des vitesses de corrosion comprises de 3 et de 6 µm/an, et ont aussi révélé la présence d'une corrosion localisée, avec des vitesses de corrosion locales atteignant 10 µm après 6 mois. Les différentes phases de la corrosion n'étant pas suivies, il serait risqué d'extrapoler la valeur moyenne de la corrosion obtenue pour les décennies à venir, l'acier ayant peut-être atteint un état stationnaire avec une vitesse plus faible (si les produits de corrosion sont protecteurs) ou plus élevée à la fin par rapport à la vitesse moyenne.

Une autre étude réalisée par Bulidon *et al.*, [137] a révélé l'absence de sensibilité à la corrosion sous contrainte de l'acier X65 API 5L en contact avec la même formulation de MREA. Dans cette étude, l'acier enrobé de ciment, est immergé en conditions aérées soit dans une solution simulant la solution interstitielle (C), soit dans une solution imitant la solution porale du COX (D) à 90°C (qui aurait percolée au travers du MREA et qui arriverait à l'interface avec l'acier de chemisage. Dans les deux cas, une diminution de pH de 11 à environ 10 a été observée, comme dans les études citées plus haut. Dans la solution (C), après 333 jours, la vitesse de corrosion moyenne obtenue par perte de masse est de 5 µm/an, avec une corrosion généralisée. Dans la (D), une vitesse moyenne de 12 µm/an est obtenue, avec par endroit de la corrosion localisée allant jusqu'à plusieurs centaines de µm.

Des mesures effectuées avec de l'acier non enrobé directement dans les solutions (C) et (D) aérées donnent des vitesses de corrosion respectivement de 200 µm/an et 115 µm/an, supérieures à celles obtenues avec l'acier enrobé. Il y a donc un effet protecteur du MREA par rapport à la corrosion, la combinaison entre un effet de barrière physique vis-à-vis de l'interface métallique et l'effet de passivation induite par son pH alcalin. Dans la solution (D), en milieu non aéré, la vitesse de corrosion varie entre 13 et 30 µm, soit l'ordre de grandeur de la corrosion dans l'eau porale du COX.

1.5 Conclusion

L'observation surveillance des installations de stockage demeure un enjeu majeur dans le projet Cigéo. Les mesures de vitesse de corrosion sont donc importantes. Il s'agit, au cours de ce travail de thèse, de mettre au point et de valider une méthodologie de mesure pour le suivi potentiométrique et corrosimétrique de l'acier X65 en vue de reproduire cette méthodologie en conditions réelles, dans le LSR de Bure.

La corrosion de l'acier est en définitive un processus essentiellement électrochimique qui peut se quantifier, en prenant soin d'émettre les bonnes hypothèses et en distinguant les phénomènes parallèles (diffusion d'espèces électroactives, réactions parallèles, chute ohmique, phénomènes inductifs et capacitifs). Elles permettent aussi d'accéder à des vitesses de corrosion faibles inaccessibles avec des méthodes gravimétriques. Les techniques peu ou pas perturbatrices telles que la SIE, la LPR, la VaOCP sont particulièrement adaptées à une surveillance continue de la vitesse de corrosion, même sur des années. Elles permettent d'accéder aux mécanismes interfaciaux, notamment via la SIE, permettant donc l'identification des périodes actives et passives de l'acier, et de leur explication en les combinant notamment avec informations issues des mesures potentiométriques de redox, pH, de conductivités, d'alcalinité ou de taux de sulfures.

A ce jour, en ce qui concerne la mesure de la corrosion dans les argilites du COX, plusieurs auteurs ont travaillé sur le mesure de la corrosion dans des milieux et dans des conditions plus ou moins représentatifs de ceux pouvant être rencontrés en milieu de stockage (eau de COX, avec ou sans argilites, avec ou sans prolifération bactérienne), en s'intéressant notamment aux produits de corrosion par des analyses de surface. Il serait alors intéressant en appliquant notre méthodologie (mesures potentiométriques combinées aux mesures électrochimiques) de comparer nos résultats à ce qui a déjà été fait. Nous poursuivons donc le travail de mesure de corrosion dans les solutions d'eau porale de COX afin de valider notre méthodologie en vue du futur stockage.

D'une façon générale, les tests de corrosion effectués sur la première formulation du MREA III/A/FS50B donnent des vitesses de corrosion modérées grâce à l'alcalinité du milieu cimentaire, que ce soit en présence ou en absence d'oxygène, à 20 ou à 80°C. Une transition phase active-passive est souvent observée. La phase passive est caractérisée par une vitesse de corrosion de l'ordre de vitesse de 0,1 µm/an et par une couche de magnétite protectrice. En phase active, les vitesses de corrosion vont de 2 µm/an jusqu'à 10. Les produits de corrosion rencontrés sont de la magnétite, protectrice et de la mackinawite, due à la présence de sulfures dans le ciment.

En ce qui concerne la formulation actuelle du milieu cimentaire MREA III/A-FS10B, beaucoup reste à étudier. D'où la nécessité de réaliser des mesures de corrosion au contact du milieu poreux directement, dans un pilote pluricentimétrique, en les combinant avec des mesures potentiométriques pour caractériser complètement le milieu cimentaire vis-à-vis de la corrosion de l'acier. Cette possibilité permettra de valider la méthodologie sélectionnée, et de l'affiner en vue de la reproduire en conditions réelles dans le LSR de Bure.

La méthodologie de mesure, est donc éprouvée pour étudier comportement électrochimique de l'acier dans ces 3 milieux différents :

- en laboratoire, dans une eau porale de COX reconstituée, nommée ECR, avec des conditions représentant une eau aérobie, une eau avec son atmosphère de CO_2, et une eau en conditions sulfurées due à une sulfato-réduction bactérienne.

- sur site, dans le Laboratoire Souterrain de Bure, dans l'eau porale naturelle du Callovo-Oxfordien, nommée ECN.

- dans un pilote de laboratoire pluricentimétrique au contact du matériau de remplissage.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Sommaire

2.1 Introduction 108
2.2 Matériau d'étude : Acier au carbone X65 API 5L 108
2.2.1 Electrode d'acier dans l'Eau de COX Naturelle (ECN) 108
2.2.2 Electrode d'acier dans l'Eau de COX Reconstituée(ECR) 109
2.2.3 Electrodes d'acier dans le milieu cimentaire (pilote) 110
2.3 Milieux d'étude 111
2.3.1 Eau porale de COX naturelle (ECN) 111
2.3.2 Eau de COX reconstituée (ECR) 112
2.3.2.1 Expériences conduites en conditions anoxiques 112
2.3.2.2 Expériences conduites en présence de sulfure 112
2.3.2.3 Expériences conduites en conditions oxiques 113
2.3.3 Coulis cimentaires 113
2.3.3.1 Coulis cimentaires III/C-FS50B 113
2.3.3.2 Coulis cimentaire III/A-FS10B dans le Pilotvitcor 113
2.3.3.3 Solution cimentaire Coulis III/A-FS10B suivant un protocole d'hydratation, préalable et complet, de la bentonite 114
2.4 Les dispositifs d'étude 114
2.4.1 PSMP pour l'étude en ECN 114
2.4.2 Réacteur pour l'étude de l'ECR et ses variantes 117
2.4.3 Dispositif pilote corrosion « Pilotvitcor » pour l'étude en milieu cimentaire 119
2.4.3.1 Électrodes de référence et électrodes auxiliaires (contre-électrodes) 121
2.4.3.2 Montages pour la mesure de la corrosion 122
2.4.3.3 Autres sondes présentes dans le pilotvitcor et leurs appareillages 122
2.4.3.4 Positionnements des diverses électrodes et sondes dans le pilotvitcor 123
2.4.3.5 Appareillages d'électrochimie présents autour du pilotvitcor 125
2.5 Techniques électrochimiques utilisées pour l'évaluation du comportement electrochimique de l'acier X65 125
2.5.1 Suivi du potentiel libre de corrosion (OCP ou E_{corr}) 125
2.5.2 Suivi Potentiostatique : SIc 125
2.5.3 Méthode de Tafel 126
2.5.4 Technique de résistance de polarisation linéaire (LPR) 126
2.5.5 Chronoampérométries autour de l'OCP 127
2.5.6 Voltammétrie autour du potentiel de libre circuit (VaOCP) 127
2.5.7 Méthodes transitoires : spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 129
2.5.8 Détermination de la vitesse de corrosion (V_{corr}) 130
2.5.9 Méthode de corrosimétrie gravimétrique (par perte massique de métal) 130
2.5.9.1 Mise en œuvre de la technique 130
2.5.9.2 Application au pilote corrosion 131
2.6 Mesures physicochimiques d'analyse 132
2.6.1 Dosage des sulfures en solution dans le coulis 132
2.6.2 Dosage de l'alcalinité en solution dans l'eau cimentaire 133

2.6.3 Diffractométrie des rayons X (DRX) 134
2.6.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 135
2.6.5 Analyse élémentaire par combustion 136
2.7 Méthodologie électrochimique spécifique adoptée..... 136

2.1 Introduction

L'étude en continu du comportement électrochimique de l'acier au carbone vis-à-vis de la corrosion dans le programme CIGEO, passe par la sélection des électrodes, de milieux représentatifs, de dispositifs d'études adéquats et des méthodes les plus qualifiées.

Le comportement électrochimique de l'acier a été étudié :
- en laboratoire, dans une eau porale de COX reconstituée, nommée **ECR**
- sur site, dans le laboratoire souterrain de Bure, dans l'eau porale naturelle du Callovo-Oxfordien, nommée **ECN**
- dans un pilote de laboratoire conçu par le BRGM (nommé *pilotvitcor*), dans le coulis cimentaire MREA FS10-B.

Les techniques électrochimiques retenues et leurs mises en œuvre seront présentées dans ce chapitre. Sauf cas particulier, toutes les mesures électrochimiques ont été conduites à l'aide d'un montage à trois électrodes. Parallèlement, le suivi des paramètres physico-chimiques, ainsi que les analyses chimiques des milieux aqueux et des solides a permis de conforter l'interprétation des résultats.

La mise en œuvre de cette méthodologie fait l'objet de ce chapitre et est présentée dans les paragraphes qui suivent.

2.2 Matériau d'étude : Acier au carbone X65 API 5L

Le matériau étudié, utilisé comme électrode de travail, est l'acier au carbone de type X65 API 5L. Il s'agit de la nuance d'acier au carbone qui constitue le chemisage des déchets HA. Sa composition chimique (%) ainsi que des propriétés physiques sont donnés dans le *tableau 5*.

Composition chimique (%)								**Limite d'élasticité**	**Résistance à la traction**	**Ratio élasticité/traction**
C	Mn	Si	Ti	P	S	V	Nb	min. (KSI)	min. (KSI)	(max)
0,16	1,65	0,45	0,06	0,020	0,010	0,07	0,05	65	77	0,93

Tableau 5 : Composition chimique et propriétés physiques de l'acier au carbone X65 API 5L utilisé pour les expériences comme électrode de travail

Appelé également ISO 3183 L450, cette nuance d'acier, de faible alliage, est surtout utilisée pour les transports de gaz et de pétrole dans les pipelines. Cet acier est très résistant aux hautes pressions et il possède une microstructure typiquement laminée, constituée de grains de ferrite [138]. Sa limite d'élasticité est 65000 Ksi ou 450 MPa [139].

Pour la mise en œuvre des mesures électrochimiques, des échantillons d'acier, de surface compris entre 0,6 et 2 cm² sont utilisés. Leurs designs sont présentés dans les paragraphes suivants.

2.2.1 Electrode d'acier dans l'Eau de COX Naturelle (ECN)

Cette électrode a été conçue pour s'insérer dans un Porte-Sonde Multi-Paramètres (PSMP*)* décrit au paragraphe 3.4.1. L'ensemble électrode/PSMP est réalisé dans le cadre du projet AHA Electrochimie mené conjointement entre le BRGM et l'Andra sur le site du LSR à Bure

avec pour objectif de réaliser des électrodes « tout solide » robustes et durables, permettant de suivre l'évolution de différents paramètres au contact de l'ECN.

Deux électrodes d'acier au carbone y sont insérées : une première sur laquelle seront menées les différentes mesures électrochimiques, et une seconde servant de témoin, dont seulement le potentiel d'équilibre (OCP ou E_{corr}) sera mesuré pendant toute la durée des expériences. A la fin de l'étude, une mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique sera réalisée sur l'électrode témoin, afin de la comparer aux dernières mesures effectuées avec l'électrode principale. Elle permettra de vérifier l'hypothèse selon laquelle l'application de mesures électrochimiques n'ont que peu d'influence sur l'évolution de l'état de surface et donc de la corrosion de l'acier.

Un schéma ainsi qu'une photographie d'une électrode « type PSMP » en acier X65 sont présentés sur la *figure 49.* Des électrodes fixes (non tournantes) sont donc réalisées, de forme cylindrique (5 mm de diamètre, 3 mm de hauteur). Elles sont exposées à l'ECN par leur surface latérale et une surface basale (surface exposée totale de 0,64 cm²). Les électrodes sont câblées sur une base et serties dans un cylindre de diamètre 12 mm en polyéther étheracétone (ou en anglais polyether Ether Ketone (PEEK), ne laissant exposée que la surface préalablement indiquée. Deux joints et de la soudure à l'argent, de la colle et de la résine sont utilisés pour consolider et étanchéifier le montage afin de rendre l'ensemble hermétique à l'eau pour que seul l'acier de l'électrode soit en contact avec l'ECN et non l'une des bases du cylindre ni la soudure avec le cuivre du câble.

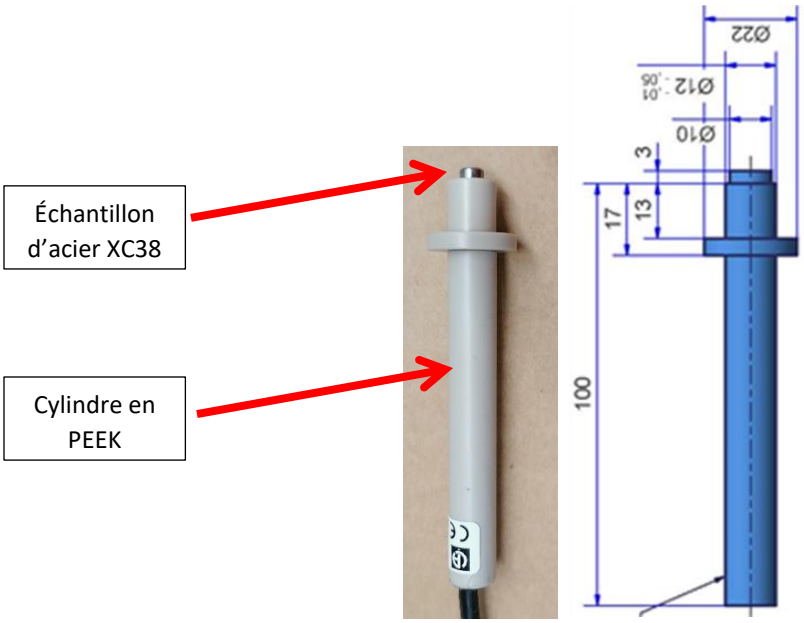


Figure 49 : Photographie (à gauche) et schéma (à droite) d'une électrode « type PSMP » dimensions et montage sur tige. Diamètres respectifs de l'acier et du PSPM : 5 et 10 mm.

2.2.2 Electrode d'acier dans l'Eau de COX Reconstituée(ECR)

Pour l'étude dans une cellule type batch, les électrodes sont aussi de forme cylindrique (7 mm de diamètre et 9 mm de hauteur), mais sont exposées à l'ECR uniquement par leur surface latérale d'environ 2 cm² (*figure 50*).

Ces électrodes sont sous forme d'embouts cylindriques vissés à une tige filetée servant d'amenée de courant. La tige est protégée par un cylindre creux en Kynar® *(Polyfluorure* de vinylidène). Une rondelle de Téflon® est placée entre le cylindre de Kynar® et l'électrode et un bouchon en Téflon® est vissé au bout de la tige afin de bloquer le montage. De la colle

néoprène est utilisée pour consolider et étanchéifier le montage. Elle est mise entre chaque élément afin de rendre l'ensemble hermétique à l'eau pour que seul l'acier de l'électrode soit en contact avec l'ECR.

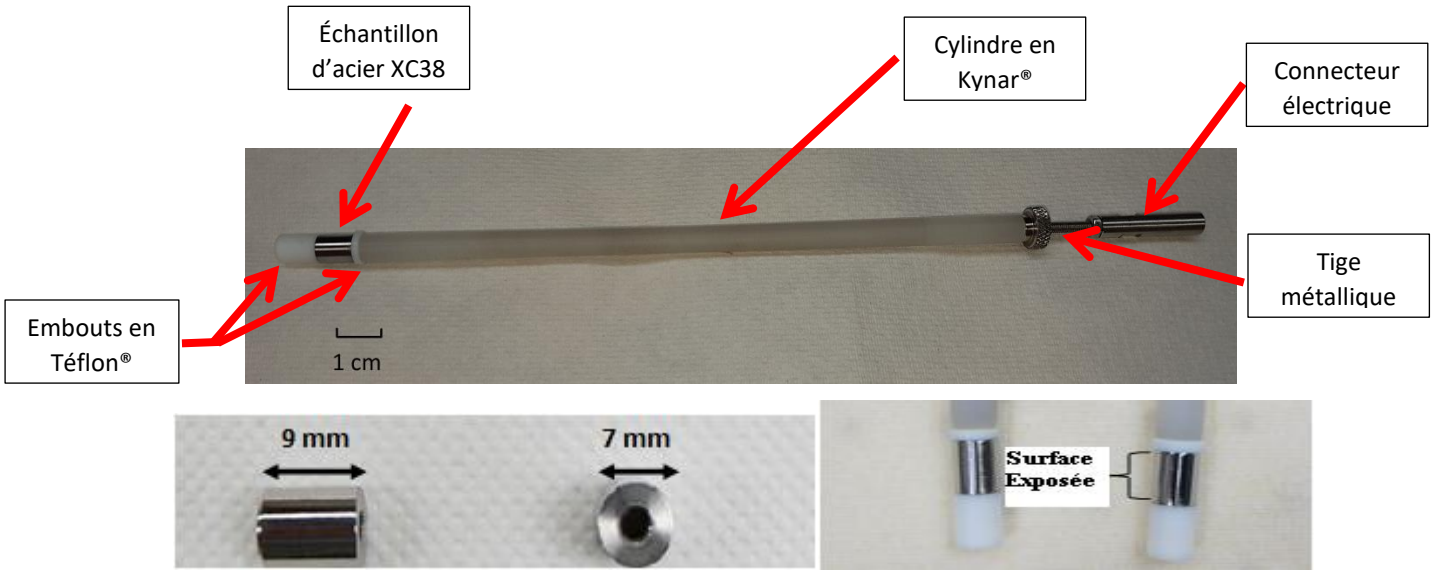


Figure 50 : Photographies de l'électrode de travail en acier X65 (matériau d'électrode représentatif des tubages), ses dimensions et son montage sur tige.

2.2.3 Electrodes d'acier dans le milieu cimentaire (pilote)

Les tubes prévus pour le futur site de stockage ont un diamètre interne de 70 cm avec 50 à 60 mm d'épaisseur (*figure 51* à gauche). Ainsi, à la place de ce tube de grande taille un morceau d'un tube de nuance identique avec des dimensions adaptées (diamètre interne 20 cm et 50-60 mm d'épaisseur) est utilisé dans le *pilotvitcor* en milieu cimentaire (*figure 51* à droite).



Figure 51 : Photographies de deux tubes en acier X65 API 5L. A gauche un tube de type Cigéo. A droite un tube de la même nuance, d'une longueur de 13 m (diamètre extérieur 257 mm, diamètre intérieur 200 mm), dont une découpe a été utilisée pour le pilotvitcor.

Pour les besoins des mesures électrochimiques, cinq électrodes d'acier (*figure 52*) ont été conçues. La partie en X65 est de forme cylindrique avec pour dimensions 5 mm en diamètre et 7 mm en longueur), et sera exposée à la solution cimentaire par sa surface latérale et une surface basale (surface exposée totale de 1.41 cm²). Les électrodes sont câblées sur une base et serties dans un cylindre de diamètre 12 mm en PEEK, ne laissant exposée que la surface préalablement indiquée.

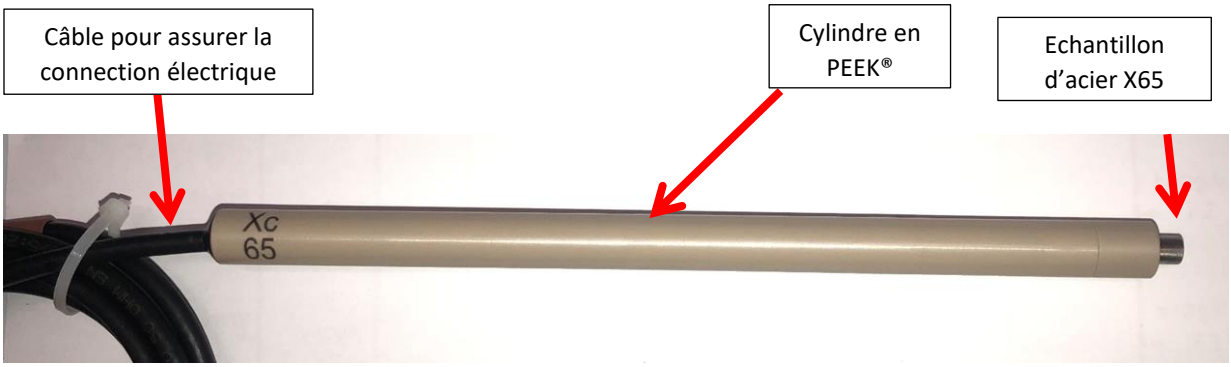


Figure 52 : Photographie d'une électrode en acier X65 réalisée par la société SCODIP pour le pilotvitcor, ses dimensions : diamètre de l'acier exposé : 5 mm ; longueur 7 mm, S=1,41 cm².

2.3 Milieux d'étude

Les milieux d'étude sélectionnés pour la mesure de la corrosion sont présentés. Chacun d'entre eux représente une condition particulière du stockage Cigéo.

2.3.1 Eau porale de COX naturelle (ECN)

L'ECN utilisée dans le cadre de cette thèse est une eau du forage EPT1201, issue de l'expérience EPT (Eau Porale en Température). Il s'agit d'un forage ascendant foré dans l'argilite du COX, à partir de la voute de la galerie souterraine GED/NED à 490 m dans le LSR de Bure. Le forage est effectué à l'argon, pour éviter toute altération chimique de la roche, comme l'oxydation des pyrites, qui pourrait modifier la composition de l'eau porale [140].

De même, pour éviter une contamination bactérienne, les outils de forage ont été nettoyés à l'eau chlorée et à l'alcool. Un module de prélèvement d'eau en polyéther éther cétone (PEEK) permet de pomper l'eau avec une seringue à un débit contrôlé.

L'eau porale arrive directement dans le PSMP en continu à un débit de 1-2 mL/h, sans contact avec l'air. Son pH est proche de la neutralité (7,0<pH<7,4 à 25 °C) fixé par une pression partielle de dioxyde de carbone (p_{CO2} = 8.10^{-3} atm). Sa concentration en espèces dissoutes est rappelée dans le Tableau 6 : Composition en éléments principaux de l'eau porale du COX naturelle6.

Anions-Cations majeurs	***Ca^{2+}***	***Mg^{2+}***	***Na^{+}***	***K^{+}***	***Sr^{2+}***	***HCO_3^{-}***	***Cl^{-}***	***SO_4^{2-}***
Concentration (mol/L)	*0,0074*	*0,0067*	*0,0450*	*0,0010*	*0,0002*	*0,0033*	*0,0400*	*0,0156*

Tableau 6 : Composition en éléments principaux de l'eau porale du COX naturelle.

2.3.2 Eau de COX reconstituée (ECR)

La sélection de ce milieu vise à comprendre le comportement de l'acier par rapport à différentes conditions qui pourraient advenir dans le stockage souterrain. Des expériences ont été menées au laboratoire, à 25°C et à 80°C, en condition oxique, puis en conditions anoxiques avec présence ou absence de sulfures dans une eau de COX reconstituée. Les expériences ont été menées à partir d'une solution synthétique simulant l'ECN. Dans le *tableau 7*, sont données les concentrations massiques de sels minéraux utilisés, en g par litre d'ECR.

Sels minéraux	**Formule**	**Masse (g / L)**
Bicarbonate de sodium	$NaHCO_3$	0,281
Chlorure de potassium	KCl	0,077
Chlorure de magnésium hydraté	$MgCl_2$, $6H_2O$	1,356
Sulfate de calcium	$CaSO_4$, $2H_2O$	1,267
Chlorure de sodium	NaCl	1,474
Chlorure de strontium	$SrCl_2$, $6H_2O$	0,053
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	1,17

Tableau 7 : Composition en sels minéraux d'un litre d'Eau de COX Reconstituée.

2.3.2.1 Expériences conduites en conditions anoxiques

Pour les expériences menées en conditions anoxiques, l'ECR a été maintenue en équilibre, à un pH proche de la neutralité, à 25°C et à 80°C, par barbotage continu d'un mélange gazeux contenant 1 % CO_2 et 99 % N_2, pour imiter les conditions physico-chimiques naturelles de l'eau de COX (P_{CO2} =10^{-2} atm).

2.3.2.2 Expériences conduites en présence de sulfure

Les expériences conduites en présence de sulfure constituent une variante des conditions physico-chimiques pouvant être rencontrées au cours de l'évolution des conditions de stockage.

Il s'agit d'imiter une ECN ayant subi les conséquences d'une forte sulfato-réduction, par des bactéries, responsables d'une augmentation de la pression partielle de H_2S et de CO_2. Cette dernière est liée à une forte dégradation de matière organique. Pour ce faire, l'ECR a été maintenue en équilibre, à une valeur de pH inférieure à la neutralité, proche de 4,5 à 25°C et 5 à 80°C, par barbotage continu d'un mélange gazeux contenant H_2S (0,8 %), CO_2 (20 %) et N_2 (79,20 %).

2.3.2.3 Expériences conduites en conditions oxiques

Les expériences réalisées en conditions oxiques constituent une variante relative aux conséquences d'une mise à l'air de la roche.

Les expériences ont été conduites, à un pH proche de la neutralité. L'ECR a été maintenue en équilibre, à une valeur de pH de 6 à 25°C et 6,5 à 80°C, par barbotage continu de dioxygène (O_2) pur.

2.3.3 Coulis cimentaires

2.3.3.1 Coulis cimentaires III/C-FS50B

La première formulation qui nous est parvenue est la III/C-FS50B. Sa composition est donnée dans le *tableau 8*. Laissée au repos, elle se sépare en deux phases distinctes : un liquide surnageant clair, dont le pH est très basique (>12) avec une teneur en sulfures mesurée de 96 mg/L et une phase plus dense et compacte contenant les argiles et le ciment.

Laissée à l'air libre, à température ambiante, la phase liquide s'évapore en quelques jours, pour ne laisser qu'une phase solide très compacte. Bien que le coulis soit assez visqueux, l'utilisation d'un agitateur magnétique permet d'homogénéiser et de maintenir le coulis en suspension. Cette formulation a servi à des essais préliminaires réalisés dans le pilote.

Composition	Quantité (kg/m^3)
Ciment CEM III/C	126
Fumée de silice	126
Bentonite	34
Hydrotalcite	8,5
Eau désionisée	881

Tableau 8 : Composition de la solution cimentaire FS50B.

2.3.3.2 Coulis cimentaire III/A-FS10B dans le Pilotvitcor

La formulation du MREA actuellement en vigueur est dénommée « Coulis III/A -FS10B ». Comme le montre le *tableau 9*, ce coulis est aussi composé de ciment CEM III/A, de fumée de silice, de bentonite, d'hydrotalcite et d'eau. Cette formulation, Coulis III/A-FS10B, est significativement plus alcaline que la formule III/C-FS50B. Elle est dérivée par abaissement du dosage en fumée de silice de 30% à 10% massique par rapport au liant et la substitution du ciment par un CEM III/A. Le mélange est ainsi moins visqueux et donc plus simple à homogénéiser. La diminution de la fraction de laitier dans le ciment (III/C → III/A) abaisse d'autant la fraction de sulfures total dans le liant.

Composition	Quantité (kg/m^3)
Ciment CEM III/A 42,5 N-LH PM ES CP1	227
Fumée de silice	25
Bentonite	33,5

Hydrotalcite	8,4
Eau désionisée	881

Tableau 9 : Composition de la solution cimentaire FS10B.

Pour remplir le *pilotvitcor* d'une solution cimentaire Coulis III/A-FS10B, il a été nécessaire de peser les masses des constituants du *tableau 10*. Un ordre précis d'ajout des différents composants n'est pas suivi ici dans le processus de fabrication du coulis.

Composition	**Quantité (kg)**
Ciment CEM III/A 42,5 N-LH PM ES CP1	17,34
Fumée de silice	1,9
Bentonite	2,56
Hydrotalcite	0,64
Eau désionisée	67

Tableau 10 : Composition de la solution cimentaire FS10B fabriquée et injectée dans le pilotvitcor.

Le mélange réalisé sans protocole particulier donne lieu à deux phases distinctes : un liquide surnageant clair, dont le pH est basique (~12,5) avec une teneur en sulfures proche de 10 mg/L, soit significativement plus faible que les 96 mg/L obtenues avec la première formulation. L'autre phase plus dense et compacte contient les argiles et le ciment.

Le rapport eau/solide est de 3, soit beaucoup plus élevé que ce qui est observé dans les ciments classiques (entre 0,4 et 0,6). C'est la formulation retenue pour le *pilotvitcor*.

2.3.3.3 Solution cimentaire Coulis III/A-FS10B suivant un protocole d'hydratation, préalable et complet, de la bentonite

Avec la deuxième formulation Coulis III/A-FS10B, un nouveau protocole de préparation du matériau cimentaire nous a été fourni après le lancement du pilote. Il consiste principalement à hydrater au préalable la bentonite pendant au moins 15 minutes avant d'ajouter les autres composés. Cette préparation permet de diminuer la séparation du coulis en une phase surnageante et une phase compacte, grâce aux propriétés d'absorption et de gonflement de la bentonite vis-à-vis d'une eau non liée. Les valeurs de conductivité, pH, potentiel redox ainsi que de température du coulis issues de cette nouvelle formule seront comparés avec la formulation utilisée pour le pilote.

2.4 Les dispositifs d'étude

2.4.1 PSMP pour l'étude en ECN

Pour les besoins de l'Andra, le projet CAPTANDRA (Andra/BRGM) a conçu, optimisé et installé, au LSR de l'Andra à Bure, un prototype avancé (ACA) comportant deux porte-sondes multiparamètres (PSMP), composés d'électrodes tout-solide, pour le suivi du pH et du potentiel redox de l'eau porale de l'argilite du COX. L'objectif étant d'effectuer des mesures redondantes de différences de potentiel en circuit ouvert entre différents matériaux d'électrodes, sélectionnés pour leurs propriétés et comportements électrochimiques connus ou évalués, vis-à-vis des conditions dans lesquelles les capteurs seront amenés à évoluer pendant l'exploitation.

Ainsi, en plus du pH et du potentiel redox ce dispositif permet d'étudier le comportement électrochimique à la corrosion des matériaux inclus dans le dispositif, en présence de l'ECN,

issue du forage EPT1201. Ces essais ont déjà mis en évidence un certain nombre de phénomènes, plus ou moins inattendus, comme la présence d'une activité bactérienne anaérobie sulfato-réductrice. Ils ont aussi permis de démontrer la fiabilité et le fort potentiel de certaines électrodes, notamment l'électrode d'antimoine tout-solide pour la mesure du pH en milieu oxygéné, non oxygéné et/ou sulfuré [141] [142].

Une photo de l'intérieur du dispositif ACA, un schéma et une photo du prototype avancé de porte-sondes (PSMP1 et PSMP2) sont présentés à la *figure 53*. Chaque PSMP peut accueillir au maximum 20 électrodes, réparties par groupe de quatre électrodes sur cinq étages, notés E1, E2, E3, E4, E5). Il est entièrement constitué de POM-C (Polyacetal), ce qui lui procure un caractère inerte, résistant et durable. Il possède aussi l'avantage d'être neutre vis-à-vis des mesures électriques.

L'alimentation de deux PSMPs (placés en série) en eau de COX naturelle se fait de bas en haut (sens ascendant de circulation) afin d'éviter la création d'une circulation de fluide diphasique (eau et gaz). Le volume interne d'un PSMP est d'environ 80 mL.

Le dispositif étant directement relié au forage, l'ouverture de celui-ci peut entrainer une légère surpression (2-3 bars) dans les PSMPs. Les joints (o-ring VITON®, Anfray, FR) contribuent à préserver le système de fuites et d'éventuelles entrées d'oxygène.

Les électrodes en acier X65 ont été placées dans le PSMP2, l'une en position L4E3 comme électrode de travail (43A) et l'autre en position L2E2 comme électrode libre sans perturbation ou X65free ($X65_f$) (*figure 54 (*B)) . L'électrode $X65_f$ en position L2E2 sera suivie uniquement en potentiel par rapport à une référence Ag/AgCl (KCl 3M) interne d'une électrode de pH proche, positionnée sur l'étage supérieur, en L1E3, et d'une Ag/AgCl solide, notée AgCl-4, positionnée sur le même étage, en L4E2. L'électrode de travail X65 (en L4E3) est placée dans le triplet électrochimique (*figure 54 (A)*)) avec une électrode de référence solide l'AgCl-y (en L3E3) et une électrode de platine (en L2E3). L'ensemble est situé au plateau du milieu (E3) dans le deuxième PSMP, qui est relié en série au premier PSMP.

A **B**





C **D**

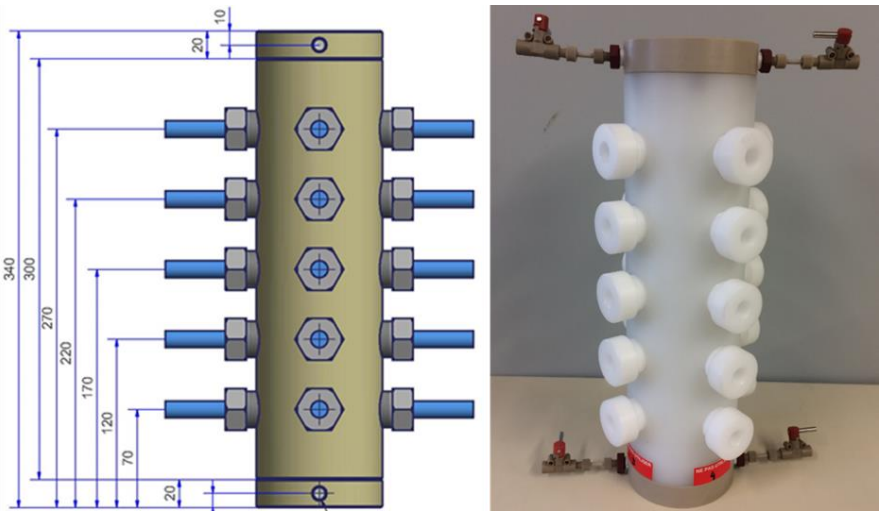


Figure 53 : Photographies à gauche du dispositif ACA (A) avec les deux PSMP (PSMP1 et PSMP2) et à droite (B) le Potentiostat-Galvanostat branché sur le triplet électrochimique se trouvant dans l'étage E3 du PSMP2. (C) schéma du prototype avancé de porte-sondes (PSMP), (D) Photographie du prototype avancé de PSMP sans sondes. Les étages notés de bas en haut E1, E2, E3, E4, E5, permettent l'alignement des sondes en lignes notées L1, L2, L3 et L4, dans le sens inverse des aiguilles d'une montre.

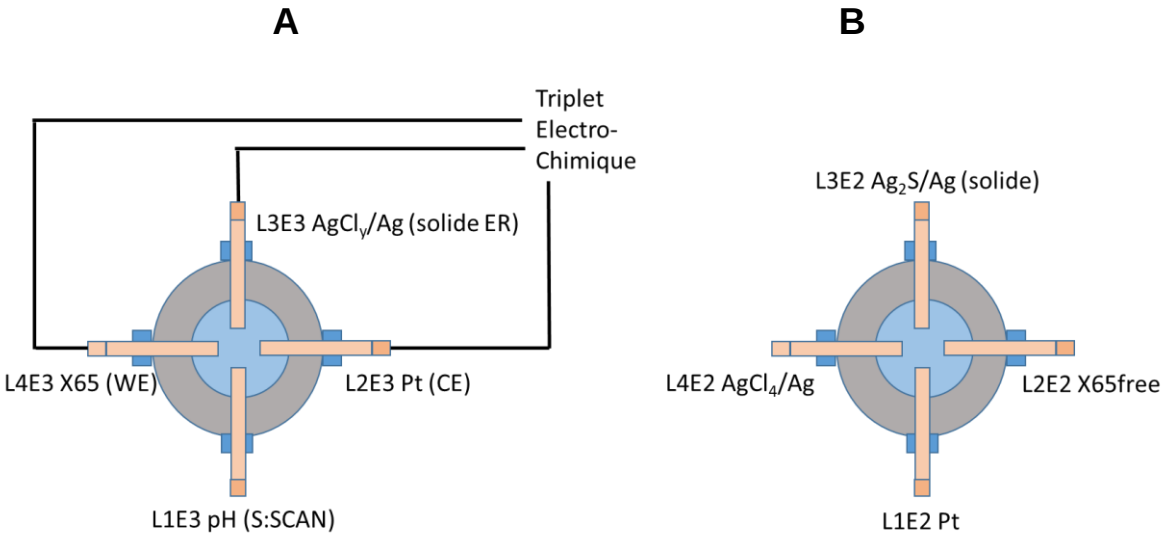


Figure 54 : (A) Schéma de l'étage E3 avec présentation du triplet électrochimique connecté au Potentiostat-Galvanostat et (B) schéma de l'étage E4 pour le suivi du potentiel de X65free par rapport à AgCl-4 et la référence de la pH (S:SCAN) en L2E3.

Durant la phase expérimentale, l'évolution de tous les paramètres physico-chimiques est suivie (pH, température, potentiel redox) et potentiel de l'électrode d'acier non perturbée grâce à:

un pH-mètre WTW (délivrant un signal de sortie en Volt pour la température et le pH) ;

une centrale d'acquisition (avec un pas de scrutation de 10 s), de marque Keithley 2700 Data Acquisition System (Keithley Instruments, Inc. Cleveland, OH, USA), gérée par un ordinateur via le logiciel Xlink.

Lorsque toutes les électrodes ont été au contact de l'ECN, l'acquisition démarre sur la centrale d'acquisition, puis les mesures de corrosion sur le Potentiostat-Galvanostat, VersaStudio 4000A (AMETEK, Berwyn, PA, USA).

2.4.2 Réacteur pour l'étude de l'ECR et ses variantes

Un dispositif a été mis en place à l'échelle laboratoire pour réaliser des mesures de courtes durées. Il est constitué d'une cellule et d'équipement divers permettant la mesure de la corrosion sur quelques jours.

La cellule utilisée est un réacteur cylindrique en verre borosilicaté « pyrex » d'une capacité d'un litre, dans lequel l'ECR se trouve à pression atmosphérique. La cellule est munie d'un couvercle amovible équipé de sept orifices en rodages coniques permettant le positionnement : d'un réfrigérant (à 3 °C, permettant de recondenser les vapeurs d'eau de la solution) installé à l'orifice central du couvercle de la cellule, des électrodes de pH, de redox (Pt), de référence, auxiliaire (en platine iridié), de travail (électrode de XC38 destinée à être électrochimiquement perturbée). La cellule possède une double paroi permettant de maintenir le contenu du réacteur à 25 °C ou 80 °C grâce à un bain thermostaté Lauda ECO RE 415 S (LAUDA DR.R. WOBSER GMBH & CO. KG, Lauda-Königshofen, Allemagne) qui chauffe de l'eau glycolée et la fait passer dans la double paroi de la cellule. Un système de barbotage de gaz est installé à l'un des orifices du couvercle de la cellule. Le réfrigérant parcouru d'eau glycolée refroidie à 3 °C grâce à un autre bain cryostaté Lauda (identique au précédent) pour prémunir toute évaporation de l'ECR durant les expérimentations. Dans le but également d'éviter l'évaporation de l'ECR, le gaz à barboter, est, préalablement à son injection, humidifié

par barbotage dans une cellule contenant de l'eau désionisée), puis, il est injecté directement dans la solution de ECR, où il est dispersé grâce à un diffuseur.

Différentes compositions de gaz seront étudiées :

- un mélange de CO_2 (1 %) et N_2 (99 %) (atmosphère de l'eau de COX naturelle);
- un mélange de CO_2, (20 %), de H_2S, (0,8 %) et de N_2 (79,20 %) (atmosphère enrichie en sulfures);
- De l'oxygène O_2 pur (aérobie totale).

Le barbotage du mélange gazeux s'effectue sous 1 atm, à débit constant. Le débit de gaz étant fixé, lorsque la température atteint 25 ou 80 °C dans la cellule. L'équilibre physicochimique correspondant à une stabilisation de l'alcalinité, du pH et du potentiel redox est atteint au bout de quelques minutes.

Les autres électrodes, passant par les orifices, sont immergées dans l'ECR afin de suivre l'évolution du système sont les suivantes :

- une électrode de pH afin de suivre les variations de pH au cours du temps et des modifications du système (InLab Reach, Mettler Toledo, Colombus OH, USA) ;
- une électrode de référence au calomel saturé (ECS). Elle est mise au contact de la solution à l'aide d'un prolongement en verre (pont électrolytique) possédant un fritté à son extrémité. Cette tige est remplie d'un électrolyte de chlorure de potassium (KCl) de concentration 3 mol/L;
- une contre-électrode de grande surface en platine iridié (Pt : 90 %, Ir : 10 %). Elle est placée à proximité et entoure l'électrode de travail ;
- une électrode redox (en platine) pour suivre les variations de son potentiel (avec comme électrode de référence l'ECS) ;
- une électrode de travail en acier X65 pour les mesures électrochimiques (présentée à la *figure 50*). Le potentiel de cette électrode de travail est mesuré, parallèlement par rapport à la référence de l'électrode de pH, pendant toute la durée de son immersion y compris lorsque des polarisations stationnaires ou transitoires lui sont appliquées.

Durant la phase expérimentale, l'évolution de tous les paramètres physico-chimiques est suivie (pH, température, potentiel de l'électrode de Platine (redox) et potentiel de l'électrode d'acier X65 perturbée par rapport à la même électrode de référence (ECS)) grâce à l'équipement suivant :

- un pH-mètre WTW (délivrant un signal de sortie en Volt pour la température et le pH) ;
- une centrale d'acquisition (avec un pas de scrutation de 10 s), de marque Keithley 2700 Data Acquisition System (Keithley Instruments, Inc. Cleveland, OH, USA), gérée par un ordinateur via le logiciel Xlink ;
- un Titrimètre TM900 (de Radiometer Analytical, Villeurbanne, France) équipé d'une burette automatique ABU901, pour le dosage des sulfures et de l'alcalinité.

Avant l'immersion, l'échantillon d'acier X65 est lavé à l'eau, dégraissé à l'éthanol et l'acétone (deux fois au moins). Une fois toutes les électrodes immergées dans la solution, l'agitation est lancée. Les mesures électrochimiques démarrent ensuite avec le Potentiostat-Galvanostat, (Parstat 2273 AMETEK, Berwyn, PA, USA).

Une photographie du dispositif est présentée sur la *figure 55*.

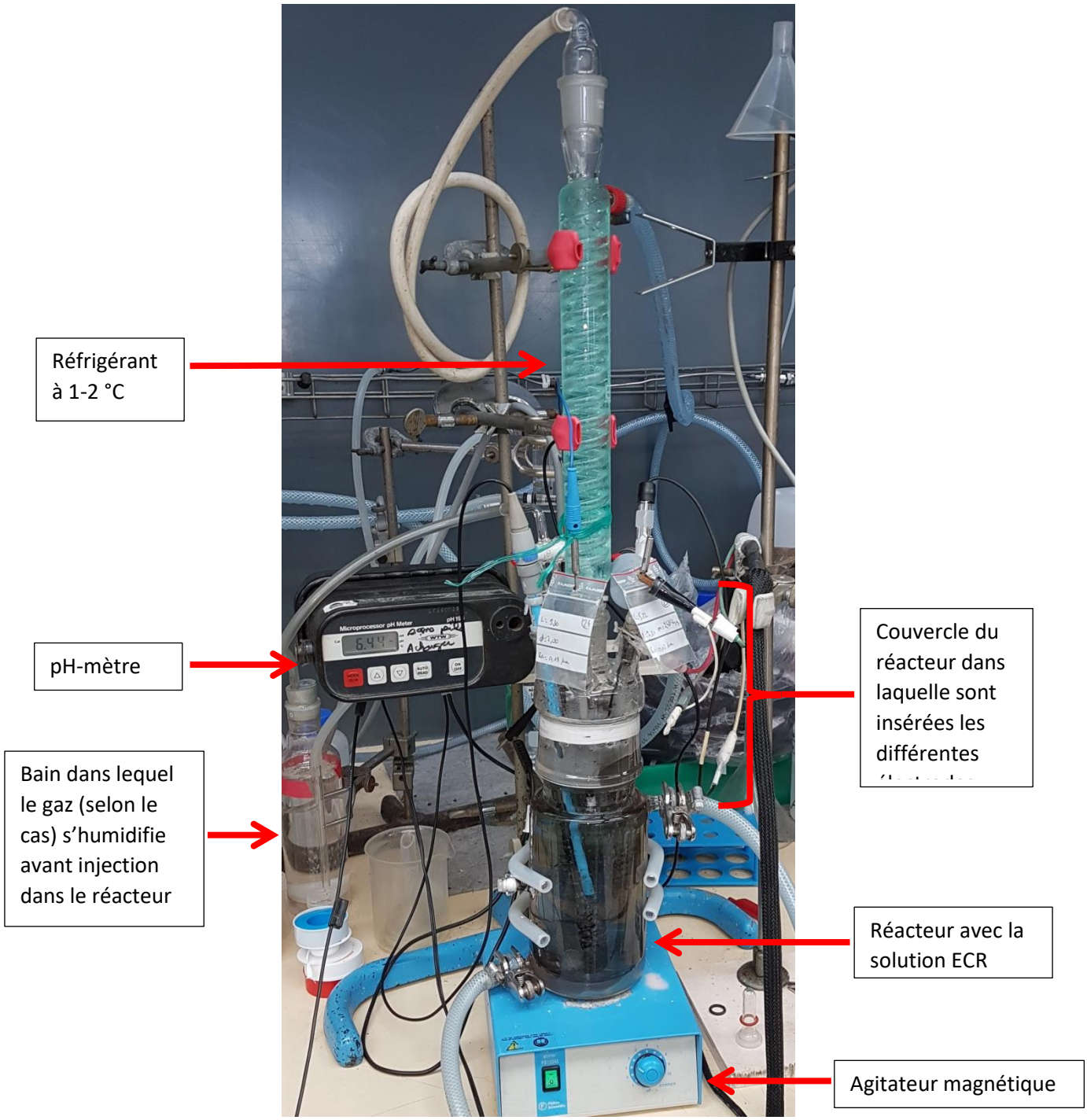


Figure 55 : Montage expérimental utilisé pour l'étude du comportement de l'acier X65 en ECR.

2.4.3 Dispositif pilote corrosion « Pilotvitcor » pour l'étude en milieu cimentaire

Après examen des besoins du projet, un pilote a été conçu et dessiné. La construction du *pilotvitcor* a été commandée par le BRGM à la Société SCODIP.

La *figure 56* présente deux photographies du *pilotvitcor*, vues de face et de profil, avec son caisson parallélépipédique constitué de 6 plaques en plexiglass et amovibles, soutenues par serrage à l'aide d'une armature en inox. Un tube en acier au carbone X65 est serti entre les deux faces du parallélépipède de sorte que, lorsque le caisson sera rempli avec la solution

cimentaire; la surface extérieure du tube soit en contact avec elle. Le caisson est soutenu par une construction solide en inox. Des orifices sont présents sur chacune de six faces du pilote. Ils permettront la fixation étanche d'électrodes et de sondes.

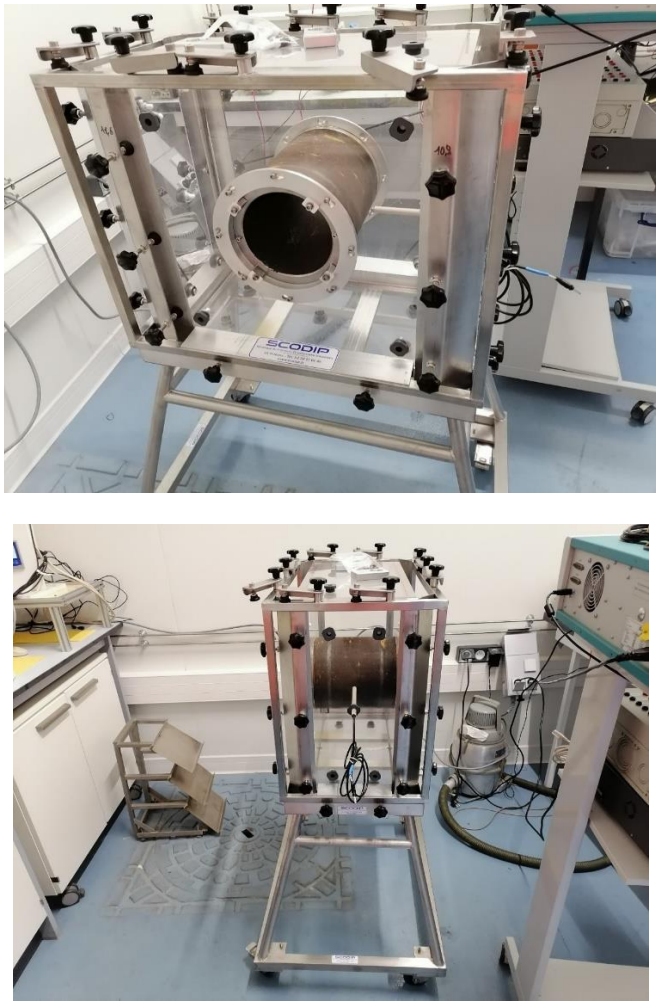


Figure 56 : Photographies du pilote corrosion, vu de face et de profil, avec le caisson en six plaques en plexiglass amovibles soutenues par une armature en inox permettant le serrage étanche des plaques. Un tube en acier au carbone X65 est serti entre les deux faces, de sorte que sa surface extérieure lors du remplissage soit en contact avec la solution cimentaire.

Les dimensions du caisson sont : $L = 52\ cm, l = 24\ cm, h = 56.5\ cm \Rightarrow V_{caisson} = 70{,}51\ L$

Les dimensions du tube d'acier sont : $d_{ext} = 25.7\ cm,\ l_{cyl} = l = 24\ cm \Rightarrow V_{tube} = 12{,}35\ L$

Le volume du coulis sera alors : $V_{coulis} = V_{caisson} - V_{tube} = 58{,}16\ L$

Pour une densité d'environ 0,80 du coulis, la masse du coulis est $\boldsymbol{m_{coulis} \approx 94\ kg.}$

La densité a été mesurée en prenant une masse de 1 kg d'eau et en ajoutant les autres composés suivant leurs proportions respectives. Le volume final a permis de calculer la densité.

Le poids du tube d'acier central est d'environ 30 kg, celui du caisson vide de 90 kg. Au total, l'ensemble rempli pèsera plus de 217 kg. Pour les petits déplacements dans le laboratoire, le *pilotvitcor* est muni de roulettes à freins d'immobilisation.

2.4.3.1 Électrodes de référence et électrodes auxiliaires (contre-électrodes)

Au cours de cette étude, pour pouvoir constituer de triplets électrochimiques avec les cinq électrodes de travail (X65), deux types d'électrodes de référence ont été réalisées :

Electrodes de référence en AgCl/Ag et Ag_2S/Ag

Cinq électrodes d'argent Ag ont été fabriquées par SCODIP et utilisées pour réaliser deux électrodes solides Ag_2S/Ag (*figure 57*) et trois électrodes solides AgCl/Ag (*figure 58*). La préparation des électrodes de Ag_2S/Ag se fait par dépôt électrolytique sur une électrode d'argent immergée dans une solution contenant 0,1 M Na_2S dans 0,1 M NaOH. Le courant appliqué est de 5 mA pendant 24h. A ce pH supérieur à 12, les sulfures sont présents principalement sous forme S^{2-}. Ces ions réagissent avec les ions Ag^+ issus de l'oxydation de l'électrode d'argent pour donner de l'Ag_2S qui se dépose sur l'électrode [141].



Figure 57 : Photographie de l'électrode Ag_2S/Ag qui est utilisée comme référence et comme indicatrice de la présence de sulfures. Elle est du même type que la X65 dans sa construction (sauf la longueur 12 cm) et son montage sur tige.

La préparation des électrodes solides AgCl/Ag (*figure 58*) se fait par dépôt électrolytique sur une électrode d'argent immergée dans une solution contenant 0,1 M HCl. Le courant appliqué est de 5 mA pendant 24h. Ici, les ions Ag^+ réagissent avec les anions Cl^- pour former un dépôt d'AgCl. Ces électrodes serviront comme électrode de référence (les trois AgCl/Ag) et d'indicatrices de la présence de sulfures (les deux Ag_2S/Ag).



Figure 58 : Photographie de l'électrode AgCl/Ag, qui est utilisée comme référence pour trois triplets électrochimiques. Elle est du même type que la X65 dans sa construction (sauf la longueur 12 cm) et son montage sur tige.

Electrodes auxiliaires de platine

Cinq électrodes de platine ont été utilisées dans le *pilotvitcor*. Trois électrodes dans des triplets électrochimiques et les deux autres pour mesurer le potentiel redox (*figure 59*).



Figure 59 : Photographie de l'électrode de Platine qui est utilisée comme contre-électrode pour trois triplets électrochimiques. Elle est du même type que la X65 dans sa construction (sauf la longueur 12 cm) et son montage sur tige.

2.4.3.2 Montages pour la mesure de la corrosion

Trois électrodes en acier X65 sont utilisées dans trois triplets électrochimiques (T1, T2 et T3) avec une référence en AgCl/Ag solide et une électrode de platine décrite dans la partie 2.3.3.1., utilisée comme contre-électrode. Les deux électrodes d'acier restantes sont utilisées dans deux doublets (D4 et D5), dans lesquels le tube central en acier au carbone X65 constitue pour chacune de ces électrodes à la fois l'électrode de référence et la contre électrode (*figure 60)*. En effet, la très grande surface de cet acier central est idéale pour son utilisation comme contre électrode, et la rend difficilement polarisable par nos instruments de mesures. Ce qui fait d'elle un candidat crédible à ce double rôle de référence et de contre électrode.

Cependant, l'acier central en X65, est sensible à la modification du milieu. Son potentiel peut varier en fonction des espèces présentes (oxygène, sulfures, ions ferreux et ferriques). Une vérification de la stabilité de son potentiel par rapport à d'autres références sera donc systématiquement effectuée avant l'exploitation des résultats obtenus, afin d'éviter d'utiliser une référence dont le potentiel varie pendant la mesure électrochimique.

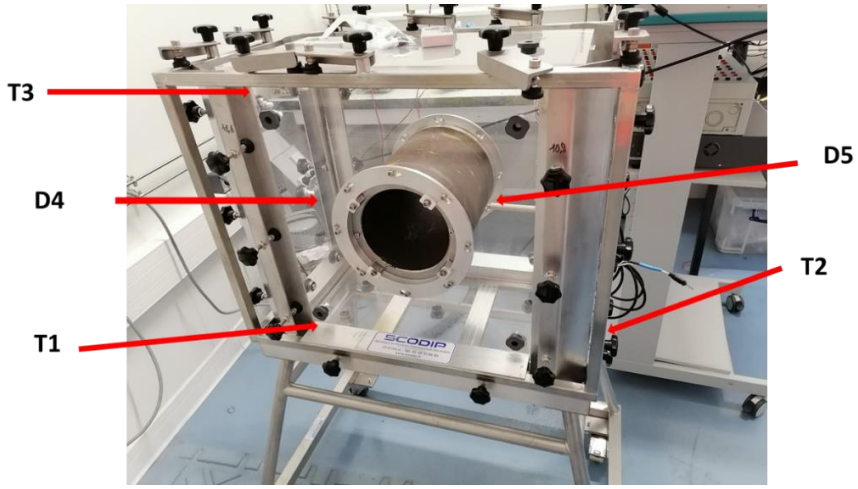


Figure 60 : Photographie du pilotvitcor avec l'emplacement des trois triplets X65-Ag/AgCl(s)-Pt (T1, T2 et T3) et de deux doublets électrochimiques X65-X65-tube (D4, D5).

2.4.3.3 Autres sondes présentes dans le pilotvitcor et leurs appareillages

Hormis les électrodes déjà présentées, d'autres sondes sont fixées sur le pilote, à différents endroits, pour mesurer des paramètres essentiels à suivre dans le pilote rempli d'eau cimentaire. Les équipements ainsi que les dispositifs d'acquisition sont aussi présentés:

- deux pH-mètres WTW munis de sondes pH S :SCAN (délivrant un signal de sortie en Volt pour la température et le pH) ;
- Un autre dispositif composé de trois transmetteurs M300 (Mettler Toledo, Analyse industrielle, Paris) avec ses sondes (2 pH-redox, 2 conductivités, 2 sondes d'oxygène dissous, avec les températures intégrées dans toutes les sondes) fixées sur le *pilotvitcor* sur les points designées haut et bas, a pour vocation de mesurer en ligne et en continu (pas de scrutation 10 min) l'évolution des différents paramètres physico-chimiques (température, pH, Eh, température, conductivité et teneur en oxygène dissous) du milieu à proximité de chaque sonde au cours de l'expérience. Ce dispositif de trois transmetteurs M300 est branché sur une centrale d'acquisition 22 voies (Modèle 2700 de Keithley Instruments, Cleveland, Ohio, USA) et permet la mesure en temps réel et l'archivage des données physico-chimiques sur un ordinateur (qui gère via le logiciel Xlink de Keithley la centrale d'acquisition).

- une centrale d'acquisition 60 voies (Modèle 3607 de Keithley Instruments, Cleveland, Ohio, USA), permet la mesure en temps réel et l'archivage de toutes les autres mesures physico-chimiques ou potentiométriques sur un ordinateur (qui gère via le logiciel Kickstart 2 .5 de Keithley la centrale d'acquisition).
- Una autre centrale (Campbell) laquelle via le logiciel LoggerNet de Campbell Scientific permet le suivi horodaté des 4 sondes TEROS 12 (METER, München Gernany), qui permettent de mesurer la température et la permittivité, (et la conductivité comme paramètre dérivé de la permittivité) à quatre endroits du *pilotvitcor* : milieu et bas, sur les deux grandes parois.

- 1 oxymètre (Ocean Insight, Ostfildern, Allemagne) géré par ordinateur (via le logiciel NeoFox de Ocean Insight), immergé à tour de rôle dans le surnageant, dans le coulis cimentaire et dans la phase marquant la limite entre le surnageant le coulis (couche supérieure du coulis).

2.4.3.4 Positionnements des diverses électrodes et sondes dans le pilotvitcor

La *figure 61* présente le caisson du *pilotvitcor* en perspectives avec les 8 sommets du parallélépipède annotés A, B, C, D, E, F, G et H. Les *figures 62 et 63* présentent les six faces du parallélépipède avec leurs annotations et la nature des sondes qui sont installées dans les orifices (points noirs) de chaque face. Ainsi, il est possible de se rendre compte du positionnement des triplets et doublets électrochimiques des 5 électrodes en X65.

A chacun des 8 coins du caisson, trois plaques se rejoignent, donnant la possibilité de placer 3 électrodes très proches les unes des autres, et donc de construire des triplets électrochimiques. Au total, 24 électrodes pourront être placées. La possibilité de constituer dans un espace cimentaire fermé autant d'électrodes de mesures constitue le grand avantage du *pilotvitcor*.

Les trois triplets électrochimiques sont situés près de trois sommets A, B et E, comme suit : en A le T1, soit X65-1/AgCl-1/Pt-1 ; en B le T3, soit X65-3/AgCl-3/Pt-3 ; et en E le T2, soit X65-2/AgCl-2/Pt-2.

Les deux doublets électrochimiques D4 et D5 se trouvent au milieu du caisson, de part et d'autre du tube central : pour le D4 l'acier X65-4 est fixé au milieu de la face AGHB et se rapproche du tube central à sa gauche, soit X65-4/ X65-tube et pour le D5 l'acier X65-4 est fixé au milieu de la face DEFC et se rapproche du tube central à sa droite, soit X65-5/ X65-tube.

Les positions des autres électrodes sont données dans les *figures 62 et 63*.

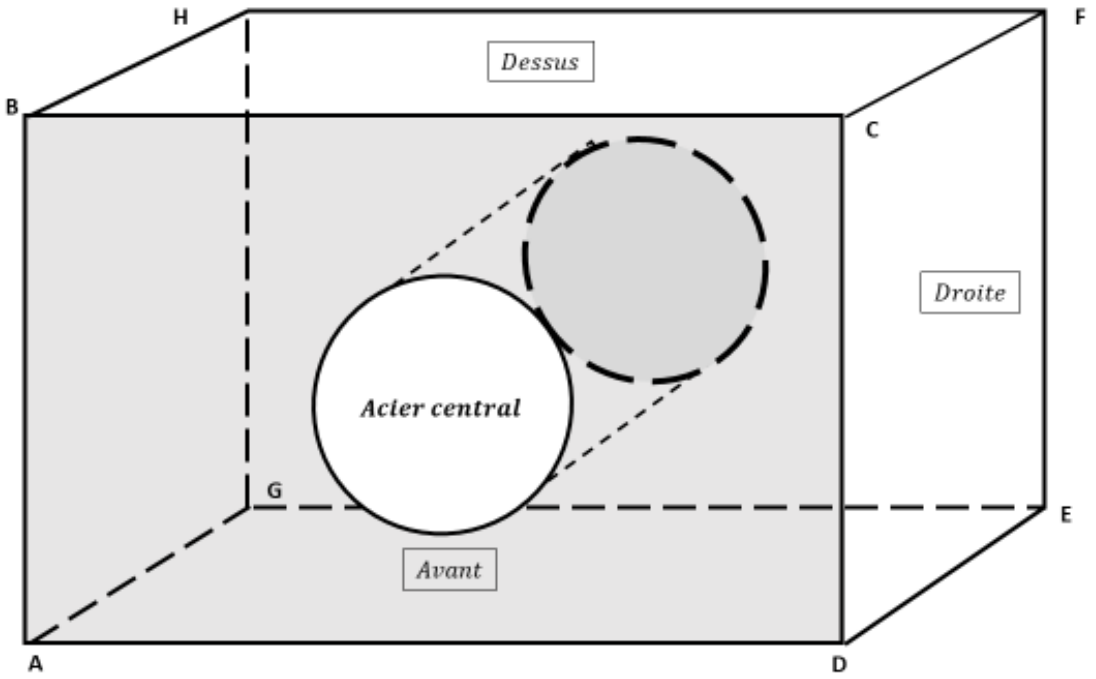


Figure 61 : Schéma en perspectives du caisson en plexiglass du pilotvitcor, récepteur de la solution cimentaire, avec l'annotation des huit sommets et l'emplacement du tube d'acier au carbone X65 central.

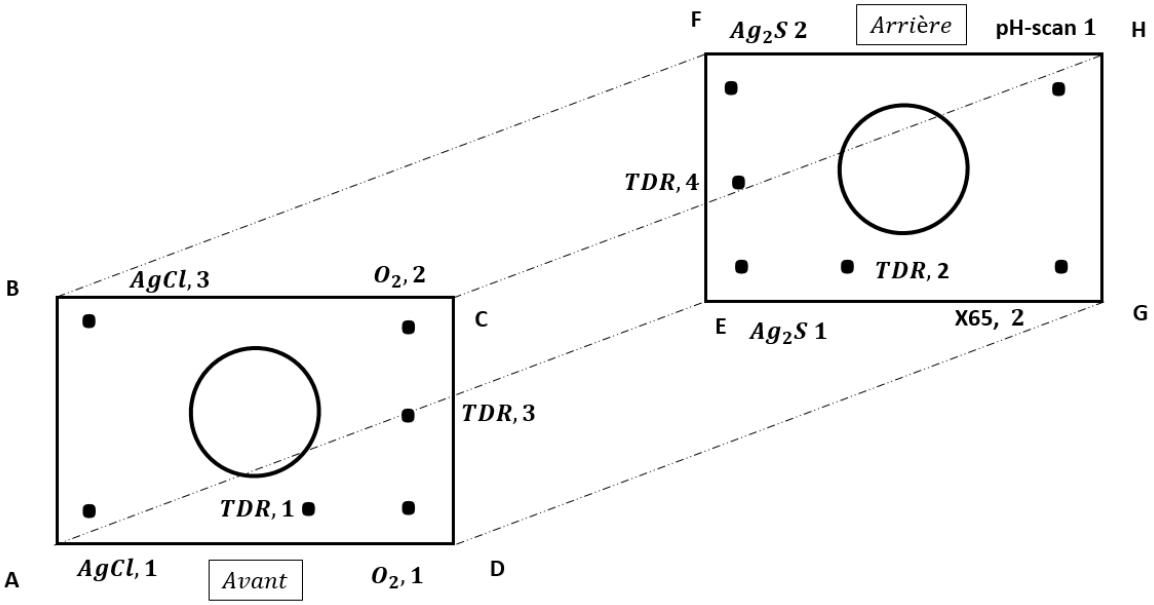


Figure 62 : Schémas en perspective des deux faces, avant et arrière, du caisson en plexiglass du pilotvitcor, récepteur de la solution cimentaire, avec leurs annotations et la nature des sondes qui sont installées dans les orifices (points noirs) de chaque face.

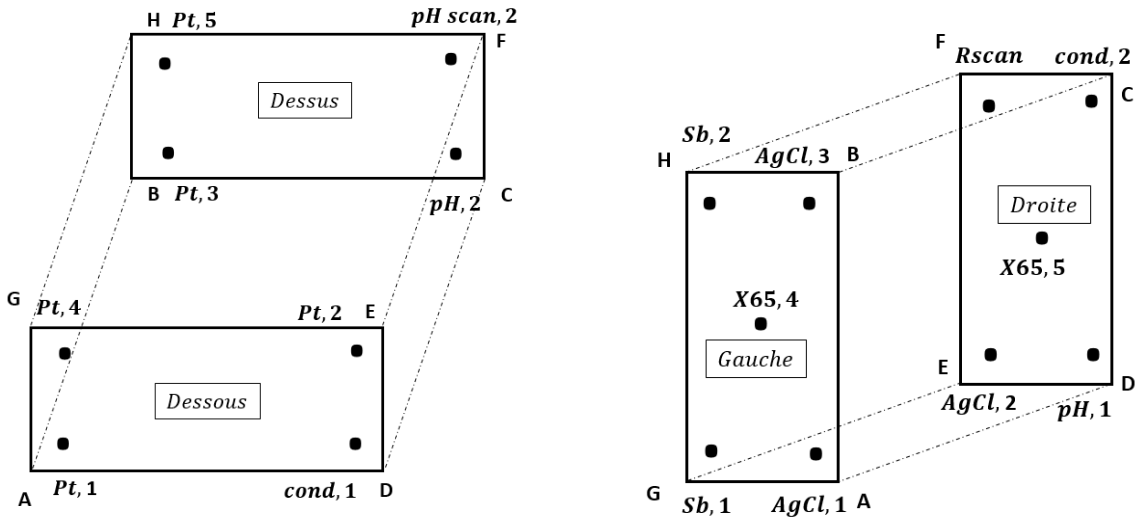


Figure 63 : Schémas en perspective des quatre faces (dessus, dessous et gauche et droite) du caisson en plexiglass du pilotvitcor, récepteur de la solution cimentaire avec leurs annotations et la nature des sondes qui sont installées dans les orifices (points noirs) de chaque face.

2.4.3.5 Appareillages d'électrochimie présents autour du pilotvitcor

Les cinq électrodes de travail en acier X65 seront soumises à différentes techniques électrochimiques, de façon alternative, afin de ne pas créer de perturbations électriques entre deux différentes mesures. Pour ce faire, un potentiostat-galvanostat PG Autolab PGSTAT204 (Metrohm, Villebon Courtabœuf, France), avec un module FRA32M qui est utilisé pour les impédances.

2.5 Techniques électrochimiques utilisées pour l'évaluation du comportement électrochimique de l'acier X65

A partir de l'analyse bibliographique au premier chapitre des techniques de mesures électrochimiques utilisées pour l'évaluation de la corrosion, la mise en œuvre de celles qui ont été retenues est présentée dans cette partie.

2.5.1 Suivi du potentiel libre de corrosion (OCP ou E_{corr})

Le suivi du potentiel libre (Open Circuit Potential) au cours du temps renseigne sur l'évolution de la sévérité potentielle de la dégradation. Le potentiel sera mesuré par rapport aux différentes électrodes de référence présentées dans les différents dispositifs. La mesure sera systématiquement effectuée avant utilisation de toute autre technique de polarisation. C'est aussi autour de ce potentiel que les polarisations seront effectuées.

2.5.2 Suivi Potentiostatique : SIc

Cette méthode consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel égal à l'OCP mesuré, et à surveiller l'évolution du courant résiduel obtenu (en théorie, ce courant devrait être nul). Le suivi du courant traversant l'électrode de travail au cours du temps sous ce potentiel, est un test avéré pour l'examen de l'étanchéité des électrodes. En effet, un mauvais contact dû à une mauvaise étanchéité au niveau des joints du montage des électrodes ou la présence de rouille peut provoquer une variation significative de ce courant résiduel. Si le courant prend des valeurs anodiques et cathodiques de façon incohérente, cela signifie que l'étanchéité est rompue.

Cette technique a été utilisée uniquement pour les mesures dans l'eau de COX reconstituée, sous barbotage.

2.5.3 Méthode de Tafel

Le tracé des courbes de polarisation est effectué en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage de 0,166 mV/s pour disposer de conditions quasi-stationnaires. Les droites de Tafel sont tracées en faisant un balayage de 200 mV de part et d'autre de l'OCP de l'acier afin d'observer le comportement de l'électrode. Il est admis dans cette méthode que les réactions anodique et cathodique s'effectuent en régime d'activation. Dans ce cas, la cinétique de corrosion est évaluée à partir du courant de corrosion défini par la relation de Buttler-Volmer. Elle est rappelée avec l'Eq. 64:

$$I = I_{cor}[e^{b_a\,(E-E_{corr})} - e^{b_c\,(E-E_{corr})}] \quad (64)$$

Cette méthode d'analyse permet d'obtenir des valeurs de E_{corr} et I_{corr} sur la durée du relevé. Elle permet aussi de trouver aux surtensions élevées les pentes des droites de Tafel anodique β_a et cathodique β_c de remonter aux coefficients de transfert électronique anodique et cathodique b_a et b_c qui seront utilisés pour calculer le coefficient de Stern-Geary.

$$b_a = \frac{ln\,(10)}{\beta_a}\ et\ que\ b_c\frac{ln\,(10)}{\beta_c} \qquad (65) \qquad i_{cor} = \frac{1}{R_p}\,\frac{1}{b_a - b_c} = \frac{B}{R_p}\ avec\ B = \frac{1}{b_a - b_c} \quad (70)$$

$b_a\ et\ b_c$ étant respectivement les coefficients anodique et cathodique de Tafel, reliés aux pentes de Tafel anodique β_a et cathodique β_c par la relation (Eq. 65).

Les polarisations importantes altèrent fortement les électrodes exposées [97]. Comme rappelé au chapitre 1, cette technique s'est révélée trop « agressive ». C'est une mesure dite destructive. Ainsi, elle n'a été appliquée que pour les conditions eau de COX reconstituée (ECR) avec barbotage lors des mesures de courtes durées. Elle sert aussi d'accélérateur artificiel de corrosion.

2.5.4 Technique de résistance de polarisation linéaire (LPR)

La détermination de la résistance de polarisation, R_p, (résistance à fréquence nulle) permet d'accéder au courant de corrosion ou à la densité de courant de corrosion et finalement à la vitesse de corrosion en utilisant l'Eq. 92 :

Pour de faibles surtensions, l'Eq. 64 devient :

$$I = I_{corr}\big(1 + b_a\,(E - E_{cor}) - 1 + b_c\,(E - E_{cor})\big) \quad (90)$$

$$\frac{dI}{dE} = I_{corr}(\,b_a + b_c\,) \quad (91)$$

$$Rp = \frac{dE}{dI} = \frac{1}{I_{corr}(\,b_a - b_c\,)} \quad (92)$$

La détermination de la Rp permet d'accéder au courant de corrosion.

Dans cette thèse, pour obtenir les courbes de résistance de polarisation, le balayage en potentiels est effectué à ± 20 mV autour de l'OCP avec une vitesse de balayage comprise entre 0,08 mV/s et 1,28 mV/s. L'influence de ces vitesses de balayages sera étudiée, notamment dans le milieu cimentaire. En effet, la présence de processus capacitifs, diffusionnels et d'adsorption est source de divergences entre les valeurs trouvées à différentes vitesses de balayage.

2.5.5 Chronoampérométries autour de l'OCP

La résistance de polarisation, dont la valeur est utilisée pour estimer la vitesse de corrosion peut être déterminée aussi par chronoampérométrie autour de l'OCP. Pour cela, une surtension de +15 à -15 mV par palier de 5 mV (ou 3 mV) est appliquée jusqu'à stabilisation du courant (pendant 60 secondes). Les différentes valeurs du courant obtenues à +15 ; +10 ; +5 ; 0 ; -5 ; -10 ; et -15 mV permettent de déterminer une valeur de R_p en déterminant la pente de la courbe obtenue (*figure 64*).

$$\frac{1}{R_p} = \frac{dI}{dE} \qquad (93)$$

Un courant de corrosion peut alors être obtenu en utilisant l'Eq. 92 présentée avec la LPR.

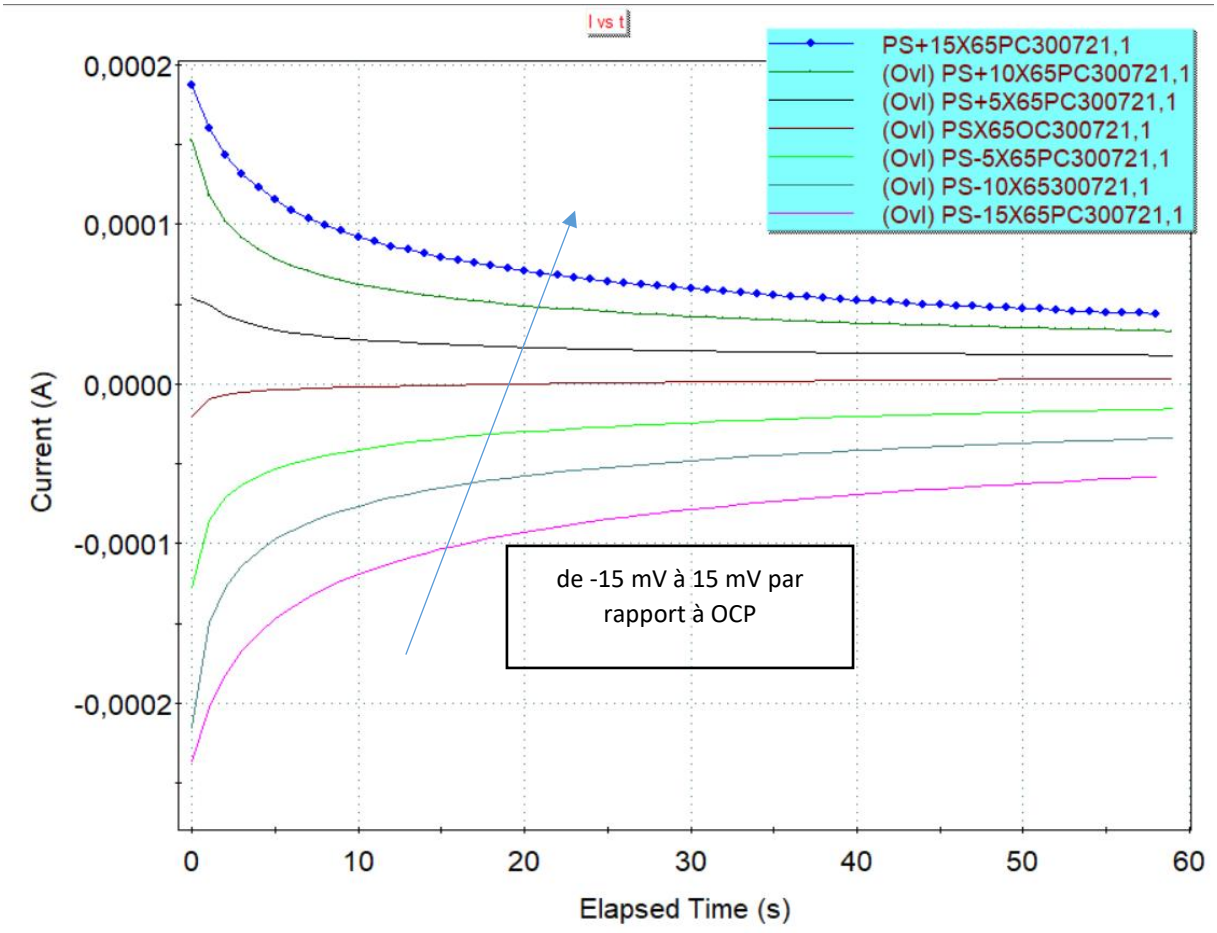


Figure 64 : Évolution du courant en fonction du temps ; ChronoAmperommetrie (CA) à différentes surtensions vs OCP

2.5.6 Voltammétrie autour du potentiel de libre circuit (VaOCP)

Les surtensions appliquées avec la méthode de Tafel étant trop importantes, la VaOCP peut être utilisée afin de déterminer les valeurs des coefficients de Tafel anodique et cathodique.

Cette procédure permet d'accéder à des informations sur les processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte, tout en limitant les modifications dues à l'application d'une

surtension trop élevée. A des surtensions de 50 mV ou moins, la mesure de la vitesse de corrosion est encore considérée comme non destructive.
Ensuite, la courbe obtenue est analysée par une procédure utilisant les lois cinétiques de l'électrochimie. Pour les systèmes régis par le transfert de charges, l'équation (94) est utilisée, où la densité de courant total $\mathrm{i_t}$ sera donc la somme du courant anodique i_a et du courant cathodique $\mathrm{i_c}$ (Eq. 62).

$$i_t = i_a + i_c = i_{corr} * (e^{b_a(E-E_{corr})} - e^{b_c(E-E_{corr})}) \quad (94)$$

Pour les systèmes où un processus diffusionnel cathodique est présent, la densité de courant cathodique $\mathrm{i_c}$ dépend aussi de la contribution de la densité de courant limite suivant la relation (Eq. 92) :

$$i_c = \frac{1}{\frac{1}{i_{lim}} - e^{-b_c\,(E-E_{cor})}.(\frac{1}{i_{cor}}+\frac{1}{i_{lim}})} \quad (95)$$

La modélisation mathématique effectuée sur MSExcel et avec la bibliothèque PolCurveFit sur Python permet donc de trouver les valeurs de $\mathrm{i_{corr}}$, et des coefficients de transfert anodiques et cathodiques. $\mathrm{E_{corr}}$ (potentiel à courant nul de la courbe de polarisation) étant lu directement sur la courbe expérimentale.

En général, $\mathrm{E_{corr}}$ est différent de OCP, notamment à cause des courants de charge (due à la capacité interfaciale) induits par la polarisation potentiodynamique (Eq. 96) :

$$I_c = C_i \frac{dE}{dt} \quad (96)$$

$\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dt}}$ est la vitesse de balayage et $\mathrm{C_i}$ la capacité interfaciale (qui est en pratique souvent assimilée à la capacité de double couche $\mathrm{C_{dl}}$, la contribution d'un éventuel film passif étant négligeable.

D'où l'utilisation d'une vitesse de balayage en potentiel très faible pour réduire autant que possible ce courant. Si le balayage est positif, le courant de charge est positif et s'additionne au courant anodique de l'électrode, ce qui décalera le potentiel à courant nul vers les valeurs cathodiques. Le $\mathrm{E_{corr}}$ obtenu est alors inférieur à OCP. Si par contre le balayage est négatif, $\mathrm{E_{corr}}$ sera supérieur à OCP. De plus, les valeurs des coefficients anodiques et cathodiques peuvent être erronés si le courant de charge est trop important, ce qui pourrait conduire à de mauvaises interprétations des processus électrochimiques en cours.

En pratique, un balayage à la vitesse $\frac{\mathrm{dV}}{\mathrm{dt}} = 0{,}1\ \mathrm{mV}$ permet de se prémunir de ces courants de charges, notamment dans les milieux aqueux. Dans le cas des milieux cimentaires cependant, ses propriétés diélectriques intrinsèques pourraient intervenir et créer un courant de charge qui ne serait plus négligeable [133].

Pour le balayage négatif, le potentiel varie de OCP à OCP +50 mV, puis de OCP +50 mV à OCP -50 mV, et enfin de OCP -50 mV à OCP. Pour le balayage négatif, on passe de OCP à OCP -50 mV, puis de OCP -50 mV à OCP +50 mV, et de OCP +50 mV à OCP.

Le balayage négatif sera retenu ici, parce qu'il permet de surestimer le courant de corrosion si des courants de charges important apparaissent. En effet, le courant de charge éventuel sera négatif, et la valeur du courant anodique (assimilé au courant de corrosion) sera surestimée.

Les valeurs des coefficients de transfert de charges obtenus seront utilisées dans la formule de Stern et Geary pour les autres techniques. En effet, les valeurs de 26 et 52 mV proposées dans la littérature [101] ne sont pas assez précises pour recouvrir toutes les variations de mécanisme et peuvent être source d'erreur dans l'évaluation du courant de corrosion.

Dans cette procédure, avant la simulation, le potentiel obtenu est corrigé par rapport à la résistance de l'électrolyte obtenue grâce aux mesures d'impédance.

La *figure 65* montre le résultat de la simulation de la partie régressive de la voltammétrie cyclique (de +50 mV à -50mV) au temps t= 154,14 jours dans le pilote corrosion. Le modèle ajuste dans la plupart des cas bien les données et permet de déterminer les coefficients de transfert anodiques et cathodiques.

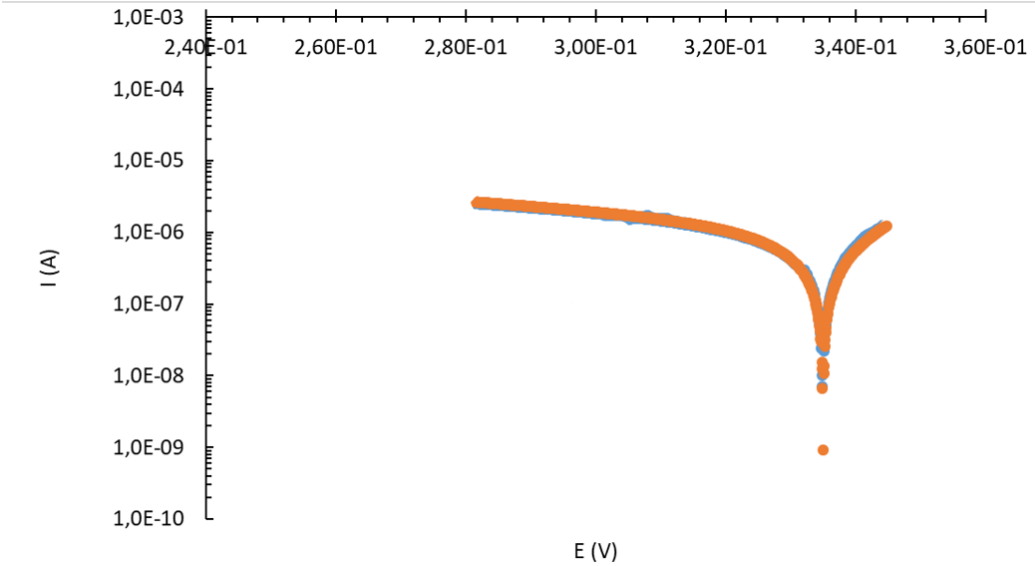


Figure 65 : Comparaison entre la courbe expérimentale obtenue par VAOCP (balayage linéaire régressif de +50 mV à -50 mV) (bleue) et la courbe théorique prédite par l'équation de Buttler-Volmer (orange).

2.5.7 Méthodes transitoires : spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La SIE repose sur la mesure de l'impédance suite à la perturbation du système électrochimique étudié dans un domaine de fréquences défini. Nous utilisons dans le cadre de cette thèse une perturbation sinusoïdale en mode potentiostatique de 10 mV autour de l'OCP. En effet, dans toutes nos expériences, l'OCP est bien défini et plutôt stable dans les temps de mesure (de quelques minutes pour la plupart des techniques à quelques heures pour la SIE.

La réponse du système est mesurée entre 100 kHz et 1 mHz à raison de 10 points par décade. En fonction de l'expérience, une plage plus importante pourra être utilisée : 1 MHz pour les très hautes fréquences, afin d'étudier les propriétés diélectriques et de conduction du milieu cimentaire ; ou 100 µHz pour étudier les phénomènes de relaxation se produisant aux très faibles fréquences (adsorption, diffusion).

L'utilisation des fréquences aussi faibles (100 µHz correspond à une période T= 10000 s soit plus de 2 heures 40 minutes pour l'acquisition d'un point) rallonge grandement la durée de l'expérience, et n'apporte souvent pas plus d'informations qu'il n'y en avait déjà.

Les diagrammes de Nyquist et Bode (présentées dans le chapitre 1) permettent de présenter les données obtenues. L'utilisation d'un circuit électrique équivalent permet d'estimer des paramètres électrochimiques importants. La résistance de l'électrolyte lue aux très hautes fréquences, permet de corriger les courbes des autres polarisations.

En général, les courbes aux hautes et moyennes fréquences sont associées aux résistances de transfert de charges et à la capacité de double couche. Aux faibles fréquences, des informations sur la diffusion pourront être obtenues dans le diagramme de Nyquist.

2.5.8 Détermination de la vitesse de corrosion (V_{corr})

Connaissant la densité de courant de corrosion j_{corr} (où $j_{corr} = I_{corr}/S$), la vitesse de corrosion mesurée par les méthodes électrochimiques est alors déterminée, dans l'hypothèse d'une corrosion généralisée de l'acier par la relation (Eq. 97) :

$$V_{corr} = \frac{M \,.\, I_{corr}}{z.F.\rho.S} = \frac{M \,.\, j_{corr}}{z.F.\rho} \quad (97)$$

Où M= Masse molaire de l'acier, F= constante de Faraday, ρ masse volumique de l'acier, S= surface exposée de l'acier, I_{corr}= courant de corrosion, n= valence

Pour l'acier, $V_{corr} \approx 11.15 * j_{corr}$ $\quad avec\ V_{corr}\ en\ \mu m/an\ \ et\ \ j_{corr}\ en\ \mu A/cm^2$

L'équivalence entre le courant de corrosion obtenu et la quantité de fer consommée est à la base de nos méthodes électrochimiques.

2.5.9 Méthode de corrosimétrie gravimétrique (par perte massique de métal)

2.5.9.1 Mise en œuvre de la technique

Pour l'évaluation de la corrosivité, la technique de suivi par perte de masse d'échantillons immergés dans le fluide est souvent utilisée. Cette technique est la plus sûre, elle sert de garde-fou, pour valider ou invalider les hypothèses faites pour l'utilisation des méthodes électrochimiques. Cependant, elle ne peut se pratiquer qu'en fin d'expérience, et ne permet pas de suivre l'évolution temporelle de la corrosion, ni de comprendre les mécanismes en jeu. De même, elle n'est pas adaptée pour les vitesses de corrosion très faibles qu'il peut y avoir avec l'acier dans un milieu cimentaire. Ainsi, il faudra que le temps d'exposition soit suffisamment important pour qu'il y ait perte de masse conséquente pour une évaluation de la vitesse de corrosion statistiquement significative.

Dans le cadre de cette étude, pour déterminer une approximation de la vitesse de corrosion par gravimétrie, les électrodes non-perturbées (n'ayant pas subi de perturbations électrochimiques au cours de leur immersion) sont :

- pesées préalablement à leur immersion ;
- exposées pendant un certain temps au milieu corrosif;
- retirées et conservées dans un dessiccateur pour être desquamées par la suite à l'aide d'une solution de desquamation appropriée. Cette solution permet d'éliminer les couches superficielles se trouvant à la surface du métal (dépôts notamment).
- pesées de nouveau pour évaluer leur perte de masse durant le temps d'exposition au milieu d'étude

La vitesse V_{corr} est alors déterminée comme suit : $V_{corr} = \frac{\Delta M}{t.\rho.S}$ *(98)*

Avec ΔM : la variation de la masse (g). ρ : la masse volumique de l'acier (0,00785 g/mm^3). S : la surface exposée de l'électrode (mm²). V_{corr} : la vitesse de corrosion (mm/an) t : le temps d'immersion (en année).

Une pesée très précise (au dixième de mg) de l'échantillon avant immersion et à la fin de la desquamation est pratiquée. Avant le début de la desquamation et après chaque desquamation les électrodes sont séchées à l'étuve et pesées pour déterminer la masse de

l'échantillon. Il est nécessaire de sécher les échantillons au moins pendant 15 minutes à 50 °C, pour s'assurer qu'il n'y a plus de liquide dans les interstices.

La solution de desquamation étant de nature corrosive, elle attaque le métal lorsque celui-ci n'est plus recouvert de dépôts. La *figure 66* est un graphe représentant la masse de l'échantillon en fonction de son temps d'immersion dans la solution de desquamation. Deux parties distinctes sont observées. La première, en bleu entre -10 minutes et 5 minutes, correspond respectivement à la masse initiale de l'échantillon (-10 min), à la perte du dépôt (-5 min), au brossage (0 min), puis première desquamation (5 min).

La seconde partie, en rouge, représente l'attaque de la solution de desquamation sur le métal nu, car une courbe linéaire est observée. Par régression linéaire, l'ordonnée à l'origine est déterminée et la valeur de masse correspondante sera utilisée comme masse finale de l'échantillon pour le calcul de vitesse de corrosion. Ce qui permet de remonter à la masse du métal nu en suivant sa masse en fonction du temps d'immersion dans la solution de desquamation, car la corrosion du métal par la solution de desquamation est linéaire sur échantillon non perturbé.

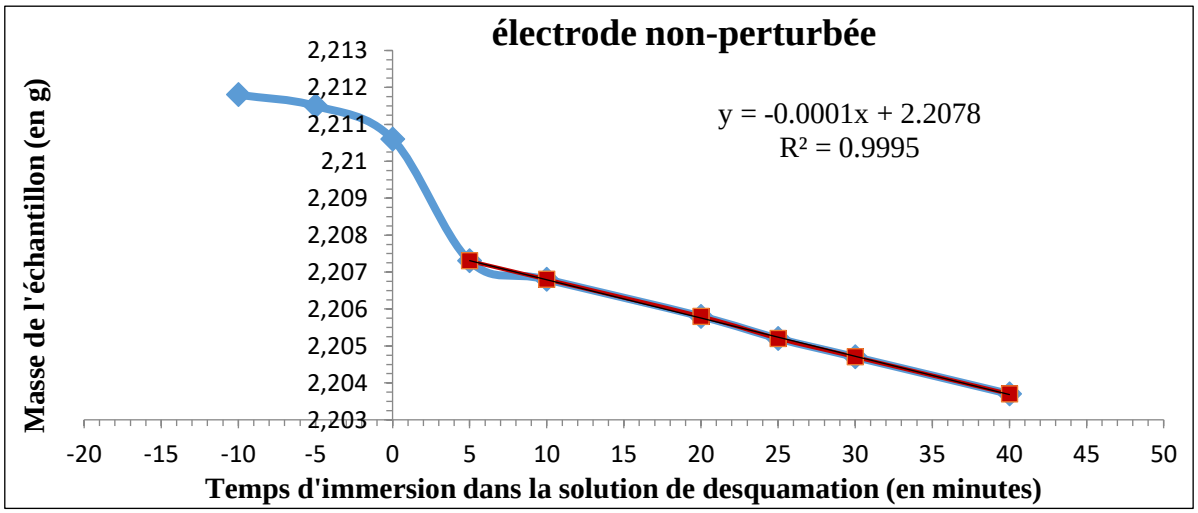


Figure 66 : Suivi de masse d'une électrode non-perturbée (après un certain temps d'exposition au milieu corrosif), à sa sortie du réacteur, après séchage (-5 mn), puis brossage (0 min), puis en fonction de son temps d'immersion dans la solution de desquamation). La masse à -10 min correspond à la masse initiale de l'échantillon avant le début de la desquamation

2.5.9.2 Application au pilote corrosion

Dans le cadre de cette étude, neuf échantillons en acier X65 cylindriques identiques et numérotés de 0 à 8 ont été introduits dans le coulis cimentaire du *pilotvitcor* à la mise place du coulis. Ils ont été préalablement pesés (à trois reprises) avec une balance de précision au dixième de mg près. Le *tableau 11* donne les masses des échantillons et leur masse moyenne respective.

Ces échantillons après exposition dans le coulis cimentaire sur la durée des expériences seront retirés, lavés, rincés, desquamés selon la procédure décrite ci-dessus et leur masse après exposition sera déterminée. Ainsi, on pourra remonter à une vitesse de corrosion gravimétrique que l'on pourra comparer aux vitesses déterminées par méthodes électrochimiques.

N°échan-tillon	Masse1 (g)	Masse2 (g)	Masse3 (g)	Moyenne (g)		N°Echan-tillon	Masse1 (g)	Masse2 (g)	Masse3 (g)	Masse moy. (g)
0	2,8187	2,8188	2,8190	2,8188		**5**	2,8060	2,8061	2,8063	2,8061
1	2,8173	2,8173	2,8172	2,8173		**6**	2,8158	2,8157	2,8159	2,8158
2	2,8138	2,8142	2,8139	2,8140		**7**	2,8109	2,8107	2,8109	2,8108
3	2,8151	2,8151	2,8152	2,8151		**8**	2,8110	2,8111	2,8111	2,8111
4	2,8172	2,8171	2,8174	2,8173						

Tableau 11 : Masses, avant l'exposition au coulis cimentaire FS10B, de 9 échantillons d'acier X65 cylindriques, identiques et numérotés de 0 à 8 et introduits dans le coulis du pilotvitcor au début de l'expérience

2.6 Mesures physicochimiques d'analyse

En parallèle des méthodes électrochimiques appliquées à l'acier, des mesures physico-chimiques sont réalisées afin d'aider à la compréhension des mécanismes et à l'identification des processus en jeu, en complément des mesures potentiométriques (pH, redox, température, conductivité) déjà présentées.

2.6.1 Dosage des sulfures en solution dans le coulis

Des espèces soufrées sont présentes dans le ciment CEM III-A utilisé dans la fabrication du coulis, et dans l'ECR sous barbotage de gaz soufré. Ces sulfures interviennent dans le processus de corrosion de l'acier, en catalysant les réactions cathodiques, mais aussi en formant des dépôts de sulfures de fer (Eq. 99), plutôt protecteurs.

$$H_2S + Fe \xrightarrow{H_2O} FeS\downarrow + H_2 \quad (99)$$

Pour cela, il est important de suivre la concentration en sulfures au cours des manipulations pour voir leur stabilité au cours du temps et les possibles effets d'ions ou de molécules ou de dépôts et de leurs concentrations en leur présence.

Pour déterminer la concentration en sulfures dans le milieu, on effectue un dosage des ions S^{2-} et HS^- avec une solution de nitrate mercurique ($Hg(NO_3)_2$). En effet, la réactivité entre les ions Hg^{2+} et les ions HS^- et S^{2-} est très grande (pK_s = 51,8 à 25°).

Lors de l'ajout de cette solution au cours du dosage, un précipité noir apparait dans la cellule. Il s'agit de sulfure de mercure (HgS) qui se forme suivant les réactions suivantes (Eq. 100 et 101):

$$HS^- + Hg^{2+} \rightarrow HgS\downarrow + H^+ \quad (100)$$

$$S^{2-} + Hg^{2+} \rightarrow HgS\downarrow (pK_s = 51.8 \text{ à } 25\ °C) \quad (101)$$

D'après le diagramme de Sillen du sulfure d'hydrogène tracé à 25 °C présenté à la *figure 67*, au pH de l'ECR (légèrement acide), seules les espèces H_2S et HS^- sont présentes. Il est donc nécessaire de déplacer le pH de ces solutions vers des valeurs basiques pour que les seules espèce présentes soient les ions S^{2-} et les ions HS^-.

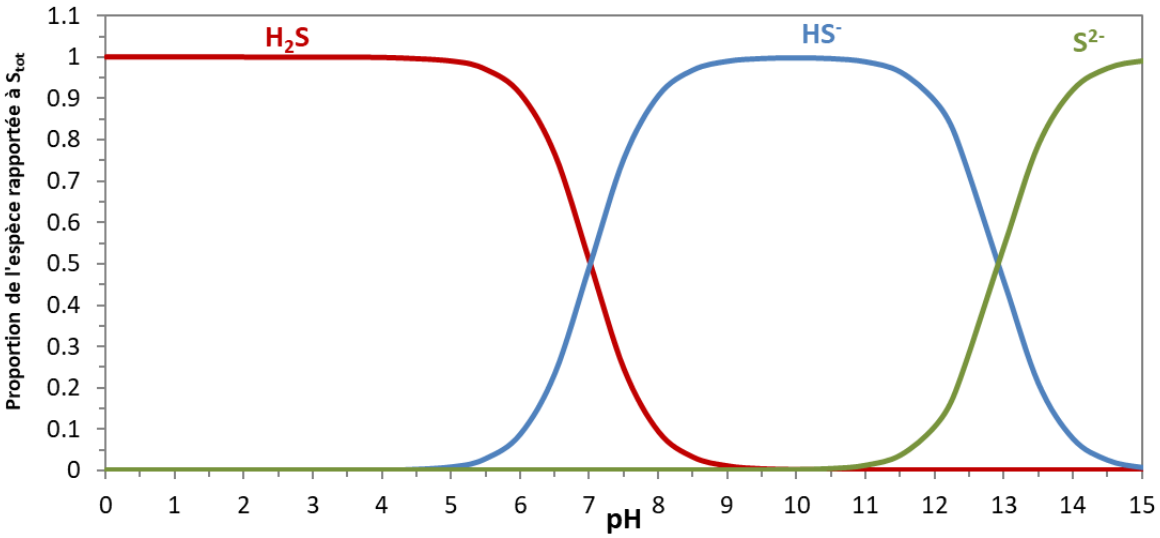


Figure 67 : Diagramme de Sillen du sulfure d'hydrogène à 25 °C.

Pour cela, 10 mL de solution à doser sont prélevées. Dans le coulis, le liquide interstitiel est prélevé grâce à une seringue placée sur une ouverture prévue à cet effet. Le milieu cimentaire étant totalement saturé en eau, une faible dépression dans la seringue suffit à aspirer le liquide. On y ajoute alors 1 mL de soude (NaOH) concentrée (10 M). Cela permet d'augmenter le pH vers une valeur très basique (>13) pour transformer les espèces sulfurées H_2S en HS^- et en ions sulfures S^{2-} suivant les deux équations suivantes (Eq. 102 et 103):

$$H_2S + 2OH^- \rightarrow S^{2-} + 2H_2O \quad (102)$$

$$HS^- + OH^- \rightarrow S^{2-} + H_2O \quad (103)$$

La soude est ajoutée rapidement après le prélèvement de la solution, car le sulfure d'hydrogène H_2S est très volatil.

Du fait de ces deux équations, il est possible d'observer une équivalence franche (conforme à la seconde réaction) sur la courbe du dosage suivie d'une seconde plus petite (conforme à la première réaction). L'exploitation de la courbe ΔE=f (volume de titrant) et de sa dérivée permet de déterminer le point équivalent du titrage et ainsi remonter à la teneur en S^{2-} de la solution.

Le dosage potentiométrique est réalisé par titrage potentiométrique à l'aide d'un titrimètre automatique TM900 (Radiometer Analytical, Villeurbanne, France) équipé d'une burette ABU 901, qui trace la différence de potentiel (ΔE) entre une électrode Ag/Ag_2S couplée avec une électrode de référence en fonction du volume de solution titrante ajoutée.

2.6.2 Dosage de l'alcalinité en solution dans l'eau cimentaire

L'alcalinité est la capacité d'un système aqueux à résorber des acides forts, du fait de la présence d'espèces basiques susceptibles de réagir avec les protons. Elle caractérise ainsi son pouvoir tampon. L'alcalinité totale est définie comme étant la quantité de protons nécessaire pour neutraliser l'excès d'accepteur de protons.

Dans notre cas, l'équilibre ionique de notre solution est donné par l'équation Eq. 104 :

$$\sum n_i[A_i^n] + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + \sum n_i[B_i^n] \quad (104)$$

A_i : Cations inactifs, B_i : Anions inactifs

Donc par définition : $$Alcalinité = \sum n_i[A_i^n] - \sum n_i[B_i^n] \quad (105)$$

Le diagramme de Sillen du système carbonates (*figure 68*) indique qu'au pH des solutions aqueuses ou cimentaires utilisées dans cette thèse, entre 4 et 13, les espèces en présence sont le CO_2, les bicarbonates HCO_3^- et les carbonates CO_3^{2-}.

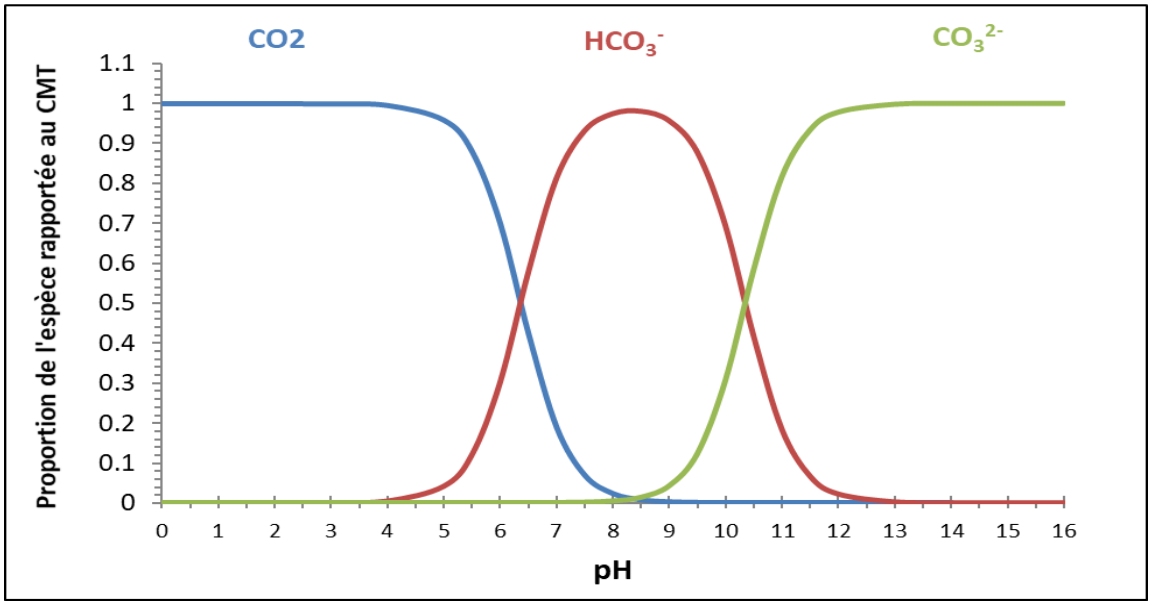


Figure 68 : Diagramme de Sillen pour le système carbonates à 25 °C.

De ce fait, l'alcalinité est suivie grâce à la concentration en ions bicarbonates (HCO_3^-).

$$Alcalinité \sim [HCO_3^-] \quad (106)$$

La concentration en ions bicarbonates est obtenue par dosage pH-métrique. La solution titrante utilisée est du HCl 0.01M.

$$H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^- \quad (107)$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (108)$$

Le dosage 10 mL de solution est réalisé par un titrimètre automatique TM900 (Radiometer Analytical, Villeurbanne, France) équipé d'une burette ABU 901, qui trace le pH en fonction du volume de solution titrante ajoutée. L'exploitation de cette courbe pH = f(V) et de sa dérivée permet de déterminer le point équivalent du titrage et ainsi remonter au titre en bicarbonate.

$$Alk = \frac{V_{eq}.[H^+]}{V_0} \quad (109)$$

2.6.3 Diffractométrie des rayons X (DRX)

La DRX est sélectionnée comme la technique de choix pour identifier et quantifier grossièrement les phases minérales constitutives du MREA. Les expériences réalisées par DRX sont toutes conduites à une température de 25°C, sous atmosphère inerte. Les analyses sont effectuées avec un Diffractomètre Bruker D8 Advance Da Vinci, suivant une configuration Bragg-Brentano constituée d'un goniomètre muni d'un détecteur à scintillation (1D LynXeye XE-T, qui possède une ouverture de 2,95°) et d'un tube à anode en cuivre d'une longueur d'onde λ égale à 1,54184 Å. Les analyses sont réalisées par la « méthode des poudres » et conduites à une vitesse de balayage de 0,03°, en 2θ, par seconde, sur une gamme de

balayage comprise entre 4 et 75° en 2θ, avec un temps de comptage de 480 secondes par pas.

La caractérisation des phases est effectuée par dépouillement informatique à l'aide du fichier JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard) associé au système du Diffractomètre Bruker.

Pour ce faire, des morceaux de matériau parallélépipédiques sont prélevés, puis congelés, à -80°C pendant 48 heures, lyophilisés, par tirage sous vide, à une pression de 0,02 mbar pendant 72 heures. Les étapes de congélation et de lyophilisation permettent l'obtention de minéraux dont la composition chimique et la morphologie sont maintenues. L'étape de lyophilisation, qui consiste à sublimer l'eau contenue dans les morceaux parallélépipédiques congelés est réalisée à l'aide d'un lyophilisateur Christ Alpha 2-4 LSC plus. Une fois lyophilisés, les échantillons sont stockés en boîte à gants à 25°C, sous atmosphère interne (N2 100%). Pour les analyses par DRX, une partie des échantillons est broyée en boîte à gants pour l'obtention de poudres. Une autre partie, sous la forme de bloc solide parallélépipédique de quelques centimètres, est utilisée pour l'analyse de la morphologie des phases minérales constitutives du MREA.

2.6.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'appareillage MEB est utilisé en complément de la DRX pour analyser la morphologie des phases minérales constitutives du MREA. Les clichés MEB-EDS sont obtenus à l'aide d'un appareil Tescan Mira 3 Scanning Electron Microscope (Tescan, Orsay France). Les échantillons prélevés sont immédiatement congelés, lyophilisés et stockés en boite à gants, sous atmosphère inerte (N_2, 100%).

Pour un maniement aisé et un polissage effectif des échantillons, chaque parallélépipède est induré, préalablement à l'étape de polissage, à l'aide d'un mélange fluide optimisé de méthanol et d'Araldite® Huntsman 20-20 (résine époxyde/agent polymérisant, ratio massique 1/3). Pour ce faire, les échantillons sont séchés, à l'étuve, sous un vide primaire, à 40°C pendant 48 heures, indurés une heure, dans un moule cylindrique, sous vide, à l'aide d'une cloche, et refroidis, à température ambiante. Une étape d'abrasion des cylindres permet l'obtention d'une surface plane sur laquelle affleure l'échantillon. L'étape d'abrasion, qui permet de retirer la résine, est réalisée à l'aide d'éthanol et d'un plateau diamanté de particules polycristallines de 180 micromètres (µm) de diamètre. L'étape d'aplanissement de la surface a été réalisé à l'aide de méthanol et d'une poudre de carbure de silicium de 80 µm de diamètre. La surface plane subit ensuite plusieurs étapes de polissage, à partir de disques de polissage de gammes différentes. La première étape est réalisée à l'aide d'huile de paraffine fraichement préparée et de particules de diamants monocristallins arrondis, de 9 µm de diamètre. L'utilisation de particules arrondies de diamants monocristallins permet de polir la surface sans abraser ni l'échantillon ni la résine. Les étapes suivantes sont réalisées à partir d'éthanol et, successivement, de particules de diamants arrondis de 6, 3, 1 et ¼ de µm de diamètres. Ces différentes étapes de polissage, qui comprennent le rodage, le polissage grossier, le polissage fin et la finition permettent de mettre en contact les particules abrasives de diamant avec l'échantillon ; les lubrifiants assurent à la fois le transport des copeaux et le refroidissement du système « échantillon - particules de diamant ».

Préalablement à l'analyse par MEB-EDS, un film mince de carbone de quelques dizaines de nanomètres (nm) est déposé, par pulvérisation cathodique, sur la surface des échantillons. Cette procédure permet de rendre conductrice la surface des échantillons, de minimiser l'accumulation de charges à la surface de l'échantillon lors des observations et d'assurer une observation fine des minéraux à haute tension.

2.6.5 Analyse élémentaire par combustion

La détermination de la fraction massique des éléments du MREA peut se faire par Analyse Elémentaire par Combustion. C'est une méthode courante en chimie analytique pour déterminer la composition élémentaire d'un matériau solide. Des échantillons du MREA sont prélevés à divers endroits du pilote. Le principe de la méthode est de brûler complètement un échantillon de solide à une température élevée de 1025°C, en présence d'un flux d'oxygène. Cette combustion entraîne la conversion de tous les éléments du solide en oxydes. Les oxydes formés sont ensuite piégés et absorbés par des réactifs appropriés, tels que des acides ou des bases, pour former des sels solubles. Les sels solubles formés peuvent alors être analysés quantitativement pour déterminer les concentrations en éléments individuels. La combustion à 1025°C peut entraîner la perte de certains éléments volatils ou sensibles à la température, ce qui peut affecter les résultats d'analyse.

2.7 Méthodologie électrochimique spécifique adoptée

Afin d'effectuer les différentes techniques de mesure, une boucle de tests est mise en place. Il s'agit d'un enchainement des différentes techniques de mesure, en laissant néanmoins le temps au système de revenir à l'équilibre.

** Pour l'ECR et ses variantes, l'expérience dure quelques jours (3 à 4 jours). Un temps assez court pour qu'un état d'équilibre se manifeste à la surface de l'acier (notamment l'éventuelle formation de films passifs). Une série de mesure dite de « tests rapides » peut alors être faite. Plusieurs boucles de l'enchainement ***OCP- Slc-LPR-Tafel-LPR-SIE-LPR-OCP*** sont effectuées. Chaque boucle de mesure dure 4 h. La présence de la méthode de Tafel, provoque une accélération de la corrosion utile indispensable sur des temps d'expérience aussi courts.

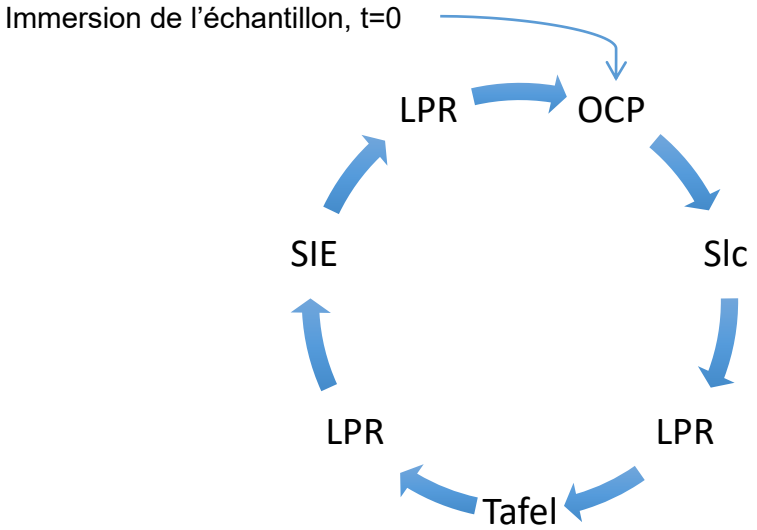


Figure 69 : Boucle de techniques utilisées pour l'étude de la corrosion avec l'ECR et ses variantes.

** Pour l'ECN, l'expérience s'est étalée sur plus de 6 mois. Les tests rapides ne sont donc plus recommandés. La méthode de Tafel en particulier n'est pas adaptée à un suivi sur une si longue période. L'échantillon ne serait pas représentatif. La boucle utilisée est **OCP-LPR-CA-VaOCP-SIE-LPR-OCP.** Les techniques sont ici aussi plus espacées. Le tracé de Tafel est remplacé par la VaOCP. La boucle est réalisée 5 fois par expérience, avec une durée d'environ 12 heures par boucle. La durée entre 2 expériences étant de 8 à 10 jours environ. L'objectif est que l'état de surface de l'acier ne soit pas fortement impacté par les mesures électrochimiques. Pour cela, un acier X65

est aussi introduit dans le PSMP. Ce dernier ne sera pas perturbé électrochimiquement au cours de l'expérience, sauf à la fin de l'expérience, où des mesures lui seront appliquées. Ceci non seulement afin de valider l'hypothèse de non perturbation de l'interface, mais aussi de trouver une barre d'erreur pour les mesures effectuées.

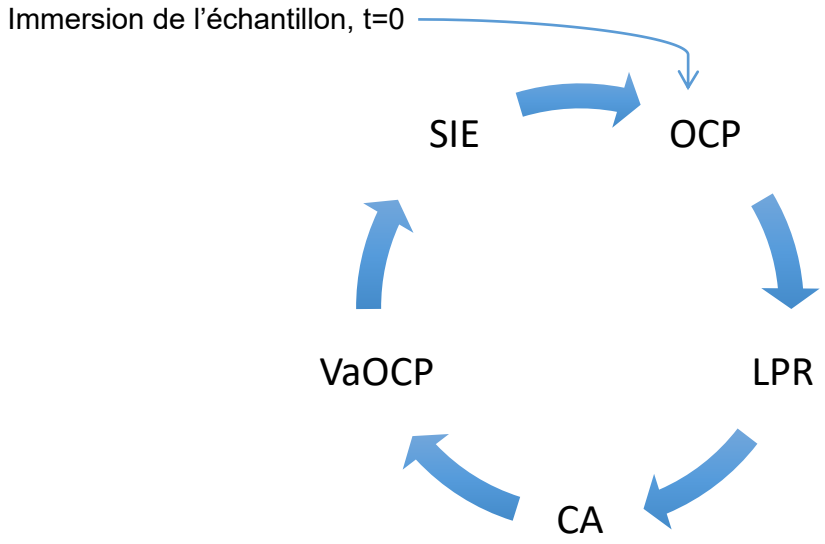


Figure 70 : Boucle de techniques utilisées pour l'étude de la corrosion avec l'Eau de COX Naturelle.

** Pour le *pilotvitcor*, l'enchainement retenu de techniques est **OCP-LPR-CA-SIE-LPR-OCP.** La boucle dure aussi 12 h, et une VaOCP est effectuée uniquement à la fin d'une série de 5 boucles. La série de mesures suivante intervient après 10 jours environ. Pendant ce temps, la même série de mesures est effectuée alternativement sur les 4 autres échantillons d'acier.

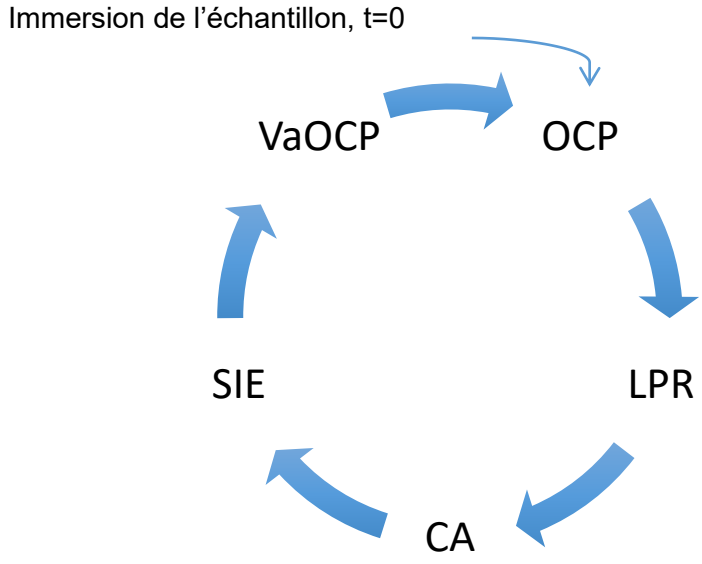


Figure 71 : Boucle de techniques utilisées pour l'étude de la corrosion dans le MREA.

3. Chapitre 3 : Eau de COX Reconstituée et ses variantes

Sommaire

3.1 Introduction 143
3.2 Physico-chimie de l'ECR avec différents barbotages 143
3.3 Potentiel à circuit ouvert (OCP) 146
3.4 Courbes de Tafel 147
3.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 149
3.5.1 Condition A (CO_2 1%, N_2 99) 149
3.5.2 Condition B: H_2S 0.8% CO_2 20%, N_2 79,2% 153
3.5.3 Condition C: O_2 20%, N_2 80% 154
3.6 Vitesses de corrosion 157
3.7 Conclusion 159

3.1 Introduction

Dans le contexte du stockage des déchets radioactifs, l'eau de COX sera soumis à divers environnement, qui modifieront ses caratéristiques. Nous étudions dans ce chapitre trois variations possibles de cette eau de COX en utilisant une eau de COX reconstituée, équilibrée avec différents mélanges de gaz correspondant à différentes conditions à savoir (*tableau 12*) :

Mélange de gaz	Composition volumique de gaz	Condition
A	CO_2 1%, N_2 99%;	Milieu anoxique, condition de l'eau de COX naturelle
B	H_2S 0.8%, CO_2 20%, N_2 79.2%	Milieu sulfuré, hypothèse d'une sulfato-réduction bactérienne importante
C	O_2 20%, N_2 80%.	Milieu oxique à saturation constante en O_2 avec renouvellement d'air constant

Tableau 12 : Mélanges de gaz utilisés pour représenter les différentes conditions auxquelles sera soumis l'eau de COX.

Dans cette partie, nous présenterons d'abord une étude physico-chimique des solutions obtenues, puis les principaux résultats des mesures de corrosion effectuées en laboratoire en mode batch. L'étude électrochimique sera faite avec la méthode de résistance de polarisation linéaire (LPR), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et l'ajustement de Tafel. Les tests sont réalisés à 25 et à 80°C, du fait de l'augmentation attendue de la température dans le stockage, à cause de l'exothermicité des déchets radioactifs.

3.2 Physico-chimie de l'ECR avec différents barbotages

Pour les trois conditions A, B et C, des mesures en continu du pH et du potentiel redox sont effectuées pendant une centaine d'heures en cellule électrochimique thermostatée de 1 L. La *figure 72* présente ce suivi du pH et du potentiel redox (obtenu par une électrode Pt/ ECS ; ECS est à environ +240 mV/ENH) dans les trois conditions et à deux températures différentes 25 et 80 °C.

Dans chaque cas, on observe une stabilisation rapide du pH, conditionnée par la solubilisation du dioxyde de carbone et des sulfures. Notons que l'augmentation de la température de 25 à 80°C, fait diminuer le pH et cela à cause de la dépendance inversement proportionnelle du pH (en nF/RT) en température.

En effet, la nature du mélange des gaz utilisés pour le barbotage, ainsi que la température conditionnent le pH, le potentiel redox, le taux de sulfures, et l'alcalinité de la solution. La teneur en CO_2 dissous dans la solution agit directement sur le pH en l'abaissant. Lors de la solvatation du CO_2, il se forme de l'acide carbonique H_2CO_3, un diacide qui peut libérer deux protons selon les équations Eq. 110 et 111 :

$$H_2CO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HCO_3^- \quad pKA1 = 6.4 \text{ à } 25°C \text{ et } 6.2 \text{ à } 80\,°C \quad (110)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-} \quad pKA2 = 10.1 \text{ à } 25°C \text{ et } 10.11 \text{ à } 80\,°C \quad (111)$$

En barbotant avec du CO_2 uniquement (condition A), le pH se stabilise en quelques minutes, et la solution obtenue est légèrement plus acide à 25° C (pH=6) qu'à 80°C (pH=6.2) (58-A). Ceci s'explique par le fait que la solubilité du CO_2 dans l'eau diminue avec la température, tellement qu'elle compense la diminution du pH du fait de l'augmentation de la température.

Pour la condition B, en plus du CO_2, les sulfures contribuent également à l'acidification du milieu. Comme pour le dioxyde de carbone, H_2S se comporte comme un diacide faible en solution, selon les équations Eq. 97 et 98 :

$$H_2S + H_2O \rightarrow HS^- + H_3O^+ \quad ; \quad pKA1 = 7 \text{ à } 25°C \text{ et } 6{,}53 \text{ à } 80°C \text{ (112)}$$

$$HS^- + H_2O \rightarrow S^{2-} + H_3O^+ \quad ; \quad pKA2 = 12{,}97 \text{ à } 25°C \text{ et à } 11{,}57 \text{ à } 80°C \text{ (113)}$$

La mesure de pH dans la solution avec barbotage du mélange B donne une valeur de 4.5 à 25°C, plus acide que le barbotage à 80°C (4,8-5,2) ; ces valeurs étant inférieures à celles obtenues dans les conditions A.

Dans le cas de la condition C, où de l'oxygène et l'azote sont barbotés, le pH mesuré est neutre (pH=7 à 80°C) ou proche (pH= 6 à 25°C).

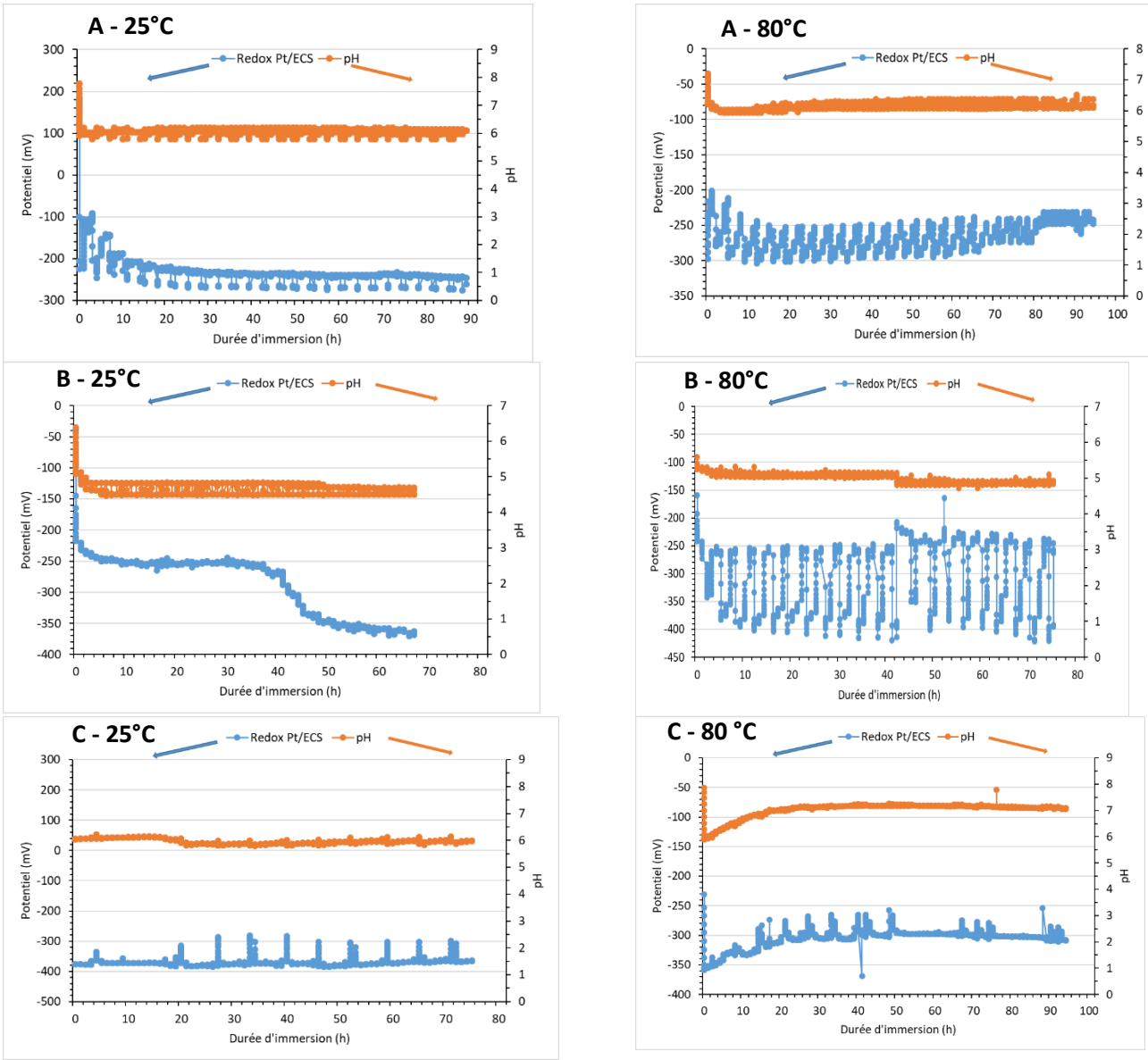


Figure 72 : Potentiel redox et pH de l'ECR sous différentes conditions (A : CO_2 1%, N_2 99%; B :H_2S 0,8% CO_2 20%, N_2 79,2% et C : O_2 20 %, N_2 80%°).

La loi de Henry établit la fraction molaire d'un gaz en solution en fonction de sa pression partielle dans le gaz en équilibre avec la solution. La concentration attendue, par exemple pour les sulfures peut donc être calculée par l'Eq. 114 :

$$x_{\sigma}^{l} = P_{\sigma}\, H_{\sigma,s} \quad (114)$$

Où x_{σ}^{1} est la fraction molaire de sulfures en solution. P_{σ} est la pression partielle des sulfures (ici 0.01 atm). $H_{\sigma,s}$, est la constante de Henry (atm^{-1}).

La force ionique diminue la valeur du coefficient de Henry (compétition entre les ions solubles et les gaz dissous). Pour la solution synthétique calculée à partir de la concentration en ions majeurs (*tableau 13*) utilisés pour la préparation de l'ECR est de 0.1 M. Ce qui donne à 25°C un coefficient de Henry de 2.72 atm^{-1}, proche du coefficient de Henry dans l'eau pure (2.71 à 25°C). A 80°C, le coefficient obtenu est de 3,10 contre 3,09 [143] [144].

L'influence des constituants principaux de l'ECR (*tableau 6*) sur la solubilité des sulfures en milieu aqueux est donc très faible. Avec les valeurs obtenues, la concentration en sulfures est presque 2,5 fois plus élevée à 25°C que celle à 80°C. Les valeurs de concentrations sont données dans le *tableau 13*, et sont comparées aux mesures obtenues avec une titration potentiométrique d'un échantillon de la solution avec une solution de nitrate de mercurique, $Hg(NO_3)_2$.

Température	**25°C**	**80°C**
Constante de Henry (log K_H)	2,72	3,10
Concentration théorique (ppm)	29	12
Concentration mesurée à l'équilibre (ppm)	26-28	9-11

Tableau 13 : Concentration en sulfures théoriques et mesurées pour le barbotage à 80°C et 25°C du mélange ***B : H_2S 0.8% CO_2 20%, N_2 79,2%.***

Le potentiel redox obtenu est quasi-similaire pour les deux températures: entre -300 et -200 mV/ECS, soit entre -60 et +40 mV/ENH. Les conditions anoxiques dans la cellule sont donc atteintes, et est en accord avec les valeurs mesurées de l'eau de COX sur site (-210 à -180 mV/ECS) (voir chapitre 4).

Sur la *figure 72*, les fluctuations importantes de potentiel sont causées par les mesures électrochimiques effectuées à proximité, notamment la méthode de Tafel qui impose des surtensions de plusieurs centaines de mV, perturbant toutes les autres mesures potentiométriques.

Dans la condition B, à 25°C, il se produit après environ 40 h, une nouvelle baisse du potentiel redox. Elle serait liée à un changement dans le couple électrochimique lié aux sulfures.

Dans la condition C, en présence d'oxygène, le pH à l'équilibre est neutre à 80 °C avec un redox de -375 mV/ECS (-130 mV/ENH). Il est utile de rappeler que la solubilité de l'oxygène dans l'eau est 3 fois moindre à 80°C (2,81 mg/L) qu'à 25°C (8,26 mg/L) [145].

A 25°C, le pH est plus faible (pH=6) et le redox se stabilise à -350 mV/ECS (-106 mV/ENH). Ces valeurs de potentiel redox sont finalement assez faibles pour des conditions aérées. Le potentiel redox étant un potentiel mixte, d'autres couples redox différents interviennent dans l'établissement du potentiel redox à la surface de l'électrode de Platine.

3.3 Potentiel à circuit ouvert (OCP)

La variation de l'OCP avec les 3 atmosphères contrôlées différentes est donnée à 25 et 80°C à la *figure 73.* Dans un premier temps, on observe des valeurs d'OCP plus élevés avec les conditions de barbotage avec de l'air. Ceci s'explique par le fait qu'avec un milieu aéré, la réduction de l'oxygène est la principale réaction se produisant sur l'électrode d'acier. Cette réaction a lieu à des potentiels plus anodiques que les réactions de réduction de l'eau ou du proton H^+. Ceci résulte par un déplacement de l'OCP (potentiel auquel le courant anodique compense exactement le courant cathodique) vers des valeurs plus élevées. Ceci a pour conséquence qu'un OCP plus élevé de l'acier ne signifie en aucun cas un anoblissement de l'acier par rapport aux autres conditions.

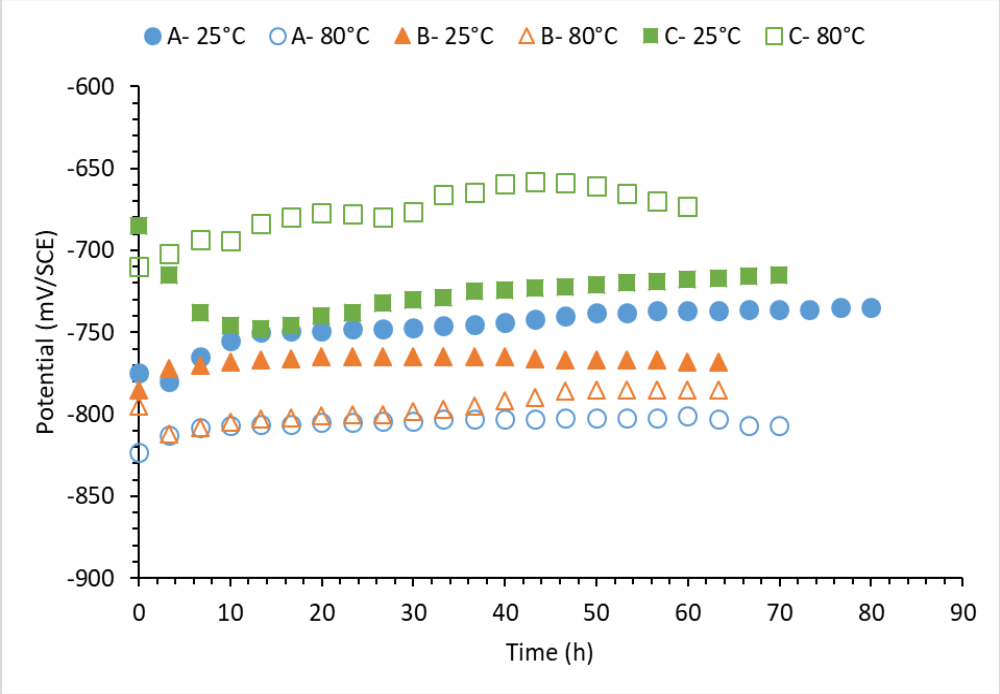


Figure 73 : Variations temporelles de l'OCP à 25 et 80°C pour différentes conditions (A : CO_2 1%, N_2 99%; B : H_2S 0,8% CO_2 20%, N_2 79,2% et C : O_2 20 %, N_2 80%°).

Dans le cas des atmosphères A (99% N_2, et 1% CO_2) et B (20% N_2, 0.8% H_2S et 79.8% CO_2), on observe une grande stabilité temporelle des valeurs d'OCP. On constate que les valeurs d'OCP sont principalement impactée par la température. En effet, les valeurs d'OCP les plus cathodiques sont obtenues à 80 °C, les valeurs étant très proches pour ces deux atmosphères A et B (autour de -820 mV/SCE). Les sulfures entrainant généralement l'OCP vers des valeurs très négatives, il est intéressant de noter ici que la valeur de l'OCP est plus basse à 80°C, alors que l'H_2S est plus soluble dans l'eau à 25°C [146].

Dans la condition C, en présence d'oxygène à 25°C, on observe une chute importante de l'OCP pendant les 10 premières heures de -690 mV/SCE à -750 mV/ECS. Le potentiel se stabilise ensuite autour de -730 mV/ECS durant le reste de l'expérience. La diminution rapide du potentiel dès les premières heures pourrait être associée à la formation d'une interface à la surface de l'acier, à l'adsorption d'espèces ou à un désanoblissement de l'acier. A l'inverse à 80°C, la valeur de l'OCP subit une légère remontée pendant les 60 heures de mesures. De façon logique, les valeurs à 80°C sont plus élevées qu'à 25°C dès les premières heures.

3.4 Courbes de Tafel

Les courbes de polarisation obtenues présentent une forme permettant pour la plupart l'utilisation des droites de Tafel anodiques et cathodiques par l'apparition d'une portion linéaire. Un courant de corrosion et des coefficients de transfert anodiques et cathodiques sont alors déterminés. Cependant, en présence de processus de diffusion, la détermination de paramètres cinétiques reliés à la corrosion est plus délicate.

Les *figure 74-a et 74-b* montrent l'évolution des courbes caractéristiques I-E obtenues au cours du temps (de la première heure de mesure, H-1, à H-80) avec une électrode de travail en acier pour la condition A : 99 % N_2 et 1 % CO_2 à respectivement 25 et 80 °C.

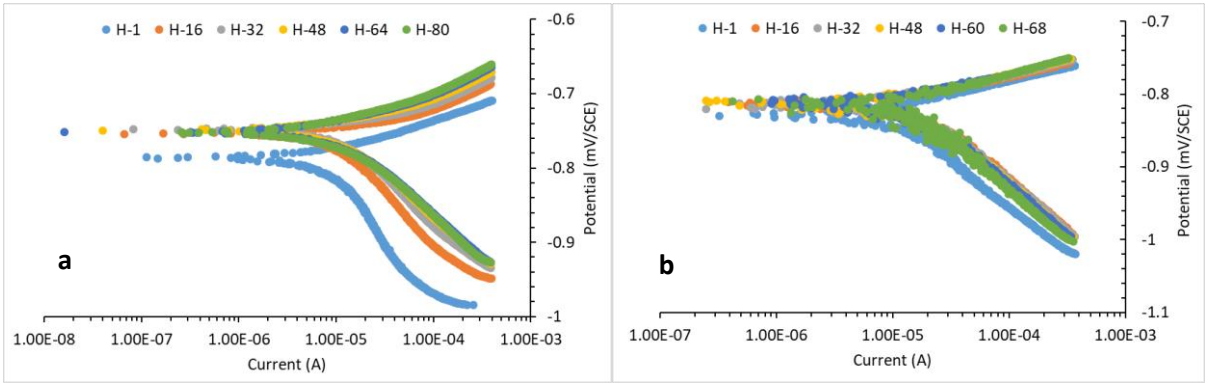


Figure 74 : Courbes potentiostatiques obtenues avec une X65 dans une ECR avec barbotage d'un gaz composé de 99 % N_2 et 1 % CO_2. a : 25°C, b : 80°C. H-1 signifie première heure de mesure.

A 25°C, il y a une quasi-stabilité de l'activité anodique (β_a entre 40 et 60 mV/décade). On assiste à une augmentation de l'activité cathodique qui se traduit par la chute de la valeur de la pente cathodique de Tafel avec le temps (β_c =180 mV/décade en début d'expérience, puis stabilisation autour de 110 mV/déc après quelques heures). Ainsi, après 48 h, à 25°C, β_c =112 mV, tandis β_a=48 mV. Il en résulte donc un coefficient de Stern-Geary de B = 14,49 mV et un courant de corrosion de 9,87 µA/cm².

A 80°C, les courbes montrent moins de variabilité avec le temps. Après 48 h, on obtient : β_a =53 mV, β_c =107 mV, B=14.39 mV, I_{corr} =5.35 µA/cm².

La *figure 75* présente les courbes I-E stabilisées en utilisant toutes les conditions opératoires après 48 heures (équilibre physico-chimique atteint). Les valeurs E_{corr} obtenues à partir des courbes de Tafel sont similaires à celles obtenues à partir des mesures OCP préalables à chaque polarisation. Ce qui indique une influence limitée de courants capacitif ou inductifs pendant les mesures potentiodynamiques, au moins autour du potentiel de corrosion [147].

Pour les conditions B en présence de sulfures, les courbes de Tafel présentent rapidement un comportement linéaire permettant l'utilisation de l'ajustement de Tafel. Initialement à 25°C, les coefficients anodique et cathodique sont respectivement de 43 et 202 mV/décade. Ce qui correspond à B= 15,5 mV. L'activité cathodique augmente ensuite jusqu'à β_c = 111,5 mV/déc., après 80 h, et β_a =80 mV/déc., soit B=20,3 mV. Le courant de corrosion mesuré passe de 20 à 42 µA/cm² après 80 h. L'augmentation du courant de corrosion pourrait être reliée à une activité des sulfures plus importantes. En effet, il a été constaté une baisse du potentiel redox dans cette condition après 40 h.

A 80°C, l'activité anodique est constante (60-70 mV/déc. pendant toute l'expérience) et la pente cathodique passe de 270 à 115 mV/déc. B varie alors entre 20 et 30 mV. Le courant de corrosion reste globalement constant, entre 95 et 100 µA/cm².

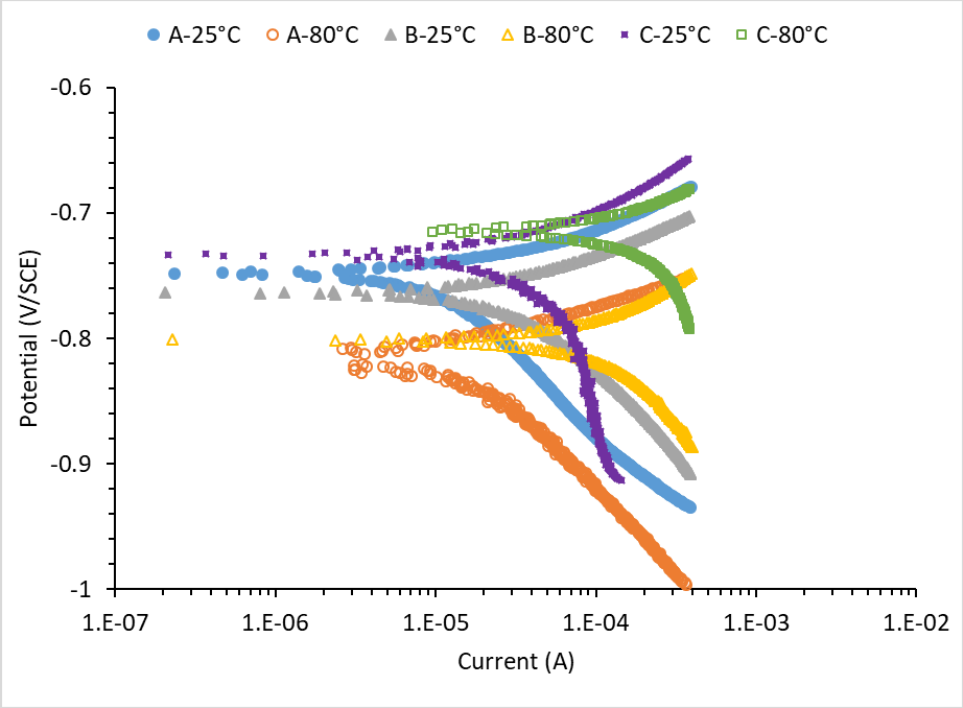


Figure 75 : Courbes de Tafel des différentes conditions de barbotage après 48 h (temps auquel le régime stabilisé est considéré atteint)

Les courbes de Tafel des conditions C, en barbotage d'air, montrent un déclin net de l'intensité du courant aux potentiels cathodiques à 25°C. En effet, lorsqu'on ajuste le modèle en considérant une cinétique d'activation pure, on obtient des valeurs de pentes cathodiques de Tafel très importantes, jusqu'à devenir quasi-infinies (partie cathodique verticale). Ce déclin de l'activité anodique est évidemment attribué à la diffusion de l'oxygène due à la solubilité limitée de l'O_2 dans l'eau. La limitation par la diffusion est constatée malgré l'agitation de la solution. La forme des courbes obtenues suggère une cinétique mixte activation-diffusion. Un courant limite de réduction de l'oxygène peut alors être trouvé : 356 µA/cm² en début d'expérience et 136 µA/cm² après 16 h. Le courant de corrosion est obtenu en ajustant uniquement la partie anodique de la courbe, considéré sous le régime d'activation pure, on obtient respectivement 122 et 41 µA/cm². Le courant de corrosion diminue régulièrement, passant de 41 à 28 µA/cm² (B varie entre 24 et 30 mV) et se stabilise jusqu'à la fin de l'expérience.

A 80°C, la composante diffusive ne disparait pas, due à une plus faible solubilité de l'oxygène. En effet, les courants de corrosion obtenus sont bien plus élevés (200-600 µA/cm²), la cinétique d'oxydation du fer étant accélérée par la température.

Les courbes avec barbotage d'air présentent également aux très fortes surtensions cathodiques une augmentation rapide du courant, qui est attribuée à une nouvelle réaction électrochimique (probablement la réduction du solvant).

En résumé, les mesures de polarisation linéaire pour la méthode de Tafel, ont permis d'avoir un aperçu des mécanismes intervenant dans la corrosion, notamment de la diffusion dans le processus cathodique, observée par les valeurs très élevées des coefficients de transfert cathodiques.

Les mesures de SIE, présentées ci-dessous, permettront d'avoir plus d'informations sur ces mécanismes.

3.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Une étude en spectroscopie d'impédance est aussi effectuée avec les trois conditions à 25 et 80 °C. Une analyse des diagrammes obtenus par condition est effectuée.

3.5.1 Condition A (CO_2 1%, N_2 99)

La *figure 76* présente l'évolution des diagrammes en mode Nyquist à 25°C en condition A. Le diagramme se présente sous forme d'une boucle principale attribuable au transfert de charges (et donc au processus de corrosion). Les variations obtenues à très haute fréquence (>10 KHz) sont difficilement interprétables et sont probablement un artefact de mesure, ou à la présence d'ions ferriques dispersés aléatoirement sur la surface, et ne conférant aucun caractère protecteur.

Un phénomène supplémentaire sous forme de boucle inductive, observé à la *figure 76* après 1 h et 1 jour d'immersion, apparait aux faibles fréquences. Ce phénomène est attribuable à l'adsorption-désorption des espèces électroactives telles que les protons H^+ ou encore les ions Cl^- [148]. L'intensité de la boucle inductive décroit jusqu'à disparaitre complètement à la fin des expériences. L'influence de ces espèces adsorbées pourrait intervenir dans les courbes potentiodynamiques, sous forme d'un courant d'induction, notamment aux surtensions anodiques. La taille de la boucle inductive diminue avec le temps jusqu'à ne plus être visible directement sur le diagramme de Nyquist après 48 h.

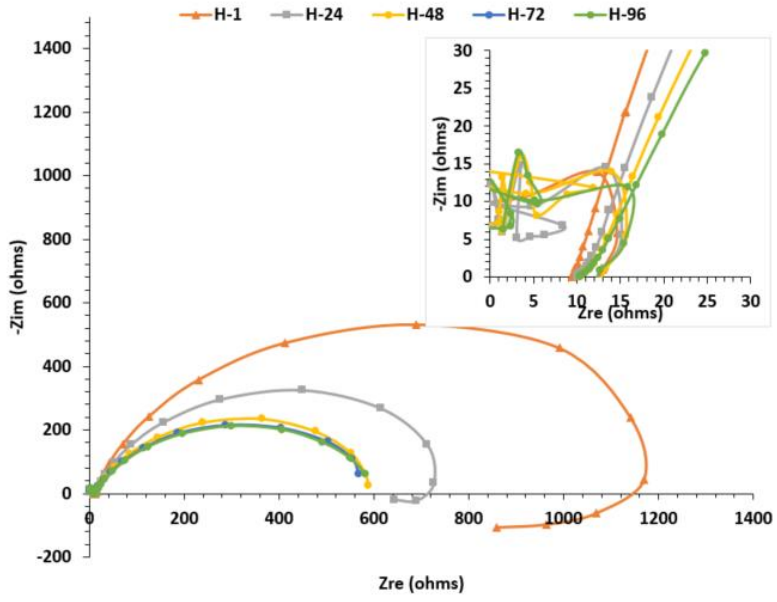


*Figure 76 : Évolution temporelle des impédances dans le plan de Nyquist, condition A-25°C (**CO_2 1%, N_2 99**). S=2 cm^2*

Un circuit électrique équivalent R(Q(R(LR)) correspondant aux 30 premières heures, permettant de prendre en compte l'induction est présenté à la *figure 77* [149]. Ce circuit comporte une résistance d'électrolyte en série avec une CPE en parallèle avec une résistance de transfert de charges, et une induction en parallèle avec une résistance.

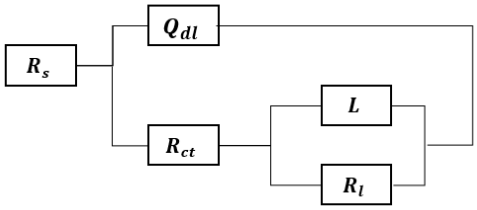


*Figure 77 : Circuit électrique équivalent prenant en compte l'induction aux faibles fréquences en condition A-25°C (**CO_2 1%, N_2 99**). S=2 cm²*

En occultant les points obtenus à très HF (> 10 kHz), la comparaison des données simulées avec les données expérimentales fait apparaitre une bonne adéquation. Les paramètres tels que la R_{tc} et la capacité de la double couche sont alors déterminés (*figure 78*).

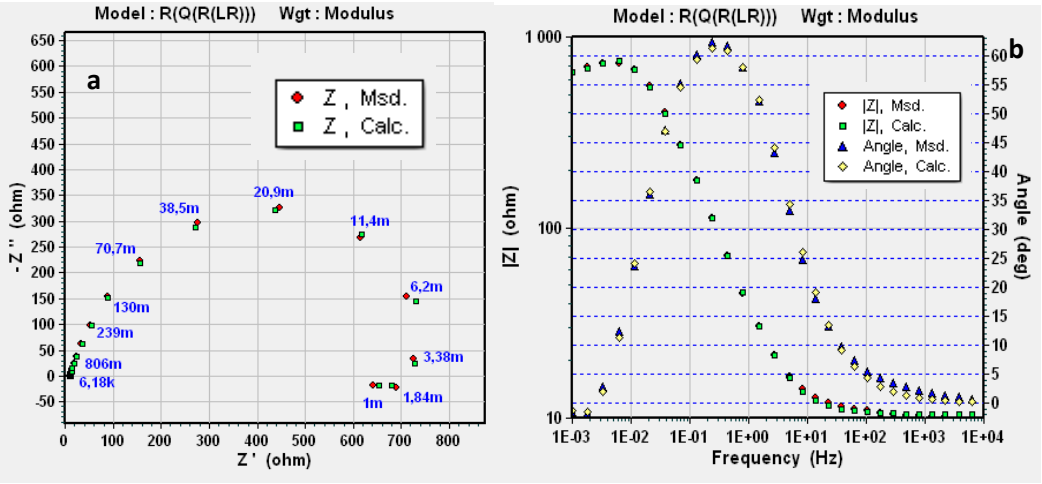


Figure 78 : Simulation à T= 24 h, conditions A-25°C, a) mode Nyquist ; b) mode Bode ; S=2 cm².

A 24 h, la CPE attribuée à la double couche est caractérisée par un coefficient n=0,81 qui traduit une distribution de capacités à la surface de l'acier. La fréquence de coupure associée est de 20 mHz. La relation Eq. 115 permet de calculer sa capacité :

$$Cdl = Y_0\ (\omega_c)^{n-1} = Y_0\ (2\ \pi\ f_c)^{n-1} \qquad (115)$$

La capacité de double couche obtenue est 2,18 mF/cm², très largement supérieure à ce qu'on observe habituellement avec les valeurs de double couche des aciers au carbone (environ 100 µF/cm²). Cette valeur élevée peut être due à la relaxation d'une autre espèce intermédiaire adsorbée, possédant une constante de temps plus élevée, et qui interfèrerait avec la double couche. En introduisant dans le circuit proposé une composante liée à cette relaxation, les valeurs de capacités demeurent toujours élevées.

Une autre explication serait une interférence due à la couche de produits de corrosion, si elle est poudreuse, et conductrice, qui entrainerait une augmentation de la surface spécifique de l'acier par rapport à la distribution primaire de courant. La surface effective polarisable serait alors beaucoup plus grande et pourrait expliquer les valeurs élevées de capacités observées (la capacité est une mesure indirecte de la surface de l'interface), de même qu'une partie de la distribution de capacités observées. Dans l'expérience menée (*figure 79*)Figure 79 : Évolution de la capacité de la double couche et du coeficient de dispersion en fonction du temps, la capacité calculée augmente avec le temps, en même temps que la valeur du coefficient n qui diminue, renforçant cette seconde hypothèse [150] [151] [152].

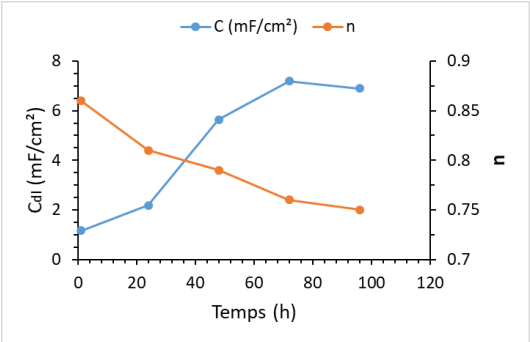


*Figure 79 : Évolution de la capacité de la double couche et du coeficient de dispersion en fonction du temps, condition A-25°C (**CO_2 1%, N_2 99**).*

Au-delà de 30 heures, la composante inductive disparait, et le circuit R(QR) (Randles simplifié) simule correctement les données. Le *tableau 14* donne les résultats de la simulation après 24 et 96 h avec les deux circuits proposés.

	Temps d'immersion (h)			
Elément de circuit	**24 h**		**96 h**	
	Valeur	Erreur (%)	Valeur	Erreur (%)
R_s (ohms)	10,49	0,9	5,29	1,077
Yo	$6,407* 10^{-3}$	1,35	$2,042\ 10^{-2}$	1,443
n	0,81	0,73	0,774	0,818
R_{ct} (ohms)	635,6	2,63	458,9	2,46
L (H)	$1,029\ 10^{4}$	17,11	-	-
R_l (ohms)	258,4	10,78	-	-
C_{dl} calculé (F)	$4,35\ 10^{-3}$	-	$6,9\ 10^{-3}$	-

Tableau 14 : Résultats de la simulation de l'impédance obtenue à deux temps d'immersion pour les conditions A-25°C ; S=2 cm²

On observe une diminution de la résistance de transfert de charge, montrant le caractère non protecteur de cette couche de produits de corrosion jusqu'à stabilité après 48 h et pendant les 48 h suivantes. Comme le montre la *figure 80*, à 80°C, une seule boucle capacitive est visible dans le diagramme de Nyquist, variant très peu au cours de l'expérience. Les points aux très HF sont aussi considérés comme des artefacts de mesure.

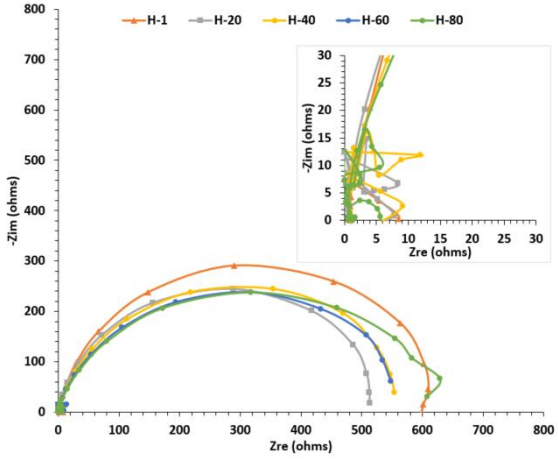


Figure 80 : Évolution temporelle des impédances dans le plan de Nyquist, condition A-80°C (CO_2 1%, N_2 99). S=2 cm²

La contribution inductive est suspectée aussi dans le cas à 80°C. En effet, à H-1, l'extrémité de la courbe aux faibles fréquences montre un début de courbure de la courbe vers l'intérieur. Elle aurait certainement été plus visible si l'expérience était menée sur des fréquences plus faibles à 1 mHz. Cette inductance n'est cependant pas suffisamment influente pour alourdir le circuit électrique équivalent aux faibles fréquences. Par contre, l'analyse de la variation de la phase dans le diagramme de Bode révèle l'existence d'une constante de temps supplémentaire entre 1 Hz et 1 mHz, que nous avons tenté de modéliser par le circuit R(Q(R(QR)) [11][149], soit une pseudo-capacité supplémentaire associée à des phénomènes d'adsorption et de désorption à la surface de l'acier. Elle donne des résultats satisfaisants (*figure 81*).

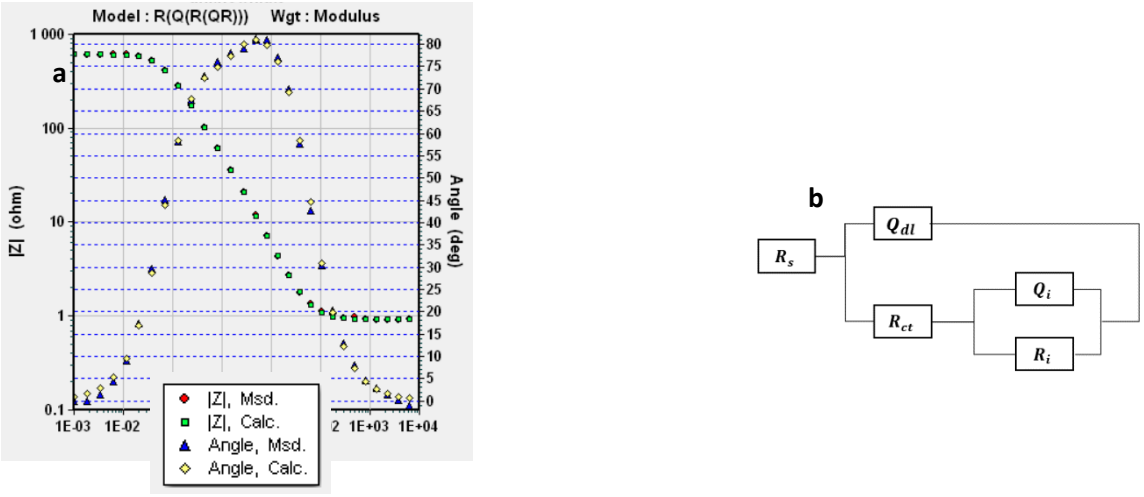


Figure 81 : a) Simulation réalisée à t=1 h pour la condition A-80°C dans le diagramme de Bode ; b) circuit équivalent prenant en compte une pseudo-capacité suppémentaire [11] et résultats de la simulation.

Les résultats sont donnés dans le *tableau 15*.

Elément de circuit	Valeur	Erreur (%)
R_s (ohms)	9,29	0,961
Q-Yo	2,701 10^{-3}	4,021
n	0,99	0,865
R_{ct} (ohms)	150,1	21,1
Q-Yo_i	1,834 10^{-3}	9,536
n_i	0,94	5,216
R_i (ohms)	459,6	7,38

Tableau 15 : Résultats de la simulation de l'impédance obtenue pour les conditions A-80°C après 1 h de temps d'immersion ; S=2 cm^2

A 80°C, la distribution des capacités si on considère une seule CPE est moins importante (n>0,94 pendant toute l'expérience) que précédemment. Avec le circuit proposé, on trouve (n>0,97) pour la CPE de la double couche, qui peut être assimilée à une capacité pure. Les valeurs de la capacité obtenues demeurent toujours élevées (1,35 mF/cm²). La simulation montre qu'une grande partie de la résistance de polarisation est en fait due au phénomène pseudo-capacitif obtenu en faibles fréquences. Les polarisations linéaires ne sont donc pas adaptées pour l'évaluation de la vitesse de corrosion dans ces cas.

Aucun film passif en HF n'est identifié sur les deux courbes dans le diagramme de Nyquist, suggérant que l'acier demeure dans un état actif pendant toute l'expérience.

3.5.2 Condition B: H_2S 0.8% CO_2 20%, N_2 79,2%

L'évolution des impédances obtenues dans la condition B est présentée à la *Figure 82*. A 25°C, elle révèle comme avec le barbotage du mélange A, un début d'adsorption dans les faibles fréquences au tout début de l'immersion. Les sulfures H_2S s'adsorbent facilement sur l'interface en $Fe(SH)^-_{ads}$ dans les milieux acides (pH= 4 ici). La réaction d'oxydation du fer peut alors est décrite par les équations Eq. 116 à 118 :

$$Fe + H_2O + H_2S \rightarrow Fe(HS^-)_{ad} + H_3O^+ \quad (116)$$

$$Fe(HS^-)_{ad} \rightarrow Fe(HS)^+ + 2e^- \quad (117)$$

$$Fe(HS)^+ + H_3O^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O + H_2S \quad (118)$$

Le circuit électrique équivalent proposé: R(Q(R(LR))) de la *Figure 77* permet d'obtenir une bonne superposition avec l'expérience. Les différents paramètres ainsi obtenus présentent erreur sur les valeurs inférieures à 10% et erreur inférieure à 20% pour les paramètres associés à l'inductance. Une utilisation des fréquences plus basses, inférieures au mHz aurait été nécessaire pour diminuer l'erreur sur la mesure. A partir de 24 h, un circuit R(QR) classique ajuste bien les données, et les phénomènes d'induction sont éclipsés par la capacité de l'interface qui augmente.

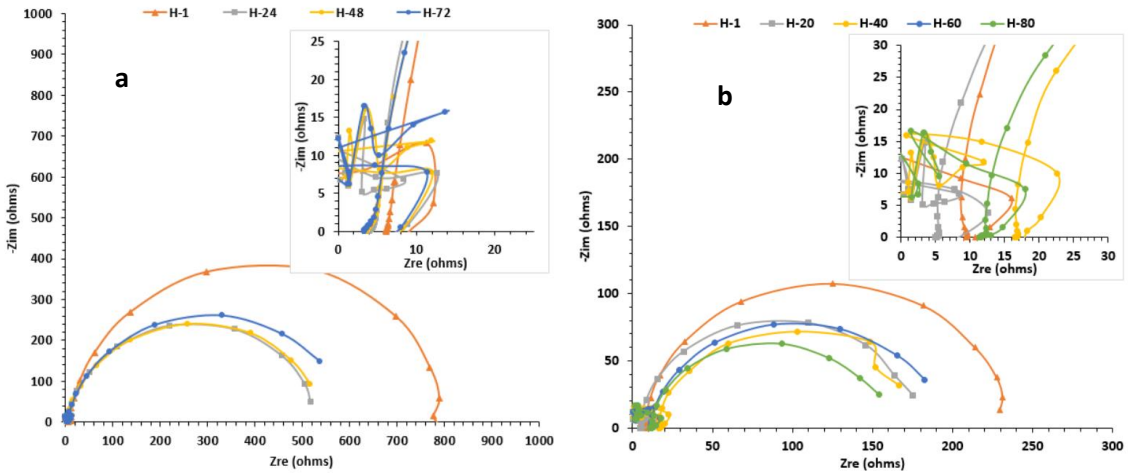


Figure 82 : Évolution temporelle des impédances dans le plan de Nyquist, condtion B- H_2S 0,8% CO_2 20%, N_2 79,2%.

A 80°C, le même circuit prenant en compte l'adsorption aux faibles fréquences est utilisé en début d'expériences. Cependant, à partir de 20 h d'immersion, aux fréquences basses, une nouvelle constante de temps est mise en évidence. La boucle ne possède plus son arrondi caractéristique aux faibles fréquences. L'introduction d'une composante liée à la diffusion permet de modéliser les données. Le circuit de Randles est alors utilisé R(Q(RW)). Le processus diffusionnel est lié à la réduction de l'H_2S à l'électrode, qui contribue directement à la réaction inverse de l'oxydation du fer, et est responsable du fait que la boucle du transfert de charges ne soit pas complète (voir l'allure du diagramme de Nyquist de l'acier passif en *Figure 47*.

$$2H_2S + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HS^- \qquad (119)$$

Malgré l'agitation de la solution qui augmente le transfert de l'H_2S vers la surface du métal et accroît la densité de courant cathodique par réduction de la couche de diffusion, l'hypothèse de la couche de diffusion semi-infinie est celle qui ajuste le mieux les données.

La résistance de transfert de charge ainsi obtenue permet de calculer une vitesse de corrosion. La SIE ne met pas en évidence de couche protectrice, ni de phénomène d'inhibition. Le temps d'immersion est vraisemblablement trop court et la concentration en H_2S trop importante.

3.5.3 Condition C: O_2 20%, N_2 80%

La *figure 83* montre qu'en présence d'oxygène, il y a, en plus de la boucle principale, une nouvelle interface qui apparait dans les faibles fréquences, qui pourrait s'agir soit d'un phénomène de désorption qui se produit à l'interface, soit d'une résistance due à la diffusion de l'oxygène. L'analyse des courbes de polarisation indiquent une contribution de la diffusion. Nous sommes alors dans un régime mixte activation-diffusion.

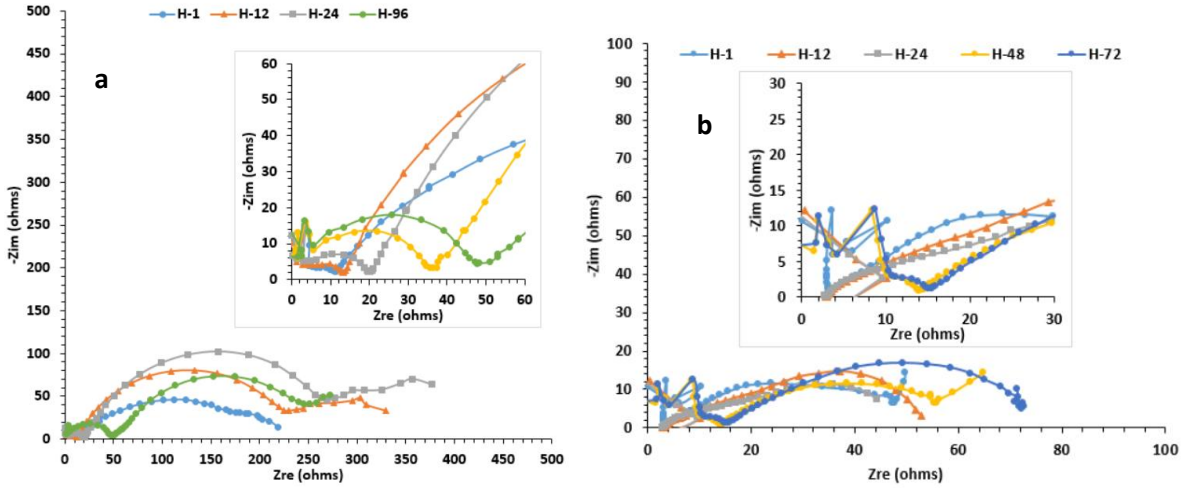


Figure 83 : Évolution temporelle des impédances dans le plan de Nyquist, condition C : O_2 20%, N_2 80%. a : 25°C, b : 80°C, S=2 cm^2

Une autre petite boucle capacitive apparaît à très haute fréquence dès le début de l'immersion à 25°C. Elle est différente des artefacts rencontrés pour les mesures à HF des autres conditions. La résistance associée est initialement d'environ 10 ohms, et augmente régulièrement à 25°C. Son diamètre passe de 10 à 50 ohms (5 à 12% de la valeur de la résistance de polarisation obtenue). Elle est donc attribuée à la formation progressive d'une couche de produits de corrosion (oxydes et hydroxydes de fer) en milieu aéré. A 80°C, la boucle HF est absente au début de l'immersion et n'apparait qu'au bout de 48 h et demeure constante jusqu'à la fin de l'expérience (la formation d'une couche de produits de corrosion à 80°C se fait plus tardivement).

A 25°C, le circuit proposé R(Q(R(Q(RO))), présenté à la *figure 84*, prend en compte le processus de diffusion de l'oxygène. La présence d'agitation de la solution entraine l'existence une couche diffuse d'épaisseur finie (représentée par l'élément O) au lieu d'une diffusion semi infinie de type W (Warburg), entrainant la présence une résistance de transfert de charges [153].

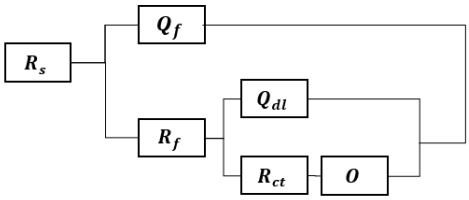


Figure 84 : Circuit équivalent R(Q(R(Q(RO))), utilisé pour modéliser l'interface de la condtion C : CO_2 20%, N_2 80% à 25°C.

Un ajustement numérique acceptable (*figure 85)* est obtenu (moins de 5% d'erreur sur les valeurs de Q_{dl}, R_{ct} et des paramètres O). La valeur de l'épaisseur de la couche diffuse δ peut être calculée, Eq. 120 :

$$\delta = B_O * \sqrt{D_{O_2}} \qquad (120)$$

Avec B_O, un paramètre lié à la définition de l'élément O, fourni par la simulation, et $D_{O_2} = 2{,}1 * 10^{-5}\ \frac{cm^2}{s}$, le coefficient de diffusion de l'oxygène à 25°C. On trouve alors à t=12 h une valeur de $B_O = 11{,}6,$ ce qui donne $\delta = 0{,}53\ mm$.

Une valeur relativement importante, explicable par une agitation faible, loin de l'électrode de travail.

Le calcul de la densité de courant de corrosion en utilisant dans la formule de Stern-Geary et R_p, n'est pas justifié théoriquement, car $R_p \neq R_{ct}$. La formule de Stern et Geary ici utilise R_{ct} [154].

Le coefficient n de la Q_{dl} varie entre 0,74 et 0,81 à 25°C, traduisant une hétérogénéité de surface importante.

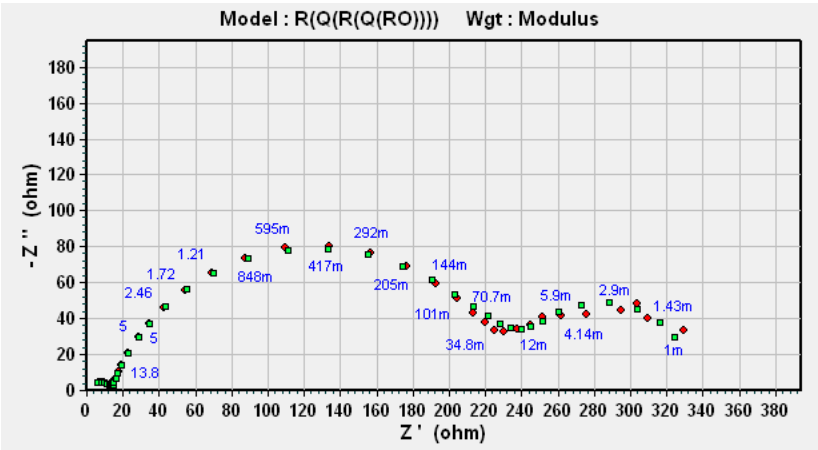


Figure 85 : Simulation réalisée à T= 12 h, conditions C-25°C, Diagramme de Nyquist ; S=2 cm^2

Les résultats sont donnés dans le *tableau 16*.

Elément de circuit	Valeur	Erreur (%)
R_s (ohms)	2,36	19,43
Y_o	1,231 10^{-5}	25,4
n_f	0,838	3,74
R_f (ohms)	11,25	4,83

Y_{dl}	$1{,}834\ 10^{-5}$	1,53
n	0,79	0,59
R_{ct} (ohms)	215,5	0,92
O-Y_o	0,109	1,1
O-B	11,6	4,15

Tableau 16 : Résultats de la simulation de l'impédance obtenue pour les conditions C-25°C, S=2 cm².

A 80°C, le circuit utilisé au début de l'immersion est R(QR(RO)) est représenté à la *figure 83*. Il met en parallèle les résistances anodique et cathodique. La réaction cathodique étant limitée par la diffusion, l'élément O y est aussi introduit.

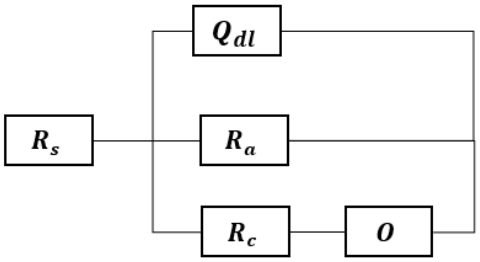


Figure 86 : Circuit équivalent R(QR(RO)) utilisé pour modéliser l'interface de la condition C-80°C CO_2 20%, N_2 80%.

L'erreur maximale dans la simulation est de 11%, et la vitesse de corrosion est donnée par la relation Eq. 121 [155].

$$I_{corr} = \frac{\beta_a}{2.3 * R_a} \qquad (121)$$

L'épaisseur de couche de diffusion calculée $\delta = 0.18\ mm$ est du même ordre de grandeur qu'à 25°C.

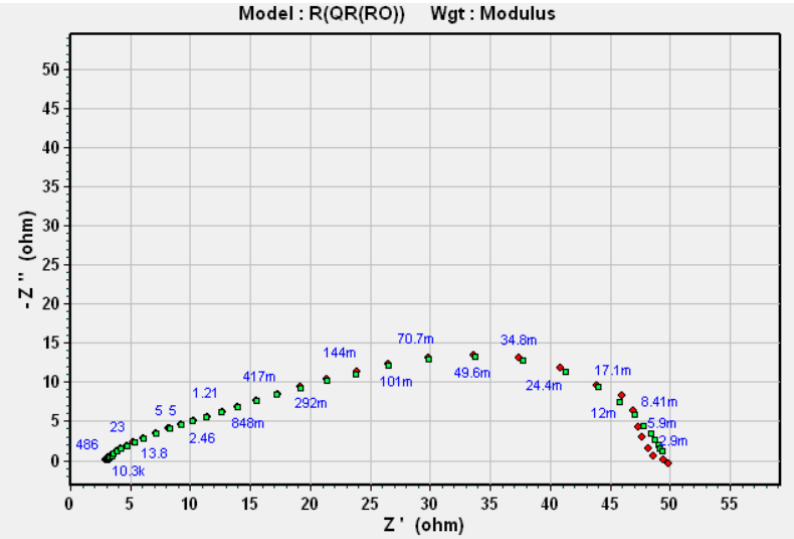


Figure 87 : Simulation réalisée à t= 1 h conditions C-80°C, Diagramme de Nyquist ; S=2 cm².

3.6 Vitesses de corrosion

La *figure 88* présente la comparaison des densités de courant de corrosion temporelles estimées à partir des trois méthodes Tafel, LPR et SIE pour les trois conditions aux deux températures. Le *tableau 17* fait un récapitulatif et donne les valeurs de densité courant de corrosion à la fin des expériences pour les différentes techniques pour les trois conditions et les deux températures.

	Densité de courant de corrosion (µA/cm²) à 60 h		
Condition	**LPR**	**SIE**	**Tafel**
A-CO_2 1%, N_2 99%;25°C	28	25	10
A- CO_2 1%, N_2 99%; 80°C	11	32	7
B- H_2S 0,8% CO_2 20%, N_2 79,2%; 25°C	43	39	37
B H_2S 0,8% CO_2 20%, N_2 79,2% ; 80°C	138	132	103
C -O_2 20%, N2 80%, ; 25°C	62	81	37
C- O_2 20%, N2 80%, ; 80°C	236	580	435

Tableau 17 : Comparaison des valeurs de densité de courant de corrosion ($\mu A/cm^2$) obtenues avec les différentes techniques pour toutes les conditions à t=60 h d'immersion.

Pour la LPR, la densité de courant est calculée en utilisant la valeur de résistance de polarisation, avec un paramètre B provenant des pentes obtenues avec l'extrapolation de Tafel. Il existe une dispersion intrinsèque relativement importante, avec la LPR. Il a été constaté après la campagne expérimentale que certaines mesures LPR ont été effectuées dans un temps trop proche après des mesures Tafel de sorte que l'interface de l'acier n'est pas suffisamment revenue à l'équilibre.

Tout d'abord, on observe que les vitesses de corrosion obtenues avec les 3 méthodes (SIE, LPR, TAFEL) sont du même ordre de grandeur (*Figure 88*). Les valeurs obtenues avec LPR et SIE présentent les plus grands écarts les conditions A-80°C, C-25°C et C-80°C dans ces conditions, outre le transfert électronique, il est apparu un phénomène diffusif ou bien capacitif ce qui rend alors invalide l'hypothèse du régime d'activation pur. Dans ces cas, la LPR sous-estime la vitesse de corrosion de l'acier.

La méthode de Tafel donne aussi quasi-systématiquement des valeurs inférieures de densité de courant de corrosion (*figure 88*). L'influence des phénomènes d'adsorption (inductive ou capacitive) peut être l'une des explications. Ces phénomènes s'amplifient normalement avec l'augmentation de la polarisation anodique. De même, l'apparition d'une limitation de la diffusion (absente à E_{corr}) aux surtensions cathodiques est connue pour donner avec l'ajustement de Tafel, des vitesses de corrosion plus faibles [85].

Les conditions oxiques sont les plus corrosives dans l'ECR (*Figure 88-C*). En effet, les valeurs de densité de courant de corrosion obtenues y sont bien plus élevées (jusqu'à 580 µA/cm², soit pratiquement 7 mm/an d'épaisseur d'acier consommée. A 25°C, la chute de densité du courant de corrosion observée initialement coïncide avec l'apparition de l'interface supplémentaire identifiée à HF avec la SIE, et avec la chute brusque de l'OCP dans les premières heures d'immersion, traduisant un effet pseudo-passif des produits de corrosion.

Ensuite, la présence de H_2S a un effet accélérateur sur la cinétique de corrosion (*Figure 88-B*). Aucun effet d'inhibition n'a, par ailleurs, été mis en évidence sur le temps d'immersion expérimentée. Les valeurs de densité de courant de corrosion obtenues avec la condition A (*Figure 88-A*), représentatives d'une eau de COX réelle (10-30 µm/an), sont environ 10 fois supérieures à celles que nous avons obtenues à 25°C au contact de l'eau de COX réelle dans une autre étude [156]. La vitesse plus élevée est en partie due à la forte polarisation nécessaire pour l'ajustement de Tafel, qui peut initier la corrosion de l'acier dans le milieu. En effet, la de

densité de courant de corrosion initiale (7 µA/cm²), obtenue avant l'utilisation de la méthode de Tafel, est plus proche des densité de courant de corrosion initiales obtenue également dans l'eau de COX réelle [156]. La température a clairement un effet d'accélération sur la corrosion de l'acier, pour les conditions A, B et C (*figure 88*), malgré la solubilité plus faible à ces températures des espèces oxydantes que sont le H_2S et l'O_2. En effet, en présence d'oxygène, la formation d'une interface de dépôt visible à 25°C n'est pas observée pas à 80°C.

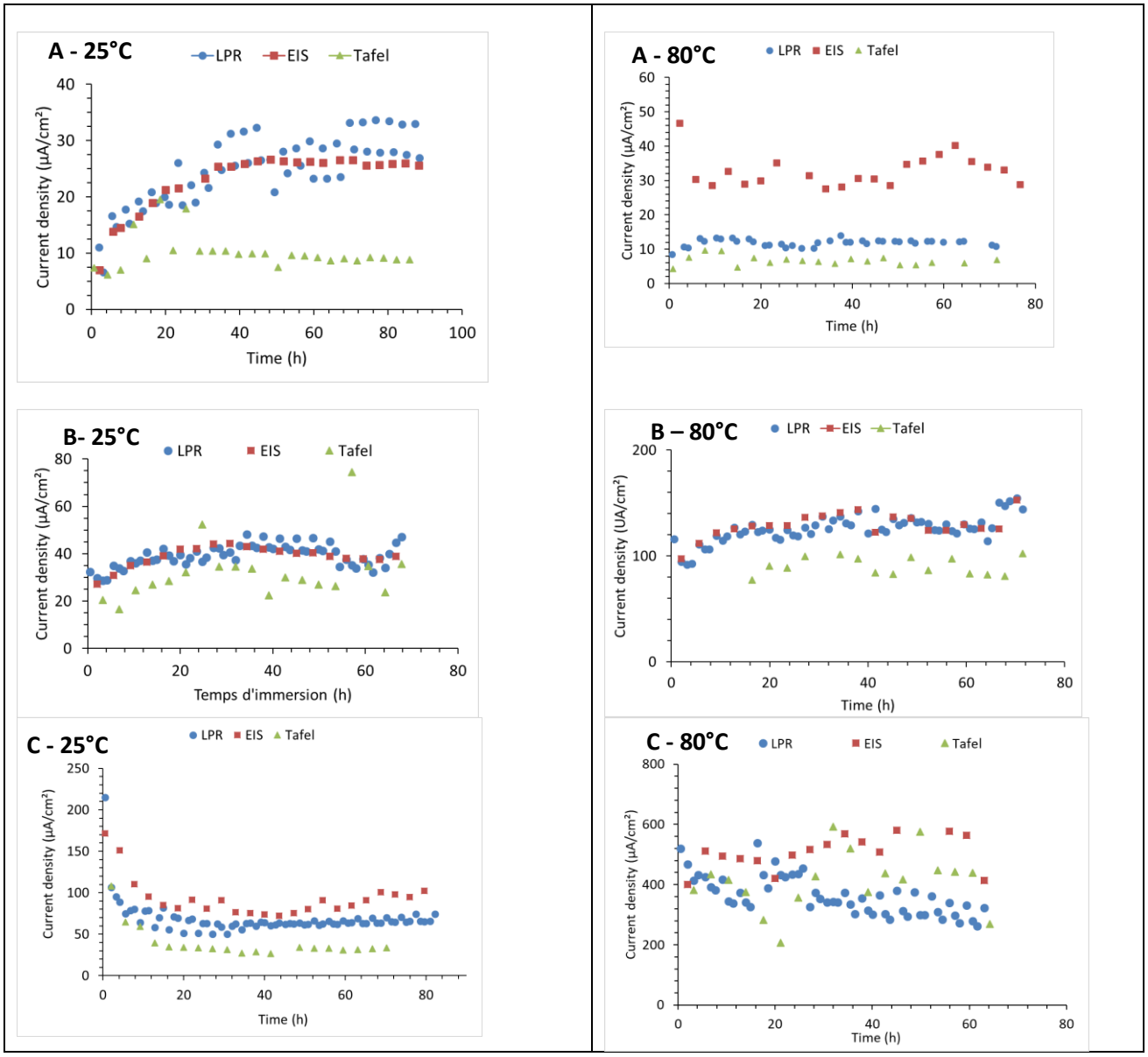


Figure 88 : Variation temporelle de la densité de courant de corrosion pour les conditions A, B et C, et deux températures avec 3 techniques électrochimiques : LPR, SIE, et Tafel.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué des mesures de la cinétique de corrosion de l'acier API 5L X65 en présence d'une solution d'eau de COX reconstituée, mise en équilibre avec 3 mélanges de gaz, pendant 3 à 4 jours, à 25 et 80°C, dans un réacteur agité de type batch de 1 L. La méthode de résistance de polarisation linéaire (LPR), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la méthode de Tafel ont été utilisé. Cependant, la méthode de Tafel, perturbatrice à cause des fortes surtensions qu'elle nécessite, entraine une accélération de l'état de corrosion de l'acier. Des phénomènes supplémentaires sont apparus dans toutes les conditions, invalidant les hypothèses nécessaires pour appliquer les méthodes de polarisation linéaires, telles que la LPR et la méthode de Tafel. La vitesse de corrosion avec les méthodes LPR et SIE a été calculée en utilisant les coefficients de transfert de charges anodiques et cathodiques provenant des pentes de Tafel. Au total, six conditions différentes ont été expérimentées avec les mécanismes déterminés et les vitesses de corrosion évaluées.

La première atmosphère utilisée avait pour but de simuler l'eau réelle de COX (**A: 1% CO_2, 99% N_2**) et se caractérise par une vitesse de corrosion relativement élevée de 200-300 µm/an, en grande partie due aux fortes polarisations de Tafel. Dans ce milieu anoxique, les phénomènes d'interface de l'acier sont principalement la combinaison du transfert de charges associé à une capacité de double couche. Cependant, un phénomène d'adsorption important causé par les ions Cl^- et H^+ se produit dès les premières heures d'immersion, mais diminue progressivement avec le temps. L'adsorption constatée est plus importante à 25°C qu'à 80°C, l'adsorption étant un processus exothermique qui est naturellement favorisé à basse température. À la fin de l'expérience (72-96 heures), un phénomène pseudo-capacitif aux faibles fréquences apparaît, attribué aux phénomènes de relaxation des produits de corrosion, plutôt conducteurs et non protecteurs entraînant une forte augmentation de la capacité interfaciale. La vitesse de corrosion mesurée est de l'ordre de 200-300 µm/an.

En présence de sulfures et d'une quantité plus importante de CO_2 (atmosphère **B : 0,8% H_2S, 20% CO_2, 79,2% N_2**), le pH de la solution chute, passant de 6 dans la condition A à 4-4,5. Des effets d'adsorption de H_2S ont été mis en évidence pendant les premières heures d'immersion. Les sulfures accélèrent la vitesse de corrosion de l'acier, d'autant plus fortement lorsque la température est élevée. La corrosion est d'environ 400 µm/an à 25°C et plus importante (1-1,5 mm/an) à 80°C.

En présence d'oxygène (**C : 20% O_2, 80% N_2**), les vitesses de corrosion sont très élevées initialement, jusqu'à 7 mm/an à 80 °C, et 1,8 mm/an à 25 °C dans les premières heures. Ensuite, une pseudo-passivité est observée sur les diagrammes de SIE à 25°C, ralentissant la corrosion qui passe à moins de 1 mm/an. Le processus est caractérisé par un contrôle de la corrosion par la diffusion de l'oxygène, avec une épaisseur de couche limite estimée à environ 0,5 mm.

Les conditions les plus corrosives sont dans l'ordre : **C à 80°C, B à 80°C, C à 20°C, B à 20°C, A à 80°C et A à 25°C**. Les vitesses de corrosion sont les plus faibles pour le barbotage avec l'atmosphère A (1% de CO_2), soit celle qui imite l'eau porale du COX, lorsqu'elle n'est pas perturbée, ni par une activité bactérienne, ni par une rentrée d'oxygène.

Les vitesses de corrosion obtenues peuvent alors être comparées aux cinétiques de corrosion de l'acier obtenues sur site, dans une eau de COX naturelle, pendant une plus longue période (6 mois) dans le chapitre suivant.

4. Chapitre 4 : Corrosion de l’acier au contact de l’ECN

SOMMAIRE

4.1 Introduction 165
4.2 Évolution de la température 165
4.3 Stabilité des électrodes Ag/AgCl 166
4.4 Potentiels redox 167
4.5 Electrodes Ag_2S/Ag 167
4.6 Mesure du pH 168
4.7 Mesures de corrosion électrochimique sur le triplet incluant l'électrode de travail CS-X65 169
4.7.1 Potentiel à circuit ouvert (OCP) 169
4.7.2 Mesures d'impédance 170
4.7.3 Densités de courant de corrosion. 172
4.7.4 Mesures de corrosion par perte de masse sur l'électrode CS-X65 (travail et libre). 173
4.7.5 Discussion 173
4.8 Conclusion 175

4.1 Introduction

Après les mesures effectuées dans l'eau de COX reconstituée en équilibre avec différents mélanges de gaz, une campagne de 180 jours (du 24 février au 9 Septembre 2023) a été menée au laboratoire souterrain de recherche (LSR) à Bure, pour la mesure de la vitesse de corrosion de l'acier directement au contact de l'eau de COX naturelle. Le dispositif constitué d'électrodes insérées dans deux porte-sondes multi-paramètres (PSMP) a été présenté en §2.4.1. L'ECN arrive directement depuis le forage EPT, passe par le PSMP 1, puis ensuite dans le PSMP2, dans lequel est placé le montage électrochimique à trois électrodes permettant la mesure de la vitesse de corrosion sur une électrode en X65. Une autre électrode X65 free est également placée dans le PSMP2 sur laquelle il n'y a qu'un suivi potentiométrique de son OCP.

La LPR, la EIS, la VaOCP et la chronoampérométrie sont utilisées pour déterminer le comportement électrochimique de l'acier X65 dans ce milieu. En parallèle, des sondes mesurant le pH, le potentiel redox, ainsi que des électrodes $Ag_2S/Ag(s)$ indicatrices de la présence de sulfures sont utilisées pour suivre l'évolution du milieu, notamment les conditions oxiques ou anoxiques. Les données du jour 20 au jour 40 n'ont pas pu être récupérés en raison de problèmes techniques.

4.2 Évolution de la température

La température ayant une importance sur les cinétiques de corrosion, soit en augmentant directement la cinétique, soit en conditionnant la formation ou pas d'oxydes, ou d'autres dépôts, il est primordial d'effectuer son suivi temporel. Les sondes de température utilisées sont situées dans l'armoire, dans laquelle se situent les PSMP.

Elles enregistrent les températures (*figure 89*) à l'intérieur de l'armoire. Ces dernières sont supposées être les mêmes que celles qui règnent à l'intérieur du PSMP2, puisqu'à priori aucun phénomène endothermique, ou exothermique n'est attendu.

De plus, le débit d'arrivée du fluide est faible (1.5 mL/h) pour créer un décalage significatif de température entre l'intérieur du PSMP et l'intérieur de l'armoire. Une augmentation graduelle de la température pendant les 180 jours d'expérience se produit, suivant l'augmentation ambiante de la température.

L'expérience a commencé le 24 Février et s'est terminé le 9 Septembre 2022. Le renouvellement de l'air dans le LSR est assuré par pulsation directe de l'air de la surface vers le fond. En hiver, cet air est réchauffé jusqu'à 20°C, et il n'est pas refroidi pendant l'été.

Par ailleurs, la température dans l'armoire peut monter à cause des appareillages qui sont situés à l'intérieur : un mini-ordinateur SSD, deux pH-mètres, une balance et surtout une imposante centrale d'acquisition des données (60 paramètres).

La température dans l'armoire est comprise entre 26 et 34°C. La différence de 1 ou 2°C entre les températures T1 (MPP1) and T2 (MPP2) est expliquée par le positionnement des sondes de température dans l'armoire, la sonde T1 étant située à proximité d'une veine de dissipation thermique du système d'acquisition des données.

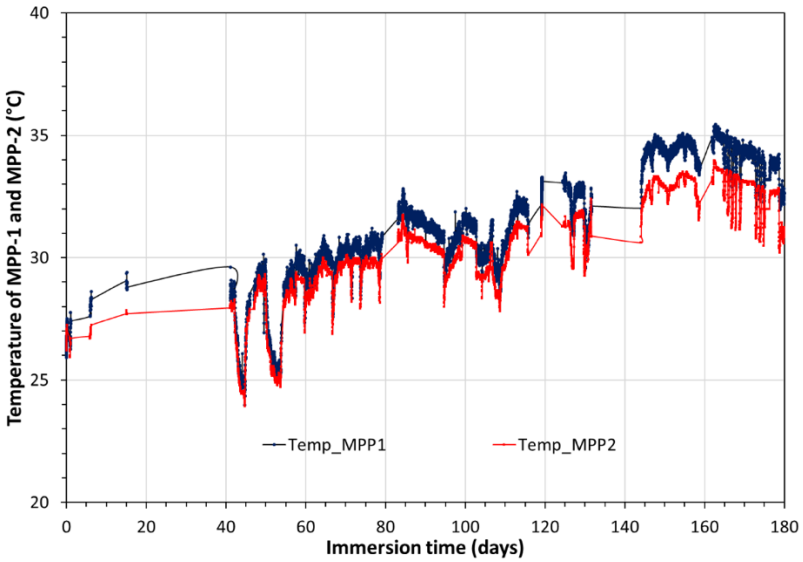


Figure 89 : Évolution temporelle de la température à l'aide des sondes présentes dans l'armoires, mais externes au PSMP2.

4.3 Stabilité des électrodes Ag/AgCl

Les mesures électrochimiques sont faites avec une WE en API 5L X65, une CE en platine, et une RE en Ag/AgCl $_{(s)}$ nommée (AgCl1$_{(s)}$ que nous avons préparé. Cette dernière a montré une grande stabilité et robustesse sur 180 jours, ainsi que les autres références solides $AgCl_2$(s); $AgCl_3$(s) (*Figure 90*). Leur stabilité a été meilleure que celle de la référence d'une électrode de pH de type S :scan. Les électrodes solides Ag/AgCl $_{(s)}$ peuvent être considérées comme des électrodes de référence fiables et robustes pour des mesures électrochimiques de longue durée dans l'eau de COX. L'AgCl1s est donc tout à fait bien indiquée pour être utilisée pour les mesures électrochimiques.

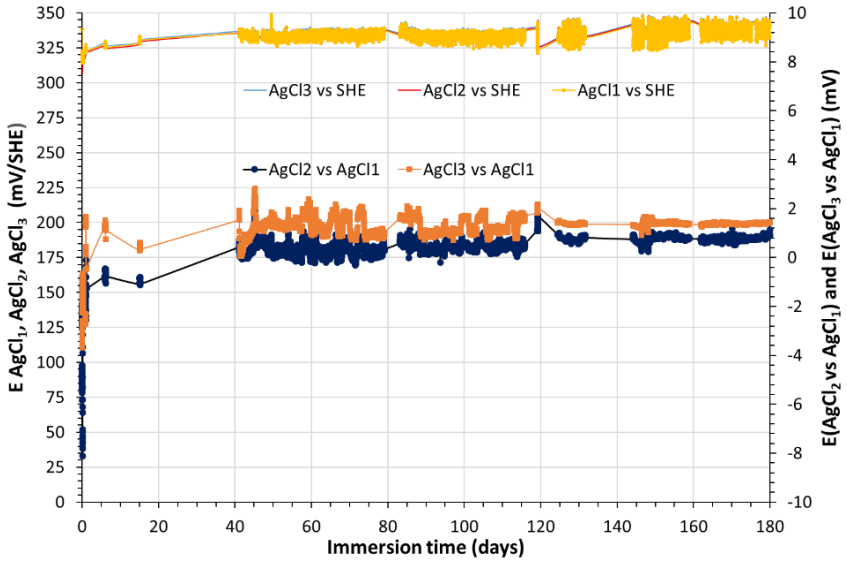


Figure 90 : Variation pendant 180 jours, des valeurs des potentiels (mV) de : i) AgCl2(s); AgCl3(s) versus AgCl1(s). et ii) AgCl1(s), AgCl2 (s); AgCl3(s) versus ENH. La référence conventionnelle utilisée est la référence AgCl interne de l'électrode pH (Scan) à la position L1P3 dans MMP-2.

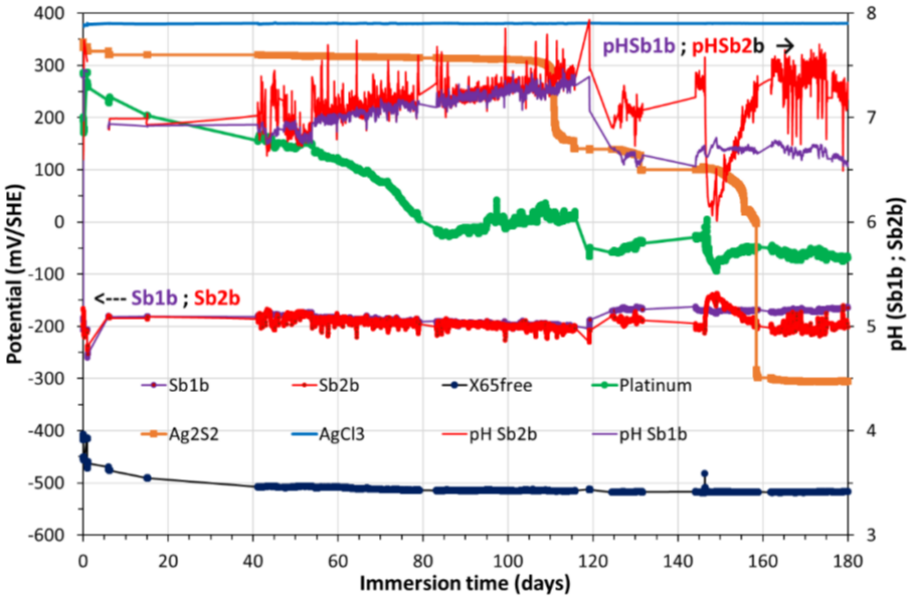


Figure 91 :Variations temporelles des OCP (mV/SHE) d'une Pt, Ag/Ag2S, Sb/Sb2O3, et d'une électrode d'acier (X65-free) et du pH (axe de droite) résultant de la conversion du potentiel de Sb/Sb2O3 en pH.

4.4 Potentiels redox Electrodes Ag_2S/Ag

Sur la *figure 92*Figure 92, est présentée entre autres l'évolution du potentiel de l'Ag_2S/Ag. Elle est stable environ 300-350 mV/SHE pendant les 110 premiers jours. Il s'en suit une chute de potentiel après 110 jours, indiquant la présence de sulfures, à une concentration suffisante pour être détectée par l'électrode. Après 150 jours, une nouvelle chute se produit, traduisant une augmentation encore du taux de sulfures dans le PSMP. A cette date, une concentration en sulfures de $[S^{2-}]$ = 0,03206 mg/L correspondant à 10^{-6} M est atteinte

Ces sulfures proviennent de l'ECN. En effet, initialement, le PSMP est rempli par une ECN mise à l'air et donc privée de ses sulfures. C'est l'ECN qui arrive progressivement dans les PSMP qui apportent les sulfures. Ces sulfures passent d'abord par le PSMP1 avant d'arriver au PSMP2 (contenant les électrodes d'acier).

4.5 Potentiels redox

La *figure 91* montre le potentiel redox de l'ECN, mesuré à l'aide d'une électrode de platine, par rapport à une $Ag/AgCl_{(s)}$, converti en ESH. Les évolutions des potentiels Pt et Sb_2O_3 en fonction du pH sont présentées et la ligne droite de -360 mV à -600 mV indique la limite inférieure de stabilité de l'eau ($H^+/H2$). Les variations du potentiel de Pt [150 ; 350 mV/SHE] et de Sb_2O_4/Sb [-130 ; -240 mV/SHE] sont tracées en fonction des variations de pH [6,45 ; 7.48] dans un diagramme de type Pourbaix.

D'après les valeurs initiales du potentiel de Pt, on peut conclure que l'eau interstitielle était initialement sous micro-oxique. Une baisse du potentiel de l'électrode de Pt est continuellement observée pendant la première moitié de l'expérience. Elle est attribuée à une perte continue de l'oxygène résiduel et à l'arrivée continue des sulfures dans le PSMP au contact des électrodes de Pt, qui sont très sensibles à ces espèces. En effet, le potentiel de Pt dans notre expérience est un potentiel mixte qui dépend des couples redox O_2/H_2O et S(IV)/S(-II). Le potentiel se stabilise ensuite pour la seconde moitié de l'expérience à -50

mV/SHE. A un pH de 7± 0,5. Ce potentiel ne descend pas plus bas, montrant qu'il n'est jamais entièrement fixé par les sulfures seuls (potentiel inférieur à -200 Mv/SHE au pH de 7± 0,5.

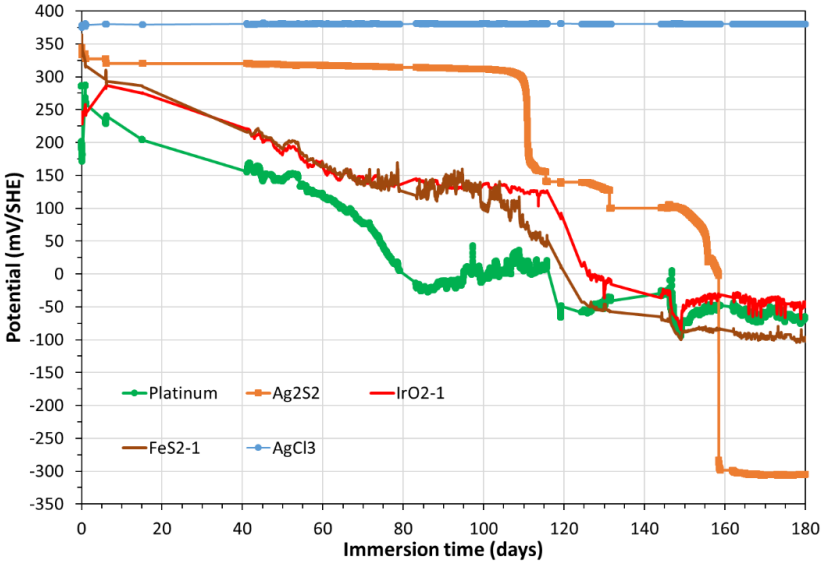


Figure 92 : Potentiel d'une électrode Ag_2S/Ag dans le PSMP.

4.6 Mesure du pH

Sur les *figure 93* et *94*, les potentiels des deux Sb/Sb_2O_3 ont été convertis en valeurs de pH selon une précédente étude menée à pression atmosphérique et/ou en boîte à gants (P_{CO2} = 8.10-3 atm ; $P_{O2} \approx 10{-}6$ atm) [141] en amont de ce projet. La plage du pH reste entre 6,45 et 7,48 pendant toute l'expérience, la concentration en sulfures étant trop faible pour diminuer le pH. L'équation correspondant au couple Sb_2O_3/Sb est la (Eq. 122):

$$Sb_2O_{3(s)} + 6H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Sb_{(s)} + 3H_2O \quad (122)$$

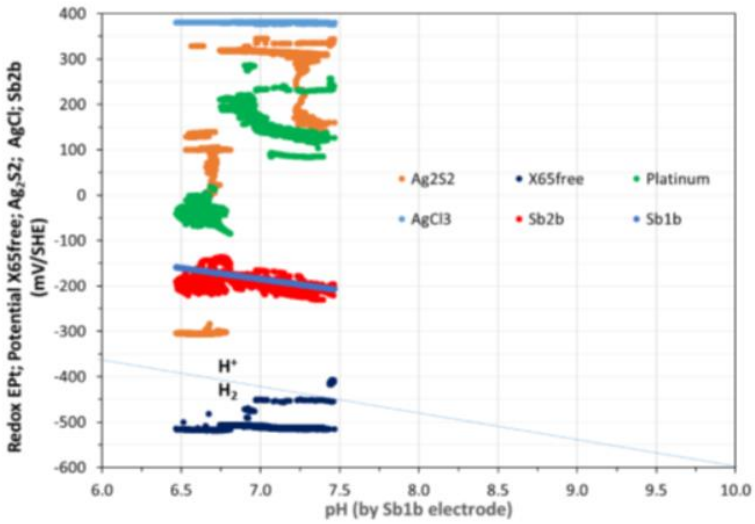


Figure 93 : Variation des 'OCP de Pt, Ag_2S, Sb_2O_3, AgCl-3(s) et CS-X65 en fonction du pH pendant 180 jours dans un diagramme de type Pourbaix.

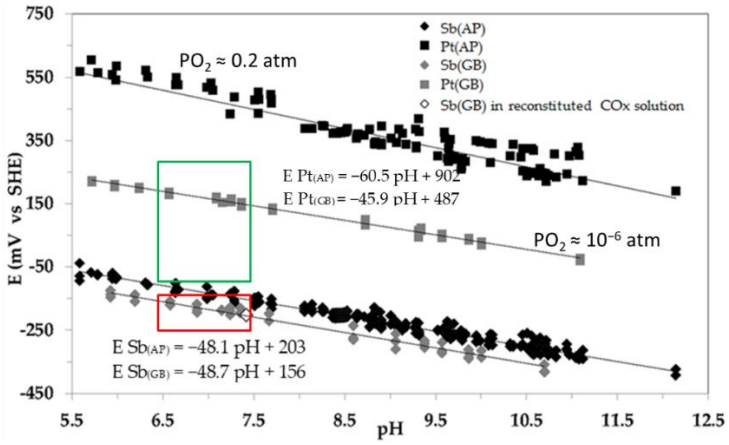


Figure 94 : Calibrations des électrodes Sb_2O_3 et PtO/Pt. Le rectangle vert (micro-oxique) présente les conditions dans le PSMP au début de l'expérience. Le rectangle rouge, à la fin de l'expérience (anoxique)

4.7 Mesures de corrosion électrochimique sur le triplet incluant l'électrode de travail CS-X65

4.7.1 Potentiel à circuit ouvert (OCP)

L'OCP de l'acier X65 (WE) au cours des 180 jours a été mesuré par rapport à l'électrode solide Ag/AgCl(s)y et a été convertie par rapport à SHE sur la *figure 95*. Sa comparaison avec l'OCP de la X65-free (*figure 91*)) montre une grande similitude ce qui signifie que la méthodologie développée pendant ce travail apparait non perturbante. Il permet aussi permet d'identifier les périodes de polarisations appliquées sur la X65 WE. Les seules variations observées sur la WE X65 sont dues aux polarisations effectuées pour les mesures de vitesse de corrosion. La plus perturbante de ces méthodes étant la VaOCP à ±50 mV/OCP du X65 WE. L'OCP initial est d'environ -500 mV/SHE. S'en suit pendant quelques heures une augmentation de ce potentiel jusqu'à -350 mV/SHE. Ensuite, ce potentiel diminue régulièrement du jour 4 jusqu'à 40 jours environ et reste stable tout le reste de l'expérience à -510 mV/SHE. L'augmentation du potentiel pendant les premières heures d'immersion pourrait à la fois être relié à un phénomène de passivation de l'acier, soit au contraire à une initiation de la corrosion. L'influence des espèces redox présentes (oxygène et sulfures) est aussi à prendre en compte dans ces variations de l'OCP.

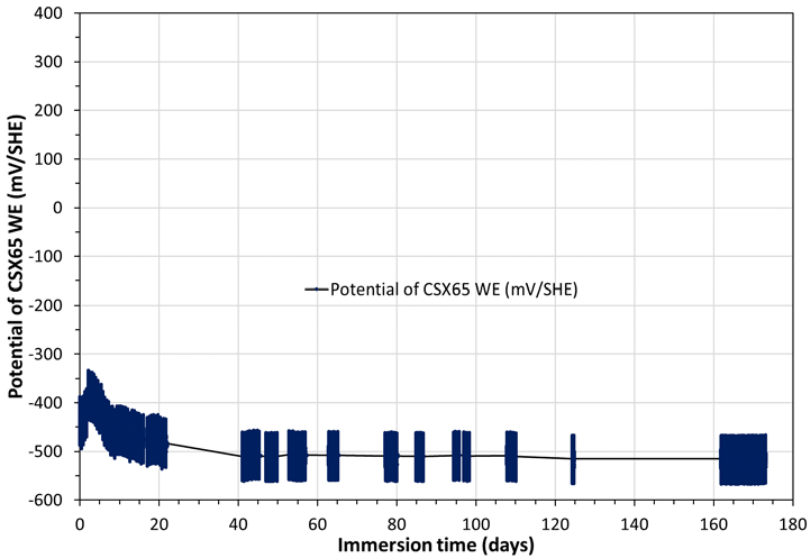


Figure 95 : Variation de l'OCP de la WE en X65 par rapport à ESH

4.7.2 Mesures d'impédance

L'analyse des diagrammes d'impédance (*figures 96 et 97*), en mode Nyquist, qui ont été obtenus par SIE pendant les 180 jours d'expérience, présente initialement une seule boucle capacitive. Cette dernière est modélisée par un circuit équivalent classique de Randles simplifié ($R_e(QR_{tc})$), traduisant un régime d'activation.

R_e et Rt_c sont respectivement les résistances d'électrolyte et de transfert de charges.

Q représente la dispersion de la capacité de double couche électrochimique, capacité imparfaite, due à l'hétérogénéité de la surface de l'acier. Le coefficient n traduisant cette dispersion demeure entre 0.8 et 0.9 pendant toute l'expérience.

La fréquence de coupure de cette boucle est proche de 3 Hz initialement, permettant le calcul de la capacité de double couche, d'environ 200 µF/cm², typique de la capacité de double couche. Néanmoins, dès la première heure d'immersion, un phénomène inductif aux très faibles fréquences apparait. Elle est absente après 5 heures. Elle serait due à une adsorption-désorption des espèces électroactives telles que les protons H^+ ou encore les ions Cl^- [148], ou de l'oxygène encore présente en ce début d'immersion.

Le circuit R(Q(R(LR)) de la *Figure 77* proposé pour la condition A (1% CO_2, 99% N_2) de l'eau de COX reconstituée est appliqué ici et donne des résultats satisfaisants.

Quelques heures ensuite, et jusqu'au deuxième jour, un phénomène aux faibles fréquences apparait. Il est caractéristique d'un processus de diffusion, qui commence suite au début de consommation de l'oxygène. L'interface peut alors être modélisée par un circuit du type $R(Q(R_{tc}Z_d))$.

Z_d étant une impédance diffusive, qui peut être une diffusion d'épaisseur de couche limite semi infinie (Warburg) ou une diffusion d'épaisseur de couche limite, représentée par l'élément de circuit O. La simulation avec Warburg donne des résultats acceptables (erreur de moins de 5% sur tous les paramètres sauf sur la valeur de Warburg (15%)). Cette interface aux faibles fréquence disparait dès le jour 3 marquant la baisse presque complète de l'oxygène dans le milieu. En effet, même s'il demeure un peu d'oxygène, ce dernier n'intervient que très peu dans l'intensité de la réaction cathodique, désormais dominée par la réduction du proton H^+.

La *figure 96* montre la variation temporelle du diamètre de la principale boucle capacitive, donnée par la valeur R_{tc}. Il apparaît que le système devient de plus en plus résistif durant les 20 premiers jours d'immersion, ce qui représente une diminution significative de la vitesse de corrosion. Puis, de façon abrupte, la valeur de la résistance de transfert de charges réaugmente et revient à celle obtenue pendant les premiers jours pour se stabiliser après 50-55 jours.

Une nouvelle interface apparait dans cette période dans les hautes fréquences. La *figure 98* montre la variation temporelle du diamètre de cette boucle capacitive aux hautes fréquences, dont la fréquence de coupure est proche de 630 kHz. Elle est attribuée à la formation de produits de corrosion.

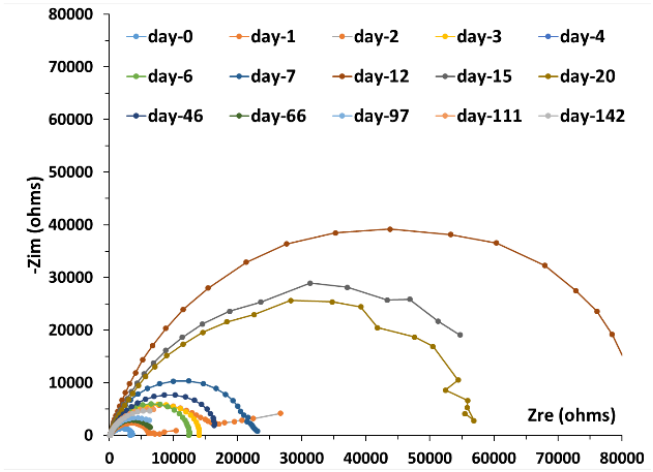


Figure 96 : Variation des courbes d'impédance en mode Nyquist à différentes dates d'expérience. S=0,64 cm².

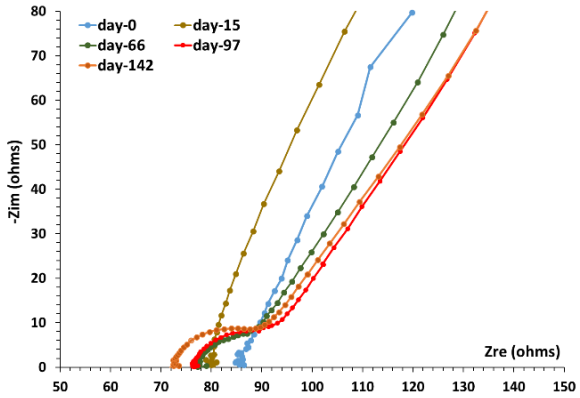


Figure 97 : Variation des courbes d'impédance en mode Nyquist à différentes dates d'expérience, zoom sur les hautes fréquences.

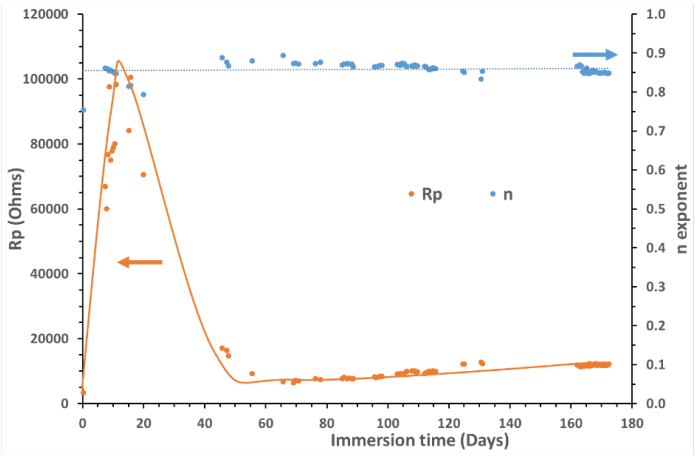


Figure 98 : Évolution des valeurs de résistance de transfert de charges et du coefficient n traduisant la dispersion des capacités formant la double couche électrochimique

La valeur de l'électrolyte R_e, varie également, passant de 87 ohms en début de l'expérience à 72 ohms en fin d'expérience. Cette variation constante au fur et à mesure des mesures, représente donc une réelle augmentation continue, mais très faible, de la conductivité dans le PSMP2, les électrodes étant rigides et immobiles. Cette variation de conductivité est trop faible pour avoir un effet sur les densités de courant de corrosion. Elle est probablement due, soit à une ECN arrivant plus conductrice, ou à l'augmentation de la concentration en ions dans le PSMP à cause des réactions de corrosion.

4.7.3 Densités de courant de corrosion.

Pour calculer la densité de courant de corrosion, CCD ou i_{corr}, le paramètre Geary-Stern. La valeur B est nécessaire). Il a été obtenu par ajustement des courbes de VaOCP. Les valeurs de B varient alors entre 18 et 13 mV (valeur moyenne à 14 mV), permettent de déterminer la dent ainsi pour déterminer le J_{corr} et donc la vitesse de corrosion pendant les 180 jours suivant l'équation (Eq. 122) :

$$V_{corr}\left(\frac{mm}{an}\right) = 31.54 * 10^7 * \frac{M*I_{corr}}{z*F*\rho*S} \qquad (1222)$$

Avec M, la masse molaire de Fe (g/mol) ; J_{corr} la densité de courant de corrosion ; z : le nombre d'électrons échangés) (pour Fe° oxydation z vaut 2) ; F : constante faradique (C/mol) ; ρ est la densité du fer ($g.cm^{-3}$) ; S : surface exposée (cm^2).

La *figure 99* présente l'évolution de la densité des courants de corrosion (axe de gauche en µA/cm²) et de la vitesse de corrosion (axe de droite en mm/an) de l'acier X65-WE en fonction du temps pendant 180 jours, déterminé par trois techniques électrochimiques.

En intégrant les CCD de la *figure 96*, on a calcul la perte d'épaisseur cumulée (en mm) en fonction du temps et celle-ci est présentée sur la *figure 100*.

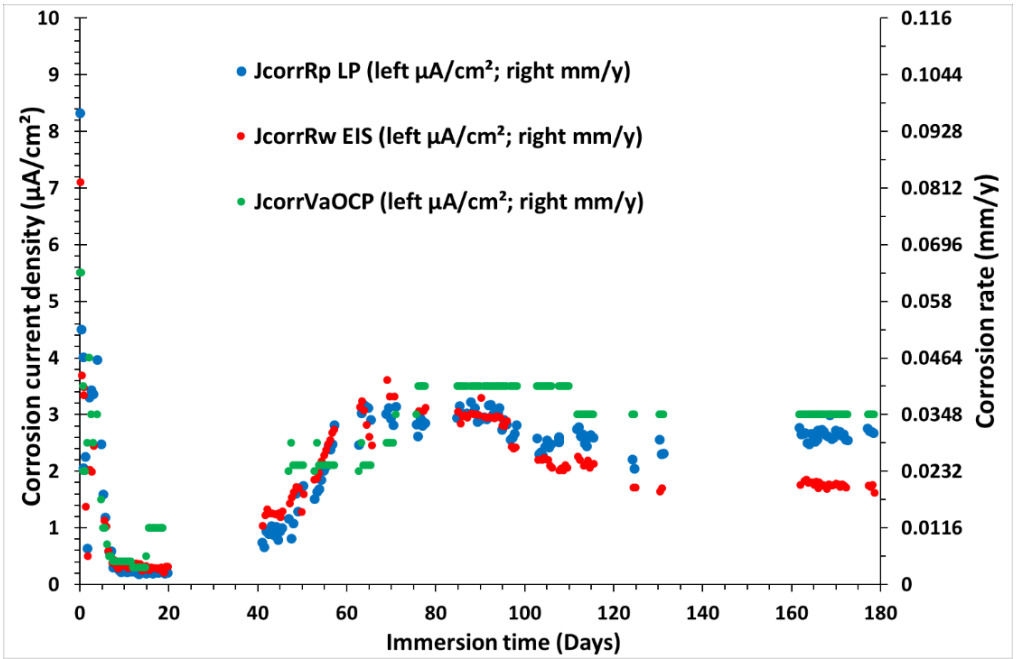


Figure 99 : Évolution de la densité de courant de corrosion et de la vitesse de corrosion en fonction du temps.

.

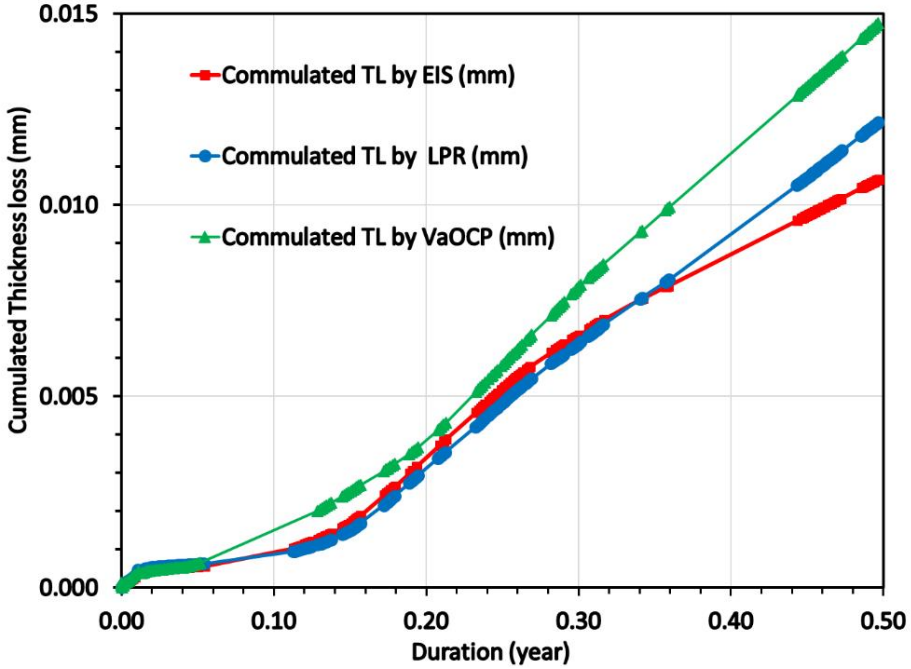


Figure 100 : Évolution de la perte d'épaisseur cumulée en fonction du temps avec 3 techniques différentes.

Dans la figure 100, en considérant une extrapolation linéaire des vitesses de corrosion terminales obtenus au cours la dernière période d'exposition (0,3 -0,5 an), les pertes d'épaisseur espérées après un an sont les suivants :

V_{SIE} (mm/a) =0,0220 ; V_{LPR} (mm/an) = 0,0270 ; V_{VaOCP} (mm/an) = 0,0325

4.7.4 Mesures de corrosion par perte de masse sur l'électrode CS-X65 (travail et libre).

En appliquant la méthodologie de la perte de masse (pesée des électrodes avant et après exposition pendant 180 jours et desquamation) et rappelée avec l'Eq. (98) :

La vitesse Vcorr est alors déterminée comme suit : $$V_{corr} = \frac{\Delta M}{t.\rho.S} \quad (98)$$

où t est égal à 0,5 an et S est égal à 64 mm², et ΔM = 8,0 mg et 4,0 mg respectivement pour l'acier X65 WE et l'acier X65-free.

Les valeurs correspondantes de perte d'épaisseur obtenues sont 0,032 mm/an et 0,016 mm/an. Malgré l'utilisation de techniques électrochimiques peu perturbatrices, la corrosion est deux fois plus importante sur l'échantillon perturbé que sur l'échantillon non perturbé. Ces valeurs sont, proches de celles obtenues avec les méthodes électrochimiques.

4.7.5 Discussion

Les mesures d'OCP en fonction du temps, fournis en continu par les différentes électrodes sur les *figures 91 et 92*, mais aussi ces potentiels en fonction du pH sur la *figure 93*, permettent d'identifier les évolutions de l'eau interstitielle COX, au contact du CS-X65 pendant 180 jours.

L'immersion de l'acier peut être divisée en deux phases (ou périodes) :

La première phase : de 0 à 40 jours, est caractérisée par une eau interstitielle micro-oxique ($pO_2 \sim 0.07$ atm). Le potentiel redox fourni par l'électrode de PtO/Pt, ainsi que celles des autres

sondes, mettent en évidence dans un premier temps une eau micro-oxique, qui devient progressivement anoxique (baisse progressive du potentiel redox).

La seconde phase : du jour 40 au jour 180, est caractérisée par une eau anoxique, qui passe de l'absence totale d'O_2 à la présence progressive de sulfures. L'augmentation de la teneur en S(-II) est démontrée par la décroissance du potentiel de la sonde Ag_2S, laquelle est une électrode sélective (spécifique) des ions sulfures. En effet, les valeurs de potentiel redox de PtO/Pt et aussi celles de toutes les électrodes et surtout celles de Ag_2S/Ag, par leur diminution, indiquent une eau interstitielle anoxique, qui devient progressivement plus réductrice jusqu'à la fin de l'expérience. De même les valeurs de potentiel de la sonde Ag_2S/Ag relativement constantes pendant la première phase, subissent une faible mais constante décroissance, et un phénomène de décroissance abrupte après 110 jours et puis, de nouveau à environ 159 jours caractéristique de la présence de sulfures. Depuis ce dernier jour, la teneur en sulfure a atteint 10^{-6} M (EAg_2S/Ag = -300 mV/ENH à pH 7).

Ces variations permettent de comprendre les variations des densités de courant de corrosion DCC ou VC ou PEC, calculées grâce aux techniques électrochimiques (*figure 99 et figure 100*Figure 100).

Au cours de la première phase, avant le jour 40, il se produit dès les 6 premiers jours une chute de la vitesse de corrosion, qui passe de 7 à 0.2 µA/cm², et qui reste basse ensuite jusqu'au jour 40. En particulier, les vitesses de corrosion mesurées par les différentes techniques sont proches du jour 3 au jour 40, soulignant l'absence de processus de diffusion, corroboré par la baisse progressive du potentiel redox présentée plus haut. La validité de l'hypothèse des réactions anodique et cathodiques en régime d'activation est donc faite pour cette période.

Cette situation semble correspondre à une limitation d'oxydant et à un dépôt protecteur sur la surface X65. La concentration de dioxygène dissous est épuisée progressivement avec le temps, comme montré par les valeurs d'OCP des électrodes (*figures 91 et 92*), et un état anoxique est atteint après 40 jours d'immersion. La baisse de DCC les dix premiers jours de l'immersion (s'assortissant à une augmentation forte de Rp) correspond à la formation d'une pseudo couche passive produite par divers oxydes de fer. La corrosion de fer vient de la réduction de dioxygène dissous confiné dans l'eau, des valeurs élevées et constantes de n du caractère dispersif de l'exposition d'interface le caractère plutôt homogène de la couche produite par oxydation de fer et ainsi de son rôle protecteur pour X65 pendant les 40 premiers jours.

Néanmoins, les valeurs de courant de corrosion sont plus disparates pendant les deux premiers jours, à cause de l'influence à la fois de la diffusion de l'oxygène encore présente et de l'induction. Cette chute de la vitesse de corrosion correspond alors à la chute constatée en dioxygène dissous, et à la formation d'une pseudo couche passive générée par divers fer oxydes sur la surface de l'acier WE-X65. Un état anoxique est atteint après 40 jours d'immersion.

La réaction cathodique est initialement la réduction de l'oxygène dissous confiné dans le PSMP, remplacée progressivement par la réduction du proton H^+ après disparition de l'oxygène.

Au cours de la deuxième période, après le jour 40, caractérisée par la présence de sulfures, la vitesse de corrosion augmente progressivement jusqu'à atteindre et se stabiliser entre 2 et 3 µA/cm², sans changement du débit ou d'autres conditions apparentes de fonctionnement, à l'exception de la température. Cependant, il n'y a pas de corrélation entre les petites variations de température et les valeurs vitesses de corrosion. Ce changement radical dans la valeur des vitesses de corrosion indique une modification de la nature oxydante et du phénomène et de la cinétique de corrosion en sa présence. L'oxydant ici est le H^+. Ce changement se voit aussi sur les courbes d'impédance de cette seconde phase, qui recoupent de moins en moins l'axe des abscisses, entrainant une augmentation de la capacité de double couche calculée,

lorsqu'on garde le même modèle de corrosion dans les fréquences intermédiaires et faibles (QR). Cela pourrait tout autant être caractéristique d'un nouveau processus de diffusion qui se produit à la surface de l'acier. L'oxydant est toujours le proton H^+.

En parallèle, les diagrammes de Nyquist montrent qu'une nouvelle interface se forme à hautes fréquences après 46 jours, ce qui correspond à la formation de sulfures de fer probablement d'abord sous forme de sulfures de fer amorphes et quelques jours après comme mackinawite [157] [117]. Ces sulfures agissent à leur tour comme un pseudo protecteur couche pour l'acier-X65 permettant de stabiliser le courant de corrosion. La diffusion suspectée en fin d'expérience peut alors être due à cette couche de sulfures de fer.

L'influence de cette diffusion pourrait expliquer les divergences entre les valeurs obtenues pendant la seconde phase entre les différentes techniques, montrant qu'on n'est plus dans un régime d'activation pur. La plus grande différence dans la première phase est de 15 % entre la LPR et la SIE (2 premiers jours). Pour la seconde phase, la différence maximale est de 40 % entre les deux techniques.

La *figure 99* prouve que les valeurs de DCC (en µA/cm²) obtenues avec les trois techniques sont étroites. Leur légère divergence initiale commence en le troisième mois et augmente progressivement, avec une valeur de SIE plus basse que celles de LPR et VaOCP. La plus grande différence entre LPR et SIE est 15 %, 4 mois après le début des expériences. Entre 165 et 180 jours, le DS mesuré a flotté à moins de 1,8 µA/cm² (SIE), de 2,8 µA/cm² (LPR) et de 3,0 µA/cm² (VaOCP) ou d'une différence de 40% entre les deux valeurs extrêmes. La raison de cette différence est que les signaux d'impédance deviennent moins précis avec le temps. En effet, la boucle capacitive dans les basses fréquences est de moins en moins bien définie. Les valeurs de Rp sont ainsi obtenues par l'extrapolation du commencement de l'arc. La divergence remarquable, qui augmente graduellement entre les deux méthodes au cours des deux derniers mois, est la preuve que le modèle de circuit électrique équivalent Re(Q1Rp) est incomplet pour la fin des expériences.

4.8 Conclusion

Une étude à grande échelle a été entreprise, au LSR de Bure (URL), où un contrôle continu des paramètres géochimiques de l'eau interstitielle naturelle de COX a été réalisé pendant que la corrosion à long terme a été évaluée. L'objectif de ce travail était de démontrer, sur le site, la fiabilité d'une méthodologie électrochimique développée pour le contrôle continu de la cinétique de corrosion de l'acier du carbone API 5L X65.

Cette étude met en évidence l'information nécessaire pour la surveillance électrochimique de la corrosion de l'acier du carbone. Nous avons utilisé, constamment et préférentiellement, des électrodes de référence solides, pour mesurer l'OCP de différents matériaux solides choisis et nous avons déterminé le pH, le redox-potentiel, le teneur en S(-II) et l'OCP de X65. Nous avons employé-choisi des méthodes électrochimiques standard, nous avons déterminé et avons validé ici les mesures de paramètres de corrosion de X65 pendant 180 jours en contact avec l'eau interstitielle naturelle de COX, en équilibre ses gaz de roche

Cette étude, réalisée sur site, a permis de mettre en évidence diverses informations nécessaires à la surveillance électrochimique de la corrosion de l'acier au carbone en contact avec l'eau interstitielle du COX comme prévu dans le projet Cigéo. Nous avons utilisé, préférentiellement, des électrodes de référence solides, pour la mesure du potentiel libre des matériaux et du pH. Nous avons également utilisé des méthodes électrochimiques classiques connues pour la mesure des paramètres de corrosion pendant 180 jours. La combinaison des techniques potentiométriques et électrochimiques nous ont permis de comprendre nos mesures pendant les 180 jours d'expérience, d'expliquer les phénomènes de corrosion et de calculer les cinétiques de corrosion pour l'acier WE-X65 en contact avec l'eau interstitielle COX et fonction du temps. De plus, la référence en Ag/AgCl(s), montrant une grande stabilité pour

de longues durées dans ces environnements peut être utilisée comme électrode de référence fiable et robuste. Les matériaux et les techniques ont donc été validées.

L’utilisation d'une sonde de contrôle en acier et sa comparaison avec l'électrode de travail de la même nature a prouvé que les perturbations liées aux mesures électrochimiques régulières n'ont aucun impact sur son comportement et la valeur de son OCP.

Concernant l'électrochimie, les techniques, VaOCP, IES et LP ont obtenu des résultats très similaires en termes de CCD pendant 180 jours. La méthode VaOCP a l'avantage de permettre de trouver les paramètres Geary-Stern, sans perturber l'interface de l’acier, grâce à une faible surtension de polarisation. Les méthodes SIE et LPR ont fourni des valeurs CCD appropriées.

Concernant le mécanisme de la corrosion, cette étude a montré que, dans les conditions investiguées, la corrosion se produit au début de l’immersion (durant les 40 premiers jours) en raison de la présence d'oxygène. Une couche protectrice se forme rapidement sur la surface de l’acier. L'épuisement progressif d'oxygène dans l'eau et la promotion du proton H^+ comme nouvel oxydant entraine rapidement la réduction de cette corrosion. A partir du jour 40, une augmentation du taux de corrosion, survenant simultanément avec l'augmentation progressive de S(-II), menant à la précipitation de sulfures et la stabilisation du DCC La présence progressive de sulfures a provoqué à nouveau une augmentation de la corrosion jusqu'à la formation de sulfures de fer conduisant à la stabilisation/diminution de la vitesse de corrosion.

Les vitesses moyennes de corrosion (électrochimique) obtenues à 0.5 an ont fluctuées entre 0,0210 et 0,0272 mm/an. La perte d'épaisseur obtenu par gravimétrie pour l’acier WE-X65 perturbé est de 0,032 mm/an, et est deux fois supérieure à celle de l’acier X65-free non perturbé (0,016 mm/an). Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs de Necib et al. [68] [67].

La méthode électrochimique développée ouvre en particulier des perspectives intéressantes pour son déploiement dans les MREA, qui constituent une matrice plus complexe et dans laquelle les carbonates et ions chlorures aussi bien que des espèces de soufre (sulfate, thiosulfate, sulfure et polysulfure) sont les espèces les plus agressives dans des conditions anoxiques.

5. Chapitre 5 : CORROSION DE L’ACIER AU CONTACT DU MATERIAU DE REMPLISSAGE

Sommaire

5.1 Introduction 181
5.2 Description du coulis cimentaire dans le pilote *pilotvitcor* 181
5.2.1 Porosité et surface électrochimiquement active 182
5.2.2 Évolution de la coloration du coulis 184
5.2.3 Paramètres physico-chimiques 185
5.2.3.1 Mesure de la température dans le pilote 185
5.2.3.2 Suivi du pH 186
5.2.3.3 Suivi de la conductivité dans le surnageant et la phase solide 187
5.2.3.4 Teneur en oxygène (par oxymètre) 190
5.2.3.5 Concentration des espèces principales 192
5.2.3.6 Suivi du potentiel redox dans le coulis et dans le surnageant 193
5.2.3.7 Suivi de la réponse des électrodes Ag_2S/Ag 194
5.3 Comparaison des modes de préparation du coulis cimentaire 196
5.4 Analyses des solides par DRX et MEB 197
5.4.1 Analyses par DRX des phases minérales constitutives du MREA 197
5.4.2 Analyses par MEB-EDS des phases minérales constitutives du MREA 201
5.4.2.1 Photographie MEB et analyse des phases 201
5.4.2.2 Cartographies d'électrons secondaires sur le MREA 204
5.4.3 Analyses élémentaire par combustion d'échantillons solides de MREA 206
5.4.4 Bilan des mesures physico-chimiques des solides 207
5.5 Récapitulatif sur la physico-chimie du coulis cimentaire 207
5.6 Comportement de l'acier X65 API 5L dans le coulis de béton 208
5.6.1 Suivi des potentiels des électrodes X65-1, X65-2, X65-3, X65-4 et X65-5 208
5.6.2 Mesures d'impédance (SIE) 209
5.6.2.1 Mesures dans le surnageant 209
5.6.2.2 Mesures dans la phase solide 212
5.6.3 Méthode de résistance de polarisation linéaire (LPR) et Chronoampérométrie (CA) 220
5.6.4 Détermination du paramètre de Geary-Stern par VaOCP 222
5.7 Densité de courant de corrosion 225
5.7.1 Triplet T1 225
5.7.2 Triplet T2 226
5.7.3 Triplet T3 227
5.7.4 Doublets D4 et D5 228
5.7.5 Pertes d'épaisseur 230
5.8 Synthèse des résultats de corrosion 231
5.8.1 Variations de la vitesse de corrosion et mécanismes 231
5.8.2 Comparaison de la vitesse de corrosion entre le milieu « bulk » et le milieu poreux 233
5.9 Conclusion 235

5.1 Introduction

Dans le concept actuel de stockage des déchets radioactifs, afin de protéger l'acier de l'agressivité des solutions interstitielles d'eau de COX, un matériau de remplissage de l'espace annulaire (MREA) a été formulé. Il sera injecté entre le chemisage en API 5L X65 et l'argilite du COX.

Ce chapitre est consacré alors à l'étude de la corrosion de l'acier API 5L X65 au contact de la formulation III-A/FS10B du (MREA) dans le *pilotvitcor* pendant 252 jours. La première partie du chapitre sera dédiée à l'analyse des propriétés physico-chimiques du coulis de MREA. La seconde partie traitera la mesure des cinétiques de corrosion par les méthodes électrochimiques préalablement sélectionnées (LPR, SIE, ChronoAmpérométrie, VaOCP). La synthèse de ces 2 parties permettra alors d'avoir une vue globale des phénomènes interfaciaux à la surface de l'acier, et de caractériser le mécanisme de corrosion.

5.2 Description du coulis cimentaire dans le pilote *pilotvitcor*

La composition du coulis cimentaire est rappelée dans le *tableau 18* ci-après.

Composition	Quantité (kg/m^3)
Ciment CEM III/A 42,5 N-LH PM ES CP1	227
Fumée de silice	25
Bentonite	33,5
Hydrotalcite	8,4
Eau désionisée	881

Tableau 18 : Composition de la solution cimentaire FS10B.

Le rapport massique eau/solide de 3 assure une fluidité et une coulabilité optimale du coulis.

Après préparation (décrite en 2.3.3.2), le coulis cimentaire obtenu (pulpe de couleur grise) est versé à ras-bord dans le caisson du *pilotvitcor* (décrit en 2.4.3) après que toutes les électrodes y ont été préalablement fixées (calibrées, sous acquisition).

L'ensemble obtenu est alors homogène. Comme le montre la *figure 101-a* dans l'heure qui suit la coulée, on observe la formation de deux phases distinctes: une phase liquide au-dessus (surnageant) et une phase solide compacte au fond du caisson.

La séparation du coulis en 2 phases donne lieu alors à deux milieux différents dans lesquels seront étudiés la corrosion. En effet, les sondes dans le bas du caisson se retrouvent dans la phase solide, et les sondes du haut du caisson se retrouve dans le surnageant.

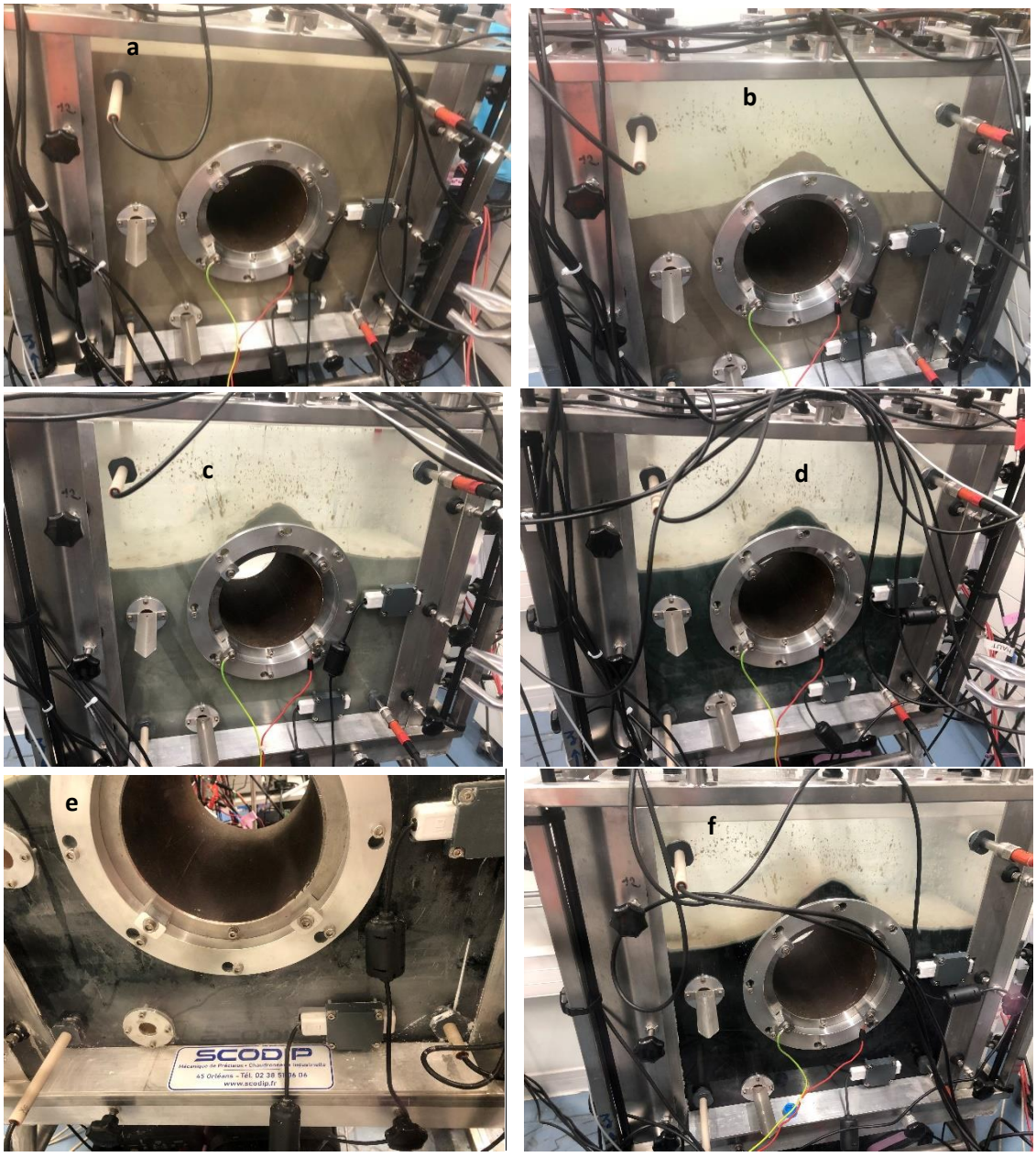


Figure 101 : Différentes phases du coulis cimentaire : a) t=0 h, remplissage du caisson, coulis gris homogène ; b) t=1,5h, séparation en deux phases : surnageant et solide ; c) t=3 jours, solide prend une teinte vert pâle ; d) t=10 jours, le solide prend définitivement une teinte verte foncée ; e) t=200 jours, la teinte verte disparait sur l'une des faces du caisson ; f) t=200 jours, la teinte verte demeure sur la face avant du pilote.

5.2.1 Porosité et surface électrochimiquement active

La masse volumique apparente mesurée du coulis après ajout de tous les constituants est de ρ_{coulis} =1,3. Après fermeture du caisson, le volume total du coulis (surnageant + phase liquide) (V_{total}) diminue légèrement quelques jours après l'immersion. Puisque le caisson est hermétique, cette diminution provient du tassement du MREA, qui occupe alors un volume plus petit (ρ_{coulis} monte à 1,4). Le surnageant occupe environ 35-40% du volume total du coulis (estimé sur des volumes de coulis de 2 L en laboratoire, voir 5.3). Le rapport massique eau/solide calculé de la phase solide ω_c est alors d'environ 1,05-1,28. Avec un tel ratio et la

présence du surnageant au-dessus, on peut considérer que les pores du MREA sont saturés en eau. D'ailleurs, il a été possible tout au long de l'expérience de prélever plusieurs mL de liquide interstitiel directement dans la phase solide via une seringue à travers des septums. L'humidité relative HR du MREA est donc estimée à 100%.

La masse volumique de la phase solide sera donc plus grande que celle du MREA tout entier. Elle est calculée par la relation suivante (Eq. 123) :

$$\rho_{sol} = \frac{m_{coulis} - m_{surnageant}}{V_{total} - V_{surnageant}} \approx 1{,}6\ kg/L \quad (123)$$

A la fin des expériences, divers échantillons de MREA ont été prélevés, pesés et placés dans des fours à 140 °C pendant 48 h pour évaluer leur teneur en eau. Les résultats sont présentés dans le *tableau 19*.

N° échantillon	Masse avant séchage	Masse après séchage	Rapport massique eau/solide (ω_c)
1	40,55	17,79	1,27
2	84,42	40,27	1,09
3	22,82	9,99	1,28
4	7,2	3,34	1,15
5	50,05	23,03	1,17
Moyenne	-	-	1,19

Tableau 19 : Rapport massique eau/solide (ω_c) des échantillons de la phase solide prélévés à la fin des expériences

Le rapport massique ω_c eau/solide de la phase solide mesuré à la fin des expériences est en moyenne de 1,19 (écart-type de 0,08) similaire à ω_c calculé plus haut.

Pour un solide totalement saturé en eau (dont la fraction massique en eau libre $\alpha = \frac{\omega_c}{1+\omega_c} = 0{,}54$ est connue), la porosité interstitielle de la phase solide φ se calcule en considérant que le volume de l'eau libre est le volume de pores. On écrit alors :

$$\varphi = \frac{V_{por}}{V_{sol}} = \frac{m_{eau\ libre} * \rho_{sol}}{\rho_{eau\ libe} * m_{sol}} = \alpha * \frac{\rho_{sol}}{\rho_{eau\ libre}} = 0{,}54 * 1{,}6 = 0{,}86 \quad (124)$$

Le MREA est donc un matériau très poreau est donc plus proche des argiles et des sols que des bétons classiques (porosité entre 0,15 et 0,3). Avec une telle porosité, l'interconnectivité des pores est assurée, et les propriétés de diffusion de la matrice, notamment des ions Fe^{2+} sont augmentées par rapport à un béton classique [158] [17]. Après l'hydratation, on devrait assister à une réduction de la porosité interstitielle. En effet, les nouvelles phases résultant des réactions d'hydratation sont expansives et remplissent les espaces jusque-là occupés par l'eau interstitielle.

La séparation en 2 phases (liquide et solide) peut permettre de mener une étude mécanistique de la corrosion en comparant la vitesse de corrosion obtenue dans le surnageant avec celle de la phase solide (*figure 102*) [17]. En effet, la corrosion ne se déroule qu'en présence d'un électrolyte (c'est-à-dire, dans les pores en contact avec la surface de l'acier), donc sur une surface active, plus faible que la surface totale de l'acier.

Dans cette approche, la vitesse de corrosion observée dans un milieu poreux doit être plus faible que celle du milieu liquide constitué de la même solution porale (*figure 102*), du fait du recouvrement d'une partie de l'acier par la matrice solide. La surface active pour un milieu saturé en eau est directement proportionnelle à la porosité du milieu, ce qui donne l'Eq. 125 :

$$S_{active} = \varphi * S_{échantillon} \ (125)$$

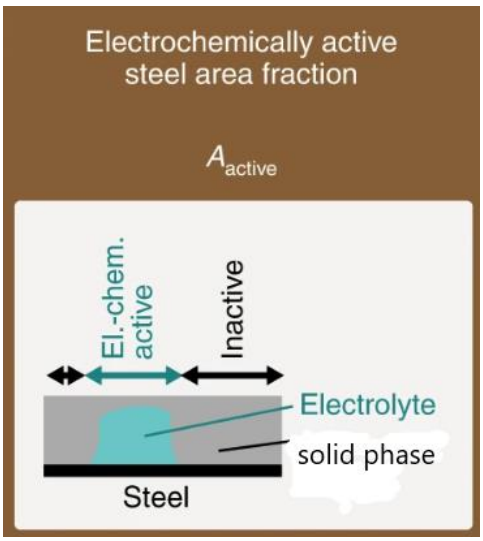


Figure 102 : Surface électrochimiquement active de l'acier [17].

Ces aspects seront discutés en 5.8.3 en prenant en compte les résultats des analyses chimiques des constituants du surnageant et de la solution interstitielle, ainsi que des résultats des mesures de cinétique corrosion.

5.2.2 Évolution de la coloration du coulis

De couleur grise au début de l'expérience, la phase solide prend progressivement une teinte verte et devient vert pâle après 3 jours. Toutefois, la partie supérieure de la phase solide garde sur une épaisseur de 2 cm environ, une couleur grise, qui tire légèrement vers le blanc (*Figure 101 c*).

Le verdissement continue et après une dizaine de jours (*Figure 101-d*), une couleur verte foncée s'établit, devenant de plus en plus sombre pendant le reste de l'expérience. Le surnageant également arbore une légère teinte verte au jour 3, qui disparait, laissant place à une teinte transparente.

Le verdissement de la phase cimentaire, et du surnageant a été décrit par Le Cornec et al. [159]. Ils identifient trois conditions pour observer ce verdissement :

- **l'hydratation du matériau cimentaire** : qui est l'ensemble des réactions chimiques et physiques qui entrainent la prise et le durcissement du ciment.
- **une absence d'oxygène** : En effet, après remplissage et fermeture du pilote, suivi du tassement du solide poreux, le surnageant présent à la surface constitue une lame d'eau, rendant plus compliquée l'infiltration d'oxygène. De même, dans la structure poreuse du MREA, la diffusion de l'oxygène est ralentie. Ainsi, seule une fine couche dans la partie supérieure du MREA est encore en présence d'oxygène. Ce qui explique que cette région garde la couleur grise claire initiale.

- **la présence d'ions polysulfures S_2^- ; S_3^-; S_4^-** dans la matrice du ciment. Dans leur article dédié, Le Cornec et al. [159] ont caractérisé par spectroscopie UV-visible-proche IR que ce sont les ions polysulfures S_2^- ; S_3^-; S_4^- qui donnent réellement la couleur verte au MREA. En

effet, les laitiers de haut fourneau contiennent des sulfures S^{2-}(non colorant) formés à cause des conditions réductrices qui règnent dans les hauts fourneaux [160]. Pendant l'hydratation, les sulfures subissent une oxydation contrôlée (faible présence d'oxygène), les transformant en ions polysulfures S_2^- ; S_3^-; S_4^- qui se retrouvent toujours dans les mêmes proportions, quel que soit l'origine du laitier, ce qui suppose qu'ils forment un équilibre [159]. Le laitier compose 30 à 60 % du ciment CEM III-A utilisé dans la préparation de notre solution cimentaire. Stables en conditions anoxiques, ces polysulfures sont rapidement oxydés au contact de l'oxygène.

Ces trois conditions sont donc nécessaires à l'apparition du verdissement, qui disparaitra lorsque le MREA sera à nouveau en contact avec l'oxygène de l'air. Le verdissement du MREA n'a vraisemblablement aucune incidence sur les propriétés mécaniques du MREA, ni d'impact sanitaire ou environnemental d'après les dernières recherches [161].

Après environ 150 jours, quelques petites zones vertes claires apparaissent au milieu des zones vertes foncées. Ce qui indique que l'une des 3 conditions n'est pas respectée par endroits. Il s'est vraisemblablement produit une oxydation des polysulfures. En effet, les polysulfures produits dans la phase solide diffusent jusqu'au surnageant où ils sont oxydés par l'oxygène encore présent dans cette phase. L'absence de la teinte verte caractéristique de l'absence de polysulfures, complétée avec les autres mesures physico-chimiques devrait donc être utile à la compréhension des mécanismes de corrosion des aciers au carbone.

5.2.3 Paramètres physico-chimiques

5.2.3.1 Mesure de la température dans le pilote

Notation : ***Haut*** correspond à une mesure effectuée dans le surnageant ; ***Bas*** à une mesure effectuée dans la partie basse de la phase solide ; ***Milieu*** correspond à une mesure effectuée dans la partie haute du solide, soit à hauteur de l'acier central.

La température a été mesurée par plusieurs sondes différentes. Pour connaitre l''origine des variations de températures, un suivi de la température de la salle est effectué en parallèle. La *figure 103-a* présente l'évolution de la température dans le surnageant **Haut**, dans la phase solide **Bas** ainsi que dans la salle de mesure.

Au tout début de l'immersion, la température initiale est proche de 20°C, celle de la salle de l'expérience thermostatée. Il s'en suit une augmentation de la température de la phase solide jusqu'à 27°C, une variation non visible dans la température de la pièce. Cette augmentation de la température est due à l'exothermicité des réactions ayant lieu lors de la prise en masse du ciment du MREA pendant l'hydratation.

Le pic observé à partir du jour 3 est quant à lui causé par un défaut de contrôle de la température suite à un arrêt temporaire du régulateur de température de la salle. La température reste ensuite autour de 20°C jusqu'à la fin de l'expérience. L'autre pic observé autour de 100 jours est dû aussi à un changement de la température ambiante.

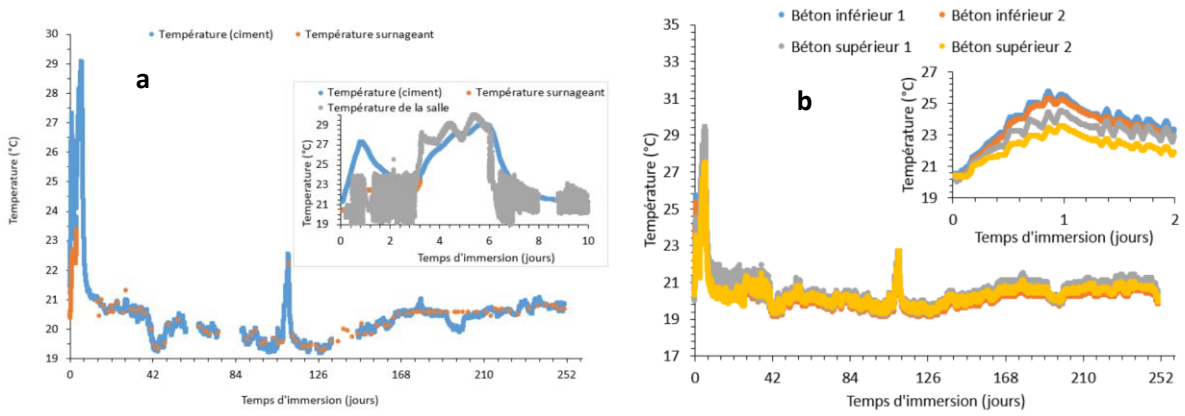


Figure 103 : Évolutions de a) la température dans le surnageant, dans le fond de la phase solide, et de la salle ; b) température à différents emplacements de la phase solide. Prise du ciment à la fin du premier jour.

Un suivi de la température par les sondes TDR placées à différents niveaux de la phase solide pendant les premiers jours d'expérience (*figure 103-b*) montre un gradient de température dans le caisson (T_{max}=26°C pour la partie inférieure contre 24 et 23 pour les sondes dans la partie supérieure). En comparant avec la température maximale de 27°C obtenue dans le fond du caisson, on en conclut que l'hydratation du MREA est plus intense dans les parties basses du solide.

5.2.3.2 Suivi du pH

La *figure 104* présente les évolutions des valeurs de pH, dans le surnageant et dans la phase solide mesurées par les sondes industrielles de type Mettler-Toledo. On assiste à une augmentation du pH dans les premières heures, liée à la libération des hydroxydes de calcium du ciment CEM III-A et donc, d'ions OH^- dans le liquide. Le pH atteint 12,6 dans le surnageant et 12,9 dans la phase solide (où les ions OH^- sont produits). A partir du deuxième jour d'immersion on assiste à une diminution du pH, caractéristique du début de prise en masse, observée avec la température. Une partie des ions OH^- sont alors emprisonnés dans les phases C-S-H qui se forment, entrainant une diminution de l'alcalinité.

S'en suit une longue phase de baisse continuelle et constante du pH en moyenne de 0,002 unité de pH/jour. Cette baisse est attribuée à une dérive du pH de l'électrode de verre dans les milieux alcalins. Une telle dérive a été mise en évidence par S. Licht pour des pH très alcalins, mais pendant un temps court (quelques heures) [162]. En effet, le pH mesuré dans le surnageant à l'aide de deux électrodes de pH « *pHscan* », retirées et recalibrées montre une stabilité du pH, confirmant la dérive des premières électrodes. La valeur de la pente de la baisse du pH pourrait alors servir à corriger les valeurs de pH obtenues dans un milieu alcalin avec ces sondes.

L'augmentation de la température jusqu'à 30 °C entre 5 et 8 jours (défaut de régulation) s'est traduit par un déclin de la valeur de pH mesurée, qui n'est pas liée à une baisse de la concentration en hydroxydes.

L'écart entre les deux pH mesurés atteint 0,3 point après environ 1 mois d'expérience et demeure relativement constant jusqu'à la fin de l'expérience. La montée de température observée après 100 jours montre que les sondes gardent toujours une sensibilité (observation d'un pic de diminution de pH) dans le ciment, malgré la dérive constatée.

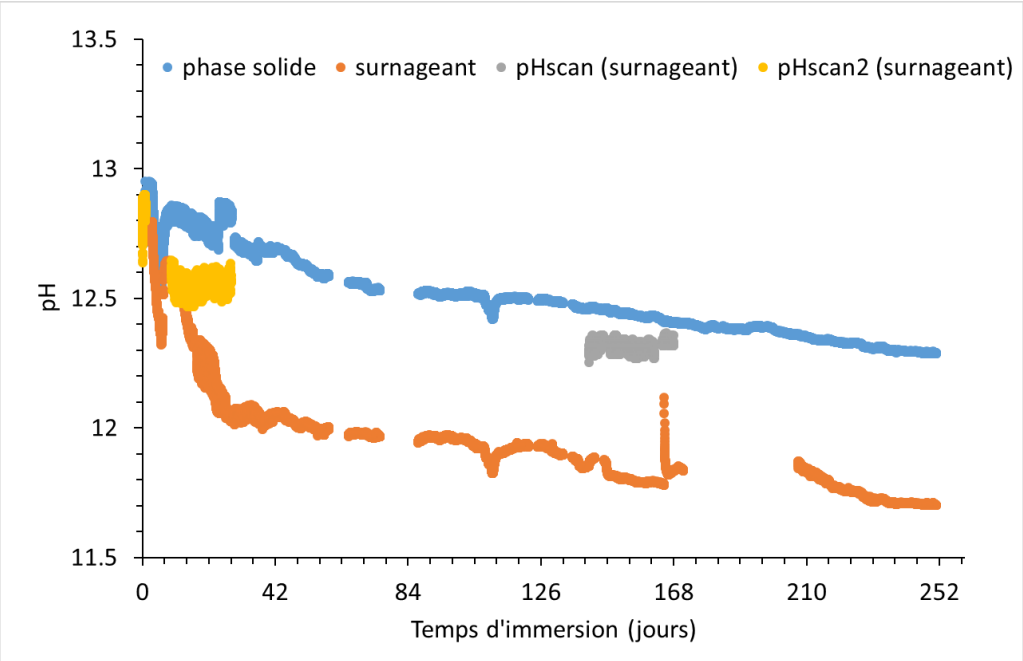


Figure 104 : Évolutions des valeurs de pH, Haut et Bas, du contenu cimentaire du caisson, mesurées par des sondes Mettler-Toledo, durant les 252 jours de fonctionnement.

5.2.3.3 Suivi de la conductivité dans le surnageant et la phase solide

Les évolutions de la conductivité dans le surnageant et dans le fond de la phase solide du caisson, par les sondes de conductivité Mettler-Toledo (MT), sont représentées sur la *figure 105*. Sur la *figure 106,* la conductivité à hauteur du tube central de la phase solide est mesurée avec les 4 sondes TDR TEROS 12.

La conductivité augmente rapidement dès les premières heures d'immersion, que ce soit dans le surnageant ou dans le solide, passant de 5 à plus de 10 mS/cm. Cependant, la valeur maximale mesurable par les sondes TDR utilisées est 8 mS/cm. L'évolution de la conductivité dans les premières heures n'est donc pas pleinement appréciée avec elles, et seules les sondes MT permettent cette observation. L'augmentation initiale de la conductivité est liée à une solubilisation des espèces chargées présentes dans le ciment. Les espèces principales responsables de la conductivité initiale sont le Na^+, K^+, Ca^{2+}, le OH^-, et le SO_4^{2-} qui passent des constituants de la formulation à la solution interstitielle [163]. Cette augmentation suit donc celle du pH.

Il est important de rappeler que la conductivité mesurée par les sondes dans un milieu poreux est une conductivité apparente, qui diffère de la conductivité réelle du liquide dans les pores de la matrice. C'est une mesure macroscopique qui dépend, certes de la conductivité réelle du liquide interstitiel (à travers les ions présents dans les pores), mais aussi de la tortuosité et de la porosité du milieu poreux. La conductivité générée par les ions pouvant bouger dans la matrice gel est à prendre aussi en considération.

Les sondes montrent ensuite une décroissance générale de la conductivité dans le pilote. Cette décroissance est due à la solidification du coulis. En effet, une partie des ions majoritaires ainsi que des composés alcalins sont piégés dans les C-S-H quand ils se forment (la présence fumée de silice amplifie ce phénomène puisqu'elle catalyse aussi la formation de C-S-H [11]), réduisant leur concentration dans la solution interstitielle. Les espèces majeures après l'hydratation du ciment demeurent Na^+, K^+ et OH^-, en concentrations plus faibles par rapport à la phase pré-hydratation.

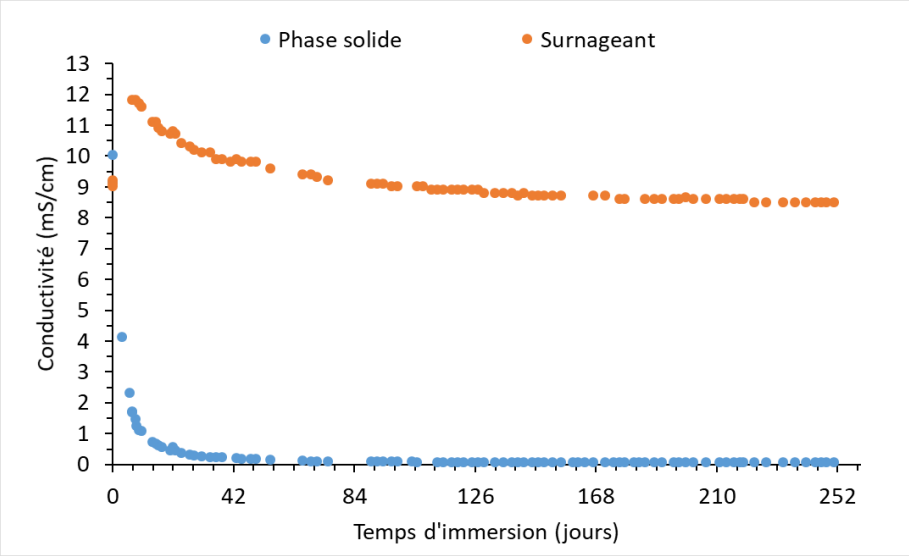


Figure 105 : Évolution de la conductivité mesurée avec les sondes Mettler-Teledo.

Dans le surnageant, la conductivité subit une décroissance plus lente vers 8 mS/cm. Dans le solide, la chute est plus brutale et la conductivité passe assez vite sous 1 mS/cm. La chute de la conductivité dans le MREA est liée, non seulement à une diminution de la concentration en porteurs de charges, mais aussi à la solidification du coulis, qui devenu compact, ralentit le transport et la mobilité des ions, et, par conséquent, la conductivité. La porosité initialement élevée (0,86) subira une diminution du fait de la solidification du milieu et de la nature expansive des produits d'hydratation du ciment. Il est à noter aussi des changements microstructuraux dus à la formation de chemins capillaires discontinus dans la structure, et à la réaction pouzzolanique pendant le durcissement du MREA, qui ralentissent la mobilité des ions [164]. La réaction pouzzolanique est la formation de silicate de calcium hydraté par combinaison de la portlandite $(CaOH)_2$ formée au cours de l'hydratation du ciment du MREA avec les silicates, selon l'Eq. 126.

$$2\,Ca(OH)_2 + SiO_2 \rightarrow C-S-H + CaSiO_3.H_2O \quad (126)$$

De plus, une partie de l'eau dans cette phase n'est que sous forme de monocouches adsorbées, ou soumise à une tension qui fait qu'elle n'est pas disponible. Ce qui réduit d'autant plus la conductivité dans le solide.

La conductivité finit par atteindre 0,065 mS/cm après environ 200 jours, et demeure relativement constante pendant les 162 jours restants. Il s'est établi un équilibre de conductivité entre le liquide et la phase solide.

Au niveau des sondes TDR, lorsque la conductivité repasse sous la valeur de 8 mS/cm (après une semaine d'expérience environ), on observe un gradient de conductivité. En effet, pendant la phase de chute de la conductivité, les sondes situées dans la partie inférieure voient leur conductivité décroitre plus rapidement que celles situées dans la partie supérieure. Le tassement sous l'effet de la gravité est plus rapide au fond du caisson, du fait du poids de la zone supérieure. A la fin de l'expérience, la conductivité dans la partie inférieure variant entre 47 et 55 µS/cm est légèrement supérieure à celle de la partie supérieure (entre 48 et 84 µS/cm). Le même gradient a été observé au niveau de la température pendant la phase d'hydratation. La partie la plus basse du solide a donc subi un durcissement plus important, qui se traduit aussi par une valeur plus faible de la conductivité. La porosité calculée plus haut

est donc une porosité moyenne. Elle serait normalement plus faible que 0,38 dans la phase inférieure du solide, et légèrement supérieure dans la partie supérieure.

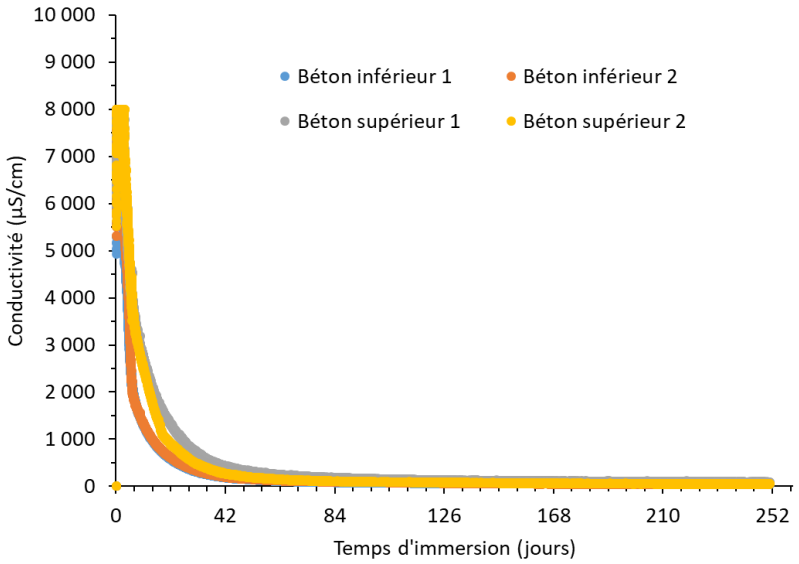


Figure 106 : Évolutions de quatre conductivités du contenu cimentaire du caisson dans différentes parties de la phase solide (Milieu et Bas dans le MREA), mesurées par les 4 sondes TDR Teros 12.

L'évolution de la conductivité peut se mesurer également en utilisant les valeurs de la résistance de l'électrolyte (R_e,), déterminée par les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique pendant les expériences, pour les triplets T1 et T2 (**bas**), T3 (**haut**) et les doublets D4 et D5 (**milieu**). En effet, les électrodes formant les configurations des triplets et doublets sont rigides et immobiles, ce qui permet de définir une constante de cellule K pour chaque configuration. La formule de la résistivité ρ ($\Omega \cdot m$) en fonction de la résistance R (Ω) étant donné par la relation Eq. 127 :

$$\rho = R * \frac{S}{l} = \frac{R}{K} \quad avec\ K = \frac{l}{S} \quad (127)$$

Où l est la distance entre la WE et la RE, S est la surface

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{K}{R} \quad (128)$$

Où σ est la conductivité (S.m ou $\Omega^{-1}.cm^{-1}$)

La conductivité ayant été mesurée via d'autres sondes (Mettler Teledo et TDR), on peut calculer la constante de cellule à partir de ces valeurs et celles mesurées à un instant donné par la SIE, Eq. 129).

$$\mathrm{K} = \sigma_{sonde\ MT} * R_{EIS} \quad (129)$$

Les valeurs suivantes de la résistivité seront alors calculées en utilisant la valeur de résistance donnée par la SIE et la valeur de la constante de cellule K calculée initialement.

Les valeurs de la constante de cellule sont données dans le *tableau 20.*

Configuration	Constante de cellule K (cm^{-1})	Date de première mesure
T1	0,16	Jour 1
T2	0,154	Jour 3
T3	0,176	Jour 2
T3*	0,204	Jour 28
D4	0,24	Jour 16
D5	0,21	Jour 11

Tableau 20 : Constante de cellule pour toutes les configurations

T3* indique qu'une électrode du triplet (en l'occurrence la RE) a été retirée à un moment de l'expérience. Après repositionnement de l'électrode, la constante de cellule est différente, puisque la position de l'électrode n'est plus rigoureusement la même.

Les valeurs des constantes de cellule K, données dans le *tableau 20*, sont proches pour les triplets T1, T2, T3, et montrent que ces configurations sont équivalentes. Avec ces valeurs de K et pour une surface d'acier de 1,41 cm², si on considère que toute la surface est polarisée lors de la mesure, la distance maximale entre la WE et la CE serait de 0,25 cm. Une distance acceptable pour les mesures électrochimiques, surtout dans les milieux aussi résistifs.

Pour les configurations D4 et D5, les valeurs de K sont plus disparates. Ce qui, au vu l'épaisseur de l'acier central n'est pas surprenant.

Les valeurs de conductivités calculées par combinaison des mesures EIS et de l'estimation des constantes de cellule sont tracées sur la *figure 107*. Les courbes obtenues sont superposables à celles des *figures 105 et 106*.

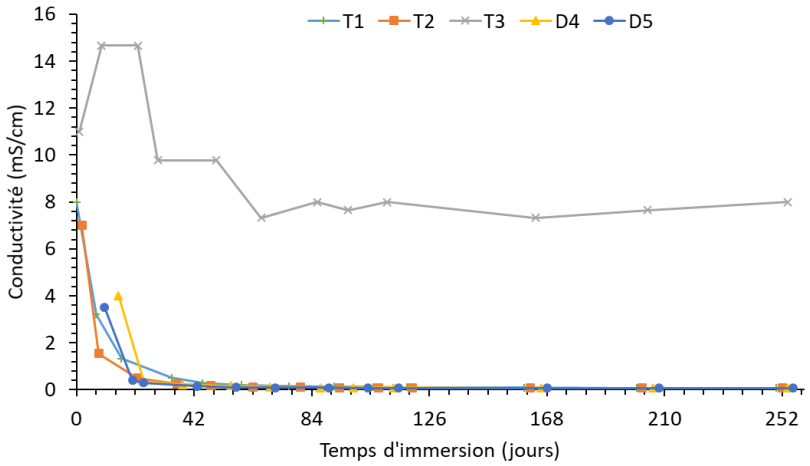


Figure 107 : Évolution de la conductivité estimée($\sigma = \frac{K}{R_{EIS}}$) par SIE (résistance d'électrolyte) pour les différentes configurations

5.2.3.4 Teneur en oxygène (par oxymètre)

La *figure 108* montre l'évolution de la concentration en oxygène dans le caisson pendant l'expérience. L'oxymètre a été utilisé, tour à tour, pour des mesures dans le surnageant, dans

le solide et dans la couche supérieure grise du solide. La sonde de température de cet oxymètre est restée à l'extérieur du caisson, permettant ainsi le suivi de la température ambiante de la pièce, laquelle reste entre 20 et 23°C, sauf pendant la première semaine d'immersion, où elle a eu un saut de température jusqu'à 30°C (expliqué plus haut).

La longueur de la sonde (insérée de façon verticale depuis l'orifice supérieur central de la façade BCHF du pilote), permet d'atteindre une profondeur de MREA ne dépassant pas 6 cm. Néanmoins, cette profondeur est considérée comme suffisante pour mesurer la teneur en oxygène dans la partie verdâtre.

Le taux d'oxygène mesuré dans cette partie du MREA chute donc très rapidement durant le premier jour d'immersion, passant de 11 ppm pour atteindre une valeur inférieure à 0,1 ppm, à la limite de détection de la sonde.

Le niveau en O_2 dans le MREA étant aussi faible, il a donc été décidé d'utiliser à partir du deuxième jour, cette sonde pour mesurer le taux d'oxygène dans le surnageant nouvellement formé. Le taux en O_2 y chute également, passant de 10 à 1-2 ppm, valeurs relativement stables pendant plusieurs semaines.

Entre-temps, une mesure du taux d'oxygène de 0,4 ppm dans la partie grise supérieure du solide a été effectuée. Elle démontre ainsi un gradient de concentration en oxygène dans le caisson : une concentration faible dans le surnageant (1-2 ppm), une concentration extrêmement faible à l'interface surnageant-solide (0,4 ppm), puis une concentration en oxygène sous forme de traces dans les premiers cm à l'intérieur du MREA. On peut considérer alors que la concentration en oxygène est nulle dans le fond du solide.

L'absence d'oxygène corrobore donc l'explication du verdissement faite plus haut.

La baisse de concentration en oxygène dans le caisson s'explique par la difficulté de diffusion de l'oxygène depuis la surface du surnageant, dans le milieu poreux qu'est le MREA. Le milieu étudié ici,bien que très poreux est saturé en eau, ce qui ralentit encore plus les processus de diffusion de l'oxygène (la diffusion aurait été meilleure dans des pores non remplis d'eau).

La sonde est finalement maintenue dans le liquide surnageant pour la suite de l'expérience.

Le taux d'oxygène subit à partir du jour 28, des augmentations temporaires, qui sont dues à des prélèvements depuis les orifices supérieurs pour réaliser les titrations des espèces sulfurées (sulfure d'hydrogène et polysulfures). Pendant ces prélèvements, la surface du surnageant est mis au contact de l'air par un des orifices supérieurs du caisson. A partir du jour 50, on assiste à une augmentation très importante du taux d'oxygène, jusqu'à 22 ppm. Une telle concentration est impossible, parce que très largement supérieure à la concentration théorique maximale (saturation) en oxygène, même dans une eau douce à ces températures (qui est de 10 ppm). Ce qui nous a conduit à considérer comme « douteuses » les valeurs de taux d'oxygène fournies par l'oxymètre (senseur optique) à partir de cette date. Il y a là une difficulté de mesure de l'oxymètre qui pourrait être liée à une dérive, et qui mériterait plus d'investigations ultérieures.

De l'autre côté, la sonde MT de mesure de l'oxygène présente dans le fond du pilote fournit initialement les mêmes données que l'oxymètre dans la partie verdâtre du MREA. Même après le jour 50, la concentration en oxygène dans le fond du pilote reste nulle.

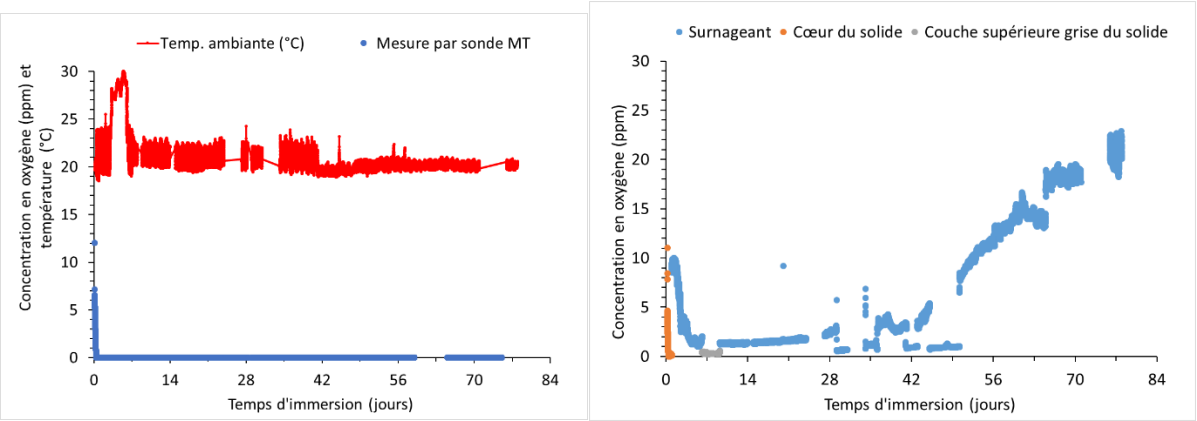


Figure 108 : Gauche : Évolution de la température ambiante du local du pilotvitcor et teneur en O2 par sonde Mettler-Toledo immergée au fonde du pilotvitcor. Droite : Évolution de la teneur en oxygène dans trois compartiments du pilotvitcor (phase liquide surnageant, couche supérieure du MREA et dans le ciment) par rapport au temps d'immersion de la sonde d'oxymétrie.

5.2.3.5 Concentration des espèces principales

L'analyse par chromatographie ionique de différents échantillons de surnageant et de liquide interstitiel (prélevés directement à l'aide d'une seringue dans un septum) a permis de déterminer les compositions. La composition en ions majeurs et en fer est donnée dans le *tableau 21*. Les concentrations des autres composés sont faibles (< au ppm) et sont donnés en annexe.

Echantillon	Date de prélèvement	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	K^+ (mg/L)	Na^+ (mg/L)	Si (mg/L)	Fe total (mg/L)
Solution interstitielle	Jour 28	72,6	8,8	55,2	576	778	8,1	< 0,02
Solution interstitielle	Jour 42	193	36,6	70,5	523	709	5,0	0,133
Solution interstitielle	Jour 46	158	52,7	84,9	451	710	5,3	0,079
Surnageant	Jour 216	228	802	192	403	712	6,1	0,154
Surnageant (filtré)	Jour 216	223	798	200	393	703	6,0	< 0,02

Tableau 21 : Concentrations en espèces majeures des solutions analysées

Au vu des résultats du *tableau 21*, les composés principaux et donc responsables de la conductivité du coulis dans le pilote sont les chlorures, les sulfates, le calcium, le potassium et le sodium. On peut y rajouter les ions OH^- dont la concentration à pH 12 est de 0,01 mol/L, soit 170 mg/L. La filtration (filtre de porosité de 0.2 µm) ne modifie pas la concentration des différentes espèces. La concentration en fer y est très faible, à la limite de la détection.

Au cours des analyses, les sulfures n'ont pas été détectés à cause de leur faible concentration. En effet, après prélèvement, ils sont rapidement oxydés au contact de l'oxygène. La concentration en sulfates obtenue dans le surnageant est bien plus importante que celle dans la phase solide. C'est la différence majeure de composition entre le surnageant et la solution interstitielle.

Il est important de remarquer que la concentration en ions chlorures obtenue dans le surnageant et dans le liquide interstitiel se situe dans la gamme critique, entre 100 et 400 ppm, à partir de laquelle une corrosion induite par les chlorures pourrait survenir [47].

5.2.3.6 Suivi du potentiel redox dans le coulis et dans le surnageant

Sur la *figure 109* sont présentées les évolutions des potentiels des électrodes de Platine Pt-4 et Pt-5, respectivement positionnées dans le solide et le surnageant, par rapport aux références internes AgCl-KCl sat (~environ +200 mV/ESH) de deux électrodes Sb_2O_3/Sb-1 et Sb_2O_3/Sb-2.

Le potentiel de la Pt-4, dans le bas du caisson (dans la phase solide donc), baisse dès l'immersion jusqu'à -950 mV (soit -750 mV/ESH), et demeure relativement constant pendant le reste de l'expérience. De l'autre côté, le potentiel de la Pt-5 (surnageant) subit aussi une baisse initiale, mais plus faible (jusqu'à -500-550 mV). Après 50 jours, il remonte jusqu'à -150 mV (soit 50 mV/ESH).

L'utilisation d'une électrode redox de type « *Rscan* » dans le surnageant donne exactement les mêmes résultats, en étant moins stable. Sachant que ces deux mesures sont faites avec deux électrodes de platine différentes, ainsi que des références différentes, même si de même nature (AgCl-KCl sat), ces résultats montrent une fiabilité de ces références. La baisse initiale du potentiel redox dans les deux compartiments est corrélée avec la perte d'aérobie du système, ainsi qu'avec la libération des sulfures dans le caisson (le potentiel standard du couple sulfate/sulfure est de -220 mV/ESH, alors que celui de 1.229 mV/ESH) [165]. Cette perte est plus prononcée dans le solide (potentiel plus faible) que dans le surnageant.

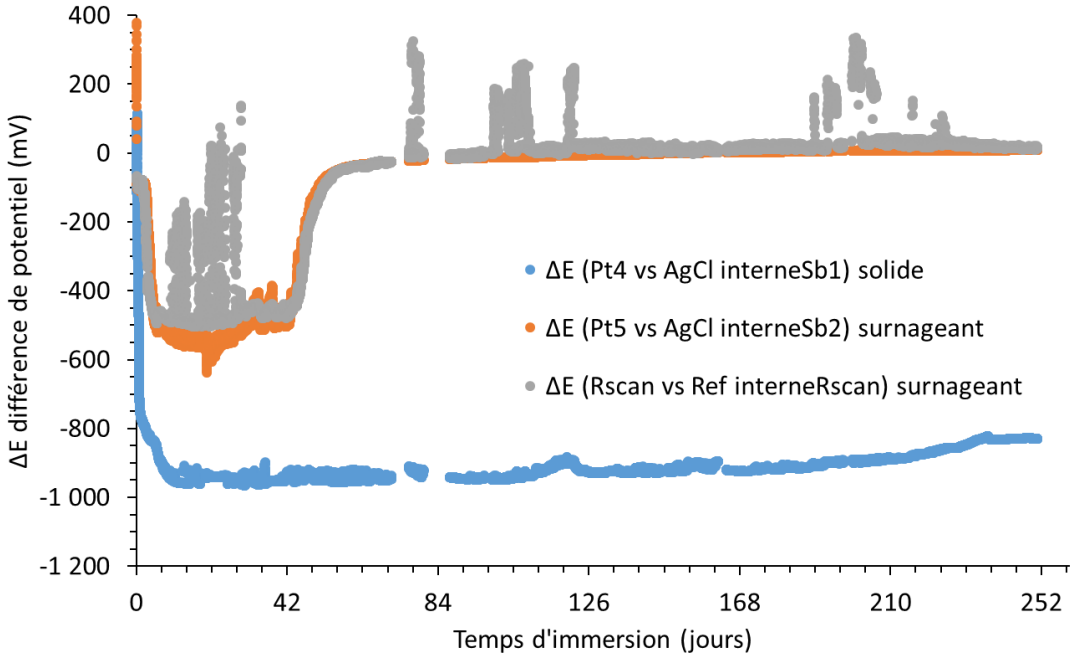


Figure 109 : Évolutions de différence de potentiel entre deux électrodes de Platine, la Pt-4 (Bas) et la Pt-5(Haut) par rapport aux références internes respectives AgCl-KCl sat (~environ +200 mV/ESH) de deux Sb_2O/Sb qui leur sont proches spatialement. Potentiel d'une électrode Redox (Rscan) par rapport à la référence interne AgCl-KCl sat.

Une augmentation du potentiel redox dans le surnageant se produit au même moment que l'augmentation observée avec l'oxymètre (jour 50). Ce potentiel redox haut peut être relié alors à une présence d'oxygène, ou à la disparition du couple redox sulfures.

Sur la *figure 110*, sont présentées les potentiels des contre-électrodes (CE) en platine utilisées pour les mesures électrochimiques. Les platines de la phase solide (Pt-1 et Pt-2) suivent la même allure que le potentiel redox (baisse initiale, puis stabilisation) malgré les variations

locales dues aux mesures électrochimiques. Cependant, à partir du jour 140, il se passe une remontée du potentiel de la Pt-2, alors que celui de la Pt-1 demeure stable. Ces deux électrodes, bien que dans le solide, sont positionnées dans deux coins opposés. La différence observée signifie donc que la modification du système redox s'est produite uniquement dans une partie du solide.

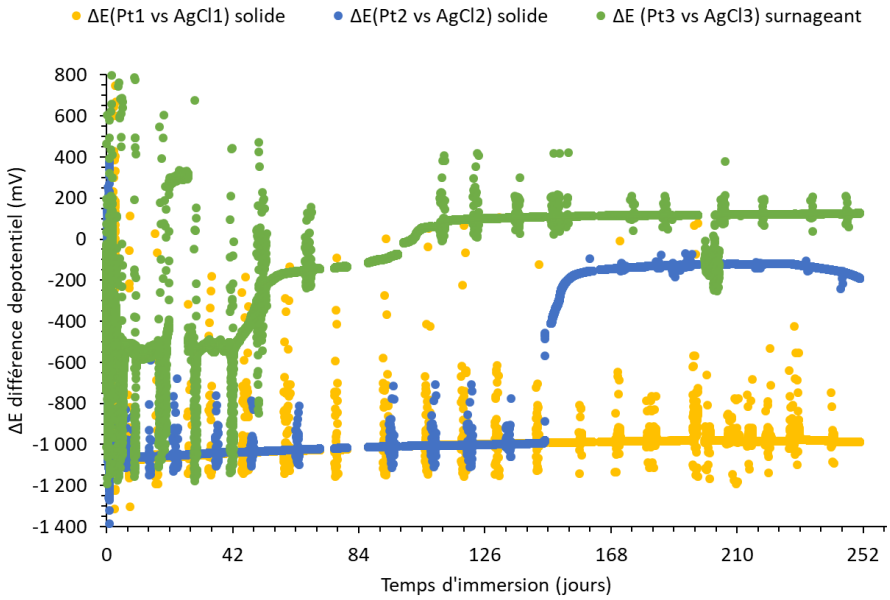


Figure 110 : Évolutions des potentiels des CE en platine Pt-1 et Pt-2 dans le ciment, et Pt-3 dans le surnageant

5.2.3.7 Suivi de la réponse des électrodes Ag_2S/Ag

La *figure 111* présente les évolutions de différence de potentiel entre deux électrodes Ag_2S/Ag, la Ag_2S1 (dans le solide) et la Ag_2S2 (surnageant) par rapport aux références internes respectives AgCl-KCl sat (~environ 200 mV/ESH) de deux Sb_2O_3/Sb. Le potentiel de ces électrodes Ag_2S/Ag est aussi suivi par rapport à des références solides AgCl/Ag (s) nommées (AgCl-1 et AgCl-3), afin de vérifier leur stabilité pendant toute l'expérience, en comparant avec la référence interne AgCl-KCl sat des Sb_2O_3/Sb.

De telles mesures redondantes permettent de mesurer la différence de potentiel entre les AgCl/Ag (s) et les références internes qui sont des AgCl-KCl sat.

Dans le solide, le potentiel de l'AgCl/Ag (s) est de 85 mV et de 135 mV dans le surnageant, leur donnant un potentiel d'environ 285 et 350 mV/ESH respectivement.

Cependant, la référence AgCl-3 perd son dépôt d'AgCl une première fois après 16 jours, soit 2 jours après le saut de potentiel observé. Etant positionnée dans la partie haute du caisson, elle est retirée, régénérée et réinsérée. Elle fournit alors à nouveau un potentiel constant. Une dérive de cette électrode se produit une seconde fois aux environs du jour 100. Le potentiel de l'AgCl-3, initialement de 135 mV/ AgCl-KCl sat, devient -110 mV/ AgCl-KCl sat, soit une variation de potentiel de 245 mV. La durée de vie des électrodes solides AgCl/Ag(s) dans le surnageant (de pH très basique supérieur à 12- 12,5) est donc assez faible. Le potentiel reste ensuite très stable pendant le reste de l'expérience, permettant quand même de continuer à l'utiliser comme RE pour les mesures électrochimiques.

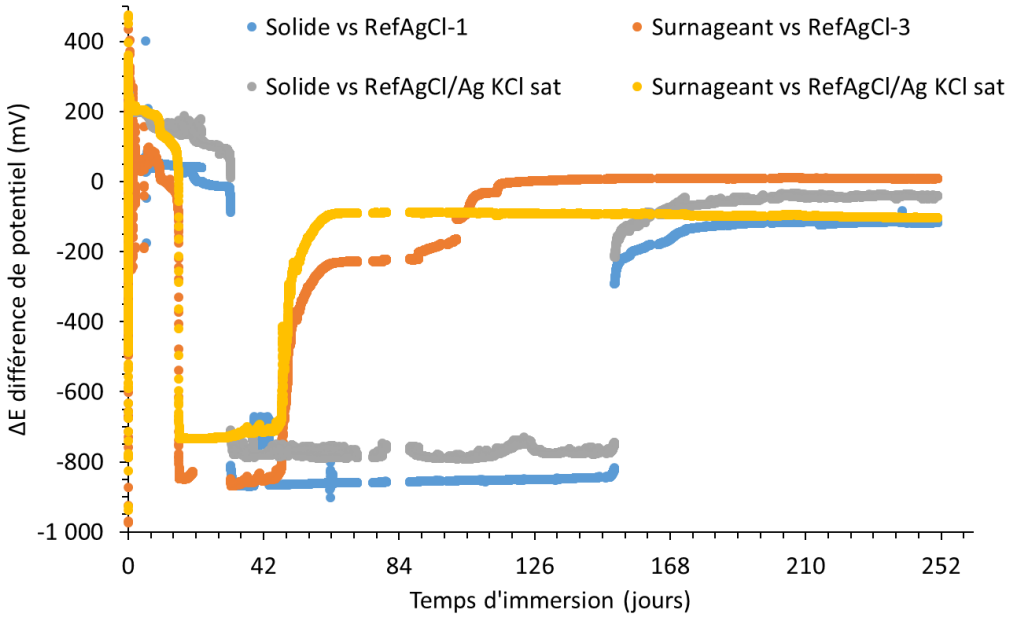


Figure 111 : Évolutions de différence de potentiel entre deux sondes Ag_2S/Ag, la Ag_2S1 (Bas) et la Ag_2S2 (Haut) versus les références internes respectives AgCl-KCl sat (~environ 200 mV/ESH) de deux Sb_2O/Sb proches, jamais retirées ou remplacées) dans le contenu cimentaire, et versus des électrodes solides Ag/AgCl(s) du caisson.

Les variations des potentiels des électrodes Ag_2S/Ag relevés à la *figure 111* sont similaires à celles observées avec l'électrode redox avec des décalages dans le temps. La chute de potentiel se produit après environ 2 semaines d'immersion dans la phase solide. Dans le ciment, elle a lieu après 4 semaines. Le potentiel descend alors jusqu'à -850 mV/ AgCl/Ag(s). La présence de sulfures (S^{2-}) et polysulfures dans le milieu bas (ciment) est donc détectée parfaitement avec ce saut de potentiel. Le décalage dans le temps entre la phase solide et le surnageant montre que ces sulfures proviennent du MREA solide.

A partir du jour 50, il se produit pendant 7 jours une remontée de potentiel, dans le surnageant, caractéristique de la disparition progressive des espèces sulfurées du surnageant par déplétion. Ce saut de potentiel coïncide avec l'augmentation du potentiel redox, et aussi du taux d'oxygène mesuré par l'oxymètre.

Dans le solide, un saut de potentiel se produit après environ 160 jours. Il est attribué de même à une disparition des espèces sulfurées du MREA.

En résumé, les sulfures présents dans le ciment CEM III-A sont relâchés dans le coulis pendant la formation du MREA. Ils créent un saut de potentiel négatif d'une électrode Ag_2S/Ag (s), d'abord dans la phase cimentaire, puis dans le surnageant où les sulfures ont diffusé. Il se produit peu à peu une oxydation des sulfures dans le surnageant (en présence d'oxygène), ce qui finit par entrainer leur disparition. Les sulfures restants dans la solution interstitielle du MREA diffusent alors vers le surnageant où ils sont consommés, créant ainsi une disparition progressive de sulfure du solide. Le décalage entre la disparition des sulfures dans le surnageant et dans la phase cimentaire est d'environ 14 semaines, et ne se produit pas partout dans le ciment, ni au même moment. En témoigne la Pt-1 positionnée à l'opposé de la Pt-2 qui ne subit pas le saut de potentiel après 160 jours.

Il est à noter que la référence Ag_2S/Ag (s)-1 (bas du solide) et la Pt-2 sont situés du côté du pilote où le changement de couleur (vert foncée vers gris) se produit par endroits (figure 101-e), confirmant l'hypothèse de la disparition locale des sulfures. La réaction d'oxydation des sulfures à des pH alcalins (11-14) est donnée par l'équation [166] :

$$HS^- + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow SO_3^{2-} + H^+ \ (130)$$

5.3 Comparaison des modes de préparation du coulis cimentaire

L'ordre d'ajout des composants pendant la préparation du coulis s'est avéré primordial. En effet, la bentonite a des propriétés d'absorption d'eau. Un coulis préparé avec une hydratation préalable de la bentonite (15 minutes) se caractérise alors par une couche de surnageant très faible (*figure 112*). Dans les paragraphes à venir, la préparation **A** désignera celle qui consiste à hydrater préalablement la bentonite. La préparation **B** désignera l'autre procédure utilisée notamment dans le pilote (sans hydratation préalable).

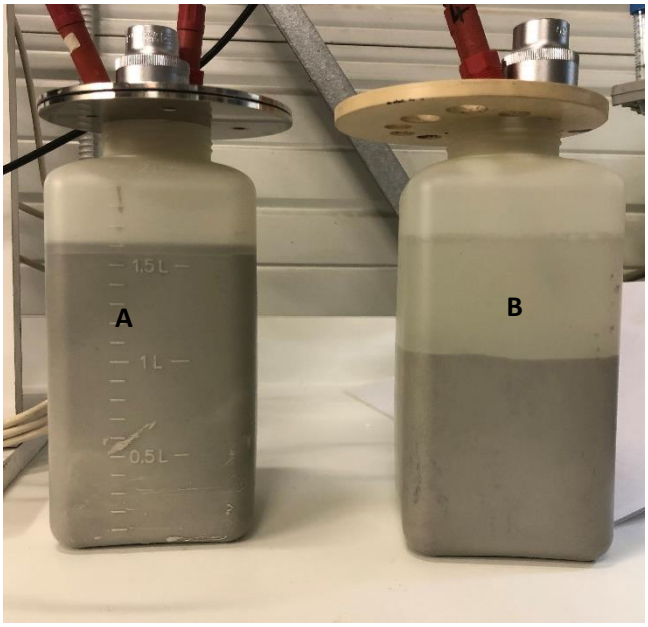


*Figure 112 : Comparaison entre deux formulations : à gauche, **A**) hydratation préalable de la bentonite ; à droite **B**) sans hydratation préalable.*

Nous avons mené une étude comparative sur 6 jours sur certaines de leurs propriétés (pH, température, potentiel redox et conductivité). Les sondes sont insérées suffisamment profondément pour qu'elles se retrouvent systématiquement dans la phase solide. Les résultats sont présentés à la *figure 113*.

La majorité des fluctuations de température de la *figure 102-d* sont causées par le cycle naturel, jour et nuit. Ceci dit, une variation faible, mais significative de température a lieu pendant les 2 premières heures. Elle est attribuée au début de prise en masse du ciment, une réaction exothermique. Elle se déroule dans les deux systèmes.

Le pH initial est de 12 dès la fin des deux préparations. Comme avec le pilote, le pH augmente jusqu'à 12,6 pendant les premières heures, avec la libération des ions OH^- dans le coulis. La variation de la mesure du pH pendant cette période est de 0,5 unité.

Ensuite, le pH baisse progressivement après ce pic, et demeure relativement constant entre 12 et 12,2. Il n'y a en définitive pas de différence notable de pH trouvée entre les deux préparations.

Le potentiel redox mesuré montre une évolution comparable, avec une baisse progressive et continue. A la fin des 6 jours, il était de -400 mV/ AgCl-KCl 3M dans les deux préparations.

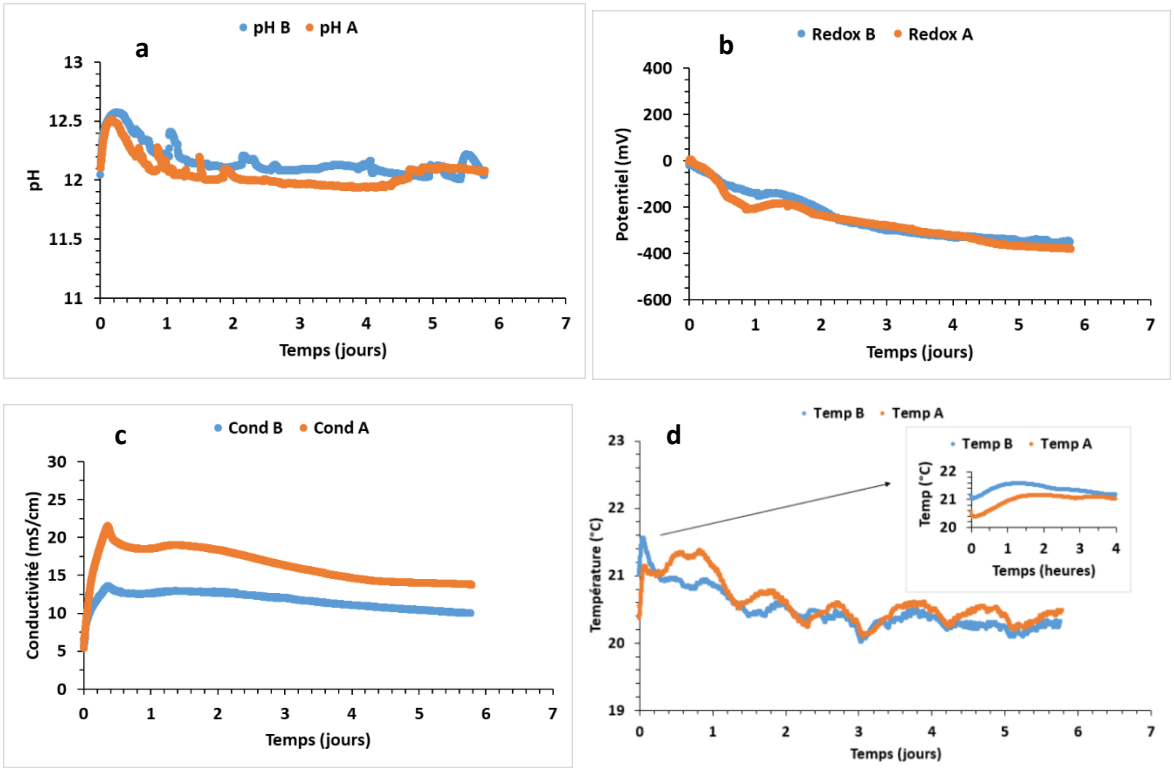


Figure 113 : Comparaison des propriétés des deux formulations A et B. a) pH ; b) potentiel redox ; c) conductivité, d) température.

En revanche, une différence s'établit entre les valeurs de conductivités mesurées. Comme dans le ciment, il se produit une augmentation de la conductivité avec la dissolution des composés de la matrice, jusqu'à 22 mS/cm dans la préparation A et 13 mS/cm dans la préparation B (équivalente au pilote). Dans le pilote, la conductivité du surnageant était plus importante que celle de la phase solide. Le surnageant étant presque inexistant dans la préparation A, toutes les espèces dissoutes se retrouvent alors dans la phase solide, rendant sa conductivité plus importante.

Il y a ensuite une diminution progressive des deux conductivités, avec le durcissement du coulis cimentaire. Après 6 jours, les valeurs de conductivité sont de 13 mS/cm dans le coulis A, et 10 mS/cm dans le coulis B. Ces valeurs devraient baisser encore plus avec temps.

5.4 Analyses des solides par DRX et MEB

5.4.1 Analyses par DRX des phases minérales constitutives du MREA

Trois échantillons ont été caractérisés par DRX, une poudre d'échantillon de MREA vert prélevé au cœur de la phase solide (A), une poudre d'échantillon de MREA vert prélevé dans le solide à l'interface MREA-tube central en acier (B) et une poudre d'échantillon de MREA blanc, prélevé à la surface du solide à l'interface MREA-surnageant (C).

La *figure 114* présente les diffractogrammes obtenus à partir des poudres d'échantillon (A), (B) et (C). La base de données nommée « fichiers de diffraction de poudre », « powder diffraction file » (PDF) en anglais, qui regroupe des phases de produits artificiels ou naturels cristallisés, a permis l'analyse des diffractogrammes.

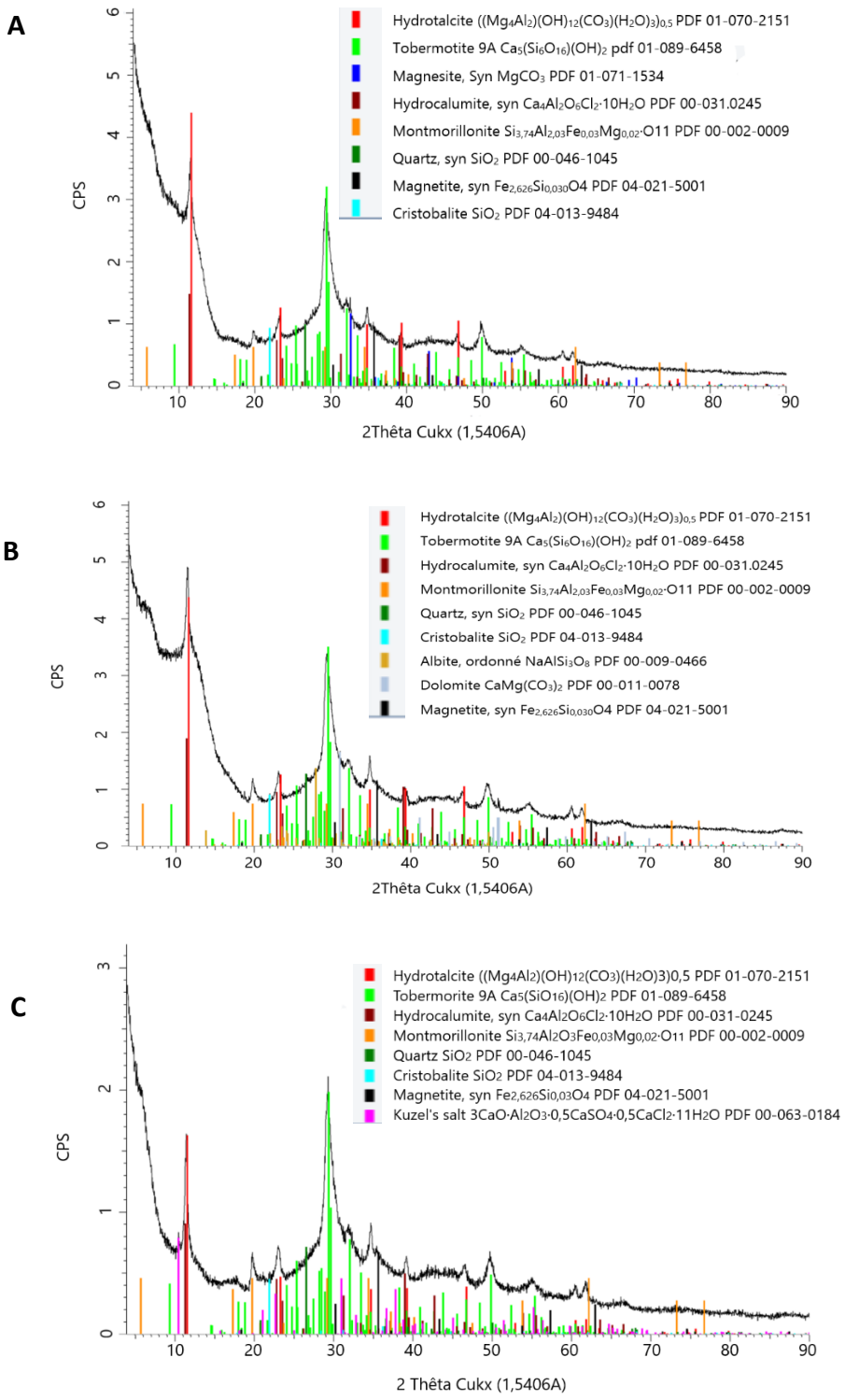


Figure 114 : Analyse DRX de divers échantillons de MREA de la partie blanche ; A- MREA vert (cœur du MREA) ; B-Interface MREA avec le tube central ; C- partie blanche du MREA (interface surnageant-solide) du MREA.

Quelle que soit la poudre d'échantillon analysée, les mesures effectuées par DRX montrent la présence de phases cristallines caractéristiques : **la tobermorite**, $xCaO.SiO_2(x+0,\delta)H_2O$. L'analyse de la phase nommée tobermorite est caractéristique de la présence des C-S-H dans les échantillons de MREA. Analogue naturel des C-S-H, la tobermorite constitue un modèle structural pour ces matériaux pauvrement cristallins.

En contact avec l'eau, les silicates de calcium, C3S, issus du clinker, se dissolvent en libérant des ions calcium, hydroxydes et silicate, de telle sorte que (Eq. 131) :

$$C3S_{(s)} + C2S_{(s)} + H_2O \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} + {H_2SiO_4^{2-}}_{(aq)} \quad (131)$$

Ces ions se recombinent pour former les silicates de calcium hydratés $CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$, abrégés sous l'acronyme C-S-H (Eq. 132).

$$Ca^{2+}_{(aq)} + 2(x-1)OH^{-}_{(aq)} + {H_2SiO_4^{2-}}_{(aq)} \rightarrow {(CaO)_x(SiO_2)(H_2O)_y}_{(s)} \quad (132)$$

Les silicates de calcium hydratés sont les hydrates principaux de la pâte de ciment, ils peuvent représenter jusqu'à 60 % en volume des produits d'hydratation [167]. Les C-S-H se présentent sous la forme de feuillets composés de CaO non cristallins aux centres entourés des tétraèdres de silice en chaine (*figure 115*) [168] [169] .

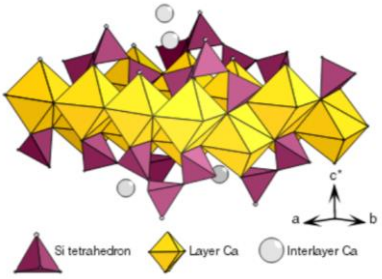


Figure 115 : Structure schématique de C-S-H de synthèse sans les molécules d'eau [169].

Les C-S-H peuvent aussi inclure des ions aluminium en substitution dans la chaine des silicates.

- **l'hydrotalcite**, un **hydroxyde double lamellaire** (**HDL**), échangeur anionique lamellaire, dont la charge positive des feuillets hydroxylés, à base de magnésium, au degré d'oxydation II, et d'aluminium, au degré d'oxydation III, selon une géométrie octaédrique, est compensée par l'intercalation d'anions hydratés. L'hydrotalcite est caractérisée par la formule générale $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n}\cdot y\,H_2O$, où M représente les cations métalliques Mg^{II} et Al^{III} et A, un/des anion(s) hydratés intercalé(s) dans la structure lamellaire ; *i.e.* $Mg_4Al_2(OH)_{12}[SO_{4(1)}],\ 6H_2O$; $Mg_4Al_2(OH)_{12}[PO_{4(0,66)}],\ 6H_2O$; $Mg_4Al_2(OH)_{12}[S_n^{2-}{}_{(1)}],\ 6H_2O$. Ces composés peuvent être nommés HDL Mg/Al 4/2. Les anions sulfates et phosphates présents dans l'espace interfoliaire peuvent provenir de la dissolution du gypse ($CaSO_4$), incorporé au ciment Portland en tant que régulateur de prise et autres minéraux, de type Na_2SO_4, K_2SO_4, $Ca_3(PO_4)_2$, Na_3PO_4, K_3PO_4 identifiées par MEB (*Annexe 1, figure XXX*). Les anions polysulfures, quant à eux, proviennent des laitiers de haut fourneau utilisés dans la composition du ciment CEM III-A.

- **l'hydrocalumite**, $Ca_4Al_2(OH)_{12}[A^{n-}{}_{2/n}],\ xH_2O$ est un minéral appartenant à la famille des (HDLs) dans lequel A^{n-} est l'anion interfoliaire hydraté x fois. La présence d'hydrocalumite est caractéristique des processus d'hydratation des espèces minérales C3A issues du clinker et de dissolution du gypse ($CaSO_4$), incorporé au ciment Portland en tant que régulateur de prise.

  En effet, lors de l'hydratation, les espèces C3A se dissolvent et libèrent en solution des ions calcium, hydroxydes et aluminates (Eq. 133).

  $$Ca_3Al_2O_6 + 6H_2O \rightarrow 3Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 12OH^{-} \quad (133)$$

  Le gypse ajouté lors de la fabrication du ciment libère des ions sulfate et calcium suivant la réaction (Eq. 134) :

  $$CaSO_4, H_2O \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + xH_2O \quad (134)$$

Les ions libérés par ces deux réactions d'hydratation précipitent sous forme d'éttringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12},26H_2O$), qui cristallise sous forme d'aiguilles, suivant la réaction (Eq. 135) :

$$6Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 12OH^- + 3SO_4^{2-} + 26H_2O \rightarrow Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12},26H_2O \quad (135)$$

Lorsque la 'totalité' du gypse est consommée, la solution se trouve sous-saturée par rapport à l'éttringite qui se dissout et entraine la précipitation de monosulfate de calcium hydraté ou monosulfoaluminate de calcium hydraté (phase aluminate ferrite monosubstituée, notée AFm), dont la formule est $3CaO\text{-}Al_2O_3.\ CaSO_4.12\ H_2O$, soit en notation cimentière C_3ACSH_{12} ; *i.e.* $Ca_4Al_2(OH)_{12}[SO_4],\ 6H_2O$; $Ca_4Al_2(OH)_{12}[PO_{4(0,66)}],\ 6H_2O$; $Ca_4Al_2(OH)_{12}[S_n{}^{2-}{}_{(1)}],\ 6H_2O$.

- **la montmorillonite**, $(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2(H_2O)_n$, minéral argileux de type smectite, caractéristique de la présence de bentonite dans le matériau cimentaire.

- **la magnétite**, Fe_3O_4, probablement caractéristique de la présence de Fe_2O_3, difficilement distinguable de Fe_3O_4 par DRX. La présence de Fe_2O_3 dans la phase cimentaire est en accord avec l'introduction, dans la formulation du MREA, de laitiers de hauts fourneaux et de clinker, dont la phase C4AF est la principale porteuse de fer. Les produits d'hydratation du C4AF contiennent du fer et de l'aluminium ; le produit principal est un hydrogénât de formule $C_3(A,F)H_6$.

- **le quartz et la cristobalite**, SiO_2, en accord avec l'introduction de laitiers de hauts fourneaux et de fumées de silice dans la formulation du MREA.

La magnésite, $MgCO_3$, minéral issu de la famille des carbonates, est présente dans la poudre d'échantillon de MREA vert prélevé dans le cœur du solide (A) dans le *pilotvitcor*. De formule générale $MgCO_3$, la magnésite une espèce composée de carbonate de magnésium qui présente des traces de Ca, Fe, Mn. La dolomite se trouve dans la poudre d'échantillon du MREA vert prélevé à l'interface MREA-tube central en acier (B). La dolomite, de formule chimique $CaMg(CO_3)_2$, est un minéral constitué de carbonate de calcium et de magnésium.

La présence de carbonate au sein du MREA peut s'expliquer en raison de : (i) l'utilisation d'une eau initialement désionisée équilibrée à pression atmosphérique (donc avec p_{CO2}= 360 µatm), lors de la préparation du MREA et (ii) du ratio liquide sur solide nécessaire pour la préparation du MREA. En effet, le rapport massique eau/solide utilisé pour la préparation du MREA est 3.

La portlandite et les C-S-H sont les sources principales de calcium au sein du matériau. La présence de dolomite dans l'échantillon vert au contact de l'acier peut s'expliquer par le phénomène de carbonatation de la portlandite en présence de Mg^{2+}, de telle sorte que (Eq. 136):

$$Ca(OH)_2 + CO_3^{2-} + Mg^{2+} \rightarrow CaMgCO_3 \quad (136)$$

La présence de cations Mg^{2+} au sein de la matrice s'explique par l'évolution de l'hydrotalcite, par remplacement dans sa structure des ions Mg^{2+} par les Ca^{2+} ; cette transformation sera discutée par la suite.

La poudre d'échantillon de MREA blanc, prélevé à l'interface MREA-surnageant (C), se différencie deux autres poudres (B) et (C) par la présence de sels de Kuzel. Ces sels sont des phases de type AFm dont les structures sont très proches de celle du monosulfoaluminate de calcium hydraté ($C3A.CS.H_{12}$), mais dans lesquelles la moitié des anions sulfates ont été remplacés par des ions chlorures [170] [171]. La présence de sels de Kuzel peut s'expliquer

par la formation d'un système métastable $C3A.CS.H_{12}$ - $C3A.CaCl_2.H_{10}$ qui entraîne la précipitation de sel de Kuzel ; *i.e* $Ca_4Al_2(OH)_{12}[Cl_{2,5}SO_{4(0,5)}]$, $6H_2O$ pouvant être nommé chloro-AFm.

Les sels de Kuzel comptent parmi les différents hydrates de l'éttringite. L'absence de sel de Kuzel sur les diffractogrammes obtenus à partir des poudres d'échantillon vertes (B) et (C) prélevés au sein du solide peut s'expliquer par l'intensité de la réflexion basale (003) de l'hydrotalcite à 11,5° en 2θ qui pourrait masquer celle caractéristique du sel.

Comparativement aux diffractogrammes obtenus à partir des poudres (B) et (C), la réflexion basale (003) de l'hydrotalcite présente une intensité moindre, tendant à démontrer une altération de la phase. Il en est de même, aux bas angles (< 10°2θ) où une différence assez nette est observée sur l'intensité du pic caractéristique de la montmorillonite. Ce résultat tend aussi à conforter un phénomène d'altération de phase. Comme à la fois, la préparation des échantillons, en raison d'un effet d'orientation, et l'humidité relative au cours des mesures, peuvent respectivement influer sur l'intensité de certains pics, ces hypothèses restent, par DRX, à confirmer par la réalisation de mesures complémentaires en humidité contrôlée.

5.4.2 Analyses par MEB-EDS des phases minérales constitutives du MREA

5.4.2.1 Photographie MEB et analyse des phases

Comme pour les analyses par DRX, trois échantillons de MREA sont caractérisés par MEB-EDS. L'analyse est faite sur les surfaces d'un parallélépipède de MREA vert prélevé au sein de la matrice MREA (A), d'un parallélépipède de MREA vert prélevé à l'interface MREA-tube en acier (B) et d'un parallélépipède de MREA blanc, prélevé à l'interface MREA-surnageant (C). Pour les analyses par MEB, nous avons effectué des analyses de surfaces indurées, polies et métallisées. La *figure 116* présente les clichés MEB obtenus à partir des échantillons de MREA (A), (B) et (C), à l'échelle macroscopique, avec un grandissement compris entre 96 et 133. Les grains de laitier ainsi que les agglomérats de fumée de silice se distinguent aisément au sein de la matrice de pâte de ciment hydraté en présence de bentonite. Les particules d'hydrotalcite sont parfaitement observées sur les clichés obtenus à partir des échantillons de MREA vert (A) et (B), et sont absentes dans le (C).

La *figure 117* présente à une échelle inférieure les phases observées par MEB sur un échantillon de MREA vert prélevé au cœur du solide. Il est aisément possible de distinguer des grains de ciment hydratés, des nanoparticules de silice, issue des fumées, agglomérées, des aiguilles de gypse, des grains de laitiers partiellement hydratés, des particules de montmorillonite, des grains d'hydrotalcite et des baguettes d'éttringite (*figure 117*).

La *figure 118* présente différentes morphologies de particules d'hydrotalcite observées sur les échantillons de MREA vert prélevés au cœur du pilote et à l'interface MREA-tube en acier. Les particules d'hydrotalcite, constituées d'empilements de feuillets, présente des morphologies singulières (*figure 118*).

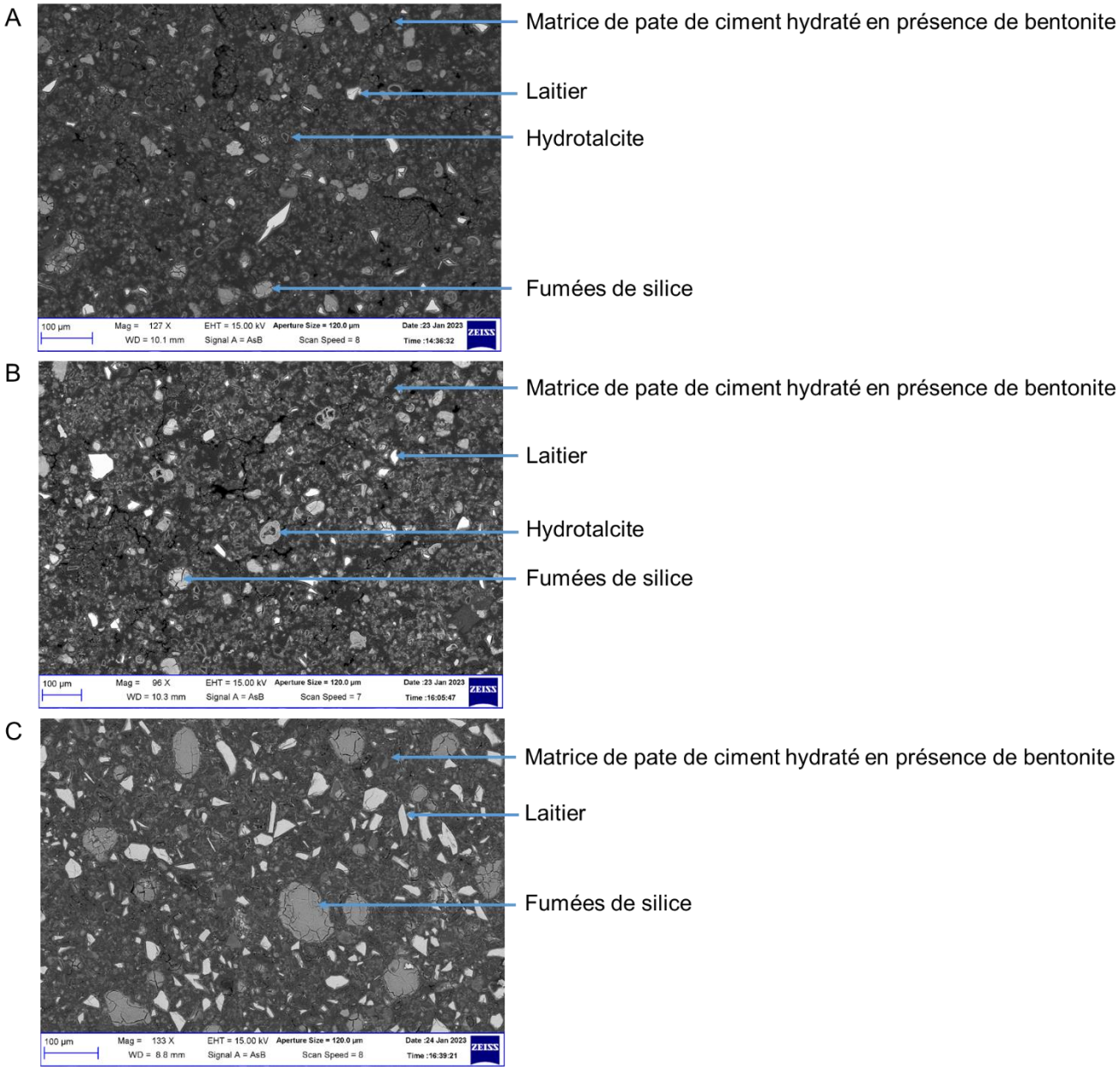


Figure 116 : Photographies MEB obtenus à partir d'un d'échantillon de MREA vert prélevé au sein du pilote (A), d'un d'échantillon de MREA vert prélevé à l'interface MREA-acier (B) et d'un échantillon de MREA blanc, prélevé à l'interface MREA-eau (C).

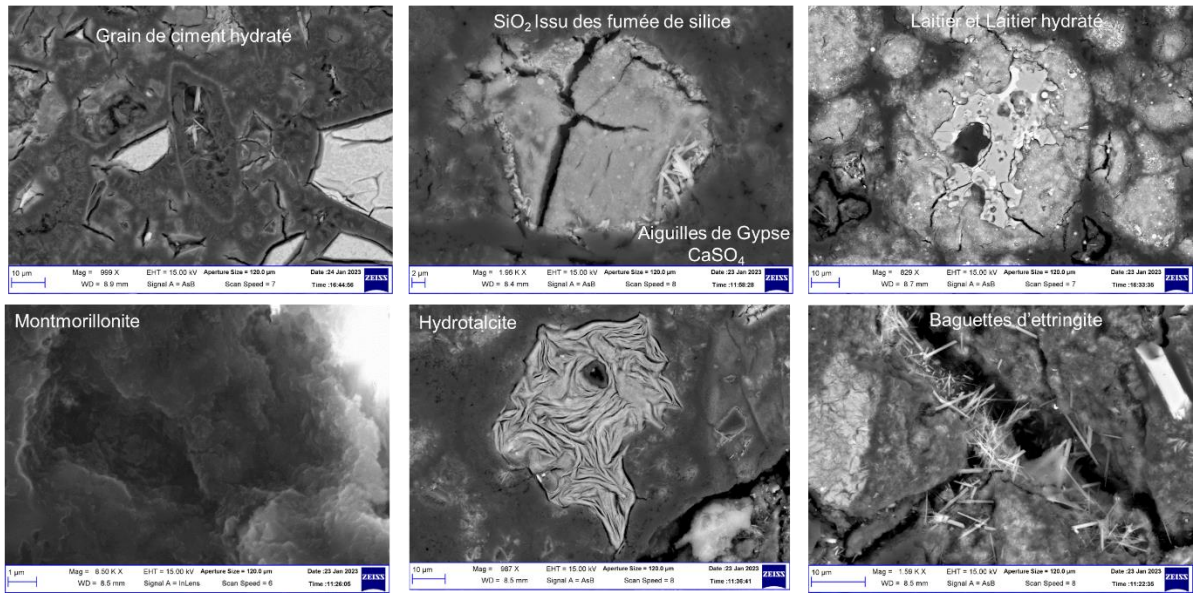


Figure 117 : Photographie MEB de phases observées par MEB sur un échantillon de MREA vert prélevé au cœur du solide (A).

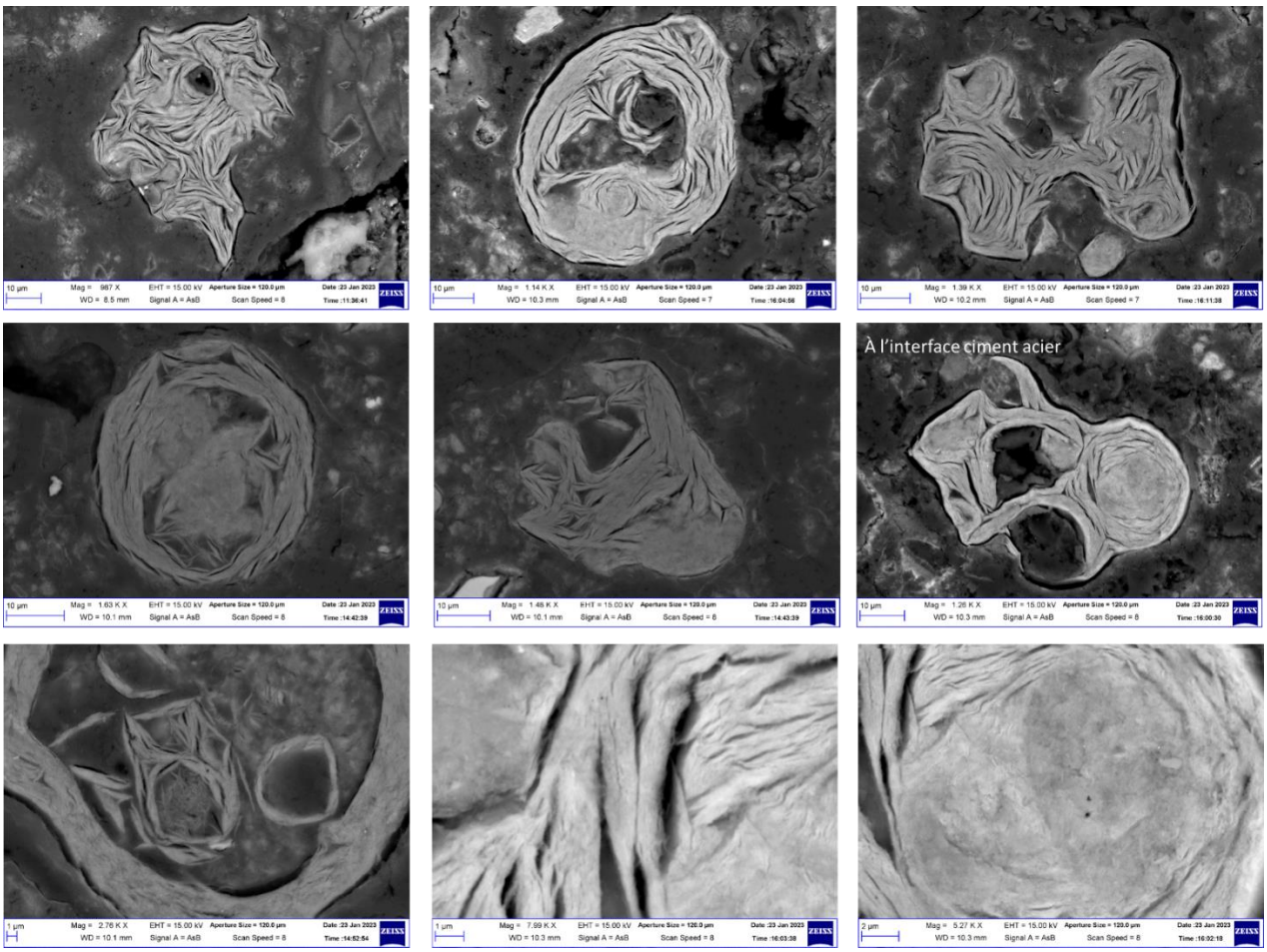


Figure 118 : Photographie MEB présentant différentes morphologies de particules d'hydrotalcite observées sur les échantillons de MREA vert prélevé au sein du pilote (A) et à l'interface MREA-acier (B).

5.4.2.2 Cartographies d'électrons secondaires sur le MREA

La *figure 119* présente les cartographies d'électrons secondaires réalisées sur une particule d'hydrotalcite observée sur un d'échantillon de MREA vert prélevé au sein du pilote. La composition chimique du HDL Mg/Al y est appréciée. Le rapport molaire de Mg sur Al est égal à 4/2. L'espace interfoliaire est, *a minima,* occupé par des anions à base de soufre (SO_4^{2-} et S_n^{2-} probablement), de phosphore (PO_4^{3-} probablement).

La présence de cations Na^+ sur les feuillets de la particule s'explique par la nature et la composition des cations constitutifs des HDLs qui influent sur les propriétés acido-basiques des groupements ≡M-OH des feuillets des HDLs, *i.e.* qui influent sur le point de charge nulle (PCN) [172] [173]. Le PCN est défini comme le pH pour lequel les charges positives provenant de la composition chimique du HDL et les charges variables, positives ou négatives résultant respectivement de la protonation et de la déprotonation des hydroxyles pendants, s'équilibrent. En effet, pour des HDLs de type Mg/Al-Fe, les PCN mesurés pour des taux de substitutions comprises entre 5,1/2 et 1,7/2 sont égaux à 11,11 et 10,5 [174]. La valeur de pH mesurée dans la solution interstitielle du MREA, au cours de l'expérience, comprise entre 12,5 et 12 est supérieure au PCN des HDLs Mg/Al. Dans ces conditions, les propriétés acido-basiques des groupements ≡M-OH, déprotonés, ≡M-O^- permettent la sorption de cations C^+, ≡M-O^-(C^+), de type Na^+, ≡M-O^-(Na^+). Les analyses de l'élément Ca permettent d'identifier l'élément sur le pourtour de la particule de HDL, et, possiblement, plus particulièrement, à l'endroit ou Mg se trouve déplété.

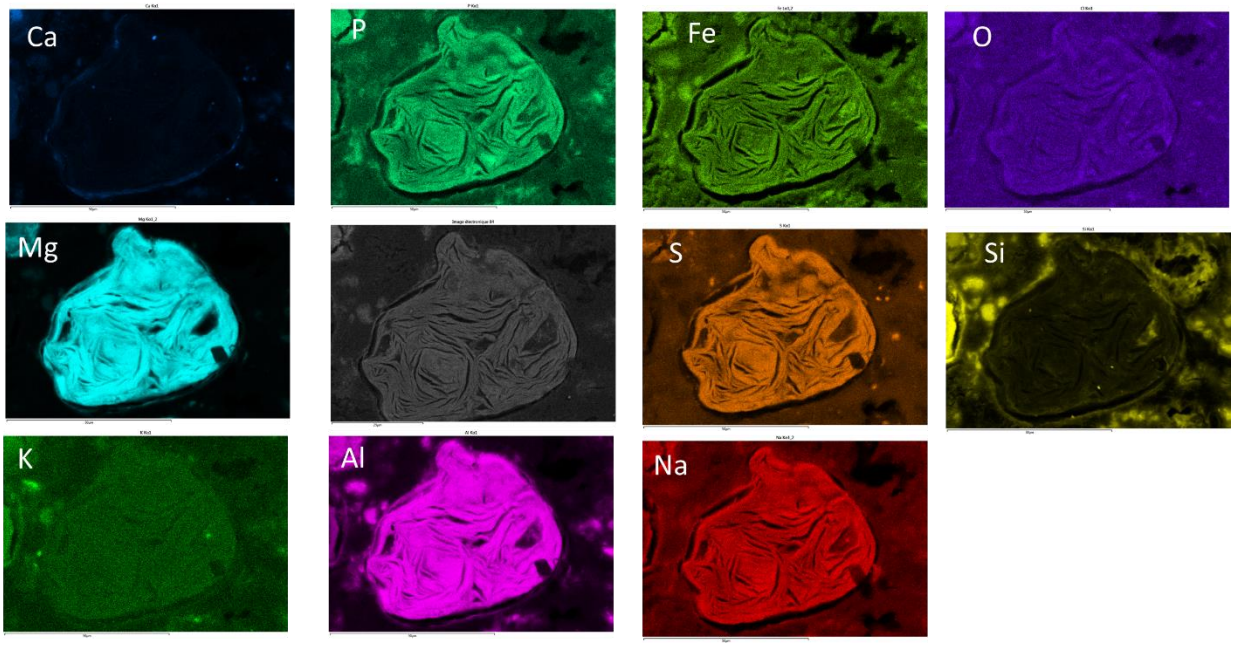


Figure 119 : Cartographie d'électrons secondaires réalisée sur une particule d'hydrotalcite observée sur un d'échantillon de MREA vert prélevé au sein du pilote.

La *figure 120* présente les cartographies d'électrons secondaires réalisées sur une partie d'échantillon de MREA vert prélevé à l'interface MREA-tube en acier. On identifie aisément les particules d'hydrotalcite Mg/Al 4/2. Elle permet aussi de distinguer une particule de phosphoferrite ($Fe^{II}_3(H_2O)_3[PO_4]_2$) et plusieurs amas de pyrite (FeS_2) framboïdales dont les photographies MEB sont respectivement présentées *figures 121* et *122*. Si la particule de phosphoferrite peut être un produit d'oxydation de l'acier par précipitation de Fe^{2+} et PO_4^{3-}, les amas de pyrite (FeS_2) framboïdales résultent assurément de la précipitation de Fe^{2+} résultant de l'oxydation de l'acier en présence de S^{2-}.

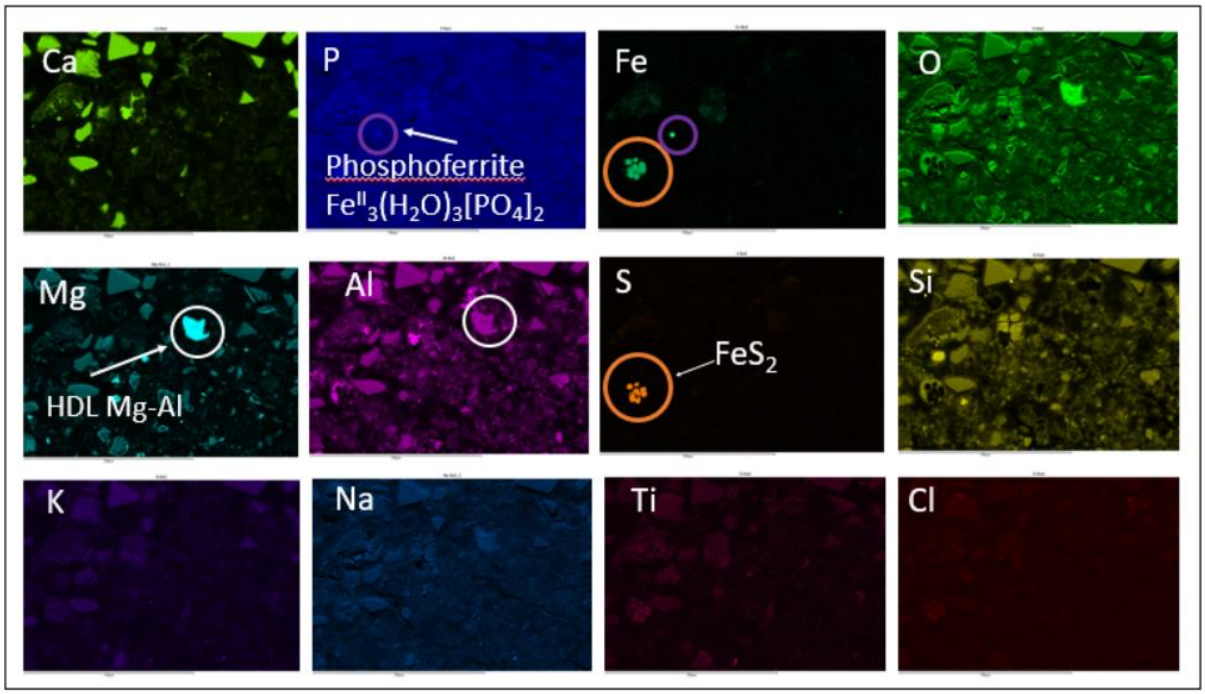


Figure 120 : Cartographie d'électrons secondaires réalisée sur une partie d'échantillon de MREA vert prélevé à l'interface MREA-tube en acier.

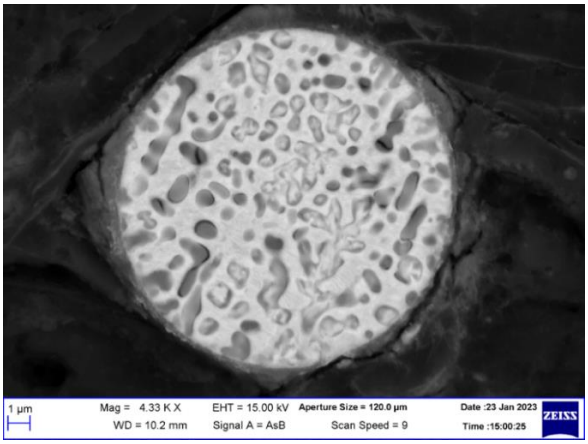


Figure 121 : Photographie MEB d'une particule de phosphoferrite ($Fe^{II}_3(H_2O)_3[PO_4]_2$).

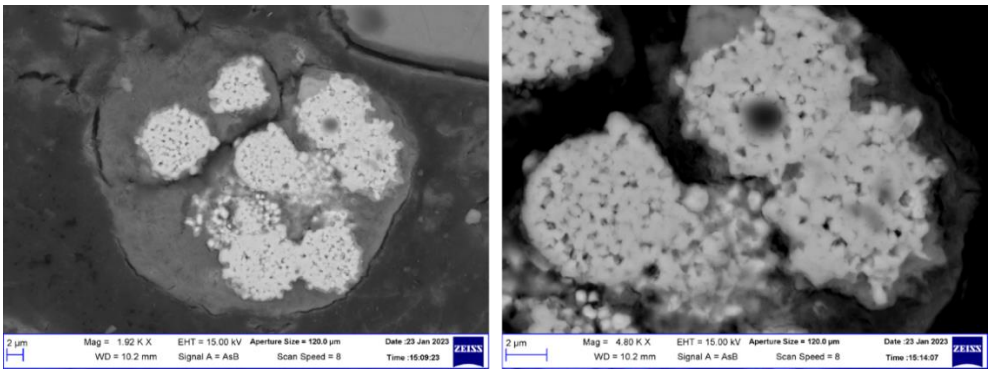


Figure 122 : Photographie MEB d'amas de pyrite (FeS_2) framboïdales.

La cartographie d'électrons secondaires réalisée sur une partie d'échantillon de MREA blanc, prélevé à l'interface MREA-surnageant (*figure 123*) permet de distinguer : les nanoparticules agglomérées de silice, issue des fumées, les nanoparticules de monosulfoaluminate de calcium hydraté (notée AFm) Ca/Al 4/2 au sein desquelles l'espace interfoliaire est occupé par des anions à base de soufre ((SO_4^{2-} probablement ; S_n^{2-} donnant la couleur verte étant déplété)) permettant d'envisager une formule de type $Ca_4Al_2(OH)_{12}[SO_{4(1-x)}]$, nH_2O. Il est aussi possible d'envisager la présence de particules de Fe_3O_4 en présence de $CaSO_4$. Par comparaison aux analyses préalablement effectuées, l'analyse cartographique des éléments Mg, Al, Ca, P, S permet aussi d'envisager l'exactitude de l'hypothèse préalablement formulée, lors de l'analyse des mesures effectuées par DRX, à savoir, l'évolution de la phase l'hydrotalcite, par remplacement dans sa structure des ions Mg^{2+} par Ca^{2+} vers une structure de type AFM, Ca/Al 4/2 dans laquelle l'espace interfoliaire est occupé par des anions à base de soufre (SO_4^{2-} probablement), de phosphore (PO_4^{3-} probablement). Le spectre de l'hydrotalcite se distingue parfaitement sur la cartographie d'électrons secondaires des éléments Ca, Al, P et S (cercles rouges sur la *figure 123*), et dans une moindre mesure Na. Comme observé par DRX, l'analyse de l'élément Mg permet d'affirmer que des particules d'hydrotalcite subsistent, comme indiqué dans les cercles bleus sur les éléments Mg et Al.

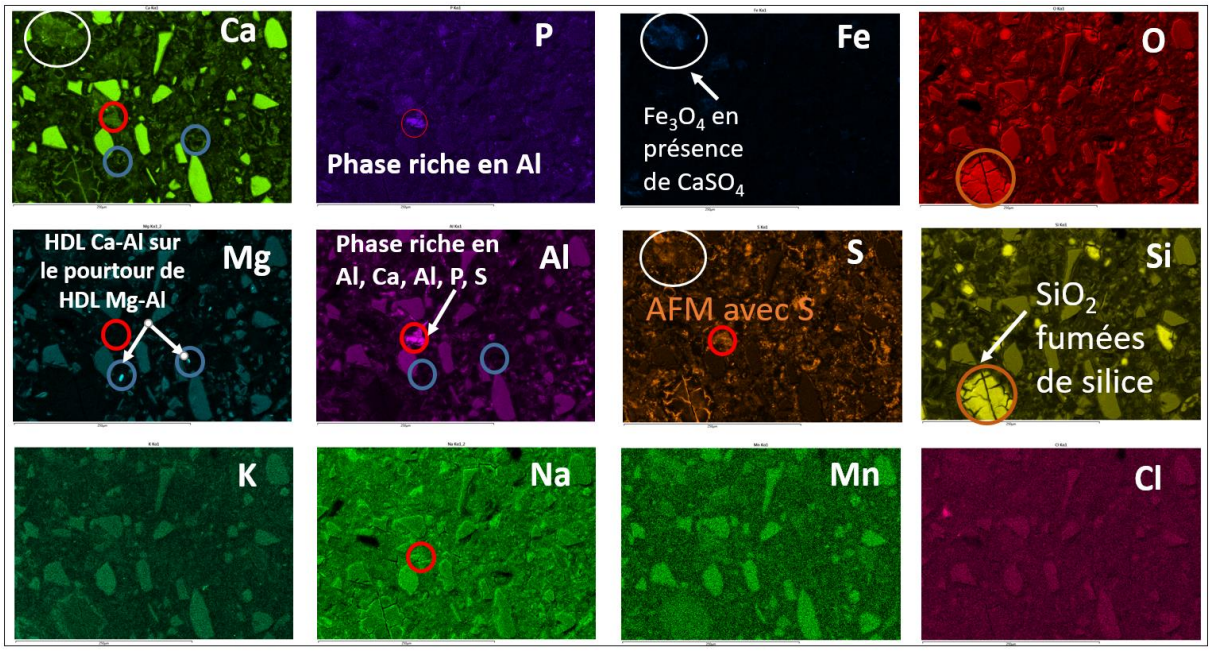


Figure 123 : Cartographie d'électrons secondaires réalisée sur une partie d'échantillon de MREA blanc, prélevé à l'interface MREA-eau.

5.4.3 Analyses élémentaire par combustion d'échantillons solides de MREA

La composition chimique des échantillons de MREA vert prélevés autour du tube central et au cœur du solide a été déterminée par analyse élémentaire par combustion à 1025°C. Les résultats des espèces principales sont présentés dans le *tableau 22*. Elles montrent une relative homogénéité dans le pilote. Les espèces majoritaires sont le silicium (issus du ciment CEM III-A et des fumées de silices) et le calcium (provenant du CEM III-A), suivies de l'aluminium et du magnésium en plus faible quantité. La concentration en fer y est constante (entre 1,20 et 1,32%) que ce soit autour du tube en acier, ou dans le pilote. L'oxydation du tube en acier ne produit donc pas suffisamment de fer pour faire varier de façon significative, la concentration en fer autour du tube.

Référence	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	P_2O_5	TiO_2	MnO	S total	SO_4	Fe_2O_3	Pertes
1	30,9	33,8	7,17	4,24	0,059	0,05	0,167	0,917	1,7	1,21	19,9
2	32,2	32,8	7,30	4,31	0,06	0,311	0,160	0,929	2,0	1,24	19,9
3	30	32,8	7,29	4,36	0,059	0,305	0,160	1,43	3,4	1,26	20,4
4	32,4	32	6,94	4,12	0,058	0,298	0,160	1,01	0,7	1,32	21,5
5	29,8	32,3	6,98	4,15	0,057	0,301	0,161	0,942	1,9	1,20	22,8
6	31,6	32,9	7,26	4,29	0,06	0,306	0,160	0,935	3,1	1,23	19,8

Tableau 22 : Fraction massique (en %) des échantillons prélevés dans le MREA. Les divers échantillons sont prélevés : 1) à 1 cm en dessous du tube central en acier, 2) au cœur même du solide, 3) à 1 cm au-dessus du tube central en acier, 4) à 5 mm au-dessus du tube central en acier, 5) à 5 mm en dessous du tube central en acier, 6) au cœur même du solide (à un endroit différent de la 2).

5.4.4 Bilan des mesures physico-chimiques des solides

Sur tous les échantillons de MREA, les analyses effectuées par DRX et par MEB-EDS montrent la présence de phases cristallines caractéristiques d'une matrice de pâte de ciment hydraté en présence de bentonite, d'HDLs (hydrotalcite et monosulfoaluminate de calcium hydraté, AFM), de grains de laitier et de fumée de silice. La présence d'espèces carbonatées au sein du MREA peut s'expliquer en raison de : (i) l'utilisation d'une eau initialement désionisée équilibrée, à pression atmosphérique (avec donc pCO_2 = 360 µatm) lors de la préparation du MREA et (ii) du ratio liquide sur solide très important (égal à 3), nécessaire pour la préparation du MREA. L'espace interfoliaire des HDLs Mg/Al 4/2 est occupé par des anions à base de soufre (SO_4^{2-} et S_n^{2-} probablement), de phosphore (PO_4^{3-} probablement). Celui des AFM par des anions à base de soufre (SO_4^{2-} et S_n^{2-} probablement). La cartographie d'électrons secondaires réalisée sur une partie d'échantillon de MREA blanc, prélevé à l'interface MREA-surnageant permet d'envisager l'évolution de la phase d'hydrotalcite, par remplacement dans sa structure des ions Mg^{2+} par Ca^{2+} vers une structure de type AFM, Ca/Al 4/2. Ce phénomène, dans une moindre mesure, peut être envisagé dans le MREA de couleur verte. Pour confirmer cette hypothèse, des observations par MEB-EDS pourrait être conduites sur un échantillon de couleur verte plus mature. Enfin, des analyses réalisées à l'interface MREA-tube en acier permettent d'affirmer que si les particules de phosphoferrite peuvent être un produit d'oxydation de l'acier par précipitation de Fe^{2+} et PO_4^{3-}, les amas de pyrite (FeS_2) framboïdales résultent assurément de la précipitation de Fe^{2+} résultant de l'oxydation de l'acier en présence de S^{2-}.

5.5 Récapitulatif sur la physico-chimie du coulis cimentaire

En résumé, sans hydratation préalable de la bentonite, le coulis se sépare en quelques heures en deux phases : un surnageant, et une phase solide dont la porosité interstitielle a été estimée à 0.45. Cette phase s'accompagne d'une augmentation de la conductivité dans tout le caisson, de par la dissolution des espèces présentes dans les constituants du coulis, ainsi que d'une augmentation de pH par la libération des ions OH^- présents dans le CEM III-A.

La prise du MREA suite à son hydratation, qui a lieu dès la fin du premier jour d'immersion, crée des conditions anaérobiques dans la phase solide, et s'accompagne d'une montée en température, graduellement plus importante (jusqu'à 27 °C) dans le bas de la phase solide par rapport aux régions intermédiaires du solide. Elle s'accompagne d'une baisse du pH, une partie des ions principaux, dont les ions OH^-, étant piégés dans les phases C-S-H formées. Il se passe également une baisse importante (d'un facteur de plus de 100) de la conductivité dans le bas du pilote, suite au durcissement.

Les sulfures et polysulfures présents dans le laitier utilisé pour la fabrication du CEM III-A sont libérés suite à la dissolution initiale, et sont détectées par les électrodes $Ag_2S/Ag(s)$. Le solide prend alors une teinte verte. Les sulfures produits dans la phase solide, diffusent dans le surnageant où ils sont oxydés petit à petit par l'oxygène présent à la surface du surnageant au bout de 50 jours, ce qui produit un changement de couples redox et donc une variation du potentiel redox dans le surnageant. Les sulfures présents dans la phase cimentaire continuent par diffuser vers le surnageant, et au bout de 150 jours, une des faces du caisson (phase solide) prend une teinte blanche indicatrice de la disparition des polysulfures en son sein. L'autre face demeure de teinte verte, indiquant toujours la présence de polysulfures.

Le comportement de l'acier et l'explication des mécanismes de corrosion devra alors se faire à la lumière des propriétés physico-chimiques décrites ici.

5.6 Comportement de l'acier X65 API 5L dans le coulis de MREA

Au total, cinq échantillons d'acier sont placés à différents endroits du *pilotvitcor* (voir figures 56 et 60), et dans différentes configurations permettant l'application des méthodes électrochimiques préalablement sélectionnées : LPR, SIE, VaOCP et ChronoAmpérométrie (CA).

- 4 électrodes sont finalement dans la phase solide du pilote : X65-1 et X65-2, au fond du pilote, X65-4 et X65, à hauteur du milieu du tube central.
- 1 électrode d'acier dans le surnageant : X65-3.

Pour les mesures électrochimiques, les aciers X65 1, 2 et 3 sont placés dans des triplets constitués d'une contre électrode (CE) en platine, et d'une référence (RE) en AgCl/Ag(s).

Les aciers X65 4 et 5 utilisent le tube central comme électrode de référence (ER) et contre électrode (CE).

Un suivi du potentiel de ces cinq aciers par rapport à leurs références respectives est réalisé pendant toute l'expérience.

5.6.1 Suivi des potentiels des électrodes X65-1, X65-2, X65-3, X65-4 et X65-5

La *figure 124* montre les évolutions des différences de potentiel de cinq électrodes en X65, les Δ(X65-1 vs AgCl-1) , Δ(X65-2 vs AgCl-2), Δ(X65-3 vs AgCl-3), Δ(X65-4 vs X65-Tube), Δ(X65-5 vs X65-Tube), immergées dans le contenu cimentaire du caisson. Comme avec les électrodes de platine, les variations des potentiels observés sur des temps courts (quelques heures) correspondent aux périodes de polarisation de ces électrodes jusqu'à ±50 mV (VaOCP) pour les mesures de vitesse de corrosion. Entre deux séries de polarisation, les potentiels des aciers reviennent à l'OCP.

Les potentiels des aciers X65-1, X65-2 et X65-3 par rapport à leur électrode de référence (RE) respective diminuent rapidement dès l'immersion pour atteindre -1100 mV. Il s'en suit une légère remontée jusqu'à -750 mV (soit -465 mV/ESH). Ces potentiels sont caractéristiques de l'acier dans un état actif. Le potentiel de la X65-1 reste constant pendant toute l'expérience. Les électrodes X65-2 et X65-3 subissent quant à elles une remontée de potentiel, d'abord dans le surnageant (X65-3), puis dans le solide (X65-2), aux mêmes périodes que les variations observées avec les électrodes de platine et Ag_2S/Ag (s). Le saut de potentiel est attribué à la disparition du couple électrochimique liée aux sulfures, suite à la déplétion des sulfures et polysulfures. En effet, la présence de sulfures est généralement associée à une baisse du potentiel libre de corrosion. La X65-2 est située dans le MREA du côté où se produit la perte de la teinte verte.

Les valeurs de potentiel des électrodes X65-4 et X65-5 (situées au milieu du caisson au niveau de l'acier central) par rapport au X65-Tube, sont proches et suivent la même tendance que les autres aciers. Elles se stabilisent à environ 250 mV. L'acier central (déjà utilisé pour des expériences précédentes avec le MREA, et réutilisé tel quel sans polissage) n'est donc plus au même potentiel que les aciers nouveaux utilisés dans ce pilote. Il possède des valeurs plus cathodiques de 200 à 300 mV. Le potentiel du tube est mesuré par rapport aux autres références AgCl/Ag KCl sat également, afin de vérifier sa stabilité (puisqu'il est utilisé comme RE pour les doublets D4 et D5). Ce qui permet également de convertir les potentiels des électrodes X65-4 et X65-5 par rapport à l'ESH.

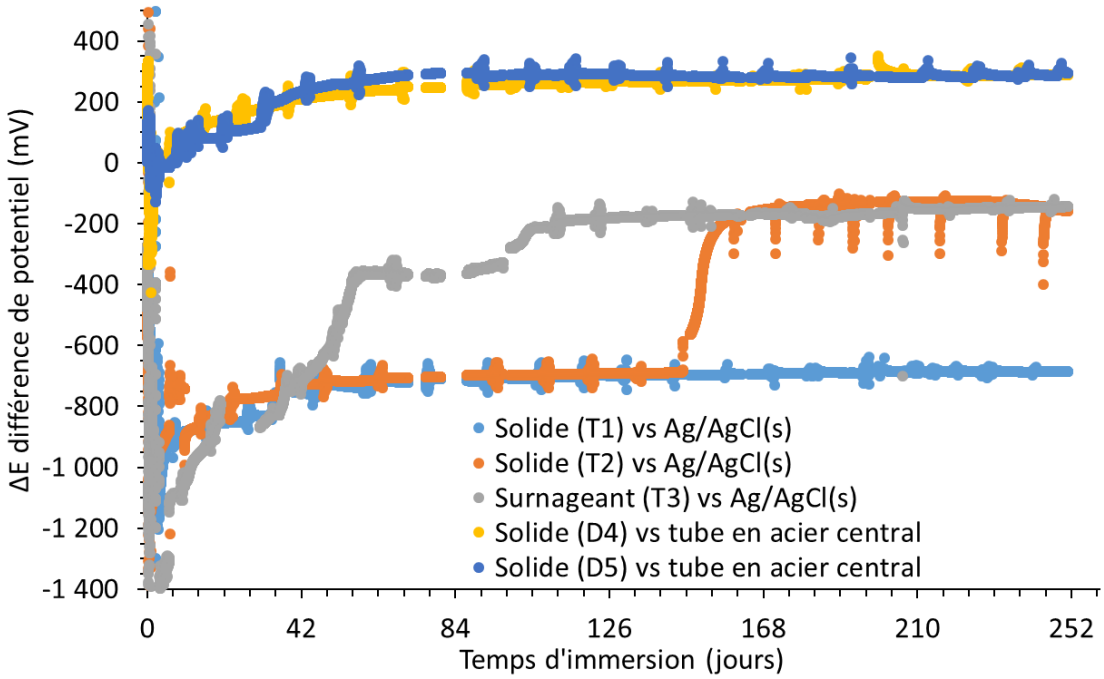


Figure 124 : Évolution des différences de potentiels de cinq électrodes en X65, les Δ(X65-1 vs AgCl-1), Δ(X65-2 vs AgCl-2), Δ(X653 vs AgCl-3), Δ(X65-4 vs X65-Tube), Δ(X65-5 vs X65-Tube).

La remontée des potentiels des électrodes X65-2 et X65-3 est une indication sur une potentielle passivité de ces aciers. L'analyse des mesures électrochimiques appliquées autour de l'OCP permettront de déterminer, la nature des phénomènes surfaciques à l'interface acier/milieu, et leur implication en terme de cinétique de corrosion.

5.6.2 Mesures d'impédance (SIE)

Les mesures de spectroscopie d'impédance sont les plus à même de permettre la compréhension des mécanismes de l'interface acier/milieu. L'amplitude de la perturbation est de 10 mV, et les fréquences varient entre 100 kHz et 10 mHz. Elles ont été réalisées pour toutes les conditions à la fois dans le surnageant et dans la phase solide.

5.6.2.1 Mesures dans le surnageant

L'évolution des premiers diagrammes d'impédance en mode Nyquist dans le surnageant (T3) est présentée à la *figure 125*. La première mesure d'impédance a été réalisée au jour 2. Elle montre aux hautes fréquences, une résistance d'électrolyte. Aux fréquences intermédiaires,

on distingue une boucle qui est associée à un transfert de charge et à la capacité de la double couche électrochimique (fréquence de coupure de 1 Hz).

L'impédance aux faibles fréquences suggère l'existence d'un processus diffusif de type Warburg. L'absence de boucle aux très hautes fréquences montre bien que nous sommes dans un milieu aqueux. Le circuit de Randles, $R_e(Q(RW))$ est donc suggéré. La courbe garde la même allure pendant les 30 jours suivants. Une nouvelle interface apparait autour du 40ème jour dans les hautes fréquences (1 MHz-2000 Hz). Elle est attribuée à la naissance d'un film de produits de corrosion. Pendant cette période, la résistance d'électrolyte diminue d'abord pendant les 10 premiers jours, et augmente pendant le reste du temps.

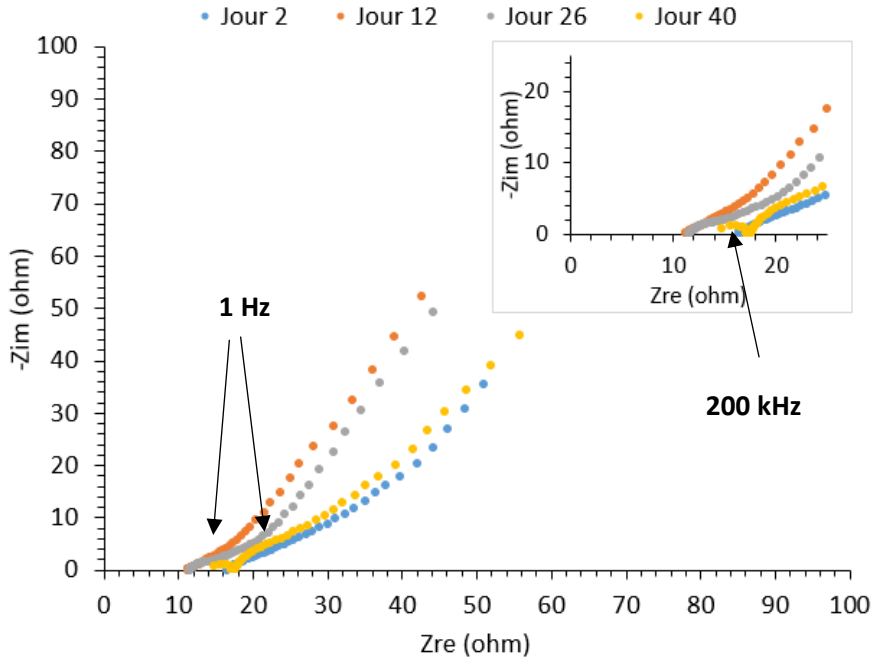


Figure 125 : Évolution des diagrammes d'impédances en mode Nyquist (SIE) obtenus à l'interface acier/coulis du triplet T3 (X65-3/AgCl-3/Pt-3) du surnageant, S=1.41 cm².

A partir du jour 50, le tracé de la courbe obtenu (*Figure 32*) est très différent de celui des premiers jours. La queue de diffusion disparait, et on observe une boucle avec un diamètre de plusieurs ordres de grandeur plus grand que précédemment (*Figure 32*). Elle est attribuée au transfert de charges et à la double couche-électrochimique. Le système est donc plus résisitif au transfert de charge, la surface est alors passivée.

Un zoom sur les hautes fréquences montre la persistance de la boucle aux très hautes fréquences (attribuée à un film de passivité) apparue au 40ème jour. Le processus de diffusion, s'il existe est faible comparé au transfert de charges. La résistance de transfert de charges permet alors de calculer le courant de corrosion.

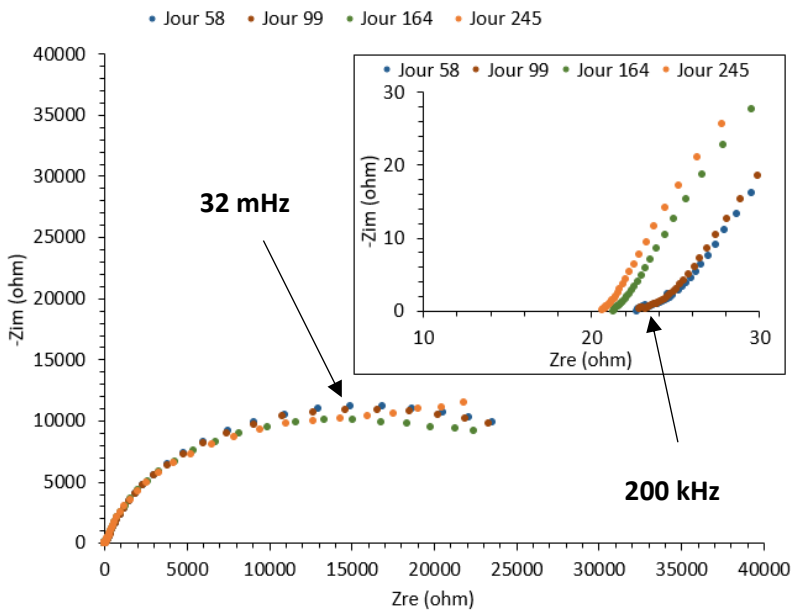


Figure 126 : Évolution des allures des diagrammes d'impédances en mode Nyquist (SIE) obtenus à l'interface acier/coulis du triplet T3 (X65-3/AgCl-3/Pt-3) immergé en haut dans le surnageant, S=1.41 cm².

Les circuits de la *figure 127* sont utilisés pour simuler les courbes obtenues. Le circuit **(a)** pour le jour 2 jusqu'au jour 30, le circuit **(b)** pour le jour 40 (apparition de la boucle associée au film aux HF), le circuit **(b)** et le circuit **(c)** pour le reste de l'expérience. Les résultats des simulations à différentes périodes sont donnés dans le *tableau 23*.

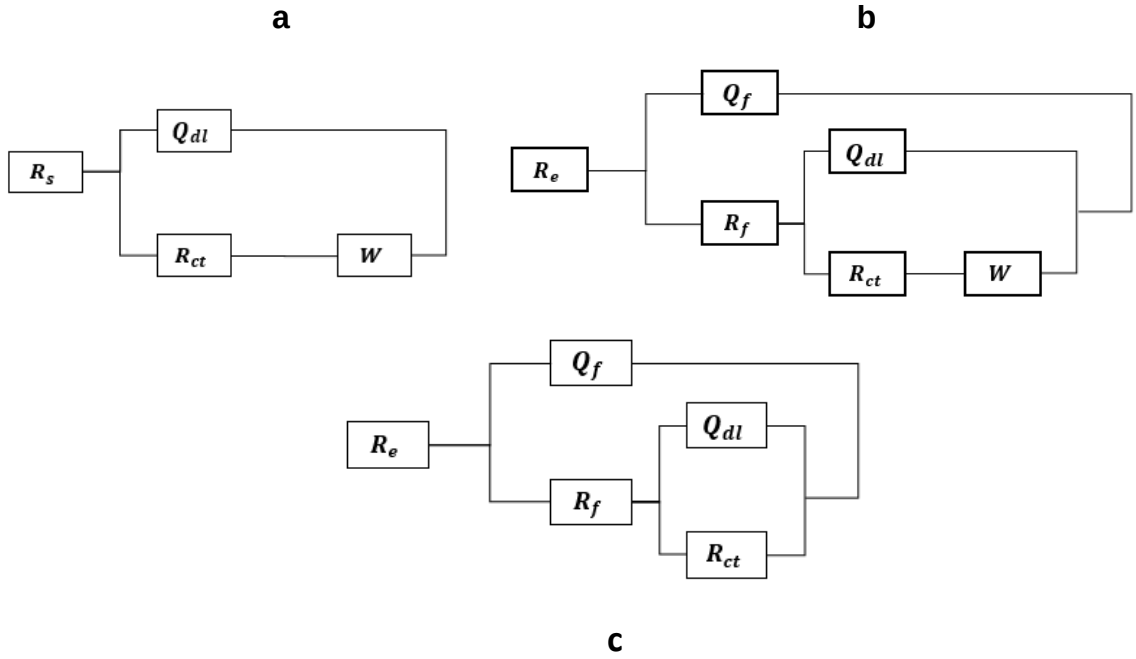


Figure 127 : Circuits équivalents proposés pour l'acier X65-3 dans le surnageant.

R_e= résistance d'électrolyte, Q_{dl}=CPE de la double couche, R_{ct}=résistance de transfert de charge, W= Elément Warburg, diffusion semi-infinie, Q_f= CPE du film de produits de corrosion, R_f= résistance du film.

Elément de circuit	Jour 2 Fig. 127 ; CEE a	Jour 40 Fig. 127 ; CEE b	Jour 164 Fig. 127 ; CEE c
R_e (ohms)	16,5	17,31	0,205
Q_{dl}-Yo	2,21 10^{-2}	2,1 10^{-2}	1,091 10^{-4}
Q_{dl}-n	0,56	0,78	0,86
R_{ct} (ohms)	10,9	7,54	22040
W	6,97 10^{-2}	6,203 10^{-2}	6,03 10^{-4}
R_f	-	2,19	84,88
Q_f-Yo	-	2,13 10^{-7}	1,281 10^{-4}
Q_f-n	-	0,99	0,86

Tableau 23 : Résultats de la simulation des diagrammes d'impédance obtenus avec les circuits de la figure 127 à différents instants, X65-3 (surnageant), S= 1,41 cm^2

A partir des valeurs de la CPE, les simulations donnent une valeur de capacité de double couche initialement d'environ 1,41 mF/cm² au jour 2 contre environ 7 mF/cm² après 40 jours. Les valeurs de résistance de transfert de charge obtenues pendant les 40 premiers jours dans notre modèle sont extrêmement faibles, traduisant un acier dans un processus de corrosion très actif. La capacité élevée de double couche mesurée peut être associée en partie avec la rugosité de la surface métallique, avec une forte concentration en espèces de fer dissoutes à cette surface. Ce qui peut indiquer une tendance du matériau à la dissolution anodique. En effet, une capacité de double couche élevée pour les aciers au carbone est signe d'une corrosion intense, et démontre la faible protection de la couche de produit de corrosion détectée sur le diagramme [152].

Les valeurs de résistance de transfert de charges sont de plusieurs ordres de grandeur plus importantes dans la seconde partie de l'expérience, traduisant un changement important dans le processus de corrosion : une passivation de l'acier. La forte augmentation de l'OCP à cette date conforte cette hypothèse. Il est intéressant de noter que la passivité intervient seulement quelques jours après l'apparition de la boucle attribuée au film aux très hautes fréquences. Les valeurs de capacité de double couche calculées après la passivation de l'acier sont de l'ordre de la centaine de µF/cm², un ordre de grandeur plus classique de la capacité de la double couche, traduisant une corrosion plus faible.

On définit un rapport σ/R_{ct} [133] qui traduit l'influence relative de la diffusion sur le transfert de charges au potentiel de corrosion, Eq. 137 :

$$Avec \qquad \sigma = \frac{1}{Y_o * \sqrt{2}} \qquad (137)$$

σ est la constante de Warburg, Y_o étant l'admittance de l'élément Warburg défini par Eq. 138 :

$$Z_W = \frac{(1-j)}{Y_o * \sqrt{\omega}} \qquad (138)$$

On trouve alors σ/R_{ct}=0,053 pour l'acier dans des conditions passives, traduisant la faible influence de la diffusion sur le processus général. Au début de l'immersion, le rapport σ/R_{ct} était de 1,5 ; l'influence de la diffusion étant alors prépondérante.

5.6.2.2 Mesures dans la phase solide

- **Doublets D4 et D5**

Les mesures obtenues avec les aciers X65-4 et X65-5 sont interessantes à plus d'un titre : ils sont situés dans la phase solide, de part et d'autre du tube central en acier, X65-Tube, qui leur sert de CE et de RE. Les premières mesures électrochimiques ont été effectuées sur l'acier X65-4 après 16 jours (*Figure 128*), et sur l'acier X65-5 après 11 jours (*Figure 129*). A ces

dates, la boucle caractéristique des propriétés diélectriques du MREA n'est pas encore visible aux Très Hautes Fréquences (THF). Du point de vue de ces aciers (4 et 5), l'interface peut alors être modélisée par une simple résistance, à la manière d'un électrolyte liquide, comme dans le cas de l'acier X65-3 dans le surnageant. La boucle THF apparait néanmoins après 20 jours, rendant l'interface plus complexe.

Les phénomènes à l'interface de l'acier X65-5 apparaissent clairement et parfaitement définis dans le diagramme de Nyquist ; ils sont caractéristiques d'un acier dans un état actif [133]. Ce qui permet d'identifier les processus interfaciaux. Nous associons la boucle aux THF au milieu poreux et à ses propriétés diélectriques. La boucle aux fréquences intermédiaires est associée au processus de transfert de charges et à la capacité de la double couche électrochimique. Enfin, la droite aux faibles fréquences est associée à un processus de diffusion de type Warburg. Le circuit **(b)** de la *figure 130* permet de modéliser ces processus, et donne des résultats satisfaisants. La boucle attribuée au MREA est modélisée par une résistance (résistance de la solution interstitielle). Elle est utilisée dans le calcul de la conductivité grâce à une estimation de la constante de cellule (voir §1875.2.3.3), mais aussi pour la correction de chute ohmique des courbes de polarisation. Elle est située en parralèle avec une CPE (distribution de capacités du milieu solide hétérogène). La capacité associée est de l'ordre de 0,01 µF/cm.

Pour les premières mesures (avant l'apparition de la boucle THF), le circuit **(a)** de la *figure 130* modélise les données.

Pour l'acier X65-4, la boucle attribuée au transfert de charges et à la capacité de la double couche n'est pas clairement visible. Cependant, comme il est dans les mêmes conditions que la X65-5, les circuits de la *figure 130* sont utilisés pour la modélisation de ses données (circuit (a) pour les premiers jours, et circuit (b) à partir du jour 20. Les résultats de la simulation sont donnés dans le *tableau 24* pour l'acier X65-4 et pour l'acier X65-5.

Globalement, les données de l'acier X65-5 semblent de meilleure qualité que celles de l'acier X65-5 à différents points de vue. En effet la déviation standard maximale des paramètres de la simulation est inférieure à 10% pour l'acier X65-5. Pour l'acier X65-4, nous avons accepté des déviations standard de l'ordre de 50% pour les valeurs liées à la résistance de transfert de charge. De même, la dépression des boucles est plus prononcée sur l'acier X65-4 (n ~ 0,6 contre n>0,7 pour la X65-5 (*tableau 25*). Les résultats de la simulation sont néanmoins du même ordre de grandeur. La résistance de transfert de charge est faible lors des premières mesures et augmente graduellement avec le temps d'immersion. Les courbes gardent la même allure, signifiant qu'aucun changement majeur dans les mécanismes de réaction n'est survenu après 20 jours sur ces deux aciers.

Les valeurs de résistance de transfert de charge obtenues permettent de calculer le courant de corrosion grâce à la relation, Eq. 139 :

$$I_{corr} = \frac{B}{R_{ct}} \qquad (139)$$

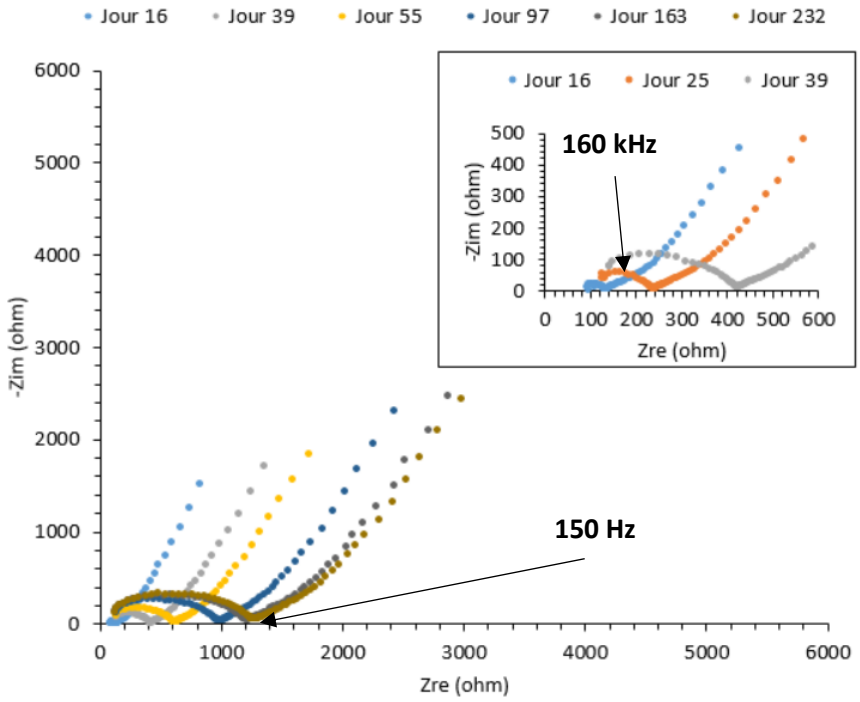


Figure 128 : Diagrammes d'impédance (en mode Nyquist) obtenus sur le doublet D4 (X65-4/X65-Tube) immergé au milieu dans le contenu cimentaire du caisson, S=1,41 cm².

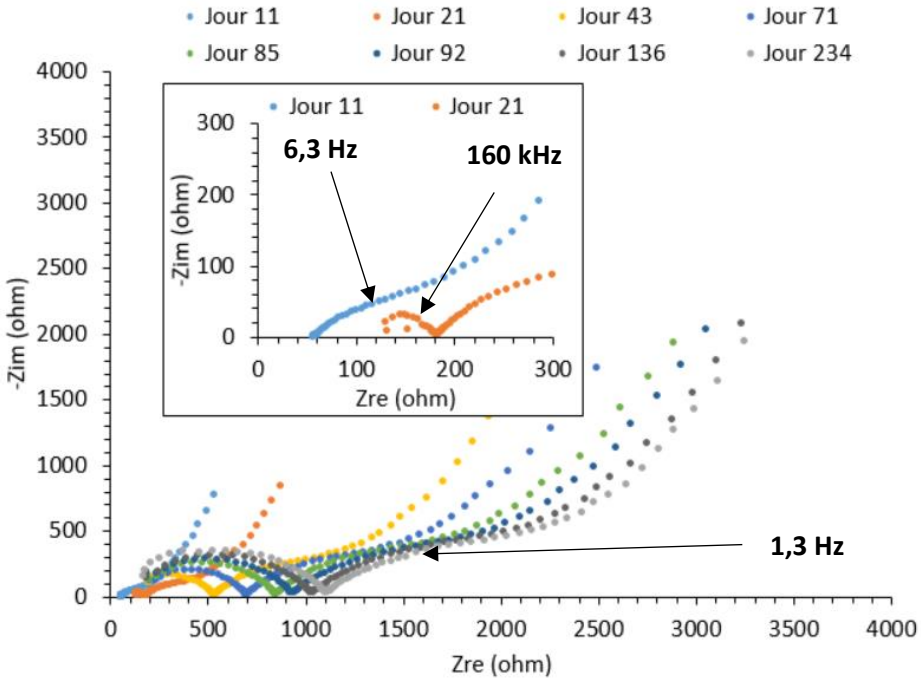


Figure 129 : Diagrammes d'impédance (en mode Nyquist) obtenus sur le doublet D5 (X65-5/X65-Tube) immergé au milieu dans le contenu cimentaire du caisson, S=1,41 cm².

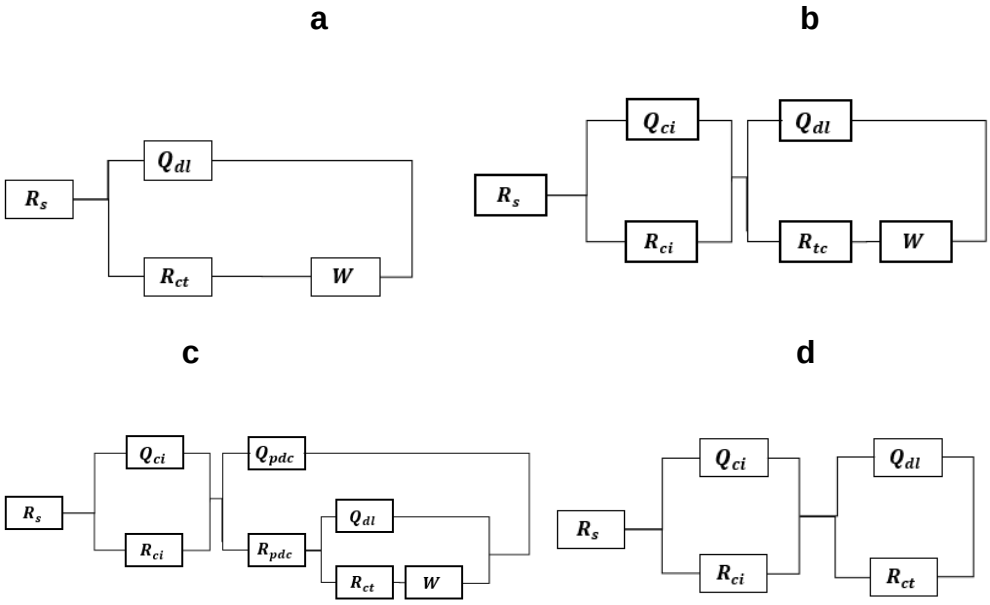


Figure 130 : Circuits équivalents utilisés pour simuler la corrosion dans le milieu cimentaire.

Le circuit électrique équivalent (*figure 130-a*) est $\mathbf{R_s(Q_{dl}(R_{ct}W))}$. Le circuit électrique équivalent (*figure 130-b*) est : $\mathbf{R_s(R_ciQ_{ci})(Q_{dl}(R_{ct}W))}$ et le circuit équivalent (*figure 130-c*) $\mathbf{R_s(R_ciQ_{ci})(Q_{pdc}(R_{pdc}(Q_{dl}(R_{ct}W))}$. Ces paramètres sont ainsi définis : $\mathbf{R_s}$: résistance de l'électrolyte liquide (quasi nulle) $\mathbf{R_ci}$ **:**. Résistance des pores du MREA ; $\mathbf{R_{pdc}}$: résistance de la couche formée par les produits de corrosion. $\mathbf{R_{ct}}$: Résistance au transfert de charges ; $\mathbf{Q_{ci}}$, $\mathbf{Q_{pdc}}$, $\mathbf{Q_{dl}}$, (des CPE pour prendre en compte le caractère non idéal des capacités), représentant chacune des 3 boucles, respectivement : la capacité du MREA, la capacité de la couche d'oxydes, et la capacité de la double couche électrochimique à la surface de l'acier. **W** : représentant l'élément de diffusion Warburg.

	X65-4			**X65-5**		
Elément de circuit	**Jour 16 Fig. 130 CEE b**	**Jour 39 Fig. 130 CEE b**	**Jour 232 Fig. 130 CEE b**	**Jour 11 Fig. 130 CEE a**	**Jour 21 Fig. 130 CEE b**	**Jour 234 Fig. 130 CCE b**
R_e (ohms)	74,72	28,25	0	58,62	105,7	57,5
Q_{dl}-Yo	9,57 10^{-4}	5,1410^{-4}	6,533 10^{-4}	7,77 10^{-4}	4,47 10^{-4}	1,74 10^{-4}
Q_{dl}-n	0,62	0,61	0,61	0,69	0,78	0,70
R_{ct} (ohms)	66,42	71,67	1168	87,69	196,7	921
C_{dl} calculé (F/cm²)	6,4 10^{-4}	3,5 10^{-4}	4,1 10^{-4}	3,96 10^{-4}	2,38 10^{-4}	1,54 10^{-3}
W	3,3 10^{-3}	2,47 10^{-3}	9,76 10^{-4}	4,65710^{-3}	3,9410^{-2}	2,24 10^{-3}
R_{ci}	60,51	398	1285	-	81,4	1040
Q_{ci}-Yo	2,34 10^{-7}	1,9 10^{-7}	3,2 10^{-7}	-	2,39 10^{-8}	4,46 10^{-8}
Q_{ci}-n	0,77	0,66	0,6	-	0,97	0,71

Tableau 24 : Résultats de la simulation des aciers X65-4 et X65-5 avec les circuits équivalents de la figure 130, S=1,41 cm².

- **Triplet T1**

Les résultats des mesures de SIE sur l'acier X65-1, situé dans le fond du MREA, sont présentés par le diagramme de Nyquist (*figure 131*) à divers temps d'immersion. L'allure du diagramme de Nyquist obtenu le premier jour est le même que pendant les 40 premiers jours dans le surnageant, ou du jour 11 de l'acier X65-5. Ainsi, malgré la séparation en deux phases effective après une heure, l'interface en contact avec l'acier X65-1 (solide) peut être aussi considérée comme un milieu liquide.

Le circuit utilisé pour ces premiers jours est donc le même que dans le surnageant (*figure 127**(a)**),* comprenant une résistance d'électrolyte, un phénomène de corrosion, et une diffusion aux faibles fréquences. Les résultats de la simulation sont donnés dans le *tableau 25*.

La formation progressive de la boucle aux très hautes fréquences (THF) (jour 8, puis jour 18 sur la *figure 131*) est bien visible avec cet acier et est associée au durcissement MREA via ses propriétés diélectriques. Une interface supplémentaire apparait également aux hautes fréquences, et chevauche en partie la boucle à partir du jour 18 et la résistance liée à cette boucle croit de plus en plus. Elle finit par se détacher complètement de la boucle THF. Du fait de sa fréquence de coupure (3 kHz environ), nous l'attribuons à la formation de produits de corrosion à la surface de l'acier. Le circuit *figure 131*. **(c)** est proposé pour prendre en compte tous les phénomènes se produisant sur l'acier X65-1 à partir du jour 18 jusqu'à 180 jours d'immersion.

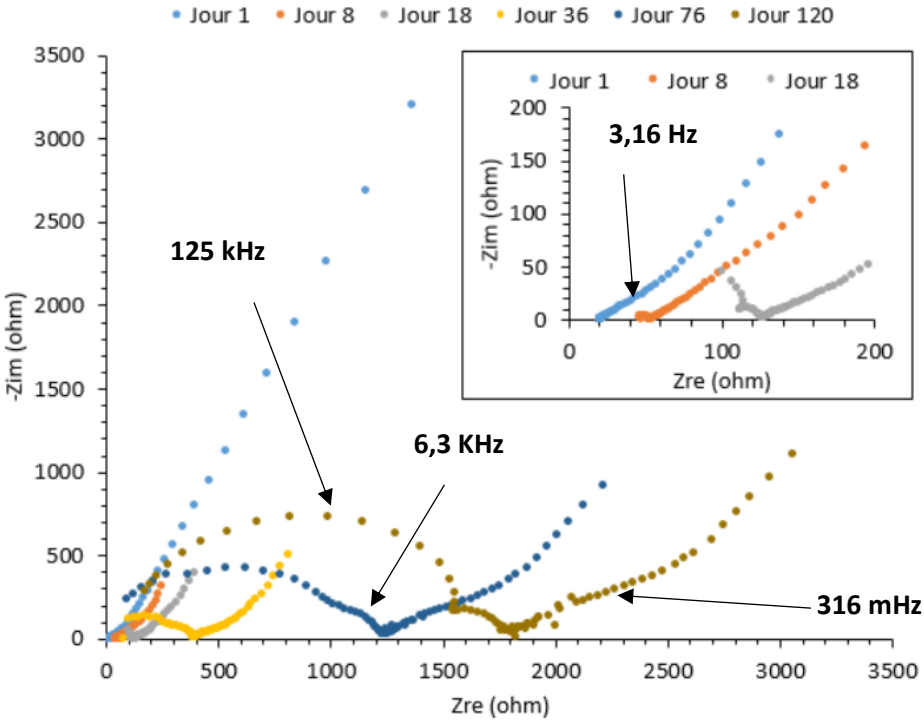


Figure 131 : Diagrammes d'impédances (SIE) en mode Nyquist obtenus à l'interface acier/coulis du triplet T1 (X65-1/AgCl-1/Pt-1) immergé en bas dans le contenu cimentaire. Encart : zoom sur les hautes fréquences, S=1,41 cm².

Au-delà des 200 jours (*figure 132*), un phénomène supplémentaire apparait dans la gamme de fréquences associées aux produits de corrosion. Le phénomène inductif, observé par certains auteurs dans des études de la corrosion de l'acier dans du MREA [175], pourrait être dû à une adsorption de ces produits de corrosion à la surface de l'acier. Cette boucle inductive

étant apparue dans les derniers jours de l'expérience, une investigation plus poussée de son origine ne sera pas faite dans cette étude. Aucun circuit équivalent n'a été en mesure de prendre en compte cet effet dans notre analyse. Pour les mesures de résistance de transfert de charges (donnée utile pour le calcul de la vitesse de corrosion), toute la partie HF et moyennes fréquences correspondant respectivement à la contribution capacitive du MREA et au phénomène inductif a été ignorée.

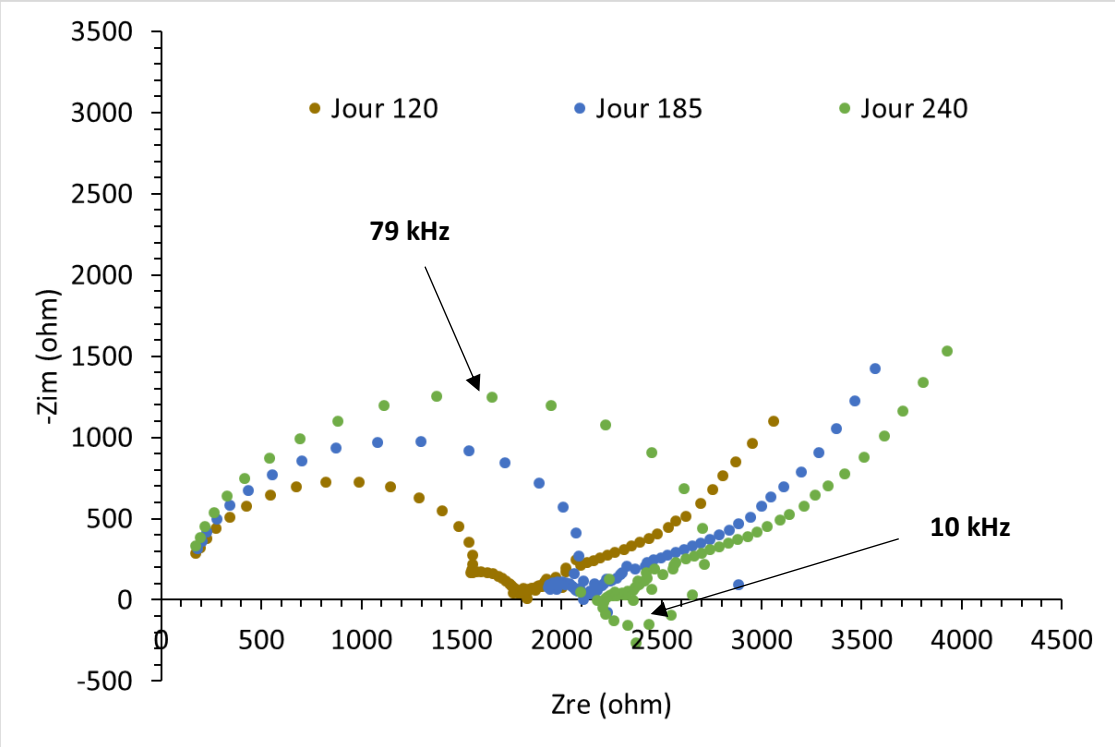


Figure 132 : Diagrammes d'impédances en mode Nyquist (SIE) obtenus à l'interface acier/coulis du triplet T1 (X65-1/AgCl-1/Pt-1) immergé en bas dans le contenu cimentaire, S=1,41 cm².

Elément de circuit	Jour 1 Fig. 130 ; CEE a	Jour 76 Fig. 130 CEE c	Jour 185 Fig. 130 CEE c
R_e (ohms)	20,67	17,31	96
Q_{dl}-Yo	$2,8\ 10^{-3}$	$6,33\ 10^{-4}$	$4\ 10^{-4}$
Q_{dl}-n	0,62	0,6	0,64
R_{ct} (ohms)	23,4	422	641
W	$5,8\ 10^{-3}$	$2,54\ 10^{-3}$	$1,857\ 10^{-3}$
R_f	-	211,7	236,4
Q_f-Yo	-	$4,7\ 10^{-7}$	$3,4\ 10^{-7}$
Q_f-n	-	0,82	0,85
Q_{ci}-Yo	-	$3,17\ 10^{-9}$	$1,47\ 10^{-9}$
Q_{ci}-n	-	0,89	0,93

Tableau 25 : Résultats de la simulation des diagrammes d'impédance obtenus avec les circuits de la figure 130 à différents instants, X65-1 (phase solide) S= 1,41 cm².

- **Triplet T2**

L'acier X65-2 associé au triplet T2 est situé dans le fond du pilote, dans la phase solide, à l'opposé de l'acier X65-1. De par leurs configurations, ces deux aciers sont dans les mêmes conditions.

L'analyse des impédances (*figure 133 et figure 134)* montre les mêmes phénomènes se déroulant aux interfaces des aciers X65-1 et X65-2 dans les hautes fréquences à savoir : la formation de l'interface MREA aux THF et celle des produits de corrosion aux HF (plus franche néanmoins avec le X65-1).

Cependant, une différence notable apparait dans les fréquences moyennes et faibles pendant les premiers jours d'immersion (*figure 135*). Pour l'acier X65-1, (de même que les aciers X65-3, X65-4, X65-5) une interface associée au transfert de charges est observée aux fréquences intermédiaires, et une queue de diffusion aux fréquences plus faibles, caractéristique d'un état actif de l'acier vis-à-vis de la corrosion [133]. Avec l'acier X65-2, l'allure de la courbe au jour 3 rappelle les conditions passives de l'acier, au niveau desquelles le processus de diffusion se confond avec celui du transfert de charges (voir 1.4.1.2) [133]. Néanmoins à partir du jour 10, la représentation dans le diagramme de Nyquist rejoint celle obtenue dans les premiers jours avec les autres aciers, c'est-à-dire un découplage de la boucle attribuée au transfert de charges et de la droite de diffusion aux faibles fréquences. L'acier se dépassive donc progressivement, de sorte qu'au jour 24, la courbe obtenue peut être superposable à celle des autres aciers.

Les circuits équivalents de la *figure 130* sont utilisés pendant cette période pour simuler le comportement de l'acier X65-2. Au tout début, le circuit **(a)** de la *figure 130* est utilisé. Ensuite, le circuit **(b)** et le circuit **(c)** de la *figure 130* peuvent être utilisés si on considère l'interface des produits de corrosion aux propriétés diélectriques du milieu solide. Les valeurs obtenues de la résistance de transfert de charges, de la diffusion et de la capacité de double couche sont les mêmes avec ces deux simulations.

Un changement majeur se produit à partir de 140 jours jusqu'à environ 170 jours. La forme de la courbe aux faibles fréquences évoque alors la forme caractéristique d'un acier dans un état passif, comme celle obtenue au jour 3. La courbe obtenue au jour 147 montre clairement la transition entre l'état passif et l'état actif de l'acier. C'est également à partir de cette date que nous avions observé un saut de potentiel de plusieurs centaines de mV avec les mesures d'OCP de la X65-2 (*Figure 124* : Évolution des différences de potentiels de cinq électrodes en X65, les Δ(X65-1 vs AgCl-1), Δ(X65-2 vs AgCl-2), Δ(X653 vs AgCl-3), Δ(X65-4 vs X65-Tube), Δ(X65-5 vs X65-Tube). voir 5.6.1), comme avec l'acier X65-3 du surnageant après 40 jours. Ce qui conforte l'hypothèse de la passivité de l'acier. Les circuits de la *figure 130* (**c**) et (**d**) sont toujours utilisés pour simuler les données. L'influence de la diffusion est négligeable, d'où l'utilisation du circuit **(d).** Les résultats sont fournis dans le *tableau 26.* En effet, la valeur de la résistance de transfert de charges est plus élevée en début d'immersion (jour 3 à 7500 ohms), décroit rapidement au bout de quelques jours (jour 10) d'un ordre de grandeur, en accord avec la dépassivation initiale expliquée précédemment. Elle remonte ensuite comme avec les autres aciers, avec la formation de l'interface liée aux produits de corrosion, et reste constante autour de 2000 ohms jusqu'au jour 140. La valeur de la résistance de transfert de charges obtenue au-delà de cette date est de 2 ordres de grandeur supérieure à ce qui est obtenu avant, actant le phénomène de passivation.

A partir des résultats de la simulation, le rapport σ/R_{ct}, est nul pour l'acier dans l'état passif (jour 3 et fin de l'expérience), et est assez significatif (0,3-0,6) pour l'acier dans l'état actif.

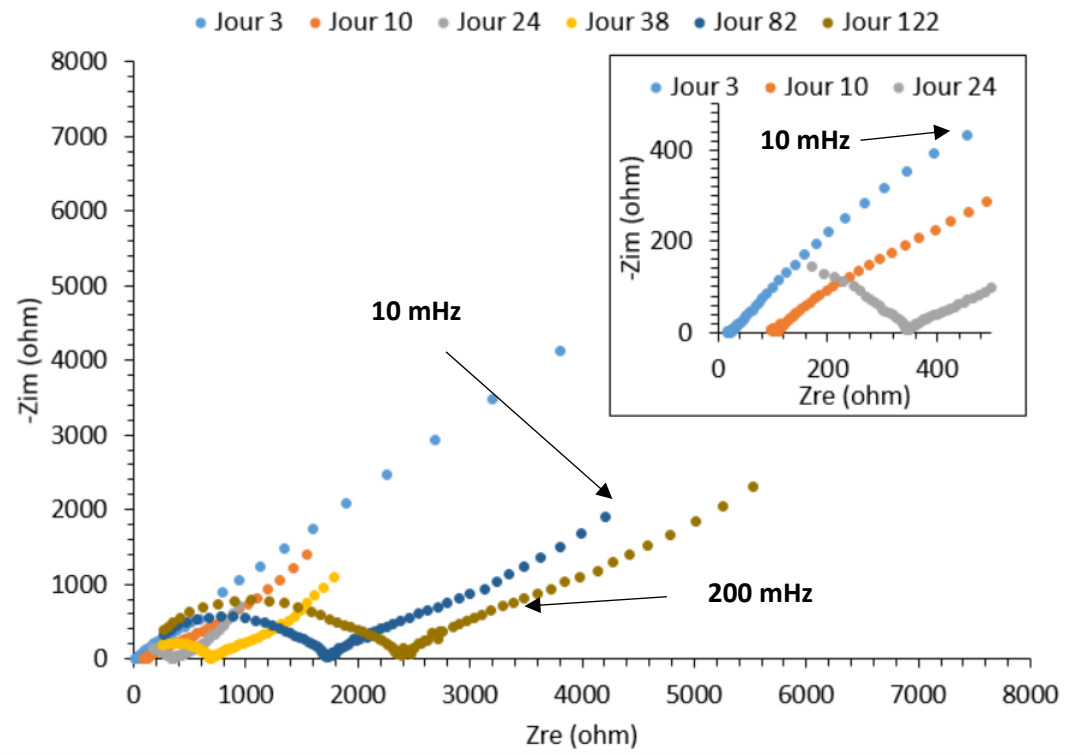


Figure 133 : Diagrammes d'impédances en mode Nyquist à l'interface acier/coulis du triplet T2 (X65-2/AgCl-2/Pt-2) immergé en bas dans le contenu cimentaire, S=1,41 cm².

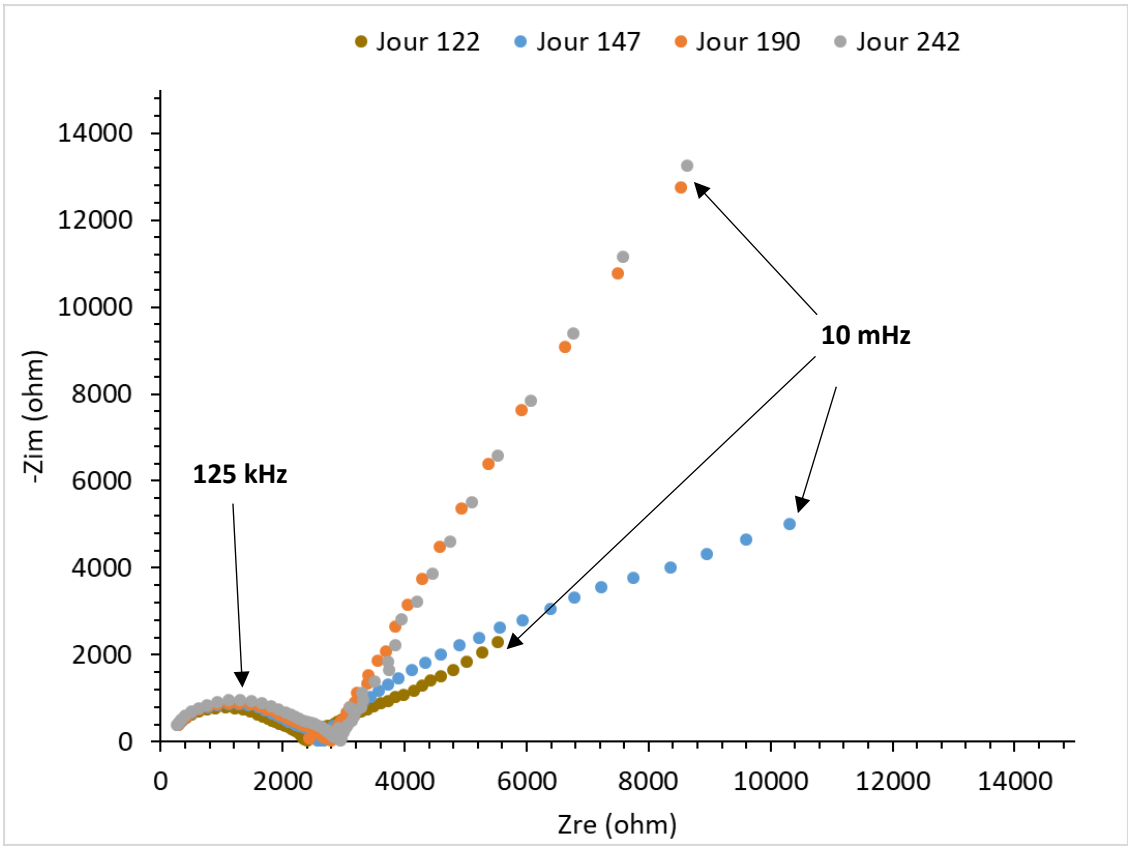


Figure 134 : Diagrammes d'impédance en mode Nyquist à l'interface acier/coulis du triplet T2 (X65-2/AgCl-2/Pt-2) immergé en bas dans le contenu cimentaire du caisson, S=1,41 cm².

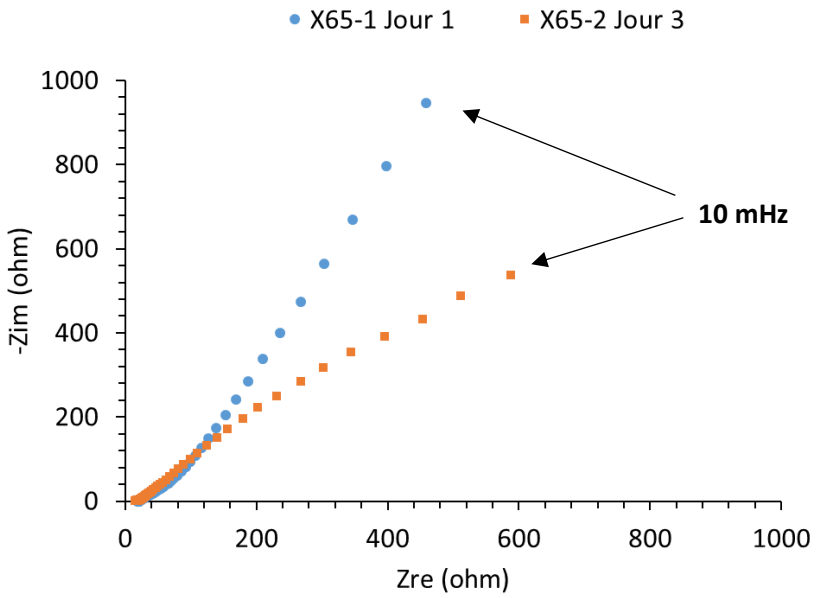


Figure 135 : Diagrammes d'impédance de Nyquist comparant le comportement des aciers X65-1 et X65-2 en début d'immersion, S=1,41 cm².

Elément de circuit	Jour 3 Fig. 130 ; CEE a	Jour 10 Fig. 130 ; CEE a	Jour 82 Fig. 130 ; CEE b et c	Jour 122 Fig. 130 ; CEE b	Jour 190 Fig. 130 ; CEE d
R_e (ohms)	20,56	106,9	10,5	0,1	3,3
Q_{dl}-Yo	5,83 10^{-3}	7,33 10^{-3}	5,65 10^{-4}	4,5 10^{-4}	8,5 10^{-5}
Q_{dl}-n	0,57	0,59	0,56	0,60	0,75
R_{ct} (ohms)	7523	574,8	1926	2300	254700
W	2,744 10^{-3}	1,744 10^{-3}	1,2 10^{-3}	1,08 10^{-3}	-
Q_{ci}-Yo		-	4,3 10^{-8}	1,29 10^{-8}	1.14 10^{-8}
Q_{ci}-n		-	0,77	0,76	0,78
R_{ci}			1687	2193	2387

Tableau 26 : Résultats de la simulation des courbes obtenues avec l'acier X65-2 avec les circuits de la figure 130, S=1,41 cm².

5.6.3 Méthode de résistance de polarisation linéaire (LPR) et Chronoampérométrie (CA)

La LPR a également été utilisée pour la mesure du courant de corrosion sur tous les aciers. C'est la méthode la plus rapide, mais aussi celle qui donne le moins d'informations sur les processus se déroulant à la surface de l'acier.

L'existence du processus diffusionnel, mis en évidence aux faibles fréquences par la SIE, remet en cause l'utilisation des méthodes de polarisation comme la LPR pour la mesure de la corrosion dans la plupart des conditions. En effet, avec un processus de diffusion semi-infinie, le régime permanent n'est réellement jamais atteint, même avec des vitesses de balayage faibles. La LPR peut néanmoins donner une valeur approximative de la résistance de polarisation.

Plusieurs vitesses de balayage ont donc été utilisées : 0,08 mV/s; 0,16mV/s, 0,32mV/s, 0,64mV/s, 1,28 mV/s (*Figure 136*). Pour un balayage linéaire crête à crête de -20 à +20 mV,

les vitesses de balayage de la LPR peuvent grossièrement correspondre respectivement à des fréquences de 2, 4, 8, 16 et 32 mHz et être comparées aux fréquences obtenues avec la SIE.

Dans les diagrammes d'impédance, l'influence de la queue de diffusion est significative sur les valeurs d'impédance déjà à partir de 80 mHz. L'influence de la capacité de double couche (à travers le courant inductif produit par le balayage) quant à elle est négligeable à des fréquences inférieures à 30 mHz (soit approximativement à des vitesses de balayage de 1 mV/s). Il y a donc superposition de ces phénomènes, rendant impossible la définition d'une gamme précise de vitesse de balayage, dans laquelle l'influence de ces deux phénomènes sera réduite.

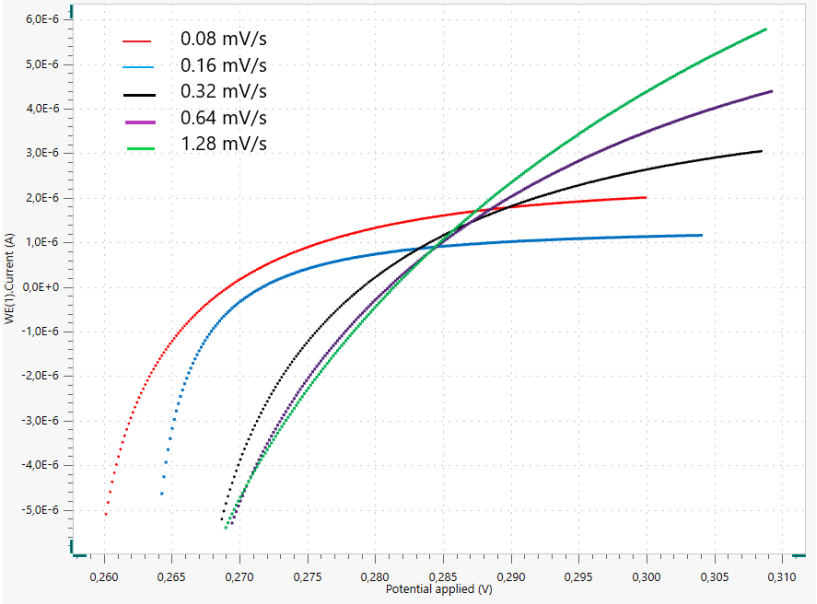


Figure 136 : Comparaison entre les différentes vitesses de balayage, X65-5 (phase solide), t= 172 jours, acier actif.

Une différence de forme (et donc de pente) apparait lorsqu'on passe de 0,16 à 0,32 mV/s. La résistance de polarisation est plus faible avec les vitesses de balayage élevées. A la lumière de l'analyse des courbes obtenues par la SIE, on en conclut qu'on passe de l'influence du courant capacitif à des vitesses supérieures à 0,32 mV/s à une influence du processus diffusionnel à des vitesses inférieures à 0,16 mV/s.

Expérimentalement, les valeurs de résistance de polarisation obtenues avec une vitesse de balayage de 0,16 mV/s ont été les plus proches des mesures de R_{tc} via la SIE. Les valeurs de courant de corrosion obtenues à partir de la LPR présentées en 5.7 sont donc obtenues à cette vitesse de balayage. La vitesse de balayage 0,08 mV/s quant à elle est trop faible, l'influence du processus diffusionnel étant trop important.

A l'état passif cependant (X65-2 et X65-3), l'influence de la diffusion étant plus faible, il est attendu que les valeurs de résistance de polarisation soient proches de celles de la résistance de transfert de charges.

De même, à cause de l'impossibilité de l'atteinte du régime permanent en présence de diffusion, la durée d'expérience pour obtenir les courbes de Chronoampérométrie est en partie arbitraire. La CA dure alors 60 secondes. Cette durée a été choisie car elle apparait suffisante pour que les effets capacitifs dus à la couche électrochimique s'estompent, sans que le processus de diffusion ne soit trop important.

5.6.4 Détermination du paramètre de Geary-Stern par VaOCP

Le calcul des densités de courant de corrosion, nécessite la connaissance du paramètre de Stern et Geary. Il peut être déterminé à partir des coefficients anodique et cathodique mesurés à l'aide de la VaOCP. Les polarisations sont effectuées à ± 50 mV autour de l'OCP à la vitesse de balayage de 0,1 mV/s, en balayage négatif (vers les potentiels cathodiques), puis en balayage positif (vers les potentiels anodiques). Un phénomène d'hystérésis (*figure 137*) important se produit à cause des courants capacitifs créés par les capacités du système (correspondant à la double couche, aux produits de corrosion, et au MREA. L'hystérèse subsiste, même après l'élimination de la contribution de la chute ohmique (en utilisant les valeurs fournies par la SIE). Le courant capacitif a pour effet de donner des valeurs de E_{corr} différentes de l'OCP selon que le balayage est positif ou négatif. Les différences sont de 50 à 100 mV pendant notre expérience. Le courant total est donc la somme des courants faradiques I_F et du courant capacitif I_c (en première approximation). La perturbation du courant de charges peut dans cette hypothèse alors s'éliminer en considérant les équations (Eq. 140 et 141) [92] :

$$I_F = \frac{I_p + I_n}{2} \qquad (140)$$

$$I_C = \frac{I_p - I_n}{2} \qquad (141)$$

I_p : courant obtenu via le balayage positif, I_n : courant obtenu via le balayage négatif.

Les résultats de la correction sont dans la *figure 137*.

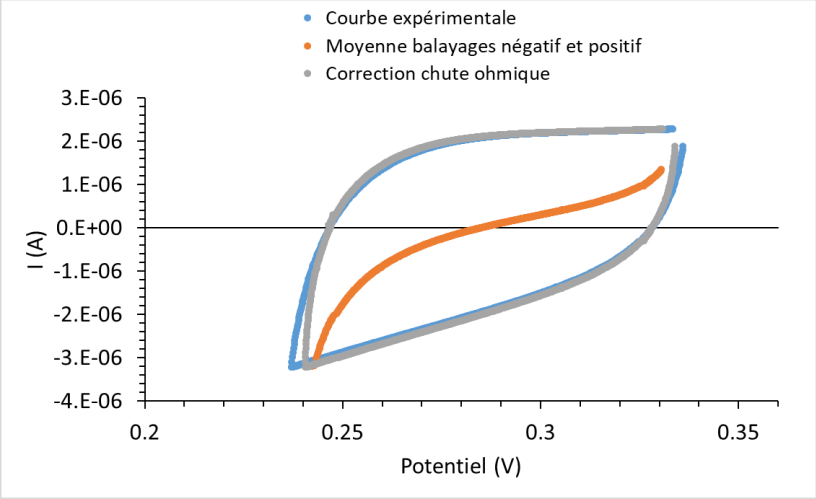


Figure 137 : Courbe expérimentale à 0, 1mV/s avec balayages positif et négatif. Effet de la chute ohmique, puis élimination du courant capacitif, acier X65-5, t=172 jours.

La VaOCP montre avec le balayage positif, un contrôle de l'oxydation par un processus diffusionnel du côté anodique, et un comportement de type activation du côté de la réduction. En effet, le courant anodique tend vers un courant limite.

L'influence de la diffusion avait déjà été mise en évidence par la SIE au potentiel de corrosion. Une diffusion dans le processus anodique impliquerait que la corrosion serait contrôlée par la diffusion d'espèces électroactives intervenant dans l'oxydation, à travers la couche de produits

de corrosion pseudo-passifs et le MREA. La valeur du courant faradique dans l'Eq. 140 est donc influencée par la présence du processus de diffusion. L'addition de ces deux courbes (balayages négatif et positif) donne une nouvelle courbe de polarisation. La courbe obtenue est alors au mieux une grossière approximation d'une courbe sans l'influence du courant capacitif.

Lors du balayage négatif, l'influence d'un processus diffusionnel cathodique n'est pas mise en évidence. De même à l'anode, le processus diffusionnel est absent.

Le choix de la courbe la plus adéquate pour la détermination des paramètres cinétiques se pose donc. La présence de la diffusion indique l'impossibilité d'atteindre un régime permanent. Pour éliminer l'influence de la diffusion, une vitesse de balayage plus importante pourrait être utilisée dans de futures études. Dans ce cas, la perturbation due au courant capacitif sera très importante, mais la combinaison avec le balayage inverse en utilisant l'Eq. 134 pourrait suffire. Cependant, la présence d'un courant capacitif important à cause d'une vitesse de balayage rapide, pourrait nécessiter une plage de potentiel plus importante. Ce qui s'avère problématique dans l'optique des mesures en continu et non destructrice visées dans notre étude.

Les courbes obtenues (balayage positif, balayage négatif, combinaison des deux, *figure 138*) sont ajustées numériquement en considérant soit un contrôle par l'activation (Eq. 142), soit un contrôle mixte activation-diffusion (Eq. 143).

Cinétique d'activation :

$$i_{corr} = i_{corr}(e^{b_a(E-E_{corr})} - e^{b_c(E-E_{corr})}) \quad (142)$$

Cinétique mixte activation-diffusion:

$$i_{corr} = \frac{1}{\frac{1}{i_{lim}}+e^{-b_a(E-E_{corr})}*(\frac{1}{i_{cor}}+\frac{1}{i_{lim}})} - i_{cor} * e^{b_c(E-E_{corr})} \quad (143)$$

Avec $b_a = \frac{\ln(10)}{\beta_a}$ et $b_c = -\frac{\ln(10)}{\beta_c}$

β_a et β_a sont les pentes de Tafel.

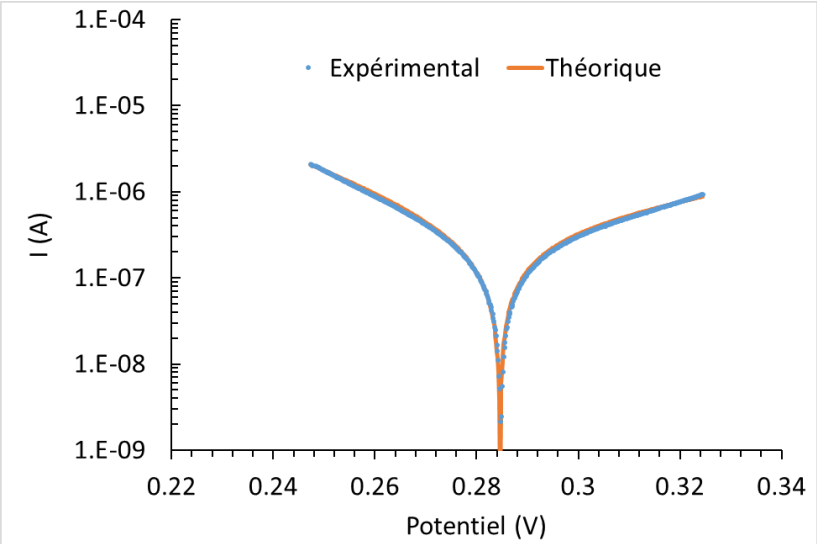


Figure 138 : Ajustement de la courbe VaOCP, courbe obtenue en combinant le balayage positif et le balayage négatif, X65-4, t=172 jours, cinétique d'activation.

Les résultats sont présentés dans le *tableau 27*.

Valeurs ajustées	Valeurs ajustées	Balayage positif	Balayage négatif	Combinaison des balayages
Cinétique mixte activation-diffusion	β_a (mV/décade)	97	33	71
	β_c (mV/décade)	25	153	41
	B (mV)	9,0	11,8	11,3
	i_L (A/cm²)	$5,5\ 10^{-6}$	$7\ 10^{-5}$ **(T G)**	**6** 10^{-5} **(T G)**
	i_{corr} (A/cm²)	$3,1\ 10^{-6}$	$1,5\ 10^{-6}$	$2,8\ 10^{-7}$
Cinétique d'activation	β_a (mV/décade)	Pas d'ajustement possible	35	76
	β_c (mV/décade)		153	41
	B (mV)		12,4	11,6
	i_{corr} (A/cm²)		$1,2\ 10^{-6}$	$2,5\ 10^{-3}$

Tableau 27 : Résultat des simulations d'ajustement des courbes obtenues par VaOCP pour différentes cinétiques

Dans le *tableau 27*: j_L : densité de courant limite de diffusion anodique, j_{corr} : densité de courant de corrosion. β_a et β_a sont les équivalents des pentes de Tafel. **T G :** signifie très grand. Le courant limite est si grand qu'il n'a aucune influence sur les autres paramètres ; dans ce cas, la cinétique d'activation seule suffit.

Les résultats obtenus sont disparates, notamment en ce qui concerne la densité de courant de corrosion. La différence est d'un ordre de grandeur. Suivant le sens du balayage, les pentes de Tafel anodique et cathodique varient énormément, mais la valeur du paramètre B reste relativement la même pour le balayage négatif et la courbe combinée.

Pour toutes ces raisons, les valeurs de courant de corrosion obtenues avec la VaOCP ne seront pas utilisées, et seules les valeurs des paramètres de Geary-Stern avec le balayage négatif et la courbe mixte (quasi-similaires) seront utilisées dans le calcul des vitesses de corrosion. Les valeurs du paramètre de Stern-Geary pendant l'expérience sont présentées sur la *figure 139*.

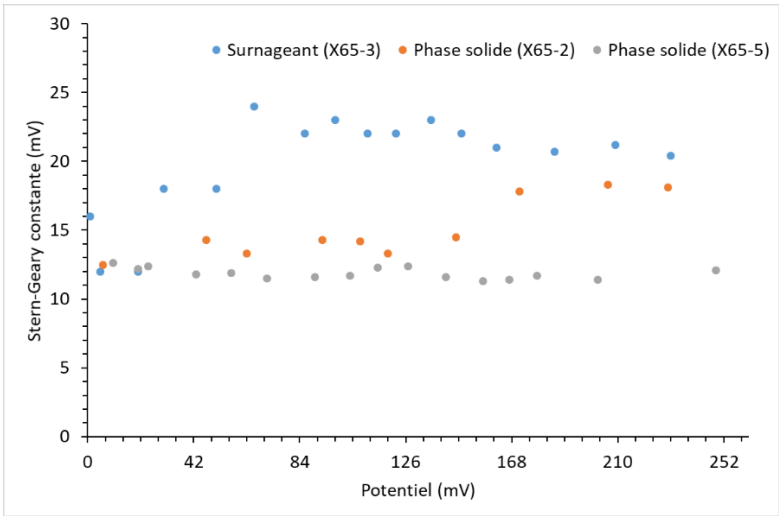


Figure 139 : Évolution temporelle du paramètre de Geary-Stern pour différents aciers.

La transition actif/passif de l'acier s'observe aussi avec les valeurs du paramètre B sur la *figure139* pour les aciers X65-2 et X65-3. Elles oscillent en état actif entre 11 et 13 mV (acier X65-2 pendant les 140 premiers jours et acier X65-5 pendant toute l'expérience). A l'état passif dans le solide, B oscille entre 18 et 20 mV. Dans le surnageant, en état actif (50 premiers jours), B est entre 12 et 18 mV. Passé à l'état passif, la valeur se stabilise à 20-25 mV.

Ces valeurs de B sont utilisées pour le calcul de la vitesse de corrosion avec les valeurs de résistance de polarisation et de transfert de charges obtenues avec les autres techniques.

5.7 Densité de courant de corrosion

Les mesures électrochimiques présentées plus haut ont parmi leurs objectifs la détermination du courant de corrosion. La SIE, la LPR, et la CA permettent d'obtenir des valeurs de résistance de transfert de charges ou de polarisation. Différentes phases ont été observées lors de la détermination du courant de corrosion avec les trois méthodes, et sont mis en lumière par les graphiques dans la partie suivante.

5.7.1 Triplet T1

La *figure 140* montre les estimations des courants de corrosion obtenus pour l'acier X65-1 (dans le fond de la phase solide) à partir des trois méthodes. L'influence de la diffusion est prépondérante sur toute la durée de l'expérience sur l'acier X65-1. Il s'en suit une divergence des valeurs de I_{corr} à cause de la divergence entre la résistance de polarisation et la résistance de transfert de charges. On distingue plusieurs phases sur l'évolution du courant de corrosion : une densité de courant de corrosion très élevée (environ 500 µA/cm² avec la SIE) quelques heures après remplissage du pilote. Le courant de corrosion atteint alors après une semaine 20-25 µA/cm². Il diminue ensuite légèrement et se stabilise entre 13 et 18 µA/cm² pendant le reste de l'expérience. L'apparition de la boucle d'induction à la fin de l'expérience ne modifie pas les valeurs de courant de corrosion. Les mesures avec la chronoampérométrie demeurent faibles, comparativement aux autres techniques. En effet, le système n'atteignant jamais un régime permanent (à cause de la diffusion), le temps t=60 s choisi pour reporter les valeurs de courant n'est finalement pas adapté, surtout lors des premières semaines d'expérience. Les disparités de mesure entre ces techniques sont importantes (plusieurs ordres de grandeur). Ce qui souligne la nécessité de compréhension des mécanismes afin d'appliquer les méthodes les plus appropriées.

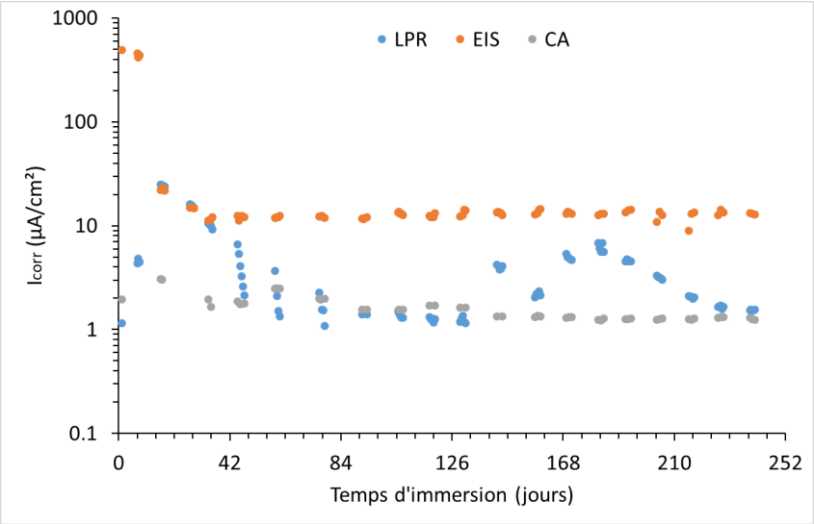


Figure 140 : Évolution des densités de courant de corrosion obtenues avec trois techniques électrochimiques (résistance de polarisation (LPR), Impédance (SIE) et chronoampérométrie (CA)) sur le triplet T1 (X65-1/AgCl-1/Pt-1) immergé en bas dans le contenu cimentaire du caisson.

5.7.2 Triplet T2

L'évolution du courant de corrosion de l'acier X65-2 (fond de la phase solide) est présentée sur la *figure 141*. Le courant de corrosion (mesuré avec la SIE) au jour 3 (date de la première mesure sur cet acier) est faible, environ 1 µA/cm² (pseudo-passivité observée à cette date avec la SIE). Il augmente rapidement dans les jours qui suivent jusqu'à environ 17 µA/cm². Il diminue progressivement jusqu'à 4-5 µA/cm² et reste constant jusqu'à environ 140 jours.

S'en suit une chute importante du courant de corrosion qui se stabilise à 0,02-0,04 µA/cm². La chute de courant est d'un facteur 100 environ. Elle est accompagnée de la remontée de l'OCP de l'acier. L'acier est désormais dans un état passif. Une remontée de l'électrode Ag_2S-1 située dans le fond du solide est observée également, caractéristique de la perte locale en sulfures.

Les courants mesurés avec les 3 techniques sont différents (2 à 8 fois plus élevées avec la SIE) lorsque l'acier se trouve dans un état actif, mais sont quasi similaires lorsque l' acier est dans un état passif, à cause de l'influence relative plus faible de la diffusion dans cette dernière condition.

L'acier X65-2 se trouvant dans les mêmes conditions que la X65-1, les valeurs de densité de courant de corrosion différentes obtenues pour ces deux aciers, sont surprenantes à première vue. Même sans le phénomène de passivation survenant sur la X65-2 après 140 jours, la vitesse de corrosion de l'acier X65-2 demeure plus faible que celle de la X65-1. Une explication est proposée dans la discussion en 5.8.2.

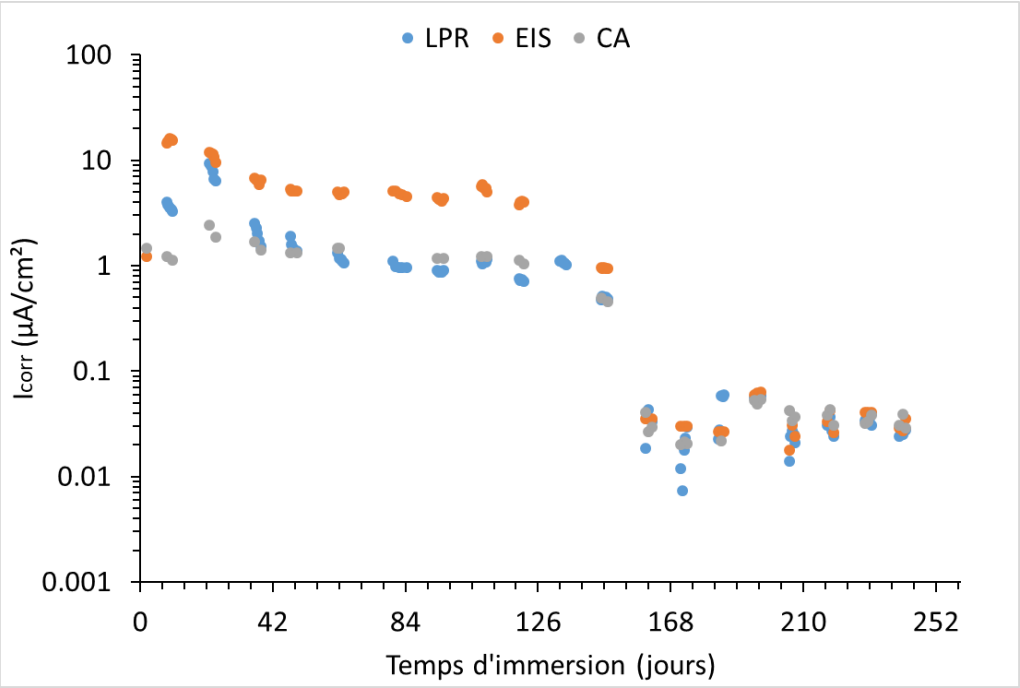


Figure 141 : Évolution temporelle des densités de courant de corrosion obtenues avec trois techniques électrochimiques (résistance de polarisation (LPR), Impédance (SIE) et chronoampérométrie (CA)) sur le triplet T2 (X65-2/AgCl-2/Pt-2) immergé en bas dans le contenu cimentaire du caisson durant les 6 mois de fonctionnement.

5.7.3 Triplet T3

L'évolution de la densité de courant de corrosion de l'acier X65-3 (surnageant) est donnée à la *figure 142*. La densité de courant de corrosion mesurée avec la SIE est très élevée pendant les premières semaines d'immersion. Elle atteint plus 1200 µA/cm² après 12 jours, soit environ 2,2 fois la vitesse maximale observée avec l'acier X65-1 dans la phase solide. L'acier est alors dans une phase de corrosion très active. A partir du jour 40, il y a chute du courant de corrosion. Comme avec l'acier X65-2, cette variation est accompagnée d'une remontée importante de l'OCP, caractéristique de la passivation. A cette période, le potentiel de l'électrode Ag_2S-2 située dans le surnageant augmente également, indiquant la disparition des sulfures. Elle arrive 100 jours plus tôt par rapport à la T2. La résistance de transfert de charge augmente donc fortement. Et le courant de corrosion subit une baisse importante de la densité de courant pendant un mois environ jusqu'à 0,3-0,4 µA/cm². Le courant se stabilise ensuite jusqu'à la fin de l'expérience. De même les mesures avec les différentes techniques sont similaires lorsque l'acier se trouve dans un état passif, mais sont très disparates lorsque ce dernier est dans un état actif.

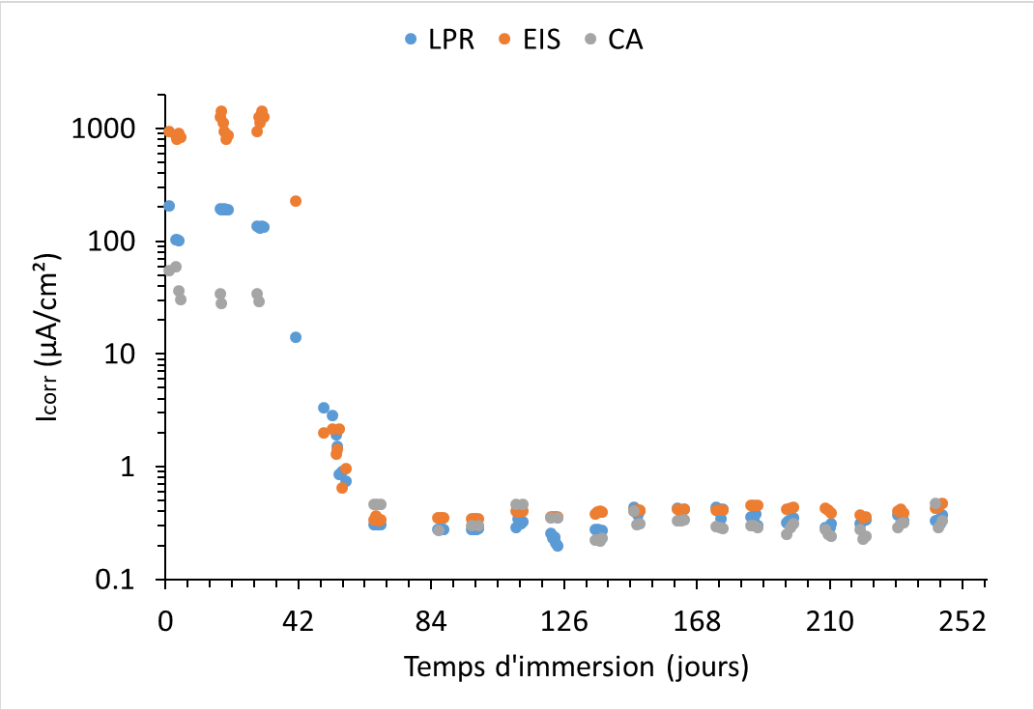


Figure 142 : Évolution temporelle des densités de courant de corrosion obtenues avec trois techniques électrochimiques (résistance de polarisation (LPR), Impédance (SIE) et chronoampérométrie (CA)) sur le triplet T3 (X65-3/AgCl-3/Pt-3) immergé en haut dans le surnageant du caisson.

5.7.4 Doublets D4 et D5

L'évolution des densités de courant des aciers X-65-4 et X65-5 (situés dans la phase solide à hauteur du tube central) est présentée respectivement dans les *figures 143 et 144*. Les mesures de densité de courant de corrosion fournies par les différentes techniques sont là encore très disparates, cela est dû à l'influence du processus de diffusion.

Il n'y a pas eu de mesure sur ces aciers pendant les 10 premiers jours. Le courant de corrosion après une quinzaine de jours est d'environ 120-150 µA/cm² pour ces aciers. Une baisse régulière se produit alors jusqu'à stabilisation à 7-12 µA/cm². La baisse se produit environ 28 jours après le début de l'expérience pour l'acier X65-4 et 56 jours pour l'acier X65-5. Le courant de corrosion de ces aciers suit globalement les mêmes phases et possède le même ordre de grandeur que celui de l'acier X65-1 situé au fond du caisson. Cependant, du fait de l'absence de mesures électrochimiques dans les premiers jours, la phase initiale avec la vitesse de corrosion de l'acier la plus élevée (500 µA/cm² observée avec X65-1) n'est pas observée.

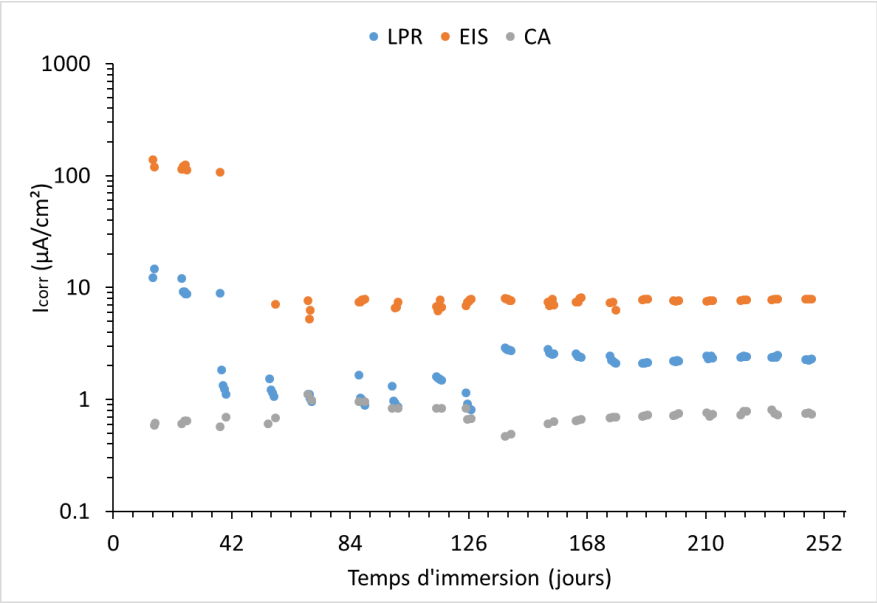


Figure 143 : Évolution temporelle des densités de courant de corrosion obtenues avec trois techniques électrochimiques (résistance de polarisation et chronoampérométrie) sur le doublet D4 (X65-4/X65-Tube) immergé dans le contenu cimentaire du caisson au milieu.

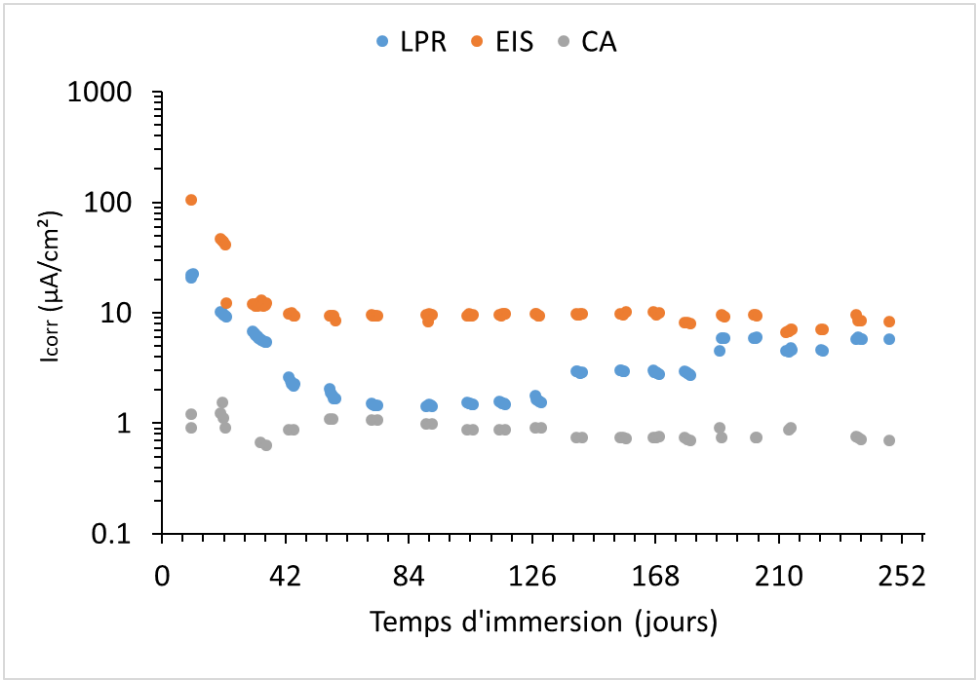


Figure 144 : Évolution temporelle des densités de courant de corrosion obtenues par les techniques électrochimiques (résistance de polarisation (LPR), Impédance (SIE) et chronoampérométrie (CA)) sur le doublet D5 (X65-5/X65-Tube) immergé dans le contenu cimentaire du caisson au milieu.

5.7.5 Pertes d'épaisseur

Avec les valeurs de densité de courant obtenues, grâce à la foi de Faraday, une épaisseur d'acier perdue instantanée peut être calculée, ainsi qu'une épaisseur totale en calculant l'aire sous les différentes courbes obtenues (la méthode intégrale du point milieu). Les résultats sont donnés à la *figure 145*.

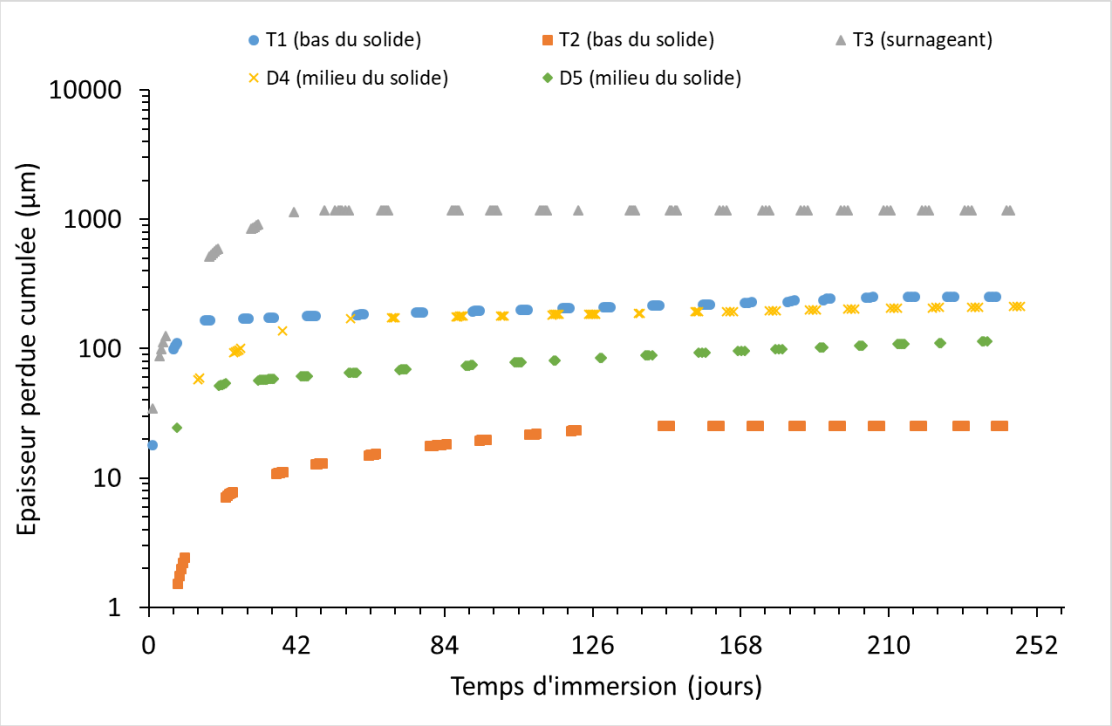


Figure 145 : Perte cumulée d'épaisseur des différents aciers du pilote. Les données présentées sont celles obtenues à partir de la SIE.

Les différentes phases de la corrosion se distinguent. Pour tous les aciers, leur pente respective est maximale pendant les 2 premières semaines (bien que largement plus forte dans le surnageant). Cette phase dure dans le surnageant (X65-3) jusqu'au jour 46 avec une épaisseur perdue de 1 mm déjà au bout de 40 jours. Les pentes dans la phase solide s'adoucissent progressivement après quelques jours, notamment suite au durcissement du MREA.

Devenu passif après 50 jours, l'acier X65-3 ne perd presque plus rien en épaisseur. La vitesse de corrosion après la passivité devient d'environ 3-4 µm/an.

Pour l'acier X65-2 (phase solide), sa pseudo-passivité initiale (jour 2) entraine une perte d'épaisseur faible, comparée aux autres aciers X65-1, 4 et 5 de la phase solide pour lesquels, le courant cumulé augmente plus vite. A la fin de l'expérience, les pertes d'épaisseur calculées pour les aciers X65-1, 4 et 5 sont du même ordre de grandeur et convergent (100-200 µm). L'acier X65-2, une fois devenu passif, ne perd également presque plus de matière à partir du jour 150 environ.

La perte de matière instantanée à la fin de l'expérience est donnée pour toutes les conditions dans le *tableau 28*.

Acier au carbone	Perte d'épaisseur totale (µm)	Perte d'épaisseur instantanée en fin d'expérience (µm/an)	Etat en fin d'expérience
X65-1	252	139	Actif
X65-2	25.46	0.31	Passif
X65-3	1169	4.7	Passif
X65-4	212	85	Actif
X65-5	113	91	Actif

Tableau 28 : Pertes d'épaisseur et état électrochimique des différents échantillons d'acier utilisés dans le pilotvitcor.

5.8 Synthèse des résultats de corrosion

Les différents résultats des mesures électrochimiques de la cinétique de corrosion, obtenus dans le MREA sont discutés et analysés dans cette partie. Les résultats des mesures de perte de masse n'ont pas été présentés, et ne seront donc pas pris en compte dans cette analyse.

5.8.1 Validité des mesures électrochimiques effectuées

Les mesures de corrosion ont été obtenues via des méthodes électrochimiques. En considérant que le courant anodique obtenu via les méthodes de polarisation est le courant de corrosion. Comme nous l'avons montré en 5.2.3.7, d'autres espèces redox (sulfures) coexistent dans les pores du MREA. Et ces espèces quand elles sont présentes à proximité des aciers entrainent entre autres la baisse de l'OCP de ces aciers, et ne permettent pas la formation de films passifs dans ces milieux alcalins. L'acier se retrouve alors dans un état actif en leur présence De récentes études suggèrent alors une influence de ces espèces redox (HS^-) et ses dérivés S_n^- sur le courant anodique obtenu lorsqu'elles sont présentes en grandes concentrations [HS^-] > 0,1 M. Ce courant résulterait alors de l'addition du courant d'oxydation des sulfures et du courant d'oxydation. Dans le cadre de cette thèse, les valeurs de OCP montrées en 5.6.1 en présence de sulfures présentent des potentiels d'environ -700 mV/ Ag/AgCl(s). L'oxydation de ces sulfures devant se passer à des potentiels supérieurs à -400 mV/Ag/AgCl. Des mesures de polarisation sur électrodes inertes doivent alors être effectuées au potentiel de l'OCP, ainsi que des mesures de voltammetrie destructrices avec des plages plus grandes que la VaOCP (jusqu'à ±1 V par rapport à OCP) dans la suite du projet pour confirmer ou écarter cette hypothèse.

De plus, une comparaison avec les résultats issus de la gravimétrie permettrait de définitivement trancher sur cette influence des espèces sulfurées.

5.8.2 Variations de la vitesse de corrosion et mécanismes

Les densités de courant de corrosion des cinq échantillons d'acier varient en fonction des conditions locales telles que la température, le pH, la conductivité, le potentiel redox, la présence de chlorures, d'oxygène ou de sulfures, ainsi que la présence d'eau libre dans les pores de la phase solide. Il est bon de rappeler que les courants mesurés sont des courants moyens, en considérant une corrosion uniforme de la surface.

La concentration en ions chlorures mesurée dans le surnageant et dans la solution interstitielle est comprise entre 72 et 260 ppm, soit un niveau à partir duquel la corrosion induite par les

chlorures peut se produire ou non (100-400 ppm) [47]. Le pH des solutions reste supérieur à 12 dans le surnageant et dans la phase solide.

Bien que présents en faible quantité dans le CEM III/A (0,05-0,07 en fraction massique), les sulfures ont une influence majeure sur la corrosion dans les milieux cimentaires en déstabilisant le film passif et en favorisant la formation de couples galvaniques entre la magnétite Fe_3O_4 et les sulfures de fer (mackinawite principalement), entrainant des vitesses de corrosion localement très élevées. Cela a notamment été mis en évidence par Robineau et al. dans sa thèse [56]. En l'absence de sulfures, la protection de l'acier est assurée par la recomposition du film local de magnétite.

Dans notre expérience, la variation acier-passif/acier actif est très franche et suit l'évolution de la variation de la présence de sulfures. Cette dernière est mise en évidence par l'électrode indicatrice $Ag_2S/Ag(s)$, ainsi que par les variations du potentiel redox (la disparition du couple électrochimique lié aux sulfures a une incidence sur le potentiel redox). La présence de sulfures et de polysulfures est mise en évidence également par la coloration verdâtre que prend la phase solide durant l'immersion, mais aussi sur la couleur légèrement verte du surnageant pendant les tout premiers jours d'immersion.

En présence de sulfures et de polysulfures dans le milieu liquide (surnageant), le film passif ne se forme pas et l'acier X65-3 est dans un état de corrosion très actif pendant les 10 premiers jours (> 1 mA/cm²). On observe un même comportement pour l'acier X65-1 (phase solide) dont la densité de courant de corrosion atteint 500 µA/cm².

Il semblerait que l'acier X65-2 (pourtant dans les mêmes conditions que la X65-1, mais situé à l'opposé du caisson) soit dans un état pseudo-passif dès le début de l'immersion (environ 1 µA/cm² au jour 2). Cet état est rapidement déstabilisé par la présence des sulfures et après 8 jours, sa densité de courant de corrosion passe à 15 µA/cm². Les aciers X65-4 et X65-5 présentent également des densités de courant de corrosion importantes à partir du jour 11 (100-150 µA/cm²). Les mesures de SIE montrent l'influence de la diffusion sur le processus de corrosion des aciers X65-1, 3, 4 et 5 pendant cette période initiale. Cette influence est faible voire inexistante au jour 2 avec l'acier X65-2, mais apparait déjà dès le jour 8 lorsqu'il perd sa pseudo-passivité initiale.

Les demi-réactions principales (Eq. 144 et Eq. 145) se produisant sont donc dans le milieu alcalin:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad (144)$$

$$2\,H_2O + 2\,e^- \leftrightarrow 2\,OH^- + H_2 \quad (145)$$

La réaction globale est accélérée par la présence des sulfures, qui facilitent le processus faradique ainsi que les phénomènes de corrosion locale [56] [176]. Le mécanisme de réaction proposé par Feng et al. [176] est adapté dans cette étude (Eq. 146 et Eq. 147).

$$Fe(s) + HS^-(aq) \rightarrow FeHS^+(ad) + 2e^- \quad (146)$$

$$FeHS^+(ad) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + HS^-(aq) \quad (147)$$

La diffusion observée dans les mesures SIE peut être attribuée soit aux ions Fe^{2+}, soit aux sulfures présents dans la couche de produits de corrosion. Ces sulfures empêchent la formation de film passif ou attaquent les films existants, tout en participant directement à la réaction de corrosion en tant que catalyseurs. La diffusion ne peut être attribuée à l'oxygène dans la phase solide, car le taux d'oxygène mesuré à ces dates est nul dans la phase solide. L'oxygène pourrait donc éventuellement contribuer à la diffusion dans le surnageant où le taux

est non nul, bien qu'extrêmement faible (1-2 ppm). La disparition des sulfures commence d'abord dans le surnageant où les sulfures sont oxydés au contact de l'oxygène présent en surface (Eq. 148).

$$HS^- + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow SO_3^{2-} + H^+ \ (148)$$

Les sulfures diffusent ensuite alors depuis la phase solide vers le surnageant où ils sont consommés.

Les aciers X65-1, 4 et 5 demeurent en présence de sulfures pendant toute l'expérience, bien que leur vitesse de corrosion diminue, suite sans doute à une formation partielle de film passif à la surface des aciers, ou aux effets de la solidification du MREA (voir la partie suivante).

Dans les milieux où les sulfures ont disparu (caractérisés par une remontée du potentiel des Ag_2S/Ag), et visuellement, par une absence de teinte verte, une réelle passivité s'installe à nouveau. Et la vitesse de corrosion diminue d'un ordre 100. De plus, à partir des courbes de SIE, le calcul du rapport σ/R_{tc} met en évidence une diminution lors du passage de l'état actif à l'état passif, traduisant une résistance de diffusion plus faible. Le surnageant redevenu oxique, la diffusion à l'interface de l'acier X65-3 est alors causée par celle de l'oxygène.

5.8.3 Comparaison de la vitesse de corrosion entre le milieu « bulk » et le milieu poreux

L'évolution du pilote permet de comparer le courant de corrosion entre le milieu poreux et un milieu composé de la solution interstitielle, pour l'acier dans un état actif et dans un état passif.

En effet, la composition en espèces dissoutes de la solution interstitielle et celle du surnageant sont pratiquement similaires. Pour les premiers jours d'immersion, nous retenons l'acier X65-1 pour la phase solide, et l'acier X65-3 pour le surnageant. A cette date, des mesures électrochimiques n'avaient pas encore été réalisées pour les aciers X65-4 et 5. De plus, l'état pseudo-passif initial de l'acier X65-2 ne convient pas à la comparaison. Pour l'état passif, l'acier X65-3 est toujours utilisé pour le surnageant, et l'acier X65-2 pour la phase solide. Ce sont les deux aciers qui ont subi la passivation.

Avec une porosité de 0,86 et un MREA considéré saturé en eau, le courant de corrosion selon le modèle mécanistique devrait être environ 0,38 fois celui obtenu dans le surnageant [17].

Dans notre expérience, la densité de courant de corrosion dans le surnageant pendant les jours 1 et 2 en état actif est d'environ 1260 µA/cm² contre 490 µA/cm² pour l'acier dans la phase solide, soit un rapport de 0,39, presque de moitié la valeur théorique du modèle mécanistique (0,86). L'ordre de grandeur est néanmoins le même. L'hypothèse de la saturation en eau des pores et de la phase solide pouvant être considérée équivalente à un milieu liquide (ici le surnageant) ne peut pas être complètement écartée, les vitesses de corrosion à la fois dans le milieu liquide et dans le solide ayant été mesurées à plusiseurs heures d'intervalle. En effet, la vitesse de corrosion a varié énormément pendant ces premières heures d'immersion.

Suite à la solidification du MREA par hydratation de celui-ci, l'eau disponible dans les pores devient de moins en moins disponible, et la porosité du milieu diminue. Il s'en suit une vitesse de corrosion dans la phase solide qui baisse alors que celle du surnageant reste constante. Le rapport entre les deux valeurs de courant de corrosion passe alors de 0,39 à 0,1 soit une

vitesse presque 10 fois plus importante dans le surnageant en corrosion active après environ 40 jours.

En considérant toujours l'hypothèse des pores interconnectés et saturés en électrolyte, une porosité de 0,1 serait alors obtenue. Il est cependant admis qu'à ces valeurs de porosité, l'hypothèse de l'interconnectivité des pores n'est pas réaliste. Pour les milieux poreux, et en particulier, pour les milieux à base de ciment, un changement drastique dans les propriétés d'interconnection des pores se produit pour des porosités inférieures à 0,3. A ces valeurs faibles de porosité, les pores ne sont plus totalement connectés les uns aux autres et les propriétés diffusives du milieu décroissent quasi-exponentiellement. Une faible diminution de la porosité, entraine une diminution importante des propriétés diffusives du milieu. La corrosion, qui dépend du contact entre l'acier et l'électrolyte dépend alors de la porosité par la relation (Eq 149) [63] qui prend en compte la microstructure des pores du milieu cimentaire.

$$i_{corr\ app} = p_{sat} * \frac{1}{2} * i_{bulk} * (1 + \frac{p - p_{crit}}{\sqrt{k + (p - p_{crit})^2}}) \quad (149)$$

$i_{corr\ app}$: le courant apparent est le courant mesuré par les méthodes électrochimiques en considérant une corrosion uniforme.

p : la porosité totale ; p_{sat}: est la fraction de porosité du MREA remplie par l'électrolyte, ici le système étant saturé en eau, nous considérons que les pores du MREA sont remplis d'eau, donc $p_{sat} = p$.

p_{crit}: est la porosité critique à partir de laquelle le processus de diffusion n'est plus contrôlé par la structure des pores $p_{crit} = 0{,}185$ dans le MREA armé et $0{,}335$ pour les milieux argileux ici le MREA se comporte plus comme un milieu argileux).

k: est un paramètre qui dépend de la nature du milieu, pour les milieux cimentaires $k = 0{,}001$ [177], cette valeur est aussi valable pour les milieux argileux; le terme $\frac{1}{2}(1 + \frac{p - p_{crit}}{\sqrt{k + (p - p_{crit})^2}})$ décrit les propriétés de diffusion en fonction de la porosité.

On calcule alors selon ce modèle une porosité interstitielle : p=**0,34** pour notre milieu, après environ une quarantaine de jour une valeur assez proche, mais supérieure à la valeur de la porosité critique.

En corrosion passive, la densité est de 0,42 µA/cm² dans le surnageant contre 0,03 µA/cm² pour l'acier dans le MREA. Soit environ 14 fois plus important. Cet ordre de grandeur reste comparable à la différence obtenue dans l'acier actif (10 fois).

Une valeur de porosité de **0,32** est calculée cette fois. Selon ce modèle, il y a donc eu une diminution de la porosité entre le jour 40 et le jour 160 par suite du processus d'hydratation du MREA qui s'est poursuivi. La valeur de la porosité est néanmoins toujours proche, mais inférieure à la valeur de porosité critique. Comme attendu, autour de la valeur critique, une faible variation de porosité, a un effet important sur les valeurs de densité de courant obtenues.

Une étude des mécanismes de condensation capillaire dans les pores du MREA, associée à un calcul théorique de la conductivité apparente (en considérant la conductivité dans le surnageant comme la conductivité réelle de l'électrolyte dans les pores) suivant les paradigmes proposés par Stefanoni et al. [63] [17] pourraient être menés dans la suite du projet pour définitivement confirmer le modèle.

La variation de la vitesse de corrosion peut donc s'expliquer à la fois par les variations de l'état passif/actif en fonction de l'absence/présence des polysulfures, mais aussi par les variations des propriétés mécaniques (porosité) du milieu, en comparant le surnageant et le milieu solide

poreux. Les valeurs de porosité étant finalement assez proches des valeurs de porosité critique, la détermination de la porosité critique de notre matériau est d'importance cruciale. Il serait tout autant possible d'utiliser des valeurs de porosité obtenues avec d'autres méthodes pour déterminer la porosité critique dans ce milieu.

5.9 Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre était d'étudier la cinétique et le mécanisme de la corrosion de l'acier au carbone API 5L X65 dans la formulation FS10B du MREA, en utilisant des mesures électrochimiques et potentiométriques en continu. Le coulis cimento-bentonique, caractérisé par un rapport massique initial eau/solide obtenu très élevé (3) se divise en deux phases : une phase solide et un surnageant liquide, en raison de l'absence d'hydratation préalable de la bentonite. L'analyse des échantillons de solide MREA prélevés à la fin de l'expérience (par DRX et MEB) a permis de détecter les phases habituelles caractéristiques des ciments de Portland. L'analyse de la composition chimique des solutions (interstitielle et surnageant) prélevées pendant l'expérience a apporté des informations supplémentaires pour comprendre les mécanismes en jeu. L'analyse SIE montre que l'interface de l'acier est constituée dans les hautes fréquences d'une contribution du MREA, d'une interface créée par des produits de corrosion, d'un processus impliquant le transfert de charges (le phénomène de corrosion proprement dit) et dans les faibles fréquences d'une contribution de la diffusion. La transition état actif/passif de l'acier est observée avec la SIE et se caractérise par une augmentation très importante de la résistance de transfert de charges. Cette transition ne se produit qu'en l'absence de sulfures et de polysulfures. Leur présence empêche donc la formation d'un film passif à la surface de l'acier. Ces derniers sont issus des laitiers de haut fourneau utilisés dans la composition du CEM III-A et donnent une couleur caractéristique verte au MREA lorsque celui-ci est hydraté et privé d'oxygène. Les polysulfures, provenant du cœur du solide et étant déplétés à la surface du surnageant, disparaissent en une quarantaine de jours dans ce milieu. Dans le solide, ils ne disparaissent qu'après environ 160 jours et seulement dans une partie du solide ; cette disparition est caractérisée par la perte de la teinte verte et la remontée des potentiels des électrodes indicatrices Ag/Ag_2S (s) de la présence de sulfures. La passivité est donc atteinte plus rapidement dans le surnageant (vitesse de corrosion de l'acier passivé de 0,42 µm/an) que dans la phase solide (vitesse de corrosion de l'acier passivé de 0,02-0,03 µm/an). La VaOCP a permis de déterminer le paramètre de Stern et Geary, permettant le calcul de la densité de courant de corrosion. La LPR s'est révélée inappropriée pour le calcul de la vitesse de corrosion (différence jusqu'à plus d'un ordre de grandeur) avec l'EIS lorsque la contribution de la diffusion était importante. La corrosion est en définitive plus importante dans le surnageant que dans la phase solide, que ce soit à l'état passif qu'à l'état actif, en raison d'une surface électroactive plus faible de l'acier dans le milieu poreux. Cette différence a permis, avec l'hypothèse du modèle mécanistique de la corrosion dans les milieux poreux, de faire une estimation de la porosité du milieu après les phases d'hydratation qui est très proche de la porosité dite critique (environ 0,32 quand on considère le MREA comme un a).

6. Conclusion générale

Cette thèse fait partie du programme Cigéo, de stockage géologique profond, dans la couche du Callovo-Oxfordien des déchets radioactifs conduit par l'Andra. L'étude présentée a porté sur la mesure de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone API 5L X65, qui constitue le chemisage des conteneurs de déchets radioactifs à haute activité (HA) et moyenne activité à vie longue (MA-VL) du futur site de stockage de Bure. Les tests ont été menés dans des milieux et environnements représentatifs des conditions prévues sur le site de stockage, auxquels seront soumis les aciers au carbone. L'objectif premier de la thèse a été de sélectionner les milieux adéquats à étudier, ainsi que leurs configurations, notamment :

- L'eau interstitielle naturelle provenant du Callovo-Oxfordien ;
- Une eau porale synthétique, reconstituée à l'aide de modèles géochimiques fournis par l'Andra et le BRGM, dans des atmosphères contrôlées représentant : i) les conditions réelles, ii) des conditions sulfurées liées à la présence de bactéries sulfato-réductrices, et iii) des conditions oxiques sévères ;
- Au contact d'un matériau de remplissage de l'espace annulaire (MREA) cimento-bentonique, constitué de ciment CEM III-A, de bentonite, d'hydrotalcite, de fumée de silice et d'une grande quantité d'eau (rapport massique eau/solide de 3). Le MREA a été formulé par l'Andra et est prévu pour être utilisé comme tampon basique afin de séparer le chemisage en acier de la formation d'argilites du COX, et limiter donc sa corrosion.

La méthodologie mise en place a consisté à sélectionner, tester, analyser et optimiser les techniques et méthodes électrochimiques les plus adaptées pour le suivi en continu de la cinétique de corrosion de l'acier dans ces différents milieux. Des mesures potentiométriques supplémentaires ont été utilisées, telles que le potentiel libre d'électrodes de platine (mesure du potentiel redox) et des électrodes Ag/Ag_2S solides (indicatrices de la présence de sulfures), en plus de capteurs de mesure de conductivité, de pH et de taux d'oxygène dissous. L'ensemble de ces mesures a permis d'obtenir le maximum d'informations possibles pour suivre l'évolution complète du milieu en identifiant les différentes étapes et comprendre les changements qui se produisent à l'interface de l'acier, sachant que la corrosion n'est pas un processus linéaire.

Enfin, un autre objectif de la thèse a été de tester la robustesse de toutes ces électrodes, notamment des électrodes de référence tout solides d'Ag/AgCl(s) préparées en amont, dans ces environnements variés (aqueux et cimento-bentoniques) pendant une longue durée (6 à 9 mois).

a) Eau synthétique du COX avec trois atmosphères contrôlées et deux températures (25 et 80 °C)

La mesure de la cinétique de corrosion en présence de la solution interstitielle a été effectuée sur des échantillons d'acier pendant 3 à 4 jours, à 25 et 80°C, dans un réacteur agité de type batch de 1 L, à double paroi et thermostaté. Trois techniques ont été utilisées : la méthode de résistance de polarisation linéaire (LPR), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la méthode de Tafel. Cependant, la méthode de Tafel, perturbatrice à cause des fortes surtensions qu'elle nécessite, entraine une accélération de l'état de corrosion de l'acier. Des phénomènes supplémentaires sont apparus dans toutes les conditions, invalidant les hypothèses nécessaires pour appliquer les méthodes de polarisation linéaires, telles que la LPR et la méthode de Tafel. La vitesse de corrosion avec les méthodes LPR et SIE a été calculée en utilisant les coefficients de transfert de charges anodiques et cathodiques provenant des pentes de Tafel. Au total, six conditions différentes ont été expérimentées avec les mécanismes déterminés et les vitesses de corrosion évaluées.

La première atmosphère utilisée avait pour but de simuler l'eau réelle de COX (**A: 1% CO_2, 99% N_2**) et se caractérise par une vitesse de corrosion relativement élevée de 200-300 µm/an,

en grande partie due aux fortes polarisations de Tafel. Dans ce milieu anoxique, les phénomènes d'interface de l'acier sont principalement la combinaison du transfert de charges associé à une capacité de double couche. Cependant, un phénomène d'adsorption important causé par les ions Cl^- et H^+ se produit dès les premières heures d'immersion, mais diminue progressivement avec le temps. L'adsorption constatée est plus importante à 25°C qu'à 80°C, l'adsorption étant un processus exothermique qui est naturellement favorisé à basse température. À la fin de l'expérience (72-96 heures), un phénomène pseudo-capacitif aux faibles fréquences apparaît, attribué aux phénomènes de relaxation des produits de corrosion, plutôt conducteurs et non protecteurs entraînant une forte augmentation de la capacité interfaciale. La vitesse de corrosion mesurée est de l'ordre de 200-300 µm/an.

En présence de sulfures et d'une quantité plus importante de CO_2 (atmosphère **B : 0,8% H_2S, 20% CO_2, 79,2% N_2**), le pH de la solution chute, passant de 6 dans la condition A à 4-4,5. Des effets d'adsorption de H_2S ont été mis en évidence pendant les premières heures d'immersion. Les sulfures accélèrent la vitesse de corrosion de l'acier, d'autant plus fortement lorsque la température est élevée. La corrosion est d'environ 400 µm/an à 25°C et plus importante (1-1,5 mm/an) à 80°C.

En présence d'oxygène (**C : 20% O_2, 80% N_2**), les vitesses de corrosion sont très élevées, initialement, jusqu'à 7 mm/an à 80 °C, et 1,8 mm/an à 25 °C dans les premières heures. Ensuite, une pseudo-passivité est observée sur les diagrammes de SIE e sur les diagrammes de SIE à 25°C, ralentissant quelque peu la corrosion. Le processus est caractérisé par un contrôle de la corrosion par la diffusion de l'oxygène, avec une épaisseur de couche limite estimée à environ 0,5 mm.

En général, les résultats obtenus à l'aide de la LPR et de la méthode de Tafel présentent des différences légères par rapport à ceux obtenus avec la SIE), bien qu'ils soient du même ordre de grandeur. Cette différence peut s'expliquer par l'influence de processus additionnels lors des polarisations d'électrodes. La vitesse de corrosion mesurée à l'aide de la méthode de Tafel est systématiquement plus faible et plus éloignée de la valeur trouvée avec la méthode SIE en raison d'une plage de polarisation nettement plus importante, entraînant des effets inductifs, capacitifs ou de diffusion plus importants.

Les conditions les plus corrosives sont dans l'ordre : **C à 80°C, B à 80°C, C à 20°C, B à 20°C, A à 80°C et A à 25°C**. Les vitesses de corrosion sont les plus faibles pour le barbotage avec l'atmosphère A (1% de CO_2).

b) Eau naturelle de COX (ECN) pendant 180 jours, in situ dans le laboratoire souterrain de Bure

Le PSMP est initialement rempli d'eau de COX naturelle, laissée à l'air libre, donc contenant de l'oxygène et ayant perdu ses gaz. Il est progressivement remplacé dans le PSMP par l'eau de COX provenant de façon continue du puits EST 205. L'excès d'eau est alors récupéré en sortie du circuit dans un sac Tedlar. Pour permettre un suivi en continu, la méthode de Tafel a été supprimée et le paramètre de Stern et Geary a été déterminé grâce à la VaOCP, méthode utilisant une polarisation de ±50 mV/OCP. Le paramètre B se situe entre 14 et 18 mV pendant l'expérience. L'électrode de référence en Ag/AgCl(s) montre une grande stabilité pour de longues durées dans cet environnement et peut donc être utilisée comme une référence fiable et robuste.

A la fin de l'expérience, une SIE appliquée à l'électrode supplémentaire en acier API 5L X65 non polarisée pendant toute l'expérience, a donné la même valeur de résistance de transfert de charges que la dernière mesure effectuée sur l'acier de travail ayant servi pendant toute l'expérience, prouvant que les séries de mesures effectuées n'ont pas d'impact sur l'évolution

et l'intensité des mécanismes à la surface de l'acier. Cette suite de mesure est donc adaptée à un suivi en continu à long terme.

Les résultats obtenus à l'aide des différentes techniques sont moins disparates que ceux obtenus dans de l'eau de COX synthétique, car les phénomènes additionnels tels que la diffusion et l'adsorption sont moins importants par rapport au transfert de charges. Initialement, l'oxygène est l'oxydant. Il est consommé en quelques jours, détecté par la baisse du potentiel redox et la disparition de la composante diffusive aux faibles fréquences dans le diagramme de Nyquist, ce qui ralentit la vitesse de corrosion passant de 80 µm/an à 1 µm/an. À ce stade, l'acier est dans un état pseudo-passif. La présence progressive de sulfures provenant de l'ECN entraîne à nouveau une augmentation de la corrosion jusqu'à 30 µm/an. La formation de sulfures de fer conduit ensuite à la stabilisation puis à la diminution de la vitesse de corrosion. Les vitesses de corrosion terminales après 180 jours d'expérience sont donc de 20-25 µm/an, ce qui correspond à une perte d'épaisseur de 10-15 µm sur toute la période, confirmée par les mesures gravimétriques. Les vitesses de corrosion calculées sont donc environ 10 fois plus faibles que celles obtenues en laboratoire avec de l'eau synthétique de COX.

c) Corrosion de l'acier X65 dans le MREA

Dans le cas du MREA, l'acier montre un comportement différent selon l'emplacement des électrodes immergées. Dans le pilote, le MREA se divise en deux phases distinctes : une phase surnageante et une phase solide. Le pH initial des deux phases est respectivement de 12,5 et 12 et diminue légèrement pendant l'expérience. Les concentrations en chlorures dans le pilote se situent dans la zone grise où ils pourraient favoriser la corrosion.

En l'absence d'oxygène, la phase solide se caractérise par une coloration verdâtre indiquant la présence de polysulfures initialement présents dans le CEM III-A utilisé pour préparer le coulis cimentaire. La chute du potentiel des électrodes Ag/Ag_2s indique également la présence de polysulfures. L'interface acier/ MREA des métaux immergés se compose : i) d'une résistance importante due aux propriétés du MREA qui augmente avec le temps, confirmée par la mesure de la conductivité apparente, ii) d'un transfert de charges associé à une capacité de double couche et iii) d'un processus de diffusion lorsque l'acier est dans un état actif. Les vitesses initiales mesurées sont de l'ordre de 100 µm/an, malgré la formation de couches de produits de corrosion (sulfures de fer).

Dans le surnageant, la présence de polysulfures est indiquée par un léger verdissement du liquide pendant les premiers jours et par une baisse du potentiel de Ag/Ag_2S. La vitesse initiale de corrosion y est très élevée (1,25 mm/an) et l'état actif est avancé. Cependant, les polysulfures sont consommés à l'interface surnageante par l'oxygène, augmentant au passage progressivement la concentration en sulfates dans cette phase. Le film passif de magnétite (décrit notamment dans les travaux antérieurs de l'Andra sur le MREA [56]) peut donc se créer en l'absence de sulfures. L'acier se passive donc après environ quarante jours, avec une vitesse de corrosion qui chute drastiquement et passe à 0,42 µm/an.

Dans la phase solide, la disparition des sulfures se produit plus tardivement (environ 150 jours) et se caractérise par une remontée du potentiel des électrodes redox et de Ag/Ag_2S (s). Cette disparition ne concerne pas toute la phase solide, et les parties concernées perdent la teinte verte caractéristique. L'acier situé dans ces régions se passive, et les vitesses de corrosion deviennent très faibles, environ 0,02-0,03 µm/an. Les zones contenant toujours des polysulfures demeurent dans un état actif jusqu'à la fin des expériences.

Les analyses des échantillons solides de MREA par MEB et DRX montrent la présence de phases cristallines caractéristiques d'une matrice de pâte de ciment hydraté carbonaté en présence de bentonite, d'HDLs, de grains de laitier et de fumée de silice. La présence d'espèces carbonatées peut s'expliquer par l'utilisation d'eau désionisée et d'un ratio eau/solide important. Dans la matrice cimentaire, l'espace interfoliaire des HDLs Mg/Al 4/2 est occupé par des anions à base de soufre (SO_4^{2-} et S_n^{2-} probablement) et de phosphore (PO_4^{3-} probablement). Celui des AFM est occupé par des anions à base de soufre (SO_4^{2-} et S_n^{2-} probablement). L'espace interfoliaire des HDLs et des AFM st occupé par des anions à base

de soufre et de phosphore occupent. La cartographie d'électrons secondaires permet d'envisager l'évolution de la phase d'hydrotalcite vers une structure de type AFM. La cartographie d'électrons secondaires effectuée sur une partie d'un échantillon de MREA blanc prélevé à la surface du mélange MREA-surnageant a permis de constater une possible évolution de la phase d'hydrotalcite. Cette évolution se produirait par le remplacement des ions Mg^{2+} par des ions Ca^{2+} dans sa structure, conduisant à une structure de type AFM, avec un rapport Ca/Al de 4/2.

En résumé, il y a deux comportements principaux à considérer lors de l'étude de la corrosion de l'acier dans le milieu cimento-bentonique:

- En présence de sulfures, l'acier est actif et subit une corrosion élevée avec une résistance de diffusion importante, entraînant des différences importantes entre les valeurs obtenues par les méthodes de polarisation et la SIE. Les produits de corrosion ne sont pas protecteurs et les sulfures empêchent la formation ou la stabilité d'un film passif. Les vitesses élevées peuvent être le signe d'une corrosion localisée.
- En l'absence de sulfures, l'acier est passif et les phénomènes interfaciaux sont principalement liés au transfert de charges avec peu ou pas de diffusion. Les valeurs de corrosion obtenues sont proches pour la SIE et les méthodes de polarisation.

La protection offerte par le MREA dépend alors de l'accessibilité des sulfures à la surface de l'acier, car la passivation ne peut se produire sans une oxydation préalable de ces sulfures dans le milieu.

La composition chimique quasi-identique entre l'eau interstitielle de la phase solide et celle du surnageant permet de les comparer du point de vue mécanistique. Avant la solidification de l'acier, la vitesse de corrosion dans la phase solide est environ 0,38 fois celle du surnageant (proche de la valeur de la porosité d'environ 0,38), suggérant que la différence de valeurs vient uniquement de la surface électriquement active (exposée à l'électrolyte des pores), et que les pores de la phase solide sont remplis (100 % d'humidité). Au fur et à mesure de la solidification, la vitesse de corrosion dans le surnageant devient progressivement 10, puis 14 fois plus grande que celle de la phase solide, suggérant que la porosité du milieu a baissé jusqu'à la porosité critique (ici estimée proche de la porosité des milieux argileux, environ 0,32).

En définitive, la SIE a été la technique clé qui a permis de comprendre les mécanismes mis en jeu, et de séparer ce qui dans la résistance de polarisation obtenue relève de la résistivité du milieu (plus importante dans le MREA), de l'influence de la couche formée par les produits de corrosion, du transfert de charges (corrosion proprement dite), des phénomènes de relaxation, d'induction ou capacitifs, de la diffusion. Associée à la VaOCP, qui permet de trouver des coefficients de transfert anodique et cathodique, elles permettent ensemble de déterminer la densité de courant de corrosion et donc la vitesse de corrosion. La LPR est la méthode rapide, qui peut être utilisée comme une première approche pour la détermination de la vitesse de corrosion. Elle est tout à fait adaptée lorsque l'acier est dans un état actif, mais donne des vitesses allant jusqu'à plusieurs ordres de grandeur plus faibles lorsque ce dernier est dans un état actif, à cause de l'influence des phénomènes de diffusion.

Les électrodes de références solides Ag/AgCl(s) ont été performantes pendant toute l'expérience dans la phase solide. Par contre, elle est devenue instable et a été changée dans le milieu surnageant, qui est alors plus agressif, et qui dissout le dépôt d'AgCl. Une dérive légère et constante de l'électrode de pH à cause de l'alcalinité de la solution a été constatée et quantifiée également (0,5 unité de pH en 262 jours), et une correction pourrait être éventuellement appliquée pour de futures mesures.

Comparaisons dans la préparation du coulis

Une préparation du MREA en procédant d'abord à une hydratation de la bentonite a été comparée à la préparation utilisée dans notre pilote. Dans cette préparation, les propriétés d'absorption d'eau de la bentonite font que le coulis demeure presqu'en une seule phase

solide. Les propriétés physico-chimiques (température, pH, conductivité, potentiel redox) de ces deux préparations ont été comparées pendant 6 jours et aucune différence majeure n'a été remarquée.

Perspectives

La connaissance de la vitesse de corrosion des matériaux métalliques de Cigéo et particulier du chemisage HA demeure un enjeu important dans le concept de stockage actuel. Celle-ci peut être déterminée de manière directe, en fonction de la perte de matière, ou indirectement, selon l'évolution de paramètres liés aux réactions induites par les phénomènes de corrosion.

Cette dernière mesure se heurte toutefois à trois difficultés :

- sa définition, qui fait appel à un large spectre de connaissances pluridisciplinaires, mais aussi sa représentativité,
- les conditions choisies pour la mesure pouvant s'éloigner du mode de corrosion analysé,
- ainsi que sa mise en œuvre, rendue délicate par l'évolution des techniques analytiques.

Les perspectives dans les travaux à effectuer viseront à poursuivre les développements sur la méthodologie de traitement par méthode électrochimique pour le suivi continu de la cinétique de corrosion des chemisages HA en situation de stockage.

La poursuite des travaux pourra porter sur :

- La **consolidation des méthodes potentiométriques** (permettant d'accéder aux paramètres pH, redox, OCP, conductivité, présence ou teneur en sulfure) et **électrochimiques** (permettant d'accéder principalement aux densités de courant de corrosion, parmi d'autres paramètres électrocinétiques) pour consulter ou scruter dynamiquement les électrodes spécifiques, dans les différentes conditions majeures du stockage.
- L'étude des performances des méthodes électrochimiques sur un pilote tel que réalisé dans le cadre de *pilotvitcor* (acier au carbone enrobée de matériau de remplissage), mais en température. La taille du démonstrateur reprendra le design du *pilotvitcor* en renforçant les faiblesses observées. Ce démonstrateur permettra d'appréhender la variabilité de la corrosion sur une période conséquente de l'ordre de 3 mois pour chaque situation et d'obtenir des résultats significatifs, permettant de valider les mesures de vitesses de corrosion quelle que soit la configuration choisie.
- Des tests en laboratoire en batch avec l'acier au carbone placé en modifiant la formulation du MREA. Plus particulièrement, sur une base d'une méthodologie à utiliser ce travail concerne les activités relatives à la mise en place des tests d'inter-comparaison du comportement électrochimique de l'acier au carbone placés sous différentes formulations de MREA.
- Des analyses de surface des échantillons d'aciers ainsi immergés et mesures gravimétriques (perte de masse). Le verrou réside en la conservation de la spéciation des produits de corrosion à l'issue des expériences en milieu anaérobie. Un nouveau protocole de lyophilisation des échantillons après congélation à -80°C et conservation sous atmosphère inerte sera mis en place
- Une méthodologie operando (gravimétrie-électrochimie-raman) développée par le BRGM sera appliquée pour le développement de résonateurs à base d'acier API5L X65.
- La réalisation d'un nouveau pilote avec une montée en température (80 °C) en capitalisant sur les résultats obtenus

7. Références

[1] É. C. Gaucher *et al.*, « Modelling the porewater chemistry of the Callovian–Oxfordian formation at a regional scale », *Comptes Rendus Geosci.*, vol. 338, n° 12, p. 917-930, oct. 2006, doi: 10.1016/j.crte.2006.06.002.

[2] A. Romaine, « Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés : hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages galvaniques », phdthesis, Université de La Rochelle, 2014. Consulté le: 24 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-01175486

[3] S. Betelu, C. Tournassat, J. Bertrand, et I. Ignatiadis, « Pyrite-electrode potential measurements in reference solutions versus measured and computed redox potential: at the roots of an innovative generic pH electrode for nuclear waste repositories ».

[4] I. Ignatiadis et S. Betelu, « Capteurs de surveillance des réservoirs profonds. Rapport final BRGM/RP61281FR ». 2012.

[5] Andra, « Dossier argile 2005 : tome évolution phénoménologique du stockage géologique », *Rapp. Andra*, 2005.

[6] J. D. Rimstidt et D. J. Vaughan, « Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 67, n° 5, p. 873-880, mars 2003, doi: 10.1016/S0016-7037(02)01165-1.

[7] G. Armand, F. Bumbieler, N. Conil, R. de la Vaissière, J.-M. Bosgiraud, et M.-N. Vu, « Main outcomes from in situ thermo-hydro-mechanical experiments programme to demonstrate feasibility of radioactive high-level waste disposal in the Callovo-Oxfordian claystone », *J. Rock Mech. Geotech. Eng.*, vol. 9, n° 3, p. 415-427, juin 2017, doi: 10.1016/j.jrmge.2017.03.004.

[8] Z. Osmanovic, N. Haračić, et J. Zelić, « Properties of blastfurnace cements (CEM III/A, B, C) based on Portland cement clinker, blastfurnace slag and cement kiln dusts », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 91, p. 189-197, août 2018, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.05.006.

[9] C. S. Ross et E. V. Shannon, « The Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties1 », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 9, n° 2, p. 77-96, 1926, doi: 10.1111/j.1151-2916.1926.tb18305.x.

[10] « Silice cristalline. Silice cristalline et santé au travail - Risques - INRS ». Consulté le: 24 mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.inrs.fr/risques/silice-cristalline/ce-qu-il-faut-retenir.html

[11] B. J. Christensen, T. O. Mason, et H. M. Jennings, « Influence of Silica Fume on the Early Hydration of Portland Cements Using Impedance Spectroscopy », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, n° 4, p. 939-945, 1992, doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04163.x.

[12] S. A. Khedr et M. N. Abou-Zeid, « Characteristics of Silica-Fume Concrete », *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 6, n° 3, p. 357-375, août 1994, doi: 10.1061/(ASCE)0899-1561(1994)6:3(357).

[13] M. Mazloom, A. A. Ramezanianpour, et J. J. Brooks, « Effect of silica fume on mechanical properties of high-strength concrete », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 26, n° 4, p. 347-357, mai 2004, doi: 10.1016/S0958-9465(03)00017-9.

[14] O. Kayali, M. S. H. Khan, et M. Sharfuddin Ahmed, « The role of hydrotalcite in chloride binding and corrosion protection in concretes with ground granulated blast furnace slag », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, n° 8, p. 936-945, sept. 2012, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.04.009.

[15] Y. Zhang, M. Liang, Y. Gan, et O. Çopuroğlu, « Effect of MgO content on the quantitative role of hydrotalcite-like phase in a cement-slag system during carbonation », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 134, p. 104765, nov. 2022, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104765.

[16] S. Popovics et J. Ujhelyi, « Contribution to the Concrete Strength versus Water-Cement Ratio Relationship », *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 20, n° 7, p. 459-463, juill. 2008, doi: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2008)20:7(459).

[17] M. Stefanoni, U. M. Angst, et B. Elsener, « Kinetics of electrochemical dissolution of metals in porous media », *Nat. Mater.*, vol. 18, n° 9, Art. n° 9, sept. 2019, doi: 10.1038/s41563-019-0439-8.
[18] J. Goethals *et al.*, « Interaction between carbon steel and low-pH bentonitic cement grout in anoxic, high temperature (80 °C) and spatially heterogeneous conditions », *Corros. Sci.*, vol. 211, p. 110852, févr. 2023, doi: 10.1016/j.corsci.2022.110852.
[19] J. A. H. M *et al.*, « PETROGRAPHY AND APPLICATION OF THE RIETVELD METHOD TO THE QUANTITATIVE ANALYSIS OF PHASES OF NATURAL CLINKER GENERATED BY COAL SPONTANEOUS COMBUSTION », *Earth Sci. Res. J.*, vol. 14, n° 1, Art. n° 1, janv. 2010.
[20] P. Souchu, « Qu'est ce qu'une cendre volante ? », Site documentaire du Lerm. Consulté le: 3 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: http://doc.lerm.fr/quest-ce-quune-cendre-volante/
[21] P. Gunawan et R. Xu, « Synthesis of unusual coral-like layered double hydroxide microspheres in a nonaqueous polar solvent/surfactant system », *J. Mater. Chem.*, vol. 18, n° 18, p. 2112-2120, avr. 2008, doi: 10.1039/B719817E.
[22] F. J. W. J. Labuschagné, A. Wiid, H. P. Venter, B. R. Gevers, et A. Leuteritz, « Green synthesis of hydrotalcite from untreated magnesium oxide and aluminum hydroxide », *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 11, n° 1, p. 18-28, janv. 2018, doi: 10.1080/17518253.2018.1426791.
[23] R. Snellings, G. Mertens, et J. Elsen, « Supplementary Cementitious Materials », *Rev. Mineral. Geochem.*, vol. 74, n° 1, p. 211-278, janv. 2012, doi: 10.2138/rmg.2012.74.6.
[24] V. Masindi, « Remediation of acid mine drainage using magnesite and its bentonite clay composite », 2015. doi: 10.13140/RG.2.1.4488.3442.
[25] V. Kelessidis, C. Tsamantaki, et P. Dalamarinis, « Effect of pH and electrolyte on the rheology of aqueous Wyoming bentonite dispersions », *Appl. Clay Sci.*, vol. 38, p. 86-96, déc. 2007, doi: 10.1016/j.clay.2007.01.011.
[26] J. Bonnet *et al.*, « Chemical and mineralogical characterizations of a low-pH cementitious material designed for the disposal cell of the high-level radioactive waste (HLW) », *Cem. Concr. Res.*, vol. 162, p. 107013, déc. 2022, doi: 10.1016/j.cemconres.2022.107013.
[27] R. Case et B. Bezensek, « Fracture Toughness Assessment of the Susceptibility for Sulfide Stress Corrosion Cracking in High-Strength Carbon Steels: A Review », *Corrosion*, vol. 77, n° 1, p. 5-15, sept. 2020, doi: 10.5006/3610.
[28] W. Lynes, « Some Historical Developments Relating to Corrosion », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 98, n° 1, p. 3C, janv. 1951, doi: 10.1149/1.2778101.
[29] W. C, « On the interpretation of corrosion processes through the superposition of electrochemical partial processes and on the potential of mixed electrodes », *Ztschr Elecktrochem*, vol. 44, p. 391, 1938.
[30] S. G. Bratsch, « Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 18, n° 1, p. 1-21, janv. 1989, doi: 10.1063/1.555839.
[31] G. S. Frankel, « Fundamentals of Corrosion Kinetics », in *Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals*, A. E. Hughes, J. M. C. Mol, M. L. Zheludkevich, et R. G. Buchheit, Éd., in Springer Series in Materials Science. , Dordrecht: Springer Netherlands, 2016, p. 17-32. doi: 10.1007/978-94-017-7540-3_2.
[32] W. R. Whitney, « THE CORROSION OF IRON. ».
[33] J.-L. Crolet et G. Béranger, « Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages », 1998.
[34] B. Beverskog et I. Puigdomenech, « Revised pourbaix diagrams for iron at 25–300 °C », *Corros. Sci.*, vol. 38, n° 12, p. 2121-2135, déc. 1996, doi: 10.1016/S0010-938X(96)00067-4.
[35] C. Gabrielli et H. Takenouti, « Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - Techniques stationnaires », *Corros. Vieil.*, juin 2010, doi: 10.51257/a-v1-cor810.
[36] G. Salvago, L. Magagnin, et M. Bestetti, « Discretization Model of General Corrosion », *CORROSION*, vol. 57, n° 2, p. 118-125, févr. 2001, doi: 10.5006/1.3290337.
[37] K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics: Theoretical Aspects*. Elsevier, 2013.

[38] M. G. Sohail, S. Laurens, F. Deby, et J. P. Balayssac, « Significance of macrocell corrosion of reinforcing steel in partially carbonated concrete: numerical and experimental investigation », *Mater. Struct.*, vol. 48, n° 1, p. 217-233, janv. 2015, doi: 10.1617/s11527-013-0178-2.
[39] V. Dumitrascu, L. Benea, et E. Danaila, « Corrosion Behavior of Aluminum Oxide Film Growth by Controlled Anodic Oxidation », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 209, n° 1, p. 012016, juin 2017, doi: 10.1088/1757-899X/209/1/012016.
[40] H. Tamura, « The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel », *Corros. Sci.*, vol. 50, n° 7, p. 1872-1883, juill. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2008.03.008.
[41] J. Kittel, « La corrosion en milieu pétrolier ».
[42] J.-L. Crolet, N. Thévenot, et S. Nesic, « Rôle des produits de corrosion conducteurs sur la protectivité des dépôts de corrosion », *Rev. Métallurgie*, vol. 93, n° 2, Art. n° 2, févr. 1996, doi: 10.1051/metal/199693020269.
[43] S. Zhang *et al.*, « Synergistic effect of chloride ions and filmed surface on pitting in the pseudo-passivation behavior of carbon steel », *Vacuum*, vol. 185, p. 110042, mars 2021, doi: 10.1016/j.vacuum.2020.110042.
[44] Y. Zhou, B. Gencturk, K. Willam, et A. Attar, « Carbonation-Induced and Chloride-Induced Corrosion in Reinforced Concrete Structures », *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 27, n° 9, p. 04014245, sept. 2015, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001209.
[45] S. E. Pihlajavaara, « Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste », *Matér. Constr.*, vol. 1, n° 6, p. 521-527, nov. 1968, doi: 10.1007/BF02473640.
[46] C. L. Page et K. W. J. Treadaway, « Aspects of the electrochemistry of steel in concrete », *Nature*, vol. 297, p. 109-115, 1982.
[47] U. Angst, B. Elsener, C. K. Larsen, et Ø. Vennesland, « Critical chloride content in reinforced concrete — A review », *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, n° 12, p. 1122-1138, déc. 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.08.006.
[48] M. J. Pryor, « The Significance of the Flade Potential », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 106, n° 7, p. 557, 1959, doi: 10.1149/1.2427437.
[49] G. Song, « Transpassivation of Fe–Cr–Ni stainless steels », *Corros. Sci.*, vol. 47, n° 8, p. 1953-1987, août 2005, doi: 10.1016/j.corsci.2004.09.007.
[50] C. Duret-Thual, « Corrosion par piqûre et par crevasse. Eléments sur les mécanismes, appliqués à la sélection et l'utilisation des aciers inoxydables », *Matér. Tech.*, vol. 99, n° 1, Art. n° 1, 2011, doi: 10.1051/mattech/2011049.
[51] « Résistance à la corrosion des aciers inoxydables ».
[52] J. De Gruyter, S. F. L. Mertens, et E. Temmerman, « Corrosion due to differential aeration reconsidered », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 506, n° 1, p. 61-63, juin 2001, doi: 10.1016/S0022-0728(01)00452-1.
[53] N. Taniguchi, S. Kawakami, M. Kawasaki, et M. Kubota, « Corrosion behaviour of carbon steel in buffer material under anaerobic condition », mars 2004, Consulté le: 24 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20529452
[54] P. Refait, A.-M. Grolleau, M. Jeannin, C. Rémazeilles, et R. Sabot, « Corrosion of carbon steel in marine environments: role of the corrosion product layer », *Corros. Mater. Degrad.*, vol. 1, n° 1, p. 10, 2020.
[55] A. U. Malik, P. M. Kutty, N. A. Siddiqi, I. N. Andijani, et S. Ahmed, « The influence of pH and chloride concentration on the corrosion behaviour of AISI 316L steel in aqueous solutions », *Corros. Sci.*, vol. 33, n° 11, p. 1809-1827, 1992.
[56] M. Robineau, « Risques de corrosion associés à une interface hétérogène acier-matériau de remplissage-argilites : couplages galvaniques, cinétique et évolution dans le temps », These de doctorat, La Rochelle, 2018. Consulté le: 28 avril 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.theses.fr/2018LAROS020
[57] E. A. Abd El Meguid, « Pitting corrosion behavior of type 904L stainless steel in sodium bromide solutions », *Corrosion*, vol. 53, n° 8, p. 623-630, 1997.

[58] R. Rodrigues, S. Gaboreau, J. Gance, I. Ignatiadis, et S. Betelu, « Reinforced concrete structures: A review of corrosion mechanisms and advances in electrical methods for corrosion monitoring », *Constr. Build. Mater.*, vol. 269, p. 121240, févr. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121240.

[59] b Kursten et f Druyts, « Assessment of the uniform corrosion behaviour of carbon steel radioactive waste packages with respect to the disposal concept in the geological Dutch Boom Clay formation », The Belgian Nuclear Research Centre, SCK•CEN, OPERA-PU-SCK513, 2015.

[60] F. King, « Overview of a Carbon Steel Container Corrosion Model for a Deep Geological Repository in Sedimentary Rock », janv. 2007.

[61] S. Goñi et C. Andrade, « Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides », *Cem. Concr. Res.*, vol. 20, nº 4, p. 525-539, juill. 1990, doi: 10.1016/0008-8846(90)90097-H.

[62] C. Andrade et M. C. Alonso, « Values of corrosion rate of steel in concrete to predict service life of concrete structures », *ASTM Spec. Tech. Publ.*, vol. 1194, p. 282-282, 1994.

[63] M. Stefanoni, U. M. Angst, et B. Elsener, « Electrochemistry and capillary condensation theory reveal the mechanism of corrosion in dense porous media », *Sci. Rep.*, vol. 8, nº 1, Art. nº 1, mai 2018, doi: 10.1038/s41598-018-25794-x.

[64] Lahitte, C, F. Foct, et K. Botten, « Corrosion de l'acier au carbone dans des milieux argileux non compactés », EDF R&D, HT-29-2012-02003., 2012.

[65] F. A. Martin, S. Perrin, et C. Bataillon, « Evaluating the corrosion rate of low alloyed steel in Callovo-Oxfordian clay: towards a complementary EIS, gravimetric and structural study », *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 1475, nº 1, p. 471-476, déc. 2012, doi: 10.1557/opl.2012.618.

[66] « Microstructural characterization of carbon steel corrosion in clay borehole water under anoxic and transient acidic conditions - ScienceDirect ». Consulté le: 7 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010938X16301317?casa_token=tgDGRZKv3_gAAAAA:powyHKdeEeQ1iOJB2rdD6rRd9MmbAYB3ERCDdgB4Gu6hYCsfYadS9FJHQzs97Wojn2tIC-dtEw

[67] S. Necib, Y. Linard, D. Crusset, M. Schlegel, S. Daumas, et N. Michau, « Corrosion processes of C-steel in long-term repository conditions », *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 52, nº sup1, p. 127-130, avr. 2017, doi: 10.1080/1478422X.2017.1320155.

[68] « Corrosion at the carbon steel□clay borehole water and gas interfaces at 85 °C under anoxic and transient acidic conditions - ScienceDirect ». Consulté le: 24 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X16301901

[69] H. E. Hajj, A. Abdelouas, B. Grambow, C. Martin, et M. Dion, « Microbial corrosion of P235GH steel under geological conditions », *Phys. Chem. Earth Parts ABC*, vol. 35, nº 6, p. 248-253, janv. 2010, doi: 10.1016/j.pce.2010.04.007.

[70] Y. E. Mendili et A. Abdelouas, « Corrosion of P235GH carbon steel in simulated Bure soil solution », 2013.

[71] Y. El Mendili *et al.*, « The effect of temperature on carbon steel corrosion under geological conditions », *Appl. Geochem.*, vol. 52, p. 76-85, janv. 2015, doi: 10.1016/j.apgeochem.2014.11.008.

[72] « Production of pyrrhotites by pyrite reduction - ScienceDirect ». Consulté le: 24 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016236180900198

[73] X. Wen, P. Bai, B. Luo, S. Zheng, et C. Chen, « Review of recent progress in the study of corrosion products of steels in a hydrogen sulphide environment », *Corros. Sci.*, vol. 139, p. 124-140, juill. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.05.002.

[74] A. Kahyarian et S. Nesic, « A New Narrative for CO_2 Corrosion of Mild Steel », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, nº 11, p. C3048-C3063, 2019, doi: 10.1149/2.0071911jes.

[75] D. Crusset *et al.*, « Corrosion of carbon steel components in the French high-level waste programme: evolution of disposal concept and selection of materials », *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 52, nº sup1, p. 17-24, avr. 2017, doi: 10.1080/1478422X.2017.1344416.
[76] « Anodic Activation of Iron Corrosion in Clay Media under Water-Saturated Conditions at 90 °C: Characterization of the Corrosion Interface | Environmental Science & Technology ». Consulté le: 24 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es9021987
[77] D. Enning et J. Garrelfs, « Corrosion of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria: New Views of an Old Problem », *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 80, nº 4, p. 1226-1236, févr. 2014, doi: 10.1128/AEM.02848-13.
[78] M. J. Dry et A. W. Bryson, « Prediction of redox potential in concentrated iron sulphate solutions », *Hydrometallurgy*, vol. 21, nº 1, p. 59-72, août 1988, doi: 10.1016/0304-386X(88)90016-3.
[79] « Quantitative Interpretation of Half-Cell Potential Measurements in Concrete Structures | Journal of Materials in Civil Engineering | Vol 21, No 9 ». Consulté le: 24 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/(ASCE)0899-1561(2009)21:9(467)
[80] « Quantitative determination of potential distribution in Stern–Gouy double-layer model ». Consulté le: 22 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://cdnsciencepub.com/doi/abs/10.1139/t94-075
[81] « Electric Double Layer ». Consulté le: 14 mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://web.nmsu.edu/~snsm/classes/chem435/Lab14/double_layer.html
[82] G. W. Walter, « Problems arising in the determination of accurate corrosion rates from polarization resistance measurements », *Corros. Sci.*, vol. 17, nº 12, p. 983-993, janv. 1977, doi: 10.1016/S0010-938X(77)80013-9.
[83] E. McCafferty, « Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method », *Corros. Sci.*, vol. 47, nº 12, p. 3202-3215, déc. 2005, doi: 10.1016/j.corsci.2005.05.046.
[84] J. M. Defranoux, « Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages », 1974.
[85] A. A. El-Feki et G. W. Walter, « Corrosion rate measurements under conditions of mixed charge transfer plus diffusion control including the cathodic metal ion deposition partial reaction », *Corros. Sci.*, vol. 42, nº 6, p. 1055-1070, juin 2000, doi: 10.1016/S0010-938X(99)00120-1.
[86] D. Sicsic, F. Balbaud-Célérier, et B. Tribollet, « Mechanism of Nitric Acid Reduction and Kinetic Modelling », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2014, nº 36, p. 6174-6184, 2014, doi: 10.1002/ejic.201402708.
[87] G. Rocchini, « A theoretical study of the influence of the ohmic drop on polarization curves », *Corros. Sci.*, vol. 38, nº 4, p. 655-668, avr. 1996, doi: 10.1016/0010-938X(95)00156-E.
[88] G. W. Walter, « The effect of IR-drop on corrosion rates calculated from low polarization data », *Corros. Sci.*, vol. 18, nº 10, p. 927-945, janv. 1978, doi: 10.1016/0010-938X(78)90013-6.
[89] M. Tian, C. Cousins, D. Beauchemin, Y. Furuya, A. Ohma, et G. Jerkiewicz, « Influence of the Working and Counter Electrode Surface Area Ratios on the Dissolution of Platinum under Electrochemical Conditions », *ACS Catal.*, vol. 6, nº 8, p. 5108-5116, août 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b00200.
[90] M. STERN, « A Method For Determining Corrosion Rates From Linear Polarization Data », *Corrosion*, vol. 14, nº 9, p. 60-64, sept. 1958, doi: 10.5006/0010-9312-14.9.60.
[91] M. Keddam, « Principes et applications des techniques électrochimiques en corrosion », *Matér. Tech.*, vol. 82, nº 1-2, p. 39-45, 1994.
[92] X. L. Zhang, Zh. H. Jiang, Zh. P. Yao, Y. Song, et Zh. D. Wu, « Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density », *Corros. Sci.*, vol. 51, nº 3, p. 581-587, mars 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2008.12.005.
[93] Origalys, « Corrosion généralisée (méthode de Tafel) ».

[94] W. Oelßner, F. Berthold, et U. Guth, « The iR drop – well-known but often underestimated in electrochemical polarization measurements and corrosion testing », *Mater. Corros.*, vol. 57, n° 6, p. 455-466, 2006, doi: 10.1002/maco.200603982.

[95] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoesmith, et R. G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. Boca Raton: CRC Press, 2002. doi: 10.1201/9780203909133.

[96] F. Mansfeld, « Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves », *Corros. Sci.*, vol. 47, n° 12, p. 3178-3186, déc. 2005, doi: 10.1016/j.corsci.2005.04.012.

[97] « Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements | CORROSION ». Consulté le: 28 avril 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://meridian.allenpress.com/corrosion/article-abstract/29/10/397/158201/Tafel-Slopes-and-Corrosion-Rates-from-Polarization

[98] F. Mansfeld, « The Polarization Resistance Technique for Measuring Corrosion Currents », in *Advances in Corrosion Science and Technology: Volume 6*, M. G. Fontana et R. W. Staehle, Éd., Boston, MA: Springer US, 1976, p. 163-262. doi: 10.1007/978-1-4684-8986-6_3.

[99] C. Wagner et W. Traud, « Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden », *Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, vol. 44, n° 7, p. 391-402, 1938, doi: 10.1002/bbpc.19380440702.

[100] C. Andrade et J. A. González, « Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements », *Mater. Corros.*, vol. 29, n° 8, p. 515-519, 1978, doi: 10.1002/maco.19780290804.

[101] A. Poursaee, « Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern–Geary constant of reinforcing steel in concrete », *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, n° 9, p. 1451-1458, sept. 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.04.006.

[102] C. Rahal *et al.*, « Olive leaf extract as natural corrosion inhibitor for pure copper in 0.5M NaCl solution: A study by voltammetry around OCP », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 769, p. 53-61, mai 2016, doi: 10.1016/j.jelechem.2016.03.010.

[103] R. Akkouche, C. Rémazeilles, M. Jeannin, M. Barbalat, R. Sabot, et Ph. Refait, « Influence of soil moisture on the corrosion processes of carbon steel in artificial soil: Active area and differential aeration cells », *Electrochimica Acta*, vol. 213, p. 698-708, sept. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.07.163.

[104] « Basics of EIS: Electrochemical Research-Impedance Gamry Instruments ». Consulté le: 24 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/

[105] E. Ghanbari, M. Iannuzzi, et R. S. Lillard, « The Mechanism of Alternating Current Corrosion of API Grade X65 Pipeline Steel », *CORROSION*, vol. 72, n° 9, p. 1196-1210, sept. 2016, doi: 10.5006/2028.

[106] A. Lasia, « The Origin of the Constant Phase Element », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 13, n° 2, p. 580-589, janv. 2022, doi: 10.1021/acs.jpclett.1c03782.

[107] I. Epelboin, M. Keddam, et H. Takenouti, « Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 2, n° 1, p. 71-79, févr. 1972, doi: 10.1007/BF00615194.

[108] S. R. Taylor et E. Gileadi, « Physical Interpretation of the Warburg Impedance », *CORROSION*, vol. 51, n° 9, p. 664-671, sept. 1995, doi: 10.5006/1.3293628.

[109] C. Gabrielli et H. Takenouti, « Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - Techniques dynamiques », *Corros. Vieil.*, juin 2010, doi: 10.51257/a-v1-cor811.

[110] P. Drossbach et J. Schulz, « Elektrochemische untersuchungen an kohleelektroden—I: Die überspannung des wasserstoffs », *Electrochimica Acta*, vol. 9, n° 11, p. 1391-1404, nov. 1964, doi: 10.1016/0013-4686(64)85018-0.

[111] « support/potentiostat/Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) - VII ». Consulté le: 16 mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.als-japan.com/1990.html
[112] I. B. Obot, I. B. Onyeachu, A. Zeino, et S. A. Umoren, « Electrochemical noise (EN) technique: review of recent practical applications to corrosion electrochemistry research », *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 13, p. 1453-1496, juill. 2019, doi: 10.1080/01694243.2019.1587224.
[113] W. P. Iverson, « Transient Voltage Changes Produced in Corroding Metals and Alloys », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 115, n° 6, p. 617, 1968, doi: 10.1149/1.2411362.
[114] R. A. Cottis, « Interpretation of Electrochemical Noise Data », *CORROSION*, vol. 57, n° 3, p. 265-285, mars 2001, doi: 10.5006/1.3290350.
[115] J. R. Kearns, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*. ASTM International, 1996.
[116] C. Andrade, L. Soler, C. Alonso, X. R. Nóvoa, et M. Keddam, « The importance of geometrical considerations in the measurement of steel corrosion in concrete by means of AC impedance », *Corros. Sci.*, vol. 37, n° 12, p. 2013-2023, 1995.
[117] I. Ignatiadis et M. Amalhay, « Experimental study of corrosion of two stainless steels during the oxidative bacterial dissolution of pyrite using mass loss and electrochemical techniques », *Int. J. Miner. Process.*, vol. 62, n° 1, p. 199-215, mai 2001, doi: 10.1016/S0301-7516(00)00053-3.
[118] M. Daniyal et S. Akhtar, « Corrosion assessment and control techniques for reinforced concrete structures: a review », *J. Build. Pathol. Rehabil.*, vol. 5, n° 1, p. 1, déc. 2020, doi: 10.1007/s41024-019-0067-3.
[119] G. Malumbela, M. Alexander, et P. Moyo, « Variation of steel loss and its effect on the ultimate flexural capacity of RC beams corroded and repaired under load », *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, n° 6, p. 1051-1059, juin 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.11.012.
[120] M. Jaśniok et T. Jaśniok, « Measurements on Corrosion Rate of Reinforcing Steel under various Environmental Conditions, Using an Insulator to Delimit the Polarized Area », *Procedia Eng.*, vol. 193, p. 431-438, janv. 2017, doi: 10.1016/j.proeng.2017.06.234.
[121] J. A. González, C. Andrade, C. Alonso, et S. Feliu, « Comparison of rates of general corrosion and maximum pitting penetration on concrete embedded steel reinforcement », *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, n° 2, p. 257-264, févr. 1995, doi: 10.1016/0008-8846(95)00006-2.
[122] H. Wojtas, « Determination of corrosion rate of reinforcement with a modulated guard ring electrode; analysis of errors due to lateral current distribution », *Corros. Sci.*, vol. 46, n° 7, p. 1621-1632, juill. 2004, doi: 10.1016/j.corsci.2003.10.007.
[123] M. Loke, « Electrical imaging surveys for environmental and engineering studies », *Pract. Guide 2D 3D Surv.*, janv. 2001.
[124] E. Oumri, « Etude expérimentale de la conductivité électrique globale des sols : application à l'estimation de leur salinité ».
[125] A. J. Merritt *et al.*, « Measurement and modelling of moisture—electrical resistivity relationship of fine-grained unsaturated soils and electrical anisotropy », *J. Appl. Geophys.*, vol. 124, p. 155-165, janv. 2016, doi: 10.1016/j.jappgeo.2015.11.005.
[126] W. Elkey et J. Erik, « Sellevold, Electrical resistivity of concrete », *Concr. Jan*, 1995.
[127] K. Hornbostel, C. K. Larsen, et M. R. Geiker, « Relationship between concrete resistivity and corrosion rate – A literature review », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 39, p. 60-72, mai 2013, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.03.019.
[128] J. Gulikers, « Theoretical considerations on the supposed linear relationship between concrete resistivity and corrosion rate of steel reinforcement », *Mater. Corros.*, vol. 56, n° 6, p. 393-403, 2005, doi: 10.1002/maco.200403841.
[129] Y. Schiegg, M. Büchler, et M. Brem, « Potential mapping technique for the detection of corrosion in reinforced concrete structures: Investigation of parameters influencing the measurement and determination of the reliability of the method », *Mater. Corros.*, vol. 60, n° 2, p. 79-86, 2009, doi: 10.1002/maco.200805042.

[130] P. Rodríguez, E. Ramírez, et J. A. González, « Methods for studying corrosion in reinforced concrete », *Mag. Concr. Res.*, vol. 46, n° 167, p. 81-90, juin 1994, doi: 10.1680/macr.1994.46.167.81.
[131] R. Vedalakshmi et N. Palaniswamy, « Analysis of the electrochemical phenomenon at the rebar–concrete interface using the electrochemical impedance spectroscopic technique », *Mag. Concr. Res.*, vol. 62, n° 3, p. 177-189, mars 2010, doi: 10.1680/macr.2010.62.3.177.
[132] C. Andrade, L. Soler, et X. R. Nóvoa, « Advances in Electrochemical Impedance Measurements in Reinforced Concrete », *Mater. Sci. Forum*, vol. 192-194, p. 843-856, août 1995, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.192-194.843.
[133] V. Feliu, J. A. González, C. Andrade, et S. Feliu, « Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. experimental evidence and theoretical predictions », *Corros. Sci.*, vol. 40, n° 6, p. 975-993, juin 1998, doi: 10.1016/S0010-938X(98)00036-5.
[134] « Full article: Preliminary electrochemical corrosion monitoring of iron in mixture cement paste–bentonite ». Consulté le: 24 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/1478422X.2017.1305675
[135] M. Robineau, R. Sabot, M. Jeannin, V. Deydier, D. Crusset, et P. Refait, « Mechanisms of localized corrosion of carbon steel associated with magnetite/mackinawite layers in a cement grout », *Mater. Corros.*, vol. 72, n° 1-2, p. 194-210, 2021, doi: 10.1002/maco.202011696.
[136] M. Robineau *et al.*, « Formation of Iron Sulfides on Carbon Steel in a Specific Cement Grout Designed for Radioactive Waste Repository and Associated Corrosion Mechanisms », *Materials*, vol. 14, n° 13, Art. n° 13, janv. 2021, doi: 10.3390/ma14133563.
[137] N. Bulidon, V. Deydier, F. Bumbieler, C. Duret-Thual, C. Mendibide, et D. Crusset, « Stress corrosion cracking susceptibility of P285NH and API 5L X65 steel grades in the high-level radioactive waste repository cell concept », *Mater. Corros.*, vol. 72, n° 1-2, p. 154-165, 2021, doi: 10.1002/maco.202011842.
[138] S. H. Hashemi et D. Mohammadyani, « Characterisation of weldment hardness, impact energy and microstructure in API X65 steel », *Int. J. Press. Vessels Pip.*, vol. 98, p. 8-15, oct. 2012, doi: 10.1016/j.ijpvp.2012.05.011.
[139] A. P. I. P. Department, *Specification for line pipe*. American Petroleum Institute, 1991.
[140] M. Lundy, B. Garitte, Y. Lettry, et A. Vinsot, « Experimental Design for in situ Characterization of the Callovo-Oxfordian Pore Water Composition at 85°C », *Procedia Earth Planet. Sci.*, vol. 7, p. 533-536, janv. 2013, doi: 10.1016/j.proeps.2013.03.091.
[141] J. Daoudi, S. Betelu, T. Tzedakis, J. Bertrand, et I. Ignatiadis, « A Multi-Parametric Device with Innovative Solid Electrodes for Long-Term Monitoring of pH, Redox-Potential and Conductivity in a Nuclear Waste Repository », *Sensors*, vol. 17, n° 6, Art. n° 6, juin 2017, doi: 10.3390/s17061372.
[142] S. Betelu et I. Ignatiadis, « Calibration of antimony-based electrode for pH monitoring into underground components of nuclear repositories », 2012.
[143] O. M. Suleimenov et R. E. Krupp, « Solubility of hydrogen sulfide in pure water and in NaCl solutions, from 20 to 320°C and at saturation pressures », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, n° 11, p. 2433-2444, juin 1994, doi: 10.1016/0016-7037(94)90022-1.
[144] « Sci-Hub | Solubility of Hydrogen Sulfide in Water | 10.1002/bbpc.19770811029 ». Consulté le: 5 mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://sci-hub.mksa.top/10.1002/bbpc.19770811029
[145] J. H. Carpenter, « New Measurements of Oxygen Solubility in Pure and Natural Water1 », *Limnol. Oceanogr.*, vol. 11, n° 2, p. 264-277, 1966, doi: 10.4319/lo.1966.11.2.0264.
[146] H. Ma *et al.*, « The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions », *Corros. Sci.*, vol. 42, n° 10, p. 1669-1683, oct. 2000, doi: 10.1016/S0010-938X(00)00003-2.
[147] X. L. Zhang, Zh. H. Jiang, Zh. P. Yao, Y. Song, et Zh. D. Wu, « Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion

current density », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 3, p. 581-587, mars 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2008.12.005.
[148] E. Poorqasemi, O. Abootalebi, M. Peikari, et F. Haqdar, « Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 5, p. 1043-1054, mai 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.03.001.
[149] M. C. de Oliveira, R. M. Figueredo, H. A. Acciari, et E. N. Codaro, « Corrosion behavior of API 5L X65 steel subject to plastic deformation », *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 7, n° 3, p. 314-318, juill. 2018, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.02.006.
[150] A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddam, et B. Tribollet, « Corrosion study of a carbon steel in neutral chloride solutions by impedance techniques », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130, n° 4, p. 753, 1983.
[151] X.-P. Guo et Y. Tomoe, « The effect of corrosion product layers on the anodic and cathodic reactions of carbon steel in CO2-saturated mdea solutions at 100°C », *Corros. Sci.*, vol. 41, n° 7, p. 1391-1402, juill. 1999, doi: 10.1016/S0010-938X(98)00194-2.
[152] J. Flis, J. L. Dawson, J. Gill, et G. C. Wood, « Impedance and electrochemical noise measurements on iron and iron-carbon alloys in hot caustic soda », *Corros. Sci.*, vol. 32, n° 8, p. 877-892, 1991.
[153] F. Mansfeld, « ***Discussion:*** Electrochemical Techniques for Studying Corrosion of Reinforcing Steel: Limitations and Advantages », *CORROSION*, vol. 61, n° 8, p. 739-742, août 2005, doi: 10.5006/1.3281682.
[154] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, et H. Takenouti, « The Study of the Passivation Process by the Electrode Impedance Analysis », in *Electrochemical Materials Science*, J. O. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, et R. E. White, Éd., in Comprehensive Treatise of Electrochemistry. , Boston, MA: Springer US, 1981, p. 151-192. doi: 10.1007/978-1-4757-4825-3_3.
[155] M. Sancy, Y. Gourbeyre, E. M. M. Sutter, et B. Tribollet, « Mechanism of corrosion of cast iron covered by aged corrosion products: Application of electrochemical impedance spectrometry », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 4, p. 1222-1227, avr. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.12.026.
[156] Y. C. S. Moyeme, S. Betelu, J. Bertrand, K. G. Serrano, et I. Ignatiadis, « Corrosion Current Density of the Carbon Steel API 5L X65, in Contact with Natural Callovo-Oxfordian Clay Pore Water, Assessed by Various Electrochemical Methods during 180 Days », 2023.
[157] « A critical examination of corrosion rate measurement techniques applied to reinforcing steel in concrete - Fahim - 2018 - Materials and Corrosion - Wiley Online Library ». Consulté le: 7 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/maco.201810263?casa_token=a8fhZvxpZJAAAAAA%3AB_eByo-sKbjUavjvj90DhbUgeepWdFjug0B1wPNpkjPkxmRX6ZhsbTFOiee8fPDc6RcP94VcQcZjK9s
[158] « Evolution of porosity and diffusivity associated with chemical weathering of a basalt clast - Navarre-Sitchler - 2009 - Journal of Geophysical Research: Earth Surface - Wiley Online Library ». Consulté le: 14 avril 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2008JF001060
[159] D. Le Cornec, Q. Wang, L. Galoisy, G. Renaudin, L. Izoret, et G. Calas, « Greening effect in slag cement materials », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 84, p. 93-98, nov. 2017, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.08.017.
[160] N. M. Piatak, M. B. Parsons, et R. R. Seal, « Characteristics and environmental aspects of slag: A review », *Appl. Geochem.*, vol. 57, p. 236-266, juin 2015, doi: 10.1016/j.apgeochem.2014.04.009.
[161] J. Couvidat *et al.*, « Greening effect of slag cement-based concrete: Environmental and ecotoxicological impact », *Environ. Technol. Innov.*, vol. 22, p. 101467, mai 2021, doi: 10.1016/j.eti.2021.101467.
[162] Stuart. Licht, « pH Measurement in Concentrated Alkaline Solutions », *Anal. Chem.*, vol. 57, n° 2, p. 514-519, févr. 1985, doi: 10.1021/ac50001a045.

[163] G. K. Glass et N. R. Buenfeld, « Chloride-induced corrosion of steel in concrete », *Prog. Struct. Eng. Mater.*, vol. 2, n° 4, p. 448-458, 2000, doi: 10.1002/pse.54.
[164] W. J. McCarter, S. Garvin, et N. Bouzid, « Impedance measurements on cement paste », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 7, n° 10, p. 1056-1057, oct. 1988, doi: 10.1007/BF00720825.
[165] « Standard redox potential of sulfate to sulfid - Unspecified - BNID 104405 ». Consulté le: 20 avril 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://bionumbers.hms.harvard.edu/bionumber.aspx?id=104405&ver=1
[166] T. Almgren et I. Hagström, « The oxidation rate of sulphide in sea water », *Water Res.*, vol. 8, n° 7, p. 395-400, juill. 1974, doi: 10.1016/0043-1354(74)90069-4.
[167] T. D. Ciach, J. E. Gillott, E. G. Swenson, et P. J. Sereda, « Microstructure of calcium silicate hydrates », *Cem. Concr. Res.*, vol. 1, n° 1, p. 13-25, janv. 1971, doi: 10.1016/0008-8846(71)90080-9.
[168] E. Tajuelo Rodriguez, « Relation between composition, structure and morphology in C-S-H », phd, University of Leeds, 2015. Consulté le: 11 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://etheses.whiterose.ac.uk/9292/
[169] S. Grangeon *et al.*, « On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite », *Cem. Concr. Res.*, vol. 52, p. 31-37, oct. 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.05.007.
[170] S. Auer, H.-J. Kuzel, H. Pöllmann, et F. Sorrentino, « Investigation on MSW fly ash treatment by reactive calcium aluminates and phases formed », *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, n° 6, p. 1347-1359, août 1995, doi: 10.1016/0008-8846(95)00127-X.
[171] H. Poellmann, H.-J. Kuzel, et R. Wenda, « Solid solution of ettringites part I: incorporation of OH− and CO32- in 3CaO.A12O3.32H2O », *Cem. Concr. Res.*, vol. 20, n° 6, p. 941-947, nov. 1990, doi: 10.1016/0008-8846(90)90057-5.
[172] « Insights into Redox Reactions and Ionic Transfers in Nickel/Iron Layered Double Hydroxide in Potassium Hydroxide | The Journal of Physical Chemistry C ». Consulté le: 11 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.jpcc.9b09699?casa_token=ObX8kvpwYVsAAAAA%3ALU1sr7VbYvQfSYSaX4vBli5gLpnQQjRo4h0wCQ-RQAHjj_jBvHqsAI1rSSRpK_1aWC7UhZKmplnnumQ
[173] E. Duquesne, S. Betelu, A. Seron, I. Ignatiadis, H. Perrot, et C. Debiemme-Chouvy, « Tuning Redox State and Ionic Transfers of Mg/Fe-Layered Double Hydroxide Nanosheets by Electrochemical and Electrogravimetric Methods », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 9, Art. n° 9, sept. 2020, doi: 10.3390/nano10091832.
[174] « Studies on intrinsic ionization constants of Fe–Al–Mg hydrotalcite-like compounds - ScienceDirect ». Consulté le: 11 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979702000620
[175] L. Dhouibi, E. Triki, et A. Raharinaivo, « The application of electrochemical impedance spectroscopy to determine the long-term effectiveness of corrosion inhibitors for steel in concrete », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 24, n° 1, p. 35-43, févr. 2002, doi: 10.1016/S0958-9465(01)00062-2.
[176] R. Feng, J. Beck, M. Ziomek-Moroz, et S. N. Lvov, « Electrochemical Corrosion of Ultra-high Strength Carbon Steel in Alkaline Brines Containing Hydrogen Sulfide », *Electrochimica Acta*, vol. 212, p. 998-1009, sept. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.07.070.
[177] R. A. Patel, J. Perko, D. Jacques, G. De Schutter, G. Ye, et K. Van Bruegel, « Effective diffusivity of cement pastes from virtual microstructures: Role of gel porosity and capillary pore percolation », *Constr. Build. Mater.*, vol. 165, p. 833-845, mars 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.01.010.

Annexe 1 Composition chimique d'échantillons de surnageant et de solution interstitielle

La composition chimique en espèces minoritaires dans les phases liquide du pilote est donnée dans la *figure 146.*

Echantillon	Date	NH4 (mg/L)	NO2 (mg/L)	PO4 (mg/L)	F^- (mg/L)	NO3 (mg/L)	Mg (mg/L)	Ag (µg/L)	Al (µg/L)	B (µg/L)	Ba (µg/L)	Be (µg/L)	Cd (µg/L)	Cu (µg/L)	S= (µg/L)	Cu (µg/L)	Cr (µg/L)
Solution interstitielle	Jour 28	<0,05	0,66	<0,10	0,28	< 0,5	<0,50	0,134	1028	5,92	55,4	<0,010	0,041	9,78	<0,1	9,78	2,20
Solution interstitielle	Jour 42	<0,05	0,84	<0,10	0,27	< 0,5	<0,50	0,042	293	<5,00	168	<0,010	0,039	6,30	<0,1	6,30	0,98
Solution interstitielle	Jour 46	<0,05	0,89	<0,10	0,24	< 0,5	<0,50	0,020	156	<5,00	661	<0,010	0,042	4,37	<0,1	4,37	0,76
Surnageant	Jour 216	0,68	1,81	<0,10	0,35	< 0,5	<0,50	1,09	17,5	8,63	103	<0,010	0,078	3,03	<0,1	3,03	3,40
Surnageant (filtré)	Jour 216	0,60	1,84	<0,10	0,36	< 0,5	<0,50	0,021	19,9	9,29	116	<0,010	0,097	2,94	<0,1	2,94	2,99

Echantillon	Date	Cu (µg/L)	Li (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Sr (µg/L)	Zn (µg/L)	U (µg/L)	Ti (µg/L)	Sb (µg/L)	Se (µg/L)	Cs (µg/L)	I (µg/L)	Ru (µg/L)
Solution interstitielle	Jour 28	9,78	4614	0,45	6,95	4195	7,28	0,032	0,36	0,382	1,41	15,00	68,5	<0,050
Solution interstitielle	Jour 42	6,30	4000	0,20	7,52	4947	12,9	0,024	0,19	0,073	0,89	3,50	89,2	<0,050
Solution interstitielle	Jour 46	4,37	3535	0,24	2,32	5074	17,8	0,023	0,48	0,063	0,62	2,01	95,3	<0,050
Surnageant	Jour 216	3,03	848	<0,10	1,54	4510	3,58	0,011	0,12	1,62	9,51	22,50	100	0,199
Surnageant (filtré)	Jour 216	2,94	836	<0,10	1,45	4934	3,37	<0,010	0,14	1,79	10,0	21,40	97,1	<0,050

Figure 146 : Composition en espèces minoritaires des solutions prélevées (surnageant et eau interstitielle) durant l'expérience à diverses dates.

Annexe 2 Cartographie et photographie MEB d'électrons secondaires de MREA

La *figure 146* montre la présence de phases de type Ca_2SO_4, Na_2SO_4, K_2SO_4, $Ca_3(PO_4)_2$, Na_3PO_4, K_3PO_4.

Les phases

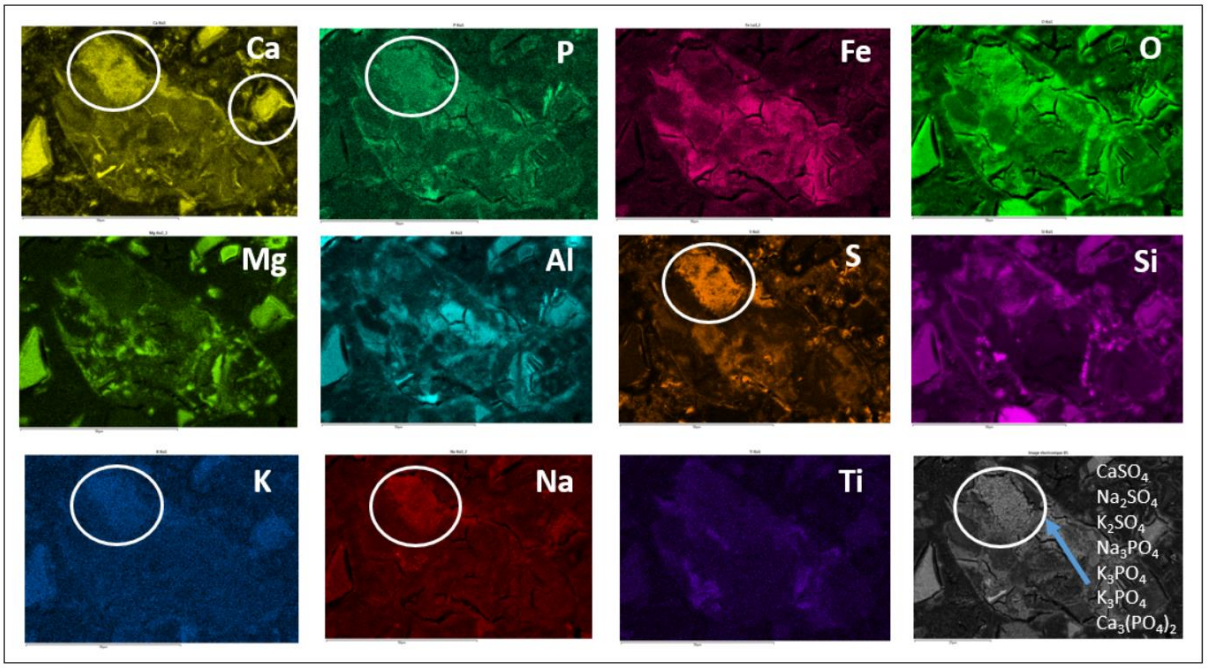


Figure 147 : Cartographie et photographie MEB d'électrons secondaires présentant des phases de type $CaSO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4, $Ca_3(PO_4)_2$, Na_3PO_4, K_3PO_4.

Annexe 3 Composition chimique d'échantillons solides de MREA

La *figure 148* présente les fractions massiques des espèces minoritaires des échantillons prélevés dans le MREA, issues de l'analyse élémentaire par combustion.

Référence	S= (Sulfures)	F (mg/kg)	SO4 (%)	Soufre zéro (%)	Ag (mg/kg)	B (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Be (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Li (mg/kg)
1	0,18	390	1,7	0,18	<0,5	213	357	2,7	<0,5	3,0	52,5	17,7	27,1
2	<0,10	380	2,0	0,48	<0,5	46,2	326	2,6	<0,5	3,2	55,7	18,1	27,9
3	<0,10	380	3,4	0,47	0,9	128	317	2,5	<0,5	2,8	49,1	16,3	19,5
4		360	0,7		<0,5	132	327	2,6	<0,5	2,7	57,0	17,9	24,3
5	<0,10	360	1,9	0,52	<0,5	83,5	340	2,7	<0,5	2,7	53,0	17,2	26,7
6	<0,10	380	3,1	0,35	<0,5	32,8	328	2,7	<0,5	2,8	48,2	17,1	28,1

Référence	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Sr (mg/kg)	Zn (mg/kg)	U (mg/kg)	Sb (mg/kg)	Se (mg/kg)	Br (mg/kg)	I (mg/kg)	Ru (mg/kg)	Ir (mg/kg)	Chlore (%)	K2O (%)	Na2O (%)
1	21,9	11,1	534	188	3,6	2,7	2,1	A	<1,0	<0,1	<0,0	0,088	0,321	0,35
2	22,5	8,9	539	157	3,6	3,0	2,2	A	<1,0	<0,1	<0,0	0,064	0,362	0,35
3	17,5	8,3	489	150	3,6	3,8	2,1	A	<1,0	<0,1	<0,0	0,137	0,340	0,33
4	21,8	28,4	509	149	3,5	3,3	2,3	A	<1,0	<0,1	<0,0	0,070	0,207	0,28
5	21,9	13,4	519	172	3,6	2,9	2,1	A	<1,0	<0,1	<0,0	0,090	0,302	0,34
6	19,0	9,0	532	115	3,6	3,1	2,3	A	<1,0	<0,1	<0,0	0,077	0,375	0,31

Figure 148 : Fraction massique des espèces minoritaires des échantillons prélevés dans le MREA. Les divers échantillons sont prélevés : 1) à 1 cm en dessous du tube central en acier, 2) au cœur même du solide, 3) à 1 cm au-dessus du tube central en acier, 4) à 5 mm au-dessus du tube central en acier, 5) à 5 mm en dessous du tube central en acier, 6) au cœur même du solide (à un endroit différent de la 2).