



HAL
open science

Comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire des centrales REP - sorption du cobalt et du nickel sur des ferrites représentatifs

Bruna Martin Cabanas

► **To cite this version:**

Bruna Martin Cabanas. Comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire des centrales REP - sorption du cobalt et du nickel sur des ferrites représentatifs. Energie électrique. Université Paris Sud - Paris XI, 2010. Français. NNT: . tel-00595061

HAL Id: tel-00595061

<https://theses.hal.science/tel-00595061>

Submitted on 23 May 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS XI

U.F.R SCIENTIFIQUE D'ORSAY

Ecole doctorale : MIPEGE

THESE

Présentée par

Bruna MARTIN CABAÑAS

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCE DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD 11

Spécialité CHIMIE

**Comportement des produits de corrosion dans le
circuit primaire des centrales REP – Sorption du cobalt
et du nickel sur des ferrites représentatifs**

Soutenue le 26/11/2010 devant la commission d'examen composée de :

<i>M. R. BARILLON</i>	Rapporteur – Professeur à l'IPHC – Strasbourg
<i>M. M. BORKOVEC</i>	Rapporteur - Professeur à l'université de Genève - Suisse
<i>M. R. DROT</i>	Examineur - Enseignant-chercheur à l'université Paris-Sud 11
<i>M. M. GUILLODO</i>	Examineur - Ingénieur-chercheur à AREVA
<i>Mme S. LECLERCQ</i>	Examineur - Ingénieur-chercheur à EDF
<i>M. E. SIMONI</i>	Examineur - Professeur à l'université Paris-Sud 11
<i>M. P. BARBOUX</i>	Directeur de thèse - Professeur à l'ENSCP - Paris
<i>M. M. FEDOROFF</i>	Invité - Consultant
<i>M. G. LEFEVRE</i>	Invité - Chargé de recherche à l'ENSCP - Paris

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord messieurs Christophe Varé, Hubert Catalette et madame Ellen Mary Pavageau son successeur pour m'avoir accueilli dans le groupe T29 au sein du département MMC (Matériaux et Mécanique des Composants) sur le site d'EDF - Les Renardières. Ainsi que messieurs Michel Cassir et son prédécesseur Daniel Lincot pour leur accueil au LECIME (Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie) de l'ENSCP.

Je remercie Philippe Barboux, qui a accepté d'être mon directeur de thèse ainsi que Gregory Lefèvre et Michel Fédoroff qui m'ont encadré durant la thèse. Merci à Stéphanie Leclercq qui, par sa disponibilité, ses remarques avisées et ses nombreuses relectures m'a permis d'avancer sans m'égarer.

Je tiens à remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Patricia Vigne pour son aide, son soutien et ses précieux conseils tout au long de ces trois années. Merci pour ces petits riens qui font un grand tout !

J'adresse un merci chaleureux à Fabien Houlé et Jia Bai pour leurs travaux de stage de fin d'études et leur souhaite bonne chance pour la suite. Merci à Sophie Delaunay, ma voisine de bureau, pour nos échanges divers et variés au court de nos thèses, je lui souhaite bonne continuation.

J'adresse également ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont permis, de près ou de loin, de mener à bien ce travail, en particulier Johannes Lützenkirchen, Mathieu Guingo, Philippe Le Bec, Michel Mahé, Carine Mansour, Philippe Vermaut, Sandrine Zanna, aux personnes du laboratoire de chimie... ainsi qu'à toutes celles qui ont fait de certains moments, des instants de partage : Anissa, Perrine, Mathilde, Laurence, Antoine, Aurélie, Nina, Arnaud, Jean-Baptiste, Alexandre, Sacha, Bandiougou, Xavier, Manu, Christophe, Isabelle, Véronique, Chaveli...

J'exprime toute mon affection à ma famille et à mes amis qui ont partagé avec moi ce moment de vie.

Enfin, à mon mari pour m'avoir soutenue, écoutée, épaulée et supportée sans relâche durant ces trois années... merci !!!

A Louis...

I.	INTRODUCTION.....	7
II.	LES PARTICULES COLLOÏDALES DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE DES CENTRALES A EAU SOUS PRESSION.....	11
II.1.	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES CENTRALES REP	11
II.2.	CONDITIONNEMENT CHIMIQUE DU CIRCUIT PRIMAIRE	13
II.2.1.	<i>Contrôle de la réaction nucléaire</i>	<i>13</i>
II.2.2.	<i>Contrôle du pH.....</i>	<i>13</i>
II.2.3.	<i>Contrôle du redox.....</i>	<i>15</i>
II.3.	CONTAMINATION DU CIRCUIT PRIMAIRE.....	16
II.3.1.	<i>Corrosion des matériaux métalliques</i>	<i>16</i>
II.3.2.	<i>Produits de corrosion dans le circuit.....</i>	<i>17</i>
II.3.2.1.	Mode de formation	17
II.3.2.2.	Nature des produits de corrosion.....	19
II.3.3.	<i>Activation des produits de corrosion</i>	<i>20</i>
II.3.4.	<i>Purification du fluide primaire</i>	<i>22</i>
II.3.5.	<i>Mécanismes régissant le comportement des produits de corrosion (activés ou non) dans le fluide primaire</i>	<i>23</i>
II.3.5.1.	Solubilisation/précipitation	23
II.3.5.2.	Adhésion/dépôt.....	23
II.3.5.3.	Sorption	25
II.3.5.4.	Récapitulatif	26
II.3.6.	<i>Comportement dans le circuit lors des phases de fonctionnement</i>	<i>27</i>
II.3.6.1.	Lors du fonctionnement	27
II.3.6.2.	Lors de la mise à l'arrêt.....	27
II.4.	REDUCTION DU TERME SOURCE.....	28
II.4.1.	<i>Choix des particules à étudier.....</i>	<i>29</i>
II.4.2.	<i>Choix des ions à étudier.....</i>	<i>29</i>
II.5.	OBJECTIF DE LA THESE	29
III.	REACTIVITE AUX INTERFACES SOLIDE-LIQUIDE. BIBLIOGRAPHIE ..	31
III.1.	LES SYSTEMES COLLOÏDAUX	31
III.2.	L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE.....	31
III.3.	CHARGE DE SURFACE	32
III.3.1.	<i>Propriétés acide-base des oxyhydroxydes et charge de surface</i>	<i>32</i>
III.3.2.	<i>Modèles d'acido-basicité et de charge de surface</i>	<i>33</i>
III.3.2.1.	Description du modèle 2-pK monosite.....	33
III.3.2.2.	Description du modèle 1-pK multisites.....	34
III.3.2.3.	Description du modèle 1-pK monosite.....	35
III.3.2.4.	Choix du modèle	36
III.4.	STRUCTURE DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE	36
III.4.1.	<i>Modèle de Helmholtz.....</i>	<i>36</i>
III.4.2.	<i>Modèle de Gouy et Chapman</i>	<i>37</i>
III.4.3.	<i>Modèle de Stern.....</i>	<i>38</i>

III.4.4.	Modèle de Grahame	39
III.4.5.	Potentiel zêta	40
III.5.	PARAMETRES CARACTERISANT L'ACIDO-BASICITE DE SURFACE.....	42
III.6.	SORPTION	43
III.6.1.	Sorption par échange d'ions	44
III.6.2.	Sorption par complexation de surface	44
III.6.3.	Sorption par précipitation/dissolution	45
III.6.4.	Sorption par précipitation de surface	45
III.7.	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SPECIATION DU NICKEL ET DU COBALT EN SOLUTION ET DE LA SORPTION DE LEURS IONS SUR LES OXYDES	46
III.7.1.	Spéciation du nickel et du cobalt en solution.....	46
III.7.2.	Sorption d'ions sur les oxydes.....	48
III.7.2.1.	Sorption du cobalt	49
III.7.2.2.	Sorption du nickel	53
III.7.3.	Conclusion générale sur la sorption du cobalt et du nickel.....	55
III.8.	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES PROPRIETES ACIDE-BASE ET LA CHARGE DE SURFACE.....	56
III.8.1.	Influence de la température sur la charge de surface.....	56
III.8.2.	Influence de la température sur la sorption.....	59
III.9.	CONCLUSION	63
IV.	MATERIAUX ET METHODES	65
IV.1.	MATERIAUX	65
IV.2.	CARACTERISATION DES POUDRES	65
IV.2.1.	Diffraction des rayons X	65
IV.2.2.	Détermination de la surface spécifique par la méthode Brunauer, Emmet et Teller (BET).....	66
IV.2.3.	Taille et morphologie des particules.....	66
IV.2.3.1.	Microscope électronique à balayage (MEB).....	66
IV.2.3.2.	Diffraction des rayons X (DRX)	68
IV.2.3.3.	Microscope électronique en transmission (MET)	69
IV.2.3.4.	Diffusion de la lumière (DLS)	70
IV.2.3.5.	Récapitulatif des tailles obtenues par les différentes méthodes	71
IV.2.4.	Impuretés présentes dans les poudres.....	71
IV.2.4.1.	ICP-AES et ICP-MS.....	72
IV.2.4.2.	Lavage des poudres	74
IV.3.	METHODES	74
IV.3.1.	Détermination des propriétés acide-base	74
IV.3.1.1.	Titration de masse à 25°C.....	74
IV.3.1.2.	Zétamétrie.....	74
IV.3.1.3.	Titration potentiométrique	77
IV.3.1.3.1.	Principe	77
IV.3.1.3.2.	Hydratation des poudres.....	78
IV.3.1.3.3.	Conditions expérimentales	78

IV.3.1.4.	Modélisation des courbes de titrage	78
IV.3.2.	<i>Sorption</i>	80
IV.3.2.1.	Conditions expérimentales	80
IV.3.2.2.	Modélisation des courbes de sorption	81
IV.3.3.	<i>XPS</i>	82
IV.3.3.1.	Principe de fonctionnement et appareillage	82
IV.3.3.2.	Echantillons d'oxydes témoins	83
IV.4.	POTENTIEL D'ÉCOULEMENT	84
IV.4.1.	<i>Appareillage et principe de fonctionnement</i>	84
IV.4.2.	<i>Conditions expérimentales</i>	86
V.	ETUDE DES MECANISMES DE SORPTION DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE	
	DES CENTRALES REP	87
V.1.	SYSTEME Ni^{2+} - FERRITE DE COBALT	87
V.1.1.	<i>Cinétique de sorption</i>	87
V.1.2.	<i>Influence du pH sur la quantité de nickel sorbée</i>	87
V.1.3.	<i>Détermination de la nature des processus de sorption</i>	89
V.1.3.1.	<i>XPS</i>	89
V.1.3.2.	Influence du nickel sur le PIE de CoFe_2O_4	91
V.1.4.	<i>Modélisation des courbes de sorption</i>	92
V.1.4.1.	Choix des espèces	92
V.1.4.2.	Calcul des constantes	94
V.1.5.	<i>Conclusion</i>	97
V.2.	SYSTEME Co^{2+} - FERRITE DE NICKEL	98
V.2.1.	<i>Cinétique de sorption</i>	98
V.2.2.	<i>Influence du pH sur la quantité de cobalt sorbée</i>	98
V.2.3.	<i>Détermination de la nature des processus de sorption</i>	100
V.2.3.1.	<i>XPS</i>	100
V.2.3.2.	Influence du cobalt sur le PIE de NiFe_2O_4	100
V.2.4.	<i>Modélisation des courbes de sorption</i>	102
V.2.5.	<i>Conclusion</i>	104
V.3.	SYSTEMES Co^{2+} ET Ni^{2+} - MAGNETITE	105
V.3.1.	<i>Cinétiques de sorption</i>	105
V.3.2.	<i>Influence du pH sur les quantités de cobalt et de nickel sorbées</i>	106
V.3.3.	<i>Influence du cobalt et du nickel sur le PIE de la magnétite</i>	109
V.3.4.	<i>Modélisation des courbes de sorption</i>	111
V.4.	MESURES A 50°C	115
V.4.1.	<i>Ferrite de cobalt</i>	115
V.4.2.	<i>Ferrite de nickel</i>	116
V.4.3.	<i>Magnétite</i>	118
V.5.	MESURES A PLUS HAUTE TEMPERATURE	120
V.6.	COMPARAISON DES TROIS SYSTEMES	121
V.7.	APPLICATION AU CIRCUIT PRIMAIRE	122

VI. COMPORTEMENT DES PARTICULES COLLOÏDALES DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE DES CENTRALES REP	125
VI.1. THEORIE DLVO ET IMPORTANCE DE L'HYDRAULIQUE.....	125
VI.2. PRESENTATION DES CALCULS AVEC LE MODULE LAGRANGIEN	128
VI.3. DETERMINATION DES POTENTIELS DE SURFACE DES MATERIAUX MASSIFS	130
VI.3.1. <i>Etude bibliographique</i>	130
VI.3.2. <i>Résultats expérimentaux</i>	133
VI.3.2.1. Mesure du potentiel d'écoulement	134
VI.3.2.2. Adhésion de particules de latex chargées.....	135
VI.4. CALCULS EFFECTUES A PARTIR DU MODULE LAGRANGIEN	137
VI.4.1. <i>Récapitulatif des différents PIE</i>	138
VI.4.2. <i>Résultats des calculs</i>	138
VI.5. APPLICATION AU CIRCUIT PRIMAIRE	140
VII. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	147
ANNEXES.....	151
REFERENCES	165
LISTE DES FIGURES.....	175
LISTE DES TABLEAUX	183

I. Introduction

La dégradation des matériaux constitutifs du circuit primaire des centrales nucléaires à eau sous pression (REP), bien que faible, engendre la formation de produits de corrosion (PC) sous forme d'ions et de particules colloïdales. Deux problématiques majeures se posent alors, la modification du flux neutronique (AOA : Axial Offset Anomaly) (Hawkes-2004) dans le cas de leur dépôt sur les gaines du combustible, et l'augmentation de la dosimétrie du circuit suite à leur activation lors de leur passage dans le cœur, puis leur dépôt dans certaines parties du circuit.

Or, dans le domaine du nucléaire, contrôler la dosimétrie est un enjeu majeur. La réglementation sur celle-ci est devenue de plus en plus contraignante au cours du temps. Ces dernières années, elle est en effet passée de 2,44 H.Sv/tranche en 1991 à 0,63 H.Sv/tranche en 2007 (Ranchoux-2008). Malgré des améliorations dans divers domaines (utilisation de matériaux dont le relâchement est très faible, traitements thermiques de ces matériaux, prédictions de la contamination, augmentation du rendement de purification...), il s'est avéré que les possibilités de gains s'amenuisent fortement. De plus, une dosimétrie élevée a un coût à la fois pour ce qui est des travailleurs, mais également pour le traitement et le stockage des déchets radioactifs après leur sortie du réacteur. Il apparaît donc nécessaire de s'intéresser à l'origine même de la contamination. Pour cela une meilleure compréhension des mécanismes régissant le comportement des espèces dans le fluide primaire est nécessaire, et plus particulièrement celui des particules colloïdales.

En effet, celles-ci ont la particularité de n'être ni retenues par les cartouches filtrantes, car leur diamètre est trop faible, ni par les résines échangeuses d'ions, puisque, malgré leur charge de surface, leur taille, leur encombrement stérique et la vitesse de passage sur les lits de résine sont des conditions défavorables à cet échange. Les principaux processus, dont une meilleure connaissance permettrait de réduire la contamination des centrales nucléaires à eau sous pression, sont les phénomènes de corrosion, la formation des particules colloïdales, le dépôt de ces particules sur les différentes parties du circuit primaire, et les interactions entre les espèces ioniques et les oxydes (particules et dépôts). La charge de surface, des particules et des parois du circuit, et les interactions électrostatiques sont des facteurs importants contrôlant le dépôt de particules. C'est pourquoi, au cours d'un travail précédent (Barale-2006), l'évolution de la charge de surface en fonction du pH a été mesurée entre 5°C et 350°C pour trois types de particules, prises comme modèles représentatifs des produits de corrosion présents dans le circuit primaire : le ferrite de cobalt, le ferrite de nickel et la magnétite.

Dans le cadre de cette thèse, il a été décidé de continuer à travailler sur des particules modèles, dans la mesure où des prélèvements in-situ de produits de corrosion ont rarement été effectués. Ainsi les solides choisis sont des oxydes synthétiques de haute pureté et de granulométrie faible.

L'étude des interactions particules/ions et particules/parois du circuit primaire constitue le cœur de ce travail. Nous nous sommes d'abord intéressés aux interactions possibles entre les oxydes sous forme particulaire ou déposés et les ions présents dans le fluide primaire, à partir de l'étude des mécanismes régissant la sorption (évolution de la sorption en fonction du pH, zétamétrie). La sorption d'ions a deux conséquences potentielles : la contamination des oxydes de surface par des ions radioactifs et la modification de la charge de surface des particules, ce qui peut faire évoluer leur taux de dépôt. Le processus de sorption sur ces oxydes ayant été peu étudié, il est nécessaire de déterminer son importance et d'extraire les constantes le caractérisant. Les ions étudiés ont été choisis du fait de leur impact sur la dosimétrie : les isotopes radioactifs ^{58}Co et ^{60}Co , responsables respectivement d'environ 30 % et 50 % de la radioactivité totale (Guinard-2003), proviennent respectivement de l'activation du ^{58}Ni et ^{59}Co . Pour ces raisons, ce sont les cations du nickel et du cobalt qui seront étudiés dans ce travail.

Etant donné que le dépôt des produits de corrosion peut avoir lieu sur les parois du circuit primaire, les paramètres de surface de matériaux métalliques représentatifs du circuit (Inconel 690, Zircaloy 4 et acier inoxydable 304L) doivent être déterminés. De cette façon les paramètres électrostatiques, à la fois des particules et des parois sur lesquelles elles vont se déposer, seront connus. Pour cela deux méthodes sont utilisées : la zétamétrie (potentiel d'écoulement) et la mesure de la vitesse d'adhésion de particules de latex chargées sur la surface.

La connaissance des paramètres physico-chimiques de ces différentes espèces ne permet pas à elle seule d'évaluer le comportement des PC dans le circuit. En effet, il s'avère que les forces d'attraction et de répulsion électrostatique ne suffisent pas à expliquer la formation de dépôt dans le circuit (Barale-2006, Lefèvre-2009). L'hydrodynamique du fluide intervient aussi dans le processus de dépôt. Les données expérimentales acquises durant la première partie de ce travail ont donc été intégrées dans un code de calcul d'écoulement hydraulique afin de pouvoir modéliser la contamination dans le circuit primaire en couplant les effets électrostatiques et l'hydraulique.

Dans la première partie de cet exposé seront donnés le contexte de l'étude, un rappel sur la réactivité à l'interface solide-liquide ainsi qu'une étude bibliographique sur les données connues à ce jour. Ensuite, la caractérisation des oxydes retenus (ferrite de cobalt, ferrite de nickel, magnétite), qui a été complétée, afin d'avoir la meilleure connaissance possible de leurs propriétés physico-chimiques, sera présentée. La sorption des cations d'intérêt nucléaire (Co^{2+} , Ni^{2+}) en fonction du pH et de leur concentration, réalisée à différentes températures (25°C et 50°C) sera présentée par la suite. Dans cette même partie, sera détaillée la modélisation des données de sorption acquises à 25°C, qui a permis l'obtention des constantes de complexation et de solubilité des espèces formées lors du processus de sorption. Une dernière partie sera consacrée à une tentative de description du comportement global des particules dans le circuit primaire. Pour cela les résultats obtenus sur les mesures de charge de surface des matériaux massifs constitutifs des éléments du circuit (Inconel 690, Zircaloy 4,

acier inoxydable 304L), seront donnés. Ensuite, les calculs et les premières tendances prenant en compte l'hydraulique, pour prévoir le dépôt de particules sur les parois, seront donnés. Enfin, dans la conclusion, une synthèse des résultats sera effectuée ainsi qu'un ensemble de propositions d'études pour améliorer la connaissance du comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire.

II. Les particules colloïdales dans le circuit primaire des centrales à eau sous pression

II.1. Principe de fonctionnement des centrales REP

Actuellement, le parc nucléaire français compte 58 tranches nucléaires, de puissance allant de 900 MWe à 1450 MWe, réparties sur 19 sites.

Les réacteurs à eau sous pression (REP) sont constitués de trois circuits d'eau (figure II - 1), les primaire et secondaire fermés et le circuit de refroidissement ouvert. Le circuit primaire est constitué de plusieurs boucles (trois pour un réacteur de 900 MWe et quatre pour un 1300 MWe) (figure II - 2).

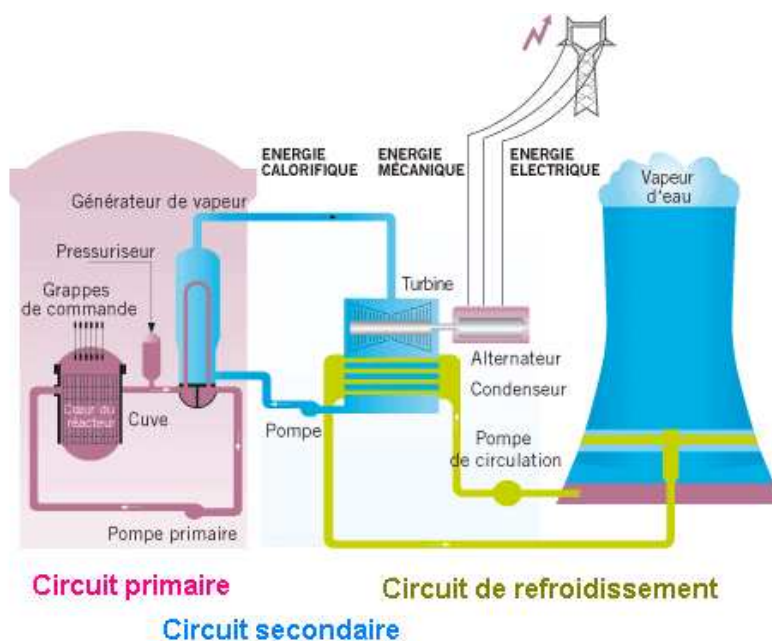


Figure II - 1 : Schéma d'une centrale à eau sous pression

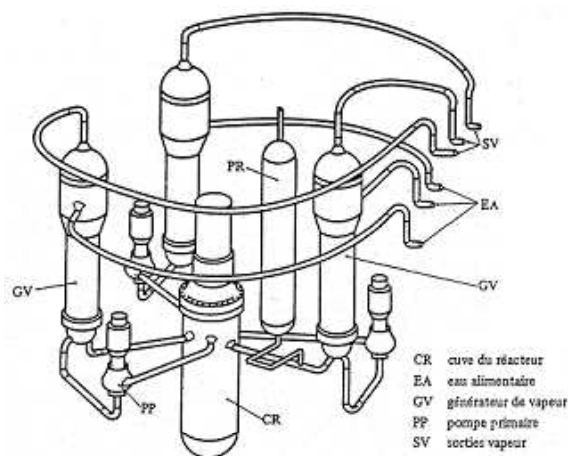


Figure II - 2 : Schéma du circuit primaire d'une centrale REP 900 MWe

Le cœur du réacteur est composé de 157 assemblages combustibles (pour une centrale REP 900 MWe). Ces assemblages sont constitués de 264 crayons composés chacun de 272 pastilles d'UO₂ fritté (ou de MOX, mélange UO₂/PuO₂) (figure II - 3). L'uranium est enrichi en ²³⁵U à environ 3,5 % et l'eau est utilisée comme fluide caloporteur et modérateur.

La réaction de fission nucléaire a lieu dans le circuit primaire. Celle-ci est contrôlée à la fois par la chimie du fluide primaire (bore) et par les barres de commandes. L'eau du circuit primaire est maintenue sous forme liquide à l'aide de pressuriseurs (figure II - 4). La chaleur produite au niveau du cœur est transmise au circuit secondaire par échange thermique au niveau des générateurs de vapeur (GV – figure II - 4). L'eau du circuit secondaire passe alors sous forme vapeur actionnant ainsi la turbine puis l'alternateur créant alors du courant électrique. Cette vapeur est ensuite recondensée par échange thermique avec le circuit de refroidissement.

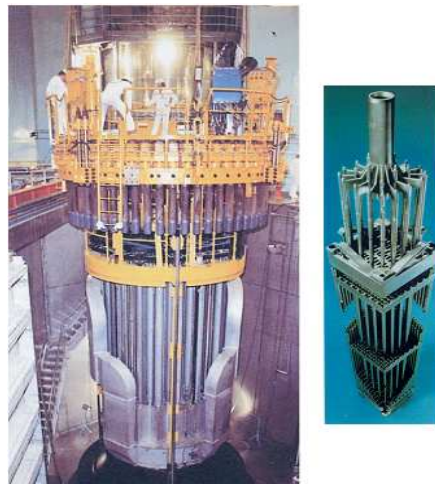


Figure II - 3 : Cuve (gauche) et assemblage combustible (droite) d'un réacteur REP

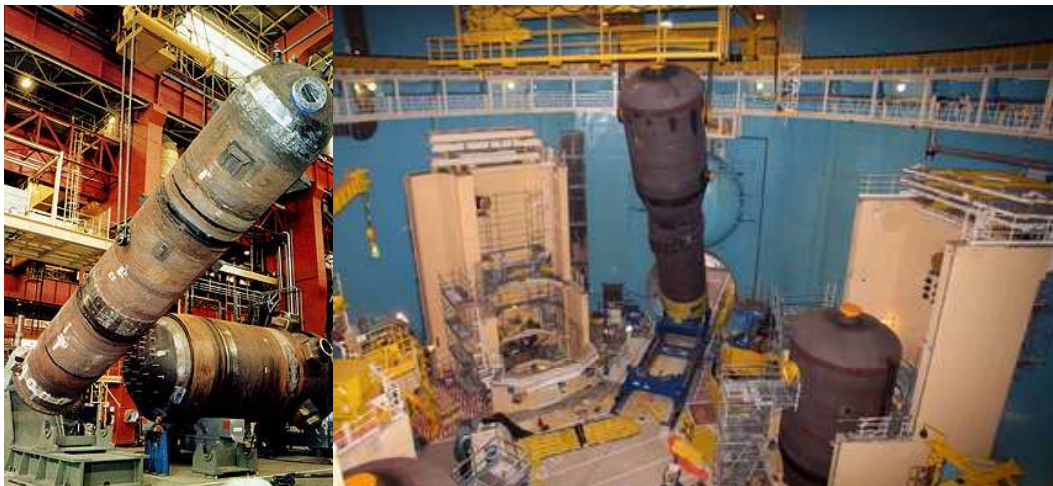


Figure II - 4 : Pressuriseur (gauche) et générateur de vapeur (droite)

Au cours de son fonctionnement, différents cycles sont effectués par le réacteur nucléaire. Un cycle est composé de différentes phases, le fonctionnement normal, la mise à l'arrêt et le redémarrage. La physico-chimie du fluide primaire évolue lors des transitoires d'arrêt et de redémarrage (Taunier-2008). Avant de préciser en quoi consistent ces évolutions, les spécificités chimiques du milieu primaire vont être décrites.

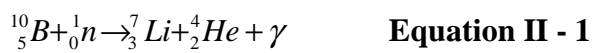
II.2. Conditionnement chimique du circuit primaire

Le circuit primaire d'une centrale REP est conditionné par trois constituants : l'acide borique (H_3BO_3), la lithine ($LiOH$) et l'hydrogène (H_2), chacun répondant à un besoin de fonctionnement ou de conditionnement particulier.

II.2.1. Contrôle de la réaction nucléaire

Il est indispensable de contrôler la quantité de neutrons produits lors de la réaction nucléaire afin d'éviter qu'elle ne s'emballe. Pour cela de l'acide borique est ajouté.

Celui-ci est composé de deux isotopes le ^{11}B présent à 80% et le ^{10}B à 20% à l'état naturel. C'est ce second isotope qui présente un caractère neutrophage. Cette capacité à absorber les neutrons est représentée selon la réaction (n,γ) suivante :



où γ représente le photon gamma et 4_2He la particule alpha émise lors de la réaction.

La teneur en bore dans le circuit primaire est imposée par la neutronique. Celle-ci varie donc afin que la réactivité du milieu reste constante. En effet, lorsque le combustible est neuf, la concentration en acide borique introduite dans le fluide est maximale (2500 ppm environ). Au cours du fonctionnement du réacteur le combustible s'appauvrit en ^{235}U impliquant ainsi la diminution de la concentration en acide borique du fluide primaire. La corrosion des divers matériaux du circuit est alors infime. Toutefois en cas de perte d'étanchéité aux joints des pompes primaire, une forte concentration en acide borique peut entraîner la corrosion d'aciers non alliés du circuit primaire (Gras-1987).

II.2.2. Contrôle du pH

Afin de neutraliser l'acide borique et de se placer à un pH de fonctionnement optimum (pH de moindre corrosion - pH = 7,2 à 300°C) l'ajout d'une base est nécessaire¹. En effet, l'addition d'une espèce basique au fluide primaire permet de minimiser la corrosion généralisée des matériaux et donc de limiter par la suite la quantité de produits de corrosion relâchés dans le milieu. Du fait de sa faible solubilité, limitant ainsi les risques de concentration locale, la

¹ Notons que le pH de neutralité de l'eau à 300°C est de 5,7.

lithine a été choisie. Préalablement à son utilisation, le lithium est enrichi à 99,9 % en isotope ^7Li afin de limiter la formation de tritium par réaction de l'isotope ^6Li avec les neutrons selon l'équation II - 2.



Finalement, la concentration en lithium est dépendante de celle de l'acide borique comme le montre la figure II - 5 (Stutzmann-1997), qui donne le domaine de fonctionnement du réacteur en fonction des concentrations en acide borique et en lithine.

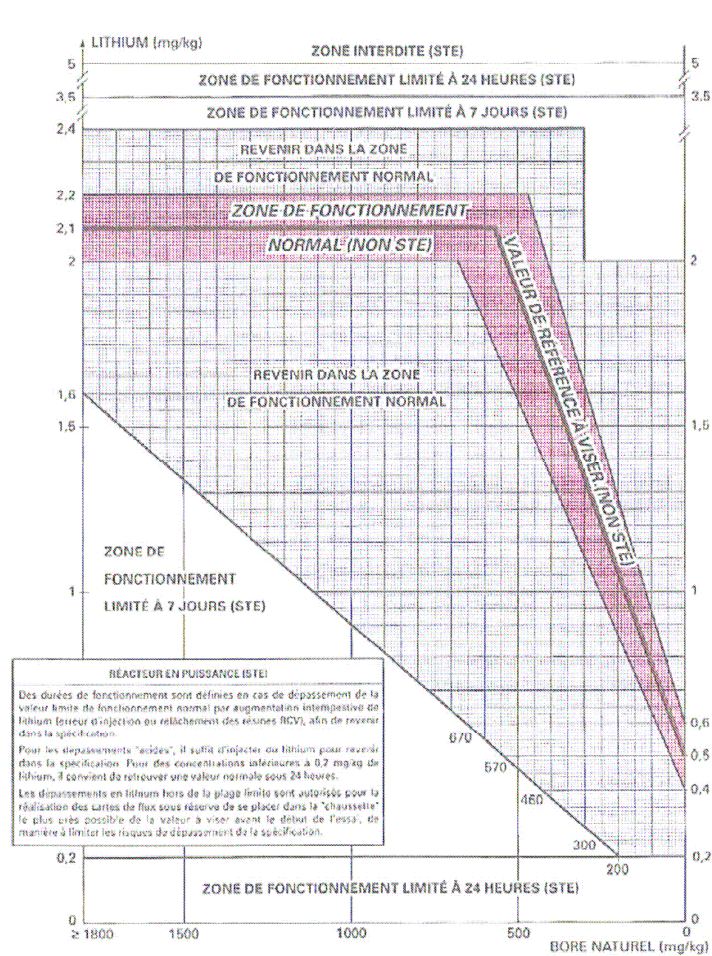


Figure II - 5 : Domaines de fonctionnement du réacteur selon la chimie du fluide primaire (ordonnée : concentration en lithium en ppm, abscisse : concentration en bore en ppm, STE : Spécifications Techniques d'Exploitation) (Stutzmann-1997)

Lors des phases de fonctionnement du réacteur, la chimie du fluide doit être comprise dans la zone rose de la figure II - 5. Hors de celle-ci, il est possible, en fonction des domaines de concentration, de rester en fonctionnement pendant une durée maximale bien définie selon les spécifications techniques d'exploitation.

Lors des différentes phases de fonctionnement la chimie du fluide est soumise à de grandes variations au niveau du redox et de la température, et à de plus faibles pour le pH (tableau II – 1).

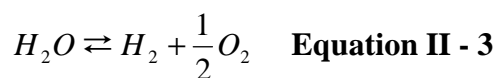
Tableau II - 1 : Caractéristiques du fluide primaire lors des différentes phases de fonctionnement

Phase de fonctionnement	Température	Acide borique	Lithium	Oxygène dissous	Hydrogène
Démarrage	30 à 60°C	2000 à 3000 ppm	0 à 1 ppm	8 ppm	
	120 à 130°C	2000 à 3000 ppm	0 à 1 ppm		1 à 5 cm ³ /kg
	130 à 300°C	3000 ppm	0 ppm		1 à 5 cm ³ /kg
Fonctionnement	290°C	Ajusté en fonction de la neutronique	Ajusté en fonction de la neutronique		5 à 35 cm ³ /kg
Arrêt à chaud	290°C	200 à 2600 ppm	0 à 5 ppm		5 à 35 cm ³ /kg

Un arrêt à froid peut également être envisagé mais différentes stratégies sont proposées en ce qui concerne le lithium et l’oxygène, selon l’objectif visé (contamination minimum, dissolution des produits de corrosion) (Bachet-2008).

II.2.3. Contrôle du redox

Le dernier paramètre à contrôler concerne les conditions redox du milieu. En effet, sous l’effet des rayonnements, la radiolyse de l’eau (Brun-1994) conduit à la formation d’hydrogène et de radicaux libres oxydants par la réaction suivante :



L’oxygène ainsi produit est particulièrement néfaste pour la corrosion des parties métalliques du circuit. Afin de limiter la corrosion des matériaux du circuit par l’oxygène formé par recombinaison des radicaux libres, un ajout d’hydrogène de 25 à 35 cm³/kg est alors effectué. Cet ajout permet de réduire la teneur en oxygène dissous à une valeur inférieure à 0,1 ppm.

II.3. Contamination du circuit primaire

II.3.1. Corrosion des matériaux métalliques

Le circuit primaire est constitué de différents matériaux métalliques (acier inoxydable, Inconel (alliage à base de nickel), Zircaloy (alliage à base de zirconium), Stellites (alliages à base de cobalt)) dont les compositions sont données dans le tableau II – 2. Les caractéristiques physico-chimiques et les surfaces des matériaux du circuit primaire sont données dans le tableau II - 3.

Tableau II - 2 : Composition des matériaux métalliques constitutifs du circuit primaire (% massique)

Inconel 690	Zircaloy 4	Acier inoxydable 304L
Ni (58), Cr (28-31), Fe (7-10) traces de C, Si, Mn, S, P, Cu, Co, Ti, Al	Zr (98), Sn (1,7-1,2) traces de C, Fe, Cr, Ni	Fe (68-75), Cr (17-20), Ni (8-12), traces de Mn, C, S, P, Si, Cu

Tableau II - 3 : Caractéristiques physico-chimiques du circuit primaire et surface des matériaux métalliques pour des centrales de 900 et 1300 MWe

Caractéristiques	900 MWe	1300 MWe
Débit d'eau dans le cœur (t / h)	45700	66200
Pression dans la cuve (bar)	155	155
T° à l'entrée du réacteur (°C)	284	292
T° en sortie du réacteur (°C)	321	329
Volume d'eau (m³ à 25°C)	280	380
Surface en acier inoxydable (m²)		
dans le cœur	≈ 300	≈ 350
hors du cœur	≈ 1600	
Surface en Inconel (m²)		
dans le cœur	≈ 600	≈ 725
hors du cœur	≈ 15000	≈ 28000
Surface en Zircaloy (m²)	≈ 5000	≈ 6500
Surface en Stellite (m²)	≈ 16	≈ 16

Dans une centrale à eau pressurisée, le gainage du combustible est la partie soumise aux plus fortes contraintes (température, pression, rayonnement). Le Zircaloy 4, du fait de ses propriétés particulièrement bien adaptées à ces contraintes (faible absorption des neutrons, bonnes propriétés mécaniques et bonne tenue à la corrosion) (Saint Paul-1993, Ly-2009) a été retenu. Les alliages de zirconium sont également utilisés pour les tubes guides ou les grilles d'assemblage. Ces alliages subissent deux types de corrosion. Le premier type est la corrosion sous contrainte du fait du changement de densité du combustible et de l'apparition de gaz de fission tels que l'iode, pouvant mener à l'endommagement de la gaine. Le second type est la corrosion généralisée des surfaces en contact avec le fluide primaire.

Les tubes des générateurs de vapeur (GV), conçus en alliages à base nickel (Inconel 600 et 690), sont eux aussi soumis à la corrosion sous contrainte influencée notamment par la nature du matériau, la température et les sollicitations mécaniques (Boudot-1992). L'alliage 600 étant fortement sujet à la corrosion sous contrainte et présentant une teneur en cobalt élevée, l'alliage 690 lui a été préféré par la suite.

Les aciers inoxydables présents dans les tuyauteries et utilisés pour le revêtement de la cuve, ainsi que les stellites (vannes et pompes) sont également soumis à la corrosion (Lister-1975a).

Globalement, les matériaux du circuit primaire ont été choisis car ils sont peu sensibles à la corrosion. Ils se passivent en général spontanément et les couches d'oxyde formées sur les Inconels ou les aciers inoxydables sont de l'ordre de la centaine de nanomètres et excèdent rarement le micron. Néanmoins, compte tenu de la surface de la tuyauterie déployée qui est très élevée (tableau II – 3), la quantité de produits de corrosion générée, bien que faible est non négligeable. D'après les caractéristiques du tableau II – 3, il apparaît clairement que ce sont les surfaces en Inconel qui présentent la plus grande surface (entre 15000 et 28000 m²), et qui relâcheront le plus d'espèces, contribuant majoritairement à la contamination, selon un mécanisme décrit plus loin. Ainsi la corrosion des tubes GV en Inconel conduit à la formation de plusieurs dizaines de kilogrammes de produits de corrosion chaque année pour chaque tranche.

Par la suite l'étude sera donc limitée aux tubes GV en Inconel.

II.3.2. Produits de corrosion dans le circuit

II.3.2.1. *Mode de formation*

Afin de comprendre les mécanismes de contamination du circuit primaire, il est essentiel d'identifier les mécanismes de formation des oxydes sur les tubes GV.

Lors du fonctionnement, les conditions physico-chimiques du milieu dans le circuit primaire conduisent à une oxydation des tubes GV (Inconel). De manière générale quand les conditions sont favorables, il se forme une couche d'oxyde dite duplex, composée d'une couche interne continue riche en chrome, responsable de la passivation du métal, et d'une couche superficielle discontinue dépourvue de chrome et riche en nickel. La couche externe est composée de cristallites de ferrite de nickel réparties en surface, ainsi que d'hydroxyde de nickel en très petite quantité et présente sous la forme de plaquette ou de petits îlots (figure II – 6).

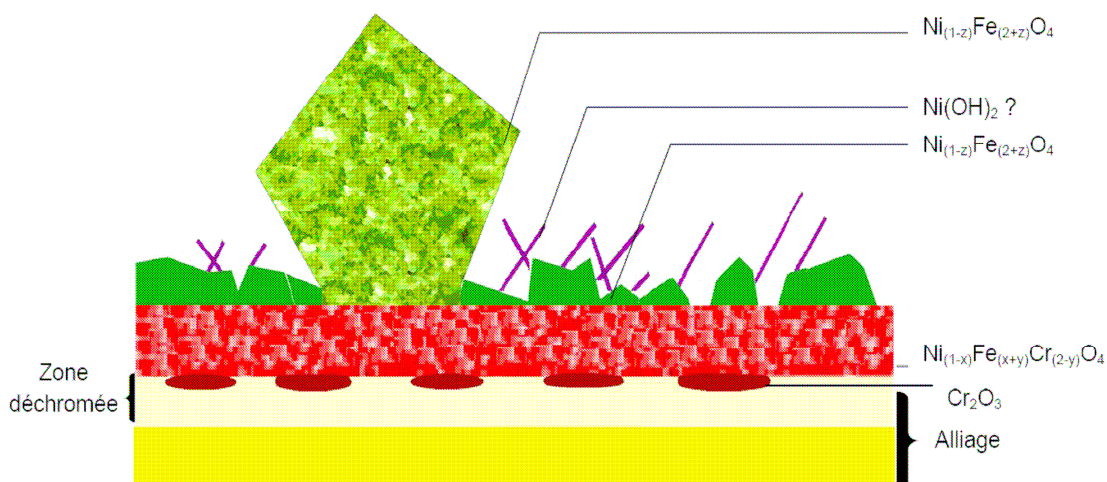


Figure II - 6 : Vue schématique de la coupe de la couche d'oxyde formée à la surface d'un Inconel 690 au contact du milieu primaire d'un REP (Laghoutaris-2009)

Des études menées par EDF R&D ont montré que deux régimes de relâchement se succèdent (figure II – 7) lorsqu'un tube en Inconel est placé dans les conditions du primaire (325°C, 155 bar, 1000 ppm de bore, 2 ppm de lithium). Tout d'abord, un régime transitoire est observé au cours duquel il y a un fort relâchement de nickel, puis dans un second temps, un régime stationnaire est atteint, où le relâchement est plus faible, du fait de la formation d'une couche passivante riche en chrome et de la diffusion lente du nickel au travers de celle-ci.

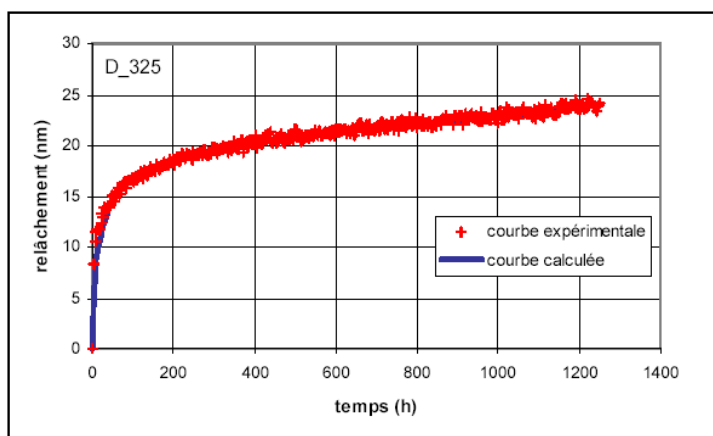


Figure II - 7 : Evolution du relâchement dans le circuit primaire, essai réalisé dans la boucle Boréal (Carette-2008)

II.3.2.2. Nature des produits de corrosion

La composition des différents oxydes dépend du type d'alliage du circuit mais également de la chimie du fluide (pH, concentration en H₂). A partir de calculs d'équilibre chimique entre le métal et les oxydes formés en surface, des estimations sur la quantité et la forme des oxydes présents ont été réalisées (Bachet-2008). Les résultats sont donnés dans le tableau II - 4.

Tableau II - 4 : Calculs des oxydes thermodynamiquement stables en milieu primaire sur différents types de surface – Code PhreeqC (Bachet-2008)

Type de surface	Alliage 600	Alliage 690	Oxydes déposés sous flux
Oxyde complet	90 % NiO / Ni 10 % (Ni,Co,Zn,Fe) ₁ (Fe,Cr) ₂ O ₄	76 % NiO / Ni 24 % (Ni,Co,Zn,Fe) ₁ (Fe,Cr) ₂ O ₄	38 % NiO / Ni 62 % (Ni,Co,Zn,Fe) ₁ (Fe,Cr) ₂ O ₄
Spinelle	94 % FeCr ₂ O ₄ 2,9 % NiCr ₂ O ₄ 3,1 % NiFe ₂ O ₄ + CoCr ₂ O ₄ + ZnCr ₂ O ₄	66 % FeCr ₂ O ₄ 33 % NiCr ₂ O ₄ 1 % NiFe ₂ O ₄ + CoCr ₂ O ₄ + ZnCr ₂ O ₄	90 % NiFe ₂ O ₄ 6 % FeCr ₂ O ₄ 4 % Fe ₃ O ₄ Traces de CoCr ₂ O ₄ et ZnCr ₂ O ₄

L'élément majoritaire selon ces calculs est le nickel et il peut se présenter sous différentes formes, *Ni* métallique, *NiO* ou encore ferrites ou chromites qui ont une structure de type spinelle (Annexe 1). Une étude menée par Kanbe et al. à partir d'une boucle d'essai, mène à la même conclusion quant à la présence d'espèces à base de chrome, de fer et de nickel en majorité (Kanbe-1983).

Expérimentalement, peu de prélèvements d'oxydes ont été effectués in situ. Une synthèse des résultats disponibles, pour le parc nucléaire français, a été réalisée (Cattant-2008), et indique qu'à la surface des alliages 600 la composition de l'oxyde est d'environ 50 % d'oxyde de chrome, 30 % d'oxyde de fer (en majorité sous forme de magnétite) et 20 % d'oxyde de nickel. Les éléments Co et Zn sont présents en très faible quantité (environ 2 %). La composition chimique des différents oxydes n'est pas donnée précisément car les analyses ont été réalisées par ICP-AES, ce qui permet uniquement de connaître les quantités de chaque élément. Une étude menée aux Etats Unis sur la composition des couches d'oxyde présentes sur les tubes de générateur de vapeur (Parsi-2009) indique que celles-ci sont formées de $Ni_{0,9}Cr_{1,0}Fe_{1,1}O_4$. Ce qui est en accord avec la figure II – 6.

Concernant les espèces en solution, les tableaux II – 5 et II – 6 résument les résultats obtenus en terme de répartition entre les produits de corrosion solubles et insolubles définis comme ayant un diamètre supérieur à 10 nm, selon une étude menée en 1996 (Strasser-1996).

Tableau II - 5 : Concentrations des produits de corrosion insolubles en fonction de leur diamètre (Strasser-1996)

Diamètre/Espèce (ppb)	Cr	Mn	Fe	Ni	Co
$d > 3 \mu\text{m}$	0,15	0,012	0,8	0,19	0,003
$0,45 \mu\text{m} < d < 3 \mu\text{m}$	0	0,008	0,4	0,03	0,0011
$0,01 \mu\text{m} < d < 0,45 \mu\text{m}$	0,003	0,004	0,7	0,02	0,0002
Somme	0,153	0,024	1,9	0,24	0,0043

Tableau II - 6 : Concentrations des produits de corrosion solubles ou des particules dont le diamètre est inférieur à 10 nm (Strasser-1996)

Cr	Mn	Fe	Ni	Co
Inférieur à la limite de détection (< 0,05 ppb)	0,06 à 0,1 ppb	0,7 à 1 ppb dont 70% soluble	0,1 ppb dont 0,03 à 0,05 ppb soluble	0,01 ppb dont 0,001 à 0,003 ppb soluble

Les principaux éléments présents en solution sont le fer, le nickel et le cobalt. L'érosion ou l'abrasion de certains éléments sont à l'origine de la présence d'autres contaminants tels que $^{110\text{m}}\text{Ag}$ et ^{124}Sb .

II.3.3. Activation des produits de corrosion

Les produits de corrosion relâchés dans le milieu primaire ne contribuent pas directement à la contamination du circuit, mais ils engendrent les espèces radioactives à l'origine de cette contamination (De-Regge-1988).

La figure II - 8 schématise les différents mécanismes à l'origine de la contamination du circuit primaire, et la figure II – 9 détaille le transfert des produits de corrosion entre les zones sous flux et hors flux du réacteur.

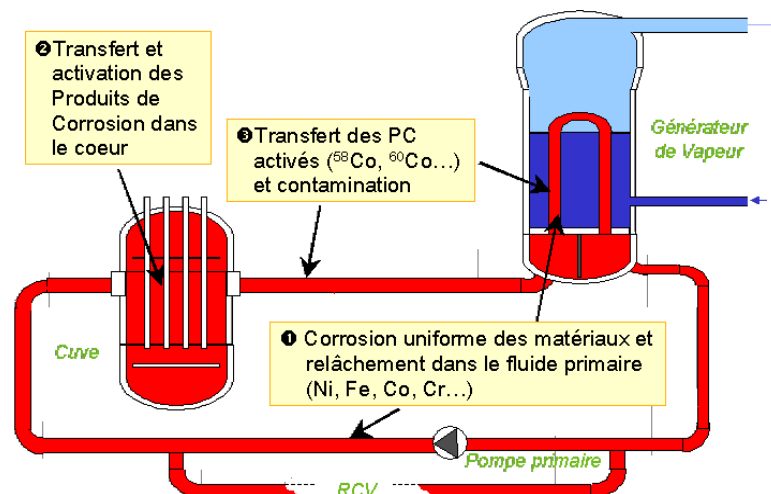


Figure II - 8 : Mécanismes à l'origine de la contamination dans le circuit primaire des centrales REP

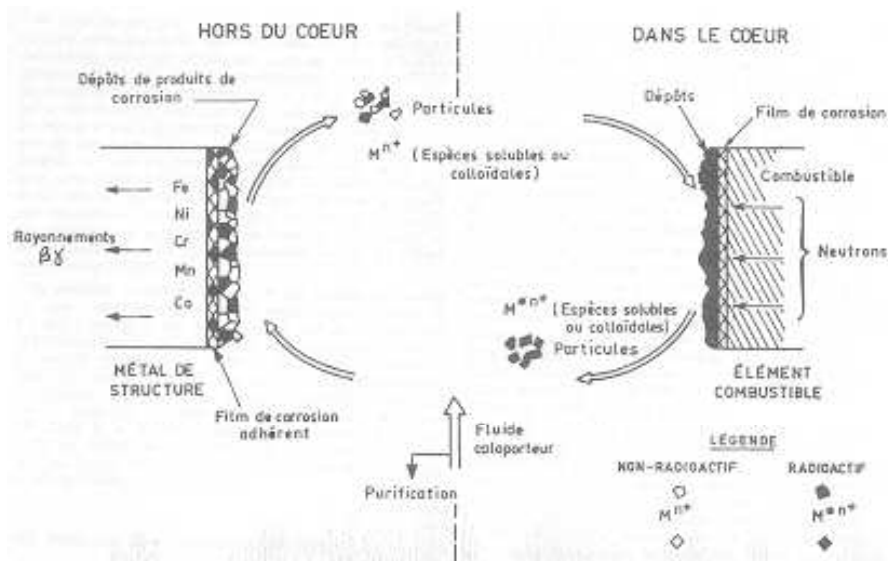


Figure II - 9 : Mécanismes de transferts des produits de corrosion sous et hors flux

La corrosion des parois du circuit primaire induit le relâchement de divers produits de corrosion comme le fer, le cobalt ou encore le nickel (Berger-2002). Ceux-ci sont transportés par le fluide et se déposent dans le circuit (Demmitt-1972). Lorsque ce dépôt a lieu dans une zone sous flux neutronique (cœur du réacteur) (figure II – 9), l'activation des éléments se produit selon les équations II – 4 et II - 5, où X représente l'isotope d'origine, n un neutron, γ et p respectivement le photon gamma ou le proton émis. Il y a alors formation d'un isotope radioactif (une liste des principaux radionucléides présents dans le circuit primaire et leur temps de demi-vie est donnée dans le tableau II – 7).



Lorsqu'une modification de la chimie du fluide ou de sa température intervient (mise à l'arrêt du réacteur par exemple), les dépôts formés peuvent être partiellement dissous ou relâchés dans le fluide (Anthoni-1994, Guinard-2005) (figure II – 9). Ils peuvent se déposer à nouveau dans d'autres parties du circuit. Si leur activation a eu lieu lors d'un séjour au niveau du cœur (temps de séjour pouvant aller jusqu'à trois mois), leur dépôt dans une zone hors flux est problématique puisque induisant la présence d'un débit de dose dans des parties du circuit normalement non radioactives (figure II – 8).

Tableau II - 7 : Principaux radionucléides présents dans le circuit primaire

Isotope d'origine	⁵⁸ Ni	⁵⁹ Co	⁵⁸ Fe	⁵⁴ Fe	⁵⁰ Cr	¹⁰⁹ Ag	¹²¹ Sb	¹²³ Sb
Isotope radioactif	⁵⁸ Co	⁶⁰ Co	⁵⁹ Fe	⁵⁴ Mn	⁵¹ Cr	^{110m} Ag	¹²² Sb	¹²⁴ Sb
Type de désintégration	β ⁺ , γ	β ⁻ , γ	β ⁻ , γ	β ⁺ , γ	β ⁺ , γ	β ⁻ , β ⁺ , γ	β ⁻ , β ⁺ , γ	β ⁻ , γ
Isotope issu de la désintégration de l'isotope radioactif	⁵⁸ Fe	⁶⁰ Ni	⁵⁹ Co	⁵⁴ Cr	⁵¹ V	¹¹⁰ Cd, ¹¹⁰ Pd	¹²² Te, ¹²² Sn	¹²⁴ Te
Temps de demi-vie	71 j	5,3 a	45 j	313 j	28 j	249 j	2,7 j	60 j

Le tableau II - 7 montre clairement que le ⁵⁸Ni relâché par les tubes GV va s'activer lors de son passage sous flux en ⁵⁸Co qui est l'un des radionucléides les plus contaminants avec le ⁶⁰Co, responsables respectivement de 30% et 50% des doses reçues par les travailleurs (Berger-2002). La nocivité du ⁵⁸Co est due à sa forte concentration dans le circuit primaire, du fait de la quantité importante de ⁵⁸Ni relâchée par les tubes GV. Quant à celle du ⁶⁰Co, elle est due à sa période de demi-vie d'environ 5,3 ans. Différents prélèvements ont été réalisés sur sites et ont permis de déterminer une tendance sur la répartition soluble/particulaire de l'activité. Celle en ⁶⁰Co est majoritairement transportée sous forme soluble, tandis que celle en ⁵⁸Co l'est d'avantage sous forme particulaire (Guinard-1995). Toutefois des écarts importants sont trouvés selon les lieux de prélèvement.

L'importance de la taille des particules dans le transfert d'activité a également été montrée (Guinard-1995). Selon cette étude, la radioactivité est principalement transportée par les petites particules. En effet, 50% de l'activité serait transportée par des particules comprises entre 0,2 et 0,45 μm de diamètre représentant pourtant seulement 6 % en masse des produits de corrosion observés. Il est alors important de s'intéresser aux particules dans cette gamme de diamètre afin de bien comprendre leur comportement et de pouvoir réduire leur impact.

II.3.4. Purification du fluide primaire

Les produits de corrosion étant présents en grande quantité dans le fluide, une purification est nécessaire. Celle-ci est réalisée en continu lors du fonctionnement de la centrale ainsi que lors des arrêts de tranche. Cela est effectué par la mise en dérivation d'une certaine quantité de fluide (environ 3,5 %) dirigée vers le circuit de contrôle volumétrique et chimique (RCV). Après diminution de la température entre 25°C et 45°C, l'eau passe successivement sur des cartouches filtrantes permettant la rétention de 99,8 % des particules en suspension ayant un diamètre supérieur au micron, puis à travers des résines échangeuses d'ions (Gressier-2008). L'étude des particules ayant un diamètre inférieur au micron, couramment appelées particules colloïdales, est importante car celles-ci ne sont ni retenues par les filtres, ni par les résines échangeuses d'ions et peuvent alors circuler librement dans le circuit. A la suite de ces différentes étapes, le fluide est re-conditionné puis réinjecté dans le circuit.

II.3.5. Mécanismes régissant le comportement des produits de corrosion (activés ou non) dans le fluide primaire

Dans le fluide, les produits de corrosion peuvent exister sous trois formes : espèces ioniques, particules ou agglomérats de particules. Différents mécanismes de formation ont lieu selon les phases de fonctionnement. Tous ces produits de corrosion peuvent réagir entre eux ou avec les parois du circuit primaire selon plusieurs mécanismes en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques ou de la chimie du fluide.

II.3.5.1. Solubilisation/précipitation

Lors des transitoires de mise à l'arrêt et de redémarrage, le comportement des produits de corrosion est influencé par l'évolution de la solubilité des différentes phases contenant du fer, du nickel, du cobalt et du chrome.

Des calculs ont été réalisés (Bachet-2008) afin de déterminer d'une part la composition à l'équilibre des oxydes formés sur les tubes GV, et d'autre part les phases solides constituant le dépôt sur les gaines d'assemblage combustible en fonction de la température et de la teneur en hydrogène dissous. Puis des calculs de solubilité des différentes phases ont mis en évidence d'importantes variations avec la température, la concentration en hydrogène ou en oxygène dissous et le pH.

Les parties du circuit riches en chrome sont peu affectées par la mise en arrêt ou le démarrage tandis que celles riches en nickel, fer ou cobalt le sont plus fortement.

Cette étude met en évidence plusieurs tendances (Bachet-2008) :

- la solubilité des produits de corrosion diminue lorsque le pH et la température augmentent (passant de quelques ppm à 25°C à quelques ppt à 300°C) ;
- le cobalt soluble est probablement dû à la dissolution des phases riches en cet élément ;
- l'augmentation de la teneur en hydrogène diminue la solubilité du nickel métallique (à 300°C elle est de 10 ppt en absence d'hydrogène et de 0,5 ppt avec 35 cm³/kg d'hydrogène) mais augmente celle du ferrite de nickel ;
- à l'inverse la présence d'oxygène favorise la solubilité du nickel métallique mais réduit celle des phases riches en fer.

II.3.5.2. Adhésion/dépôt

L'adhésion des produits de corrosion sur les parois du circuit est reliée à leur charge respective, comme représenté schématiquement sur la figure II – 10.

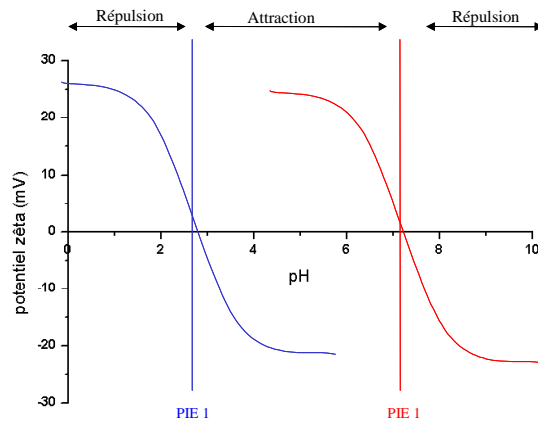


Figure II – 10 : Représentation des interactions de deux espèces en fonction de leur potentiel de surface (PIE : point isoélectrique)

Deux charges opposées auront tendance à permettre le phénomène d'adhésion contrairement à deux charges de même signe.

De ce fait, l'étude de la surface de certaines particules représentatives des produits de corrosion a été réalisée (Barale-2006). L'influence de la concentration en acide borique et en lithine sur la charge de surface des particules a été étudiée. Le sel de lithium ne modifie pas la charge de surface des oxydes étudiés (ferrites de nickel et de cobalt, magnétite) tandis que l'augmentation de la concentration en acide borique implique une diminution du potentiel zêta et du point isoélectrique de ces particules.

La formation de dépôts de magnétite, diminuant le flux du fluide lors de certaines phases telles que l'arrêt à chaud, a été étudiée (Guillodo-2004), et a montré que celle-ci était favorisée par un pH et une concentration en hydrogène dissous faibles.

La formation de bulles à la surface des matériaux est un autre phénomène pouvant expliquer le dépôt sur les parois des produits de corrosion contenus dans le fluide (Jones-2008). Si l'hypothèse que les particules en suspension sont hydrophobes est faite, elles auront donc tendance à se disposer à l'interface fluide primaire/bulle. Lorsque le diamètre de la bulle augmente, celle-ci se détache progressivement de la surface. Les particules alors en contact avec le matériau, et dans le cas où leurs charges sont opposées, auront une préférence pour la surface ce qui formera ainsi un dépôt. Des expérimentations menées avec de l'hématite et de l'aluminium montrent qu'entre pH 7 et 9 les conditions sont favorables à l'attraction.

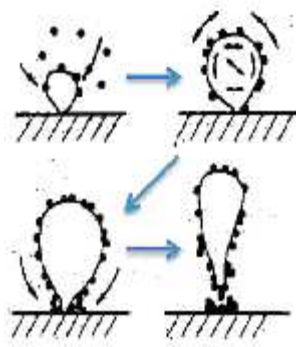


Figure II - 11 : Formation des bulles induisant le dépôt de produits de corrosion (Jones-2008)

Les données connues sur les mécanismes d'adhésion et de dépôt des produits de corrosion modèles seront complétées lors de cette étude, afin d'approfondir les connaissances de ces phénomènes.

Il faut noter que l'hydraulique joue un rôle très important sur ce mécanisme. Son influence sur l'adhésion et le dépôt sera donc étudiée dans cette thèse.

II.3.5.3. Sorption

Le troisième mécanisme qui régit le comportement des espèces dans le fluide est la sorption. Ce phénomène comprend la complexation et la précipitation de surface. Dans le circuit primaire, peu de données sont disponibles sur la sorption d'ions tels que le cobalt, le fer ou le nickel sur les produits de corrosion. Cependant plusieurs études ont été menées sur celle de l'acide borique sur la magnétite et le ferrite de nickel, résumées par Guzonas (Guzonas-2002). Mansour a regardé la sorption des sulfates sur la magnétite dans le circuit secondaire (Mansour-2007). Dans le cadre du stockage des déchets radioactifs, la sorption du strontium et de l'euprotium (Catalette-2004) ainsi que du lanthane et de l'ytterbium (Marmier-1994) sur plusieurs oxydes de fer a été étudiée.

Ce phénomène dépend fortement du pH. Sur la figure II – 12, sont représentées la sorption du cobalt et du nickel sur la magnétite. Les fronts de sorption de chacune des espèces ne se font pas pour un même pH. Il est alors possible, que lors des modifications du pH du fluide, la sorption ou la désorption d'une espèce, radioactive ou non, ait lieu.

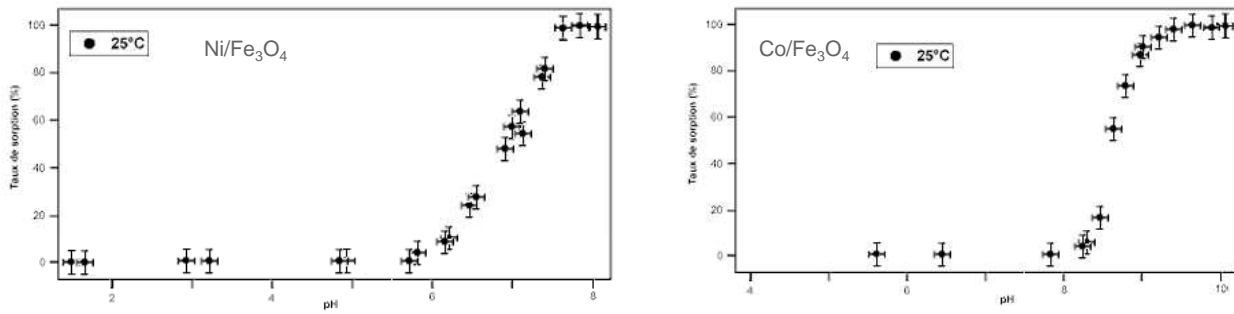


Figure II - 12 : Sorption du cobalt et du nickel sur la magnétite à 25°C (étude interne EDF)

II.3.5.4. Récapitulatif

La figure II – 13 regroupe les différents mécanismes qui régissent le comportement des produits de corrosion dans le fluide primaire. Ceux-ci sont reliés les uns aux autres, mais il est préférable de les étudier séparément.

Les phénomènes de solubilisation/précipitation ont fait et font encore l’objet de nombreuses études expérimentales et théoriques (Bachet-2008). L’adhésion/dépôt a été étudiée sous différents angles (bulles de cavitation, évolution de la charge de surface...) et sera approfondie dans cette étude. Toutefois beaucoup de données manquent encore à la connaissance des phénomènes de sorption des espèces dans le fluide primaire, il s’agira donc de s’intéresser à ceux-ci afin d’en évaluer l’importance et d’essayer de relier les différents phénomènes entre eux.

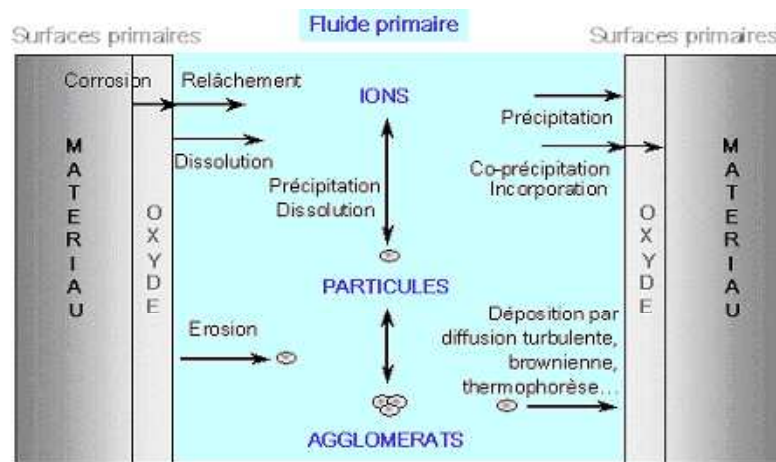


Figure II - 13 : Schéma des différents mécanismes présents dans le circuit primaire

II.3.6. Comportement dans le circuit lors des phases de fonctionnement

II.3.6.1. *Lors du fonctionnement*

Il a été vu que la corrosion des parties métalliques du circuit et le relâchement d'espèces ou de particules depuis les couches d'oxyde sont des phénomènes induisant la présence de produits de corrosion dans le fluide primaire lors de la phase de fonctionnement. Par des mécanismes de précipitation/dissolution, dépendant notamment de la solubilité d'une espèce à un pH et une température (Tremaine-1980, Bachet-2008) donnés, la formation de particules peut avoir lieu. L'érosion des couches d'oxyde peut également conduire à la présence de produits de corrosion dans le fluide. Toutes ces particules sont aussi susceptibles de s'agglomérer. Comme il a été vu dans le tableau II – 1, les conditions physico-chimiques du fluide primaire en fonctionnement sont : 290°C, environ 2000 ppm d'acide borique et 2 ppm de lithine, 5 à 35 cm³/kg d'hydrogène dissous. Dans ces conditions, la solubilité des différentes espèces est très basse, de quelques centaines de ppt pour le nickel par exemple (Bachet-2008).

II.3.6.2. *Lors de la mise à l'arrêt*

Les phases transitoires d'arrêt et de redémarrage du réacteur s'accompagnent d'importantes modifications physico-chimiques du fluide primaire, responsables de la mise en suspension ou de la dissolution partielle des dépôts précédemment formés (Anthoni-1994, Guinard-2005).

Lors de la mise à l'arrêt trois étapes de modification du fluide sont effectuées :

- la température est abaissée de 300°C à environ 30°C ;
- le pH est également diminué par l'ajout d'acide borique permettant la diminution de la réactivité ;
- l'ajout d'oxygène afin d'éliminer progressivement l'hydrogène du milieu induit une augmentation du potentiel redox.

Cette dernière étape doit être contrôlée car elle peut conduire à une augmentation de la contamination du fluide primaire et elle est réalisée à différents moments de la mise à l'arrêt en fonction de l'objectif visé :

- Si on se fixe comme objectif de dissoudre un maximum de ferrite de nickel pour éviter son activation sous flux par la suite, il convient de maintenir une concentration en hydrogène supérieure à 10 cm³.kg⁻¹ le plus longtemps possible. Par contre, il y a un risque de re-contamination à l'oxygénation (ou éventuellement lors de la déshydrogénation chimique) si une quantité importante de fer (II) dissous est présente et incorpore du cobalt en précipitant. Cette re-contamination sera plus sensible là où la surface de contact entre l'eau et les parois est importante, c'est-à-dire au niveau des tubes de générateurs de vapeur et des échangeurs.
- Si l'objectif est de minimiser le risque de re-contamination, il faut réduire au plus tôt l'hydrogène à un niveau bas (de l'ordre de 3 cm³.kg⁻¹ à 200°C), et si possible maintenir une

concentration en lithium élevée. Dans ce cas, l'activité sous flux libérée dans le circuit primaire devrait être minimisée.

- Une solution intermédiaire consiste à réduire au plus tôt l'hydrogène pour éviter de dissoudre une quantité importante de fer (II), mais sans maintenir une teneur en lithium élevée.

Lors d'une mise à l'arrêt avec oxygénation, une forte activité volumique en ^{58}Co est observée (figure II – 14) lors des premiers cycles effectués après le remplacement des tubes de générateurs de vapeur.

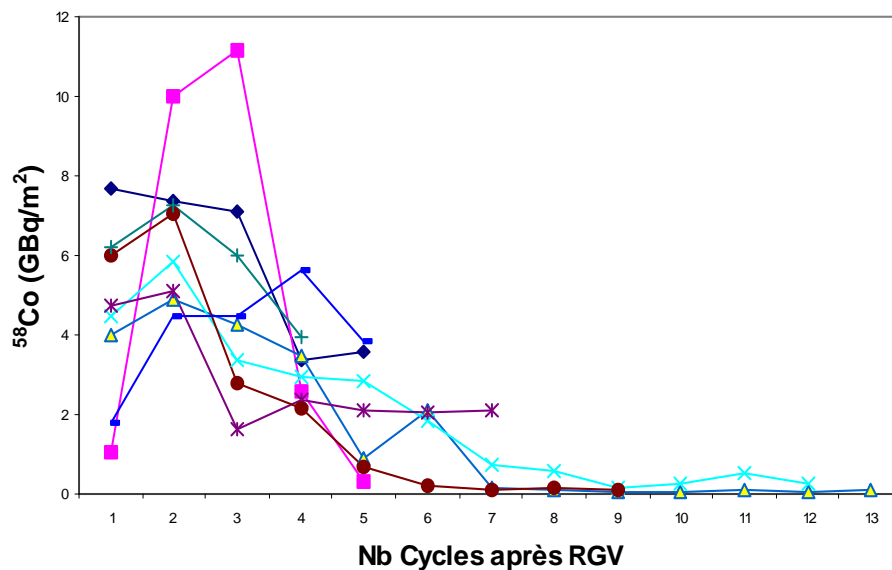


Figure II - 14 : Pics à l'oxygénation en ^{58}Co après le remplacement des générateurs de vapeur (RGV) pour différentes gammes de tubes GV (Taunier-2009) (normé par la surface du générateur de vapeur)

Au cours des cycles 1 et 2, une augmentation de la teneur en cobalt est visible, puis celle-ci diminue pour atteindre un état stationnaire à des teneurs faibles à partir du septième cycle (à l'exception d'une gamme de tube GV).

Des observations réalisées aux Etats Unis ont indiqué un comportement similaire de la teneur en ^{58}Co . Après le démarrage d'une tranche, le suivi de la concentration en ^{58}Co lors des différents cycles montre une forte augmentation puis une stagnation.

II.4. Réduction du terme source

Il a été montré précédemment que la dégradation de certains composants des centrales nucléaires à eau sous pression engendre la formation de produits de corrosion sous forme

d'ions et de particules colloïdales pouvant être activés par le flux neutronique lors de leur passage dans le cœur.

Malgré une étape de purification certains produits de corrosion, les particules colloïdales notamment, ne sont pas récupérés et restent donc dans le fluide.

La problématique liée à la dosimétrie est de plus en plus contraignante malgré une forte baisse ces dernières années. Celle-ci est passée de 2,44 H.Sv/tranche en 1991 à 0,63 H.Sv/tranche en 2007 (Ranchoux-2008). Pour abaisser la dosimétrie du parc nucléaire des améliorations sont continuellement nécessaires. Diverses voies d'études ont été mises en place dans ce but :

- améliorer les outils de prédiction et d'optimisation de la contamination ;
- utiliser des matériaux avec des relâchements les plus faibles possibles ;
- augmenter le rendement de purification.

Après avoir travaillé sur ces divers points, il s'est avéré que les possibilités de gains s'amenuisent et qu'il est nécessaire de s'intéresser à l'origine même de la contamination, c'est-à-dire la création d'espèces radioactives ou susceptibles de le devenir ainsi qu'à leur dépôt sur les parois hors flux du circuit.

II.4.1. Choix des particules à étudier

Les produits de corrosions activés sont présents dans les dépôts sous forme de mélanges Ni/NiO et d'oxydes mixtes de type spinelle, principalement des ferrites de nickel (Dacquait-2002). La solubilité de ces dépôts évolue de plusieurs ordres de grandeur durant la mise à l'arrêt, ce qui explique l'intérêt qui leur est porté.

Au vue des divers éléments résumés dans le paragraphe II.3.2.2 et d'études réalisées précédemment (Barale-2006, Mansour-2007) le choix des particules s'est porté sur le ferrite de cobalt, le ferrite de nickel et la magnétite.

II.4.2. Choix des ions à étudier

Il a été vu que lors de la mise à l'arrêt du réacteur un pic de concentration en ^{58}Co , provenant de l'activation du ^{58}Ni , apparaît pour les premiers cycles suivant le remplacement des générateurs de vapeur. Pour cela, ce sont donc le nickel et le cobalt qui seront étudiés dans ce travail.

II.5. Objectif de la thèse

L'objectif de la thèse est de proposer une description du comportement des produits de corrosion dans le fluide primaire par l'étude des différents mécanismes le régissant (dépôt, sorption). Ce travail a été centré en grande partie sur la sorption d'espèces d'intérêt nucléaire, en l'occurrence le cobalt et le nickel, sur des particules présentes dans le fluide (ferrite de

nickel, ferrite de cobalt, magnétite). C'est en effet un mécanisme qui a été très peu étudié et qu'il est important d'investiguer. Les phénomènes d'adhésion et de dépôt des produits de corrosion au sein du circuit primaire ont été également étudiés afin d'élargir les connaissances disponibles à ce jour, en prenant en compte en particulier les phénomènes hydrauliques.

L'acquisition de données physico-chimiques (jusqu'à 50°C) pour les produits de corrosion classiquement rencontrés et pour les parois du circuit (Zircaloy, Inconel, acier inoxydable), dans les conditions chimiques du milieu primaire a été effectuée.

Cette étude doit permettre, in-fine, par une meilleure compréhension des mécanismes régissant le comportement des espèces dans le fluide primaire, de réduire le terme source.

III. Réactivité aux interfaces solide-liquide. Bibliographie

Divers processus traduisent la réactivité d'une surface au contact d'un liquide. Les termes dissolution et désorption sont utilisés lorsqu'il s'agit d'un transfert d'espèces du solide vers le liquide, et le terme sorption lorsque le transfert se fait du liquide vers le solide.

Toutefois il faut noter que la notion de sorption englobe différents mécanismes tels que la précipitation ou la complexation de surface. Ceux-ci seront décrits par la suite.

L'étude des phénomènes de sorption aux interfaces solide-liquide a une place importante dans le domaine de l'environnement. En effet, ces phénomènes jouent un rôle fondamental dans la distribution des espèces chimiques entre les phases solides et liquides dans les milieux naturels (lacs, mers, sols...). Ces phénomènes affectent particulièrement la réactivité des surfaces et les propriétés électrostatiques des particules en suspension (Stumm-1970, Stumm-1991). Dans le cadre du stockage de déchets nucléaires, la connaissance des mécanismes de sorption permet notamment une meilleure compréhension des phénomènes de rétention et de migration des éléments radioactifs en milieu naturel (Cremel-2007, Song-2009, Tertre-2005). Ces phénomènes entrent également en jeu dans les mécanismes d'adhésion des particules sur la surface, comme par exemple la formation de dépôts dans les circuits des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression (Barale-2008, Sawicki-2008). La connaissance des phénomènes de sorption à la surface d'un matériau contribue également à mieux comprendre les processus de corrosion en milieux aqueux. En effet, la présence de certains éléments en solution dans les centrales REP peut favoriser la corrosion de certains matériaux du circuit (Coriou-1962, Kritzer-1999).

III.1. Les systèmes colloïdaux

Le terme colloïde désigne une dispersion stable de particules dans une phase de nature différente, tel qu'une dimension au moins des particules est comprise entre 1 nm et 1 μ m. L'une des caractéristiques des suspensions colloïdales est que les forces de gravité deviennent négligeables, ce qui conduit à une vitesse de décantation très faible, voire nulle, des suspensions. Une autre caractéristique est leur grand rapport surface/volume, ce qui favorise les interactions aux interfaces solide-liquide, telles que les interactions électrostatiques et les sorptions d'espèces présentes dans la solution aqueuse.

III.2. L'interface solide-liquide

Les oxydes mis en solution acquièrent une charge de surface du fait de leur ionisation au contact de l'eau.

D'un point de vue macroscopique une différence de potentiel existe entre le solide et la solution. Toutefois, la faible mobilité des ions présents dans le solide ou la constante de solubilité de celui-ci, ne permettent pas forcément la migration des ions du solide vers le

liquide ou la dissolution de l'oxyde. Cependant, la différence de potentiel chimique de l'oxygène peut être abaissée par adsorption de l'eau à la surface de l'oxyde ou dissociation des molécules adsorbées.

D'un point de vue structural, l'organisation atomique de la surface d'un matériau, par exemple une particule colloïdale dans une solution aqueuse, est différente de celle de son cœur. Les atomes présents à la surface sont entourés de moins d'atomes que ceux du cœur et peuvent alors réagir avec le milieu environnant et s'hydrater.

Des groupements fonctionnels peuvent ainsi se former à la surface d'un solide lors de sa mise en solution (Conway-1977, Jolivet-1994). La figure III - 1 représente un modèle d'hydratation de la surface de la silice.

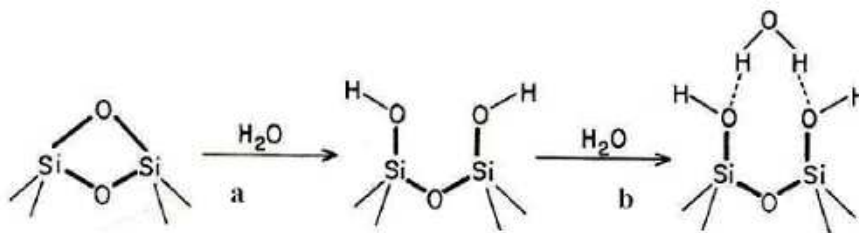


Figure III - 1 : Mécanisme d'hydratation à la surface de la Silice (Jolivet-1994)

L'étape (a) correspond à l'hydratation de la surface lors de la mise en solution du matériau, pendant laquelle deux groupements hydroxyles sont formés. L'étape (b) représente la physisorption des molécules d'eau sur ces groupes fonctionnels. Ce type d'hydratation est commun aux oxydes.

III.3. Charge de surface

III.3.1. Propriétés acide-base des oxyhydroxydes et charge de surface

En se protonant ou se déprotonant (figure III - 2), les groupements hydroxyles de surface génèrent une charge de surface, notée σ_0 . Celle-ci résulte du bilan des charges positives et négatives formées, et dépend de la concentration en protons de la solution, donc du pH.

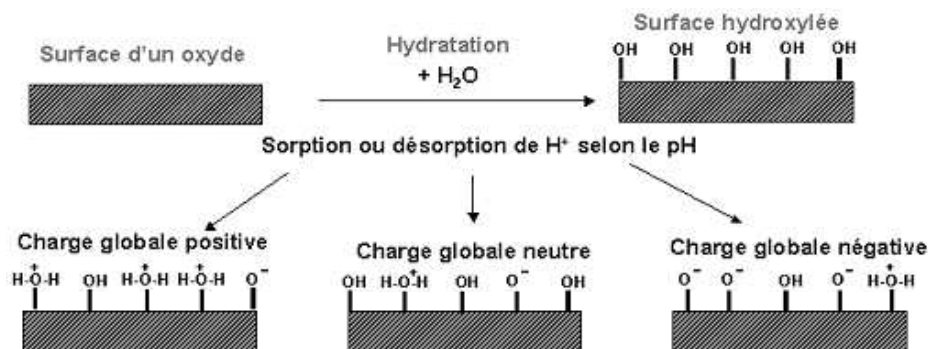


Figure III - 2 : Schéma de la formation de la charge de surface selon le modèle 2-pK

Une charge globale finale positive favorisera la sorption d'anions tandis qu'une négative celle de cations. Le pH pour lequel la charge globale est neutre est appelé point de charge nulle (PCN ou PZC). Celui-ci sera décrit plus longuement par la suite.

L'ajout d'anions ou de cations en solution, peut modifier la charge de surface par l'apparition de phénomènes de sorption. Cette charge de surface perturbe la distribution des ions en solution en contact avec le solide, créant ainsi l'interface solide liquide (Hunter-2001). Le terme sorption prend en compte plusieurs phénomènes comme la complexation de surface et la précipitation de surface (figure III – 3).

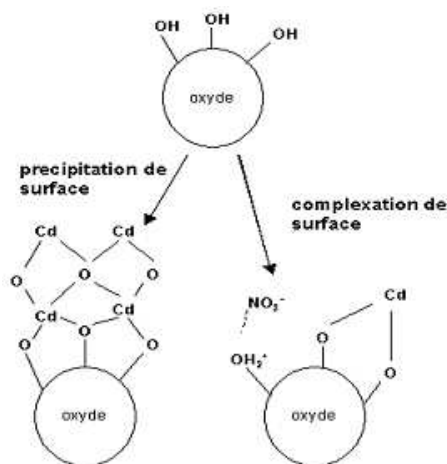


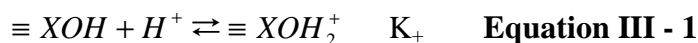
Figure III - 3 : Mécanismes de complexation et de précipitation de surface

III.3.2. Modèles d'acido-basicité et de charge de surface

La charge de surface des oxydes peut être décrite par un modèle de complexation de surface. Ces derniers possèdent différents degrés de complexité. Les plus simples sont les modèles 2-pK monosite et 1-pK monosite tandis que le plus élaboré est le 1-pK multisites (MUSIC – MUltiSItes Complexation). Ces différents modèles sont décrits dans les paragraphes suivants.

III.3.2.1. Description du modèle 2-pK monosite

Ce modèle, introduit par Stumm et al. (Stumm-1970) suppose l'existence d'un seul type de site à la surface du solide. Il suppose aussi que ce site a des propriétés amphotères et peut se protoner ou se déprotoner. Il décrit la charge de surface comme provenant de la protonation et de la déprotonation des sites hydroxyles (Hunter-1981, Hunter-2001, Kosmulski-2001) selon les réactions suivantes :



où K_+ et K_- représentent les constantes d'équilibre acide-base et X un atome métallique de la surface. Les réactions précédentes sont supposées réversibles.

Donc :

$$K_+ = \frac{[\equiv XOH_2^+]}{[\equiv XOH][H^+]} \quad \text{Equation III - 3}$$

$$K_- = \frac{[\equiv XO^-][H^+]}{[\equiv XOH]} \quad \text{Equation III - 4}$$

La concentration notée $[H^+]$ correspond à celle des protons présents en surface.

Lorsque la surface se charge, une attraction ou une répulsion électrostatique s'exerce sur les protons, selon l'équation de Boltzmann :

$$[H^+] = [H^+]_{solution} \exp\left(\frac{-e\Psi_0}{kT}\right) \quad \text{Equation III - 5}$$

où e représente la charge élémentaire, Ψ_0 le potentiel électrique à la surface des particules, k la constante de Boltzmann et T la température.

A la surface la charge est égale au bilan des concentrations des espèces chargées, soit dans ce cas :

$$\sigma_0 = [\equiv XOH_2^+] - [\equiv XO^-] \quad \text{Equation III - 6}$$

Au point de charge nulle (PZC) la somme des concentrations en sites chargés positivement est égale à celle en sites chargés négativement et les charges électrostatiques s'annulent (Hunter-2001). Par arrangement des équations III – 3, III – 4, III – 5 et III – 6 l'équation III – 7 est obtenue.

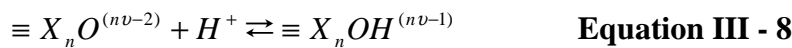
$$PZC = \frac{1}{2}(pK_- + pK_+) \quad \text{Equation III - 7}$$

III.3.2.2. Description du modèle 1-pK multisites

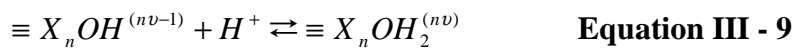
Ce modèle, également noté MUSIC, est le plus représentatif de la structure de la surface. Il considère qu'un site de surface n'est pas amphotère et ne peut fixer plus d'un proton (dans les

domaines de pH usuels). Il prend en compte les hétérogénéités de la surface en considérant différents types de groupements (Kosmulski-2001) ayant des constantes de protonation et déprotonation différentes (Hiemstra-1989a, Hiemstra-1989b, Hiemstra-1991, Pivovarov-1997).

Ce modèle suppose qu'un atome d'oxygène puisse être lié à l'atome métallique de la surface par une, deux ou trois liaisons. L'affinité du proton avec ces trois types de sites est alors bien différente. La charge de l'ion métallique dans le solide est partagée avec les ligands qui l'entourent ce qui implique les réactions suivantes (Hiemstra-1991) :



ou

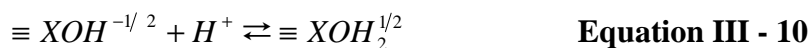


ayant pour constantes d'équilibre $K_{n,1}$ et $K_{n,2}$, et où n est égal au nombre d'ions métalliques coordonnés à un même type de sites et ν la valence de la liaison, définie comme la charge de l'atome (z) divisée par son nombre de coordination (N). Dans ce modèle, la charge d'un site de surface peut être fractionnaire.

III.3.2.3. Description du modèle 1-pK monosite

Le modèle 1-pK monosite est un cas particulier du modèle 1-pK multisite décrit précédemment. L'hypothèse prise en compte est que le solide présente une phase cristallographique unique et donc un seul type de groupement de surface (Bolt-1982).

Par exemple, pour un oxyde ayant un groupement de surface -OH mono-coordiné, l'équation acido-basique est la suivante :



Puisque à $pH = PZC$, $[\equiv XOH^{-1/2}] = [\equiv XOH_2^{1/2}]$, la constante K de la réaction précédente peut s'écrire :

$$K = 10^{PZC} \quad \text{Equation III - 11}$$

III.3.2.4. Choix du modèle

Le modèle MUSIC est le plus réaliste des trois présentés précédemment pour décrire la répartition des charges à la surface d'un solide. Cependant du fait du grand nombre de données nécessaires, et difficiles à obtenir expérimentalement, pour déterminer la nature des faces cristallographiques présentes, il reste assez peu utilisé. Le modèle 2-pK monosite étant plus largement utilisé que le 1-pK monosite, il a été choisi pour interpréter nos données.

III.4. Structure de l'interface solide-liquide

Au voisinage de la surface du solide se forme une zone de composition différente de celle de la solution. Lorsque la surface est chargée, des ions de charge opposée (contre-ions) vont former une couche près de la surface. Cette zone perturbée contenant les contre-ions et des ions de même signe (co-ions) est appelée « double couche ». Afin de calculer le terme électrostatique (Ψ_0) intervenant dans l'expression des constantes acide-base, différents modèles de distribution des charges au voisinage de la surface sont utilisés, il n'existe en effet pas de méthode directe pour calculer le potentiel Ψ_0 en fonction de la charge de surface.

III.4.1. Modèle de Helmholtz

Dans ce modèle, la double couche est considérée comme un condensateur plan (Hunter-1981, Hunter-2001). La charge et le potentiel de surface sont reliés par l'équation :

$$\sigma_0 = C\Psi_0 \quad \text{Equation III - 12}$$

où C est la capacitance de la couche électrique et est indépendante du pH. D'après ce modèle, les contre-ions sont localisés sur le plan situé à une distance d de la surface. La charge au plan d est notée σ_d . L'électroneutralité de l'interface devant être respectée, la relation $\sigma_0 + \sigma_d = 0$ doit être vérifiée.

La capacitance C de l'interface est fonction de la distance d entre les ions et la surface.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (\text{F.m}^{-2}) \quad \text{Equation III - 13}$$

où ϵ_0 et ϵ_r sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité relative du milieu. Il est à noter que ϵ_r est constante dans l'espace considéré.

Ce modèle est également appelé modèle à capacitance constante ou Constant Capacitance Model (CCM). Il est souvent utilisé pour modéliser les courbes de titrage acide-base d'un

solide. La capacitance C est ajustée par calcul à partir de données expérimentales. En règle générale, la mesure d'une capacitance est rarement effectuée car les solides sont peu conducteurs.

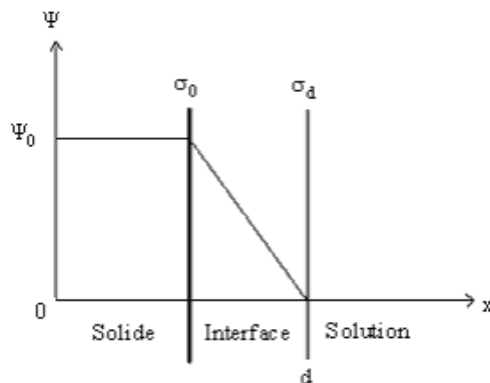


Figure III - 4 : Schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle de Helmholtz
(Ψ : potentiel, x : distance à la surface)

III.4.2. Modèle de Gouy et Chapman

Dans le modèle de Helmholtz, il est supposé que les ions restent figés sur un plan. Gouy et Chapman ont modifié ce dernier en tenant compte de l'agitation thermique dispersant les ions qui compensent la charge de surface. Ces ions sont alors localisés dans une couche appelée couche diffuse. A l'intérieur de la couche diffuse, lorsque la distance à la surface diminue, la concentration en contre-ions augmente et celle en co-ions baisse.

Dans ce modèle, tout comme dans le précédent l'électroneutralité de l'interface doit être respectée, d'où la relation $\sigma_0 + \sigma_d = 0$ où σ_d est la charge de la couche diffuse. σ_0 est calculé par la relation suivante :

$$\sigma_0 = (8RT \epsilon \epsilon_0 I)^{1/2} \sinh \left[\frac{ZF\Psi_0}{2RT} \right] \quad \text{Equation III - 14}$$

avec : R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

ϵ la constante diélectrique de l'eau à 25°C ($\epsilon = 78,5$)

ϵ_0 la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ C.V}^{-1}$ ou $\text{C}^2.\text{J}^{-1}.\text{m}^{-1}$)

F la constante de Faraday ($F = 96495 \text{ C.mol}^{-1}$)

Z la charge des ions de l'électrolyte

T la température absolue (en K)

I la force ionique (en mol.m^{-3})

L'inverse de l'épaisseur de la double couche, aussi appelé paramètre de Debye et Hückel, κ est défini par l'équation suivante :

$$\kappa = \left[\frac{2Z^2 F^2 I}{\epsilon \epsilon_0 RT} \right]^{1/2} \quad \text{Equation III - 15}$$

Ce modèle est également appelé modèle de la couche diffuse ou Diffuse Layer Model (DLM). Il est souvent utilisé pour calculer le terme électrostatique à partir de la valeur de la force ionique sans ajustement des données expérimentales. Toutefois, il ne tient pas compte de la taille des ions qui limite leur accumulation à la surface en n'empêchant pas leur approche à une distance plus faible que celle imposée par leur rayon.

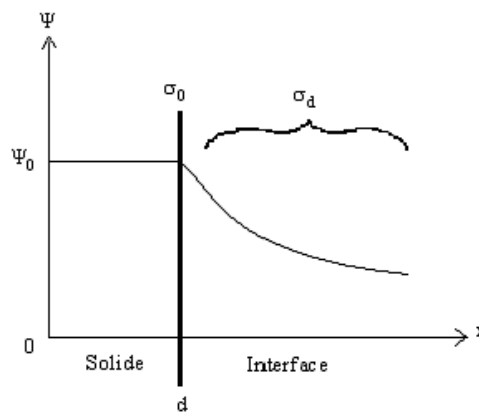


Figure III - 5 : Schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle de Gouy et Chapman (Ψ : potentiel, x : distance à la surface)

III.4.3. Modèle de Stern

Afin de créer ce modèle, Stern a combiné ceux de Helmholtz et Gouy et Chapman avec comme supposition que les ions ont une taille finie. Cela implique donc que le déplacement des ions est limité. Cette distance limite est appelée plan de Stern et notée β . Les ions ayant une affinité avec la surface se positionnent au plan de Stern et compensent une fraction de la charge de surface. L'autre fraction est compensée par les ions présents dans la couche diffuse. En notant σ_β la charge au plan de Stern, la relation imposant l'électroneutralité de l'interface est donc la suivante : $\sigma_0 + (\sigma_d + \sigma_\beta) = 0$.

Ce modèle est également appelé Basic Stern Model (BSM) (Stern-1924, Westall-1980).

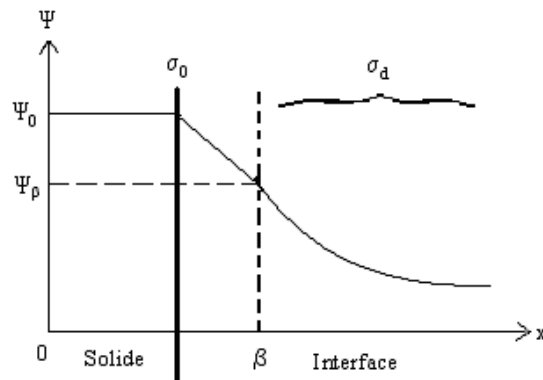


Figure III - 6 : Schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle de Stern
 (Ψ : potentiel, x : distance à la surface)

III.4.4. Modèle de Grahame

Dans ce modèle (Westall-1980, Grahame-1947) la couche diffuse est décalée par rapport au plan de Stern. Il y a donc présence de trois couches. Les ions ayant une affinité avec la surface se placent au plan interne d'Helmholtz (PIH ou plan de Stern), situé à une distance β de la surface. La couche diffuse débute alors au plan externe d'Helmholtz (PEH), situé à une distance d de la surface. La distance entre la surface et le plan externe d'Helmholtz est de quelques nanomètres. Ainsi, les ions faiblement hydratés traversent l'interface pour se placer au PIH plus facilement que les ions fortement hydratés, qui eux se placent au PEH.

Ce modèle est également appelé modèle de triple couche ou Triple Layer Model (TLM).

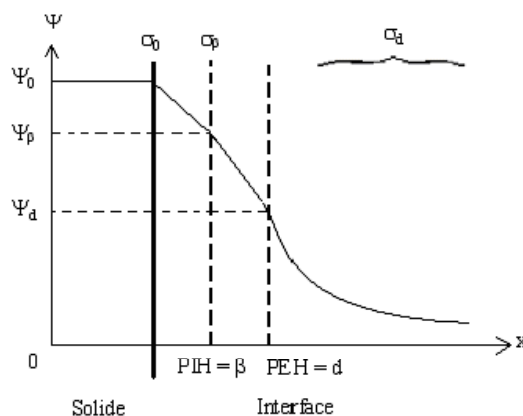


Figure III - 7 : Schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle de Grahame
 (Ψ : potentiel, x : distance à la surface)

III.4.5. Potentiel zêta

Lorsqu'on applique un champ électrique à une suspension de particules dont la surface est chargée, celles-ci vont être mises en mouvement dans une direction qui dépend du signe de la charge. Au cours du déplacement d'une particule dans un liquide, une partie des contre-ions est entraînée par la particule tandis qu'une autre est immobile dans le liquide. La limite entre ces deux parties est appelée plan de cisaillement (Conway-1977).

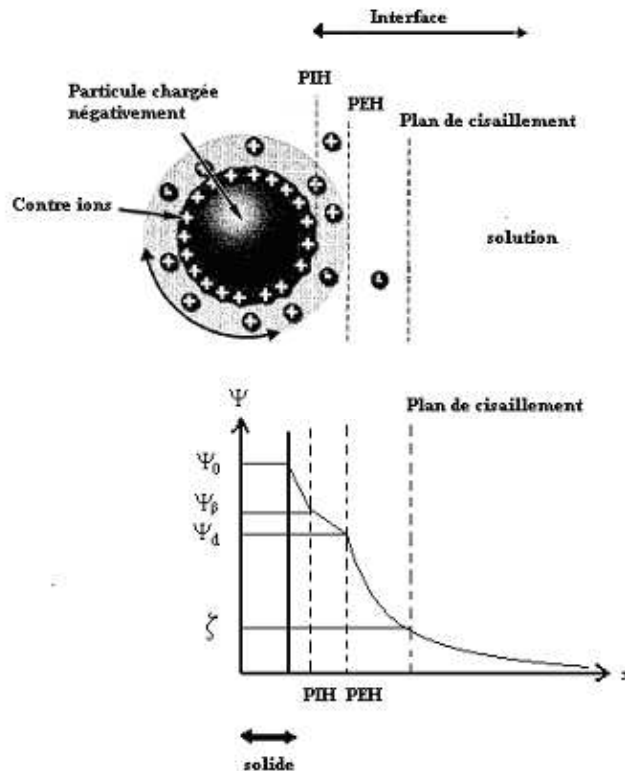


Figure III - 8 : Schéma du plan de cisaillement à l'interface solide-liquide d'une particule en mouvement dans un fluide

Les deux zones délimitées par le plan de cisaillement ne respectent pas l'électroneutralité. Toutefois elle l'est sur l'intégralité de l'interface solide-liquide puisque les contre-ions compensent la charge de surface de la particule. La différence de potentiel entre le plan de cisaillement et la solution est appelée potentiel zêta (potentiel ζ). Le potentiel ζ est, en valeur absolue, toujours inférieur au potentiel de surface σ_0 .

En fonction des conditions physico-chimiques du milieu, la distance entre la surface et le plan de cisaillement varie. Au maximum celle-ci peut être à quelques nanomètres du plan de Helmholtz (PEH) (Hunter-2001). Lorsque la concentration en sel de fond (force ionique) n'excède pas 10^{-2} M, le plan de cisaillement et le PEH sont souvent assimilés l'un à l'autre. Le potentiel au plan de Helmholtz (Ψ_d) est alors égal au potentiel zêta.

Les phénomènes électrocinétiques sont des processus irréversibles, dans lesquels une force électrique induit un flux mécanique (ou inversement), tangentielllement à la surface chargée. Le potentiel zêta est calculé à partir de coefficients en relation entre ces forces et le flux qui en résulte (Kosmulski-2009). Différentes méthodes peuvent être utilisées pour déterminer le potentiel zêta : l'électrophorèse, l'électro-osmose, le potentiel d'écoulement, le potentiel de sédimentation et les méthodes électro-acoustiques (Kosmulski-2009).

- Par électrophorèse, c'est la vitesse des particules dans un champ électrique qui est déterminée. Le potentiel ζ n'est pas mesuré directement mais calculé à partir de l'équation de Smoluchowski :

$$u_e \eta = \varepsilon \zeta \quad \text{Equation III - 16}$$

où u_e désigne la mobilité électrophorétique, η la viscosité du fluide et ε sa permittivité électrique.

Cette méthode est plus couramment utilisée pour les particules fines restant en suspension, les plus grosses se déposant avant que la mesure ne puisse être réalisée. L'analyse sur des solutions très diluées et non colorées (puisque l'analyse est réalisée à partir d'un laser ayant une longueur d'onde fixe), est préférable à celle de solutions denses et/ou colorées. La force ionique est également un facteur limitant pour cette méthode, elle doit être inférieure à 0,1 M.

- Lorsque la phase solide est fixe et qu'un flux électrique induit la mise en mouvement du fluide, on parle d'électro-osmose. Cette méthode peut être utilisée pour des particules sédimentant rapidement ou étant dans une solution colorée. Toutefois les limites sont la force ionique (devant être inférieure à 0,1 M) et la forte quantité de matière nécessaire pour l'expérience.

- Pour la mesure par potentiel d'écoulement, la phase solide est fixe et c'est le liquide en mouvement en contact avec le matériau qui crée un champ électrique. La différence de potentiel, entre les points d'entrée et de sortie du fluide, au niveau du solide est mesurée. Cette méthode sera décrite plus en détail par la suite.

- Le potentiel de sédimentation est le fait de mesurer le potentiel à deux hauteurs différentes dans une solution lors de la décantation de particules du fait de la gravité.

- Les méthodes précédentes considèrent que les phénomènes étudiés sont indépendants du temps. Les méthodes électro-acoustiques prennent en compte cette variable en considérant qu'un champ électrique alternatif induit des vibrations sur les colloïdes et sur les ions de l'électrolyte support, variables et périodiques dans le temps. Cette contribution du temps est surtout significative à fortes forces ioniques et pour de faibles concentrations en solide.

Dans cette étude, la surface des particules sera étudiée par électrophorèse et celle des solides représentatifs du circuit par potentiel d'écoulement.

III.5. Paramètres caractérisant l'acido-basicité de surface

Les propriétés acido-basiques d'un oxy-hydroxyde en suspension dans une solution aqueuse sont le plus souvent déterminées par un titrage acide-base. Par la mesure du pH au cours d'ajouts successifs d'un acide ou d'une base à la suspension, le nombre de protons fixés ou relargués par le solide en fonction du pH sont alors déterminés. La charge de surface σ_0 , est prise comme égale à ce nombre, rapporté à la surface du solide. Elle s'exprime en at.nm^{-2} , mol.L^{-1} ou en C.m^{-2} . Dans le modèle 2-pK, la charge de surface correspond à la différence : $[\equiv \text{XOH}_2^+] - [\equiv \text{XO}^-]$.

Lorsque la charge de surface, σ_0 , est nulle, le pH correspondant est alors appelé Point de Charge Nulle (PCN) ou Point of Zero Charge (PZC) (Hunter-2001, Parks-1965). Il s'agit en général d'une charge de surface moyenne nulle, car, sauf cas particulier, au PZC, il y a égalité de la concentration en sites positifs et négatifs. Toutefois, en raison d'une charge initiale non nulle au départ du titrage ou à cause de l'adsorption d'ions autres que H^+ , le pH où le bilan des protons fixés ou relargués est nul, appelé PZNPC (Point of Zero Net Proton Charge), peut ne pas correspondre à une charge réellement nulle.

Une méthode pour déterminer le PZC est d'effectuer des titrages à plusieurs forces ioniques différentes. La charge de surface dépend de la force ionique de la solution, sauf quand elle est nulle. On observe en général que les courbes de titrage à forces ioniques différentes se croisent en un point appelé PZSE (Point of Zero Salt Effect). Ce point peut être pris comme le véritable PZC.

Par des méthodes électrocinétiques, il est possible d'évaluer l'évolution de la charge de surface en fonction du pH, puisque le potentiel zêta varie dans le même sens que la charge de surface. Lorsque les particules sont immobiles et ont donc une charge de surface nulle, le pH correspondant est appelé Point IsoElectrique (PIE) ou Iso-Electric Point (IEP).

Le PZC et le PIE devraient normalement coïncider. Toutefois, ce n'est pas toujours le cas. Cette différence est le plus souvent interprétée par la présence d'impuretés ou de sorptions spécifiques, en surface.

Différents paramètres acido-basiques doivent être connus pour l'utilisation des modèles présentés précédemment. Il a été vu que, dans le modèle 2-pK monosite, les deux paramètres caractérisant les propriétés acide-base, sont les deux constantes pK_+ et pK_- . Dans ce modèle le PZC est égal à $\frac{1}{2}(\text{pK}_+ + \text{pK}_-)$. Dans le modèle 1-pK monosite, $\text{PZC} = \text{pK}$. Un autre paramètre important est la densité de site N_s , c'est-à-dire la charge maximale que peut prendre la surface, quand les sites actifs acide-base sont saturés. Les autres paramètres dépendent du modèle électrostatique de l'interface.

- Le modèle CCM nécessite la connaissance de la valeur de la capacitance C pour une force ionique donnée. Cependant, ce paramètre est difficile à déterminer expérimentalement et plusieurs valeurs peuvent être trouvées dans la littérature (Hiemstra-1991, Westall-1980). De plus ce modèle ne permet pas de prendre en compte les effets de la force ionique. Il est utilisable pour de fortes forces ioniques et/ou de faibles valeurs de potentiel de surface.

- Le modèle DLM n'implique pas de paramètre électrostatique inconnu, mais il n'est valable que pour des faibles forces ioniques, de faibles charges de surface, et ne tient pas compte de la taille des ions.

- Le modèle BSM nécessite la connaissance de la capacitance mais aussi des constantes d'interaction pK_1 , pK_2 avec la surface, et prend en compte la taille des ions. Celui-ci sera utilisé par la suite pour modéliser les résultats expérimentaux.

- Le modèle TLM décrit bien la structure de l'interface mais il nécessite de nombreux paramètres ajustables et notamment les deux capacitances C_1 et C_2 .

L'ensemble des paramètres acide-base est généralement obtenu par modélisation des courbes de titrage acide-base. La modélisation consiste à faire une simulation numérique de la courbe de titrage en optimisant les valeurs des paramètres de l'oxyde et de la double couche, de façon à avoir l'écart minimal par rapport à la courbe expérimentale.

Le tableau III - 1 indique les paramètres nécessaires à l'utilisation du modèle 2-pK monosite et les différents modèles électrostatiques.

Tableau III - 1 : Paramètres nécessaires pour l'utilisation des différents modèles électrostatiques (modèle 2-pK monosite)

Modèle	Variables
<i>CCM</i>	pK_+ , pK_- , N_s , C
<i>DLM</i>	pK_+ , pK_- , N_s
<i>BSM</i>	pK_+ , pK_- , N_s , C , pK_1 , pK_2
<i>TLM</i>	pK_+ , pK_- , N_s , C_1 , C_2 , pK_1 , pK_2

Ces différents modèles ont couramment été utilisés pour décrire l'adsorption d'ions sur des surfaces d'oxydes (Dzombak-1990, Stumm-1987, Marmier-1994).

III.6. Sorption

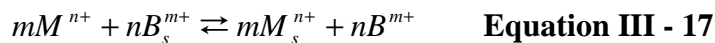
Le terme « sorption » recouvre tous les processus de transfert d'une espèce dissoute dans une solution sur la surface d'un solide en contact avec cette solution : lorsqu'il s'agit de la fixation d'une particule sur une surface, on parle généralement « d'adhésion ». Plusieurs processus de sorption sont possibles :

- L'échange ionique
- La précipitation/dissolution
- La complexation de surface
- La précipitation de surface

III.6.1. Sorption par échange d'ions

L'échange ionique consiste en un échange entre cations (ou anions) en solution et cations (ou anions) fixés à la surface d'un solide (comme par exemple sur une résine).

Dans ce modèle, ce sont les substitutions d'ions dans le réseau cristallin qui impliquent une charge de surface. Il n'y a pas de transfert de charge entre la solution et l'espèce solide. Plusieurs modèles pour décrire les phénomènes présents dans les milieux naturels ont été proposés (Trémillon-1965). L'échange ionique (cas d'un cation) peut être représenté par l'équation III – 17 et l'échange de ligand par la III – 18.



III.6.2. Sorption par complexation de surface

Dans les milieux naturels, les phases solides rencontrées possèdent des groupes fonctionnels ionisables (-OH, -COOH, -NH₂ ...). En milieu aqueux, les groupements fonctionnels se comportent comme des ligands classiques en solution (Schindler-1987). Comme nous l'avons vu, ils peuvent subir des réactions acido-basiques conduisant à la formation d'une charge de surface par protonation/déprotonation, jouer le rôle de ligands vis-à-vis des cations métalliques ou des anions. Ces réactions entraînent une modification de la charge de surface.

Les groupements de surface sont généralement notés ≡SOH ou ≡XOH, ≡S et ≡X représentant un atome de la surface du solide. Ils peuvent représenter différents groupements comme par exemple des sites hydroxylés tels que ≡AlOH d'oxydes d'aluminium, des groupements ≡(CO₂)OH de carbonates métalliques ou encore des groupements carboxyliques ≡(CO)OH d'une surface organique.

La sorption d'ions sur ces sites –OH peut amener la formation de complexes de sphère externe (Rahnemaie-2006) ou de sphère interne. Dans le premier cas les interactions électrostatiques entrent en jeu ; l'ion se place au niveau du plan de Stern (PIH) après avoir perdu sa sphère d'hydratation. Dans le deuxième cas, les groupements –OH de surface forment une liaison à caractère covalent avec l'ion. (figure III - 9).

La formation d'une liaison entre la surface et l'ion conduit à un complexe monodentate, la formation de deux liaisons donne un complexe bidentate (figure III - 9). La complexation de surface a souvent été utilisée pour décrire les phénomènes présents à la surface d'oxydes (Dzombak-1990, Stumm-1987).

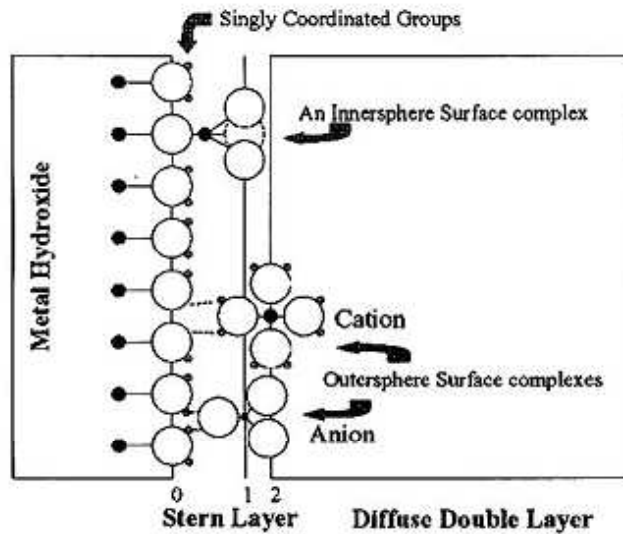
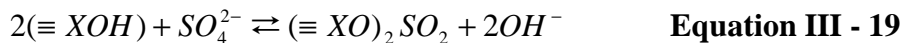


Figure III - 9 : Schéma de l'interface solide-liquide dans le cas d'un hydroxyde. Le plan 0 correspond à la surface du solide, le 1 au PIH et le 2 au PEH. Les grandes sphères blanches représentent les atomes d'oxygène et les petites les atomes d'hydrogène

La modélisation de la sorption par complexation de surface s'effectue en cohérence avec les équilibres d'acido-basicité de surface. Par exemple :



A cet équilibre correspond une constante de complexation K_c . On voit dans cet exemple, comment la sorption par complexation de surface modifie la charge de surface, qui passe de la neutralité à négative.

III.6.3. Sorption par précipitation/dissolution

Les premiers modèles mathématiques plus ou moins complexes, permettaient de décrire la répartition de formes chimiques dissoutes et de prédire d'éventuelles précipitations (Nordstrom-1979, Dyrssen-1980). Les phénomènes de précipitation ou de dissolution ne suffisaient pas à expliquer certaines données expérimentales de teneurs dissoutes en cuivre, cadmium et nickel dans des eaux de surface (Bourg-1983). D'autres modèles, prenant en compte les réactions de sorption/désorption, ont alors été développés afin de palier ces incohérences.

III.6.4. Sorption par précipitation de surface

La précipitation de surface est un mécanisme par lequel une nouvelle phase solide se forme à la surface du solide. (Farley-1985). Ce mécanisme peut être détecté en mesurant les

isothermes de sorption, qui représentent la quantité d'élément sorbée en fonction de la concentration en ce même élément en solution. Lorsqu'il y a une précipitation de surface, les isothermes ont une allure caractérisée par l'absence de limite au niveau de la quantité sorbée (Dumont-Ravat-1998) :

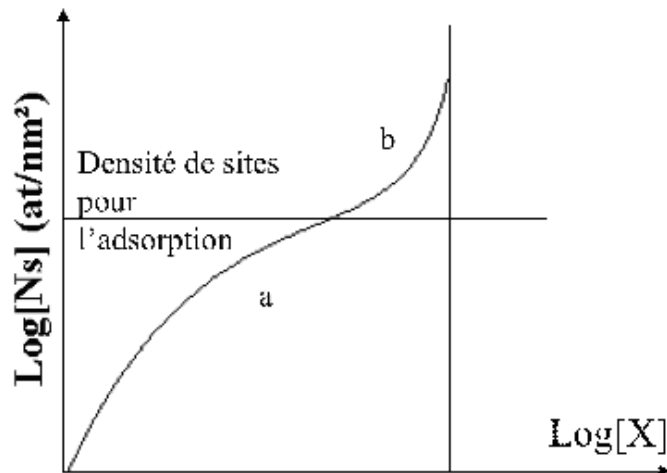


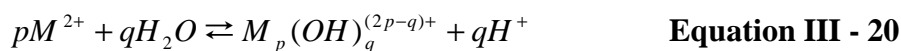
Figure III - 10 : Isotherme de sorption caractéristique d'une précipitation de surface (a : phénomène d'adsorption seul, b : phénomène de précipitation de surface, [X] est la concentration en élément)

III.7. Etude bibliographique sur la spéciation du nickel et du cobalt en solution et de la sorption de leurs ions sur les oxydes

III.7.1. Spéciation du nickel et du cobalt en solution

Dans un premier temps la spéciation du nickel (Ni^{2+}) et du cobalt (Co^{2+}) en solution aqueuse a été calculée à 25°C (figure III – 11) à l'aide du code JChess 2.0 (Van der Lee-2001) et de la base de données EQ3/6 (Wolery-1992).

L'hydrolyse de Ni^{2+} ou Co^{2+} et la formation des divers complexes hydroxo peuvent être généralisées par la réaction :



où M représente l'atome métallique de cobalt ou de nickel.

Pour chacun de ces deux éléments, six complexes solubles ont été pris en compte : MOH^+ , $M(OH)_2aq$, $M(OH)_3^-$, $M(OH)_4^{2-}$, $M_2(OH)^{3+}$ et $M_4(OH)_4^{4+}$ (Plyasunova-1998a, Plyasunova-1998b), ainsi qu'un précipité : $M(OH)_2$.

Le code de calcul JChess prédit la précipitation de MO et non celle de $M(OH)_2$ (à partir de 2.10^{-6} M pour le nickel et $2,8.10^{-6}$ M pour le cobalt), toutefois ce code ne tient pas compte de

la cinétique. L'hydroxyde étant plus stable en solution que l'oxyde jusqu'à une température de 250°C (Lister-1975b, Pourbaix-1963), la spéciation du cobalt et du nickel a été réalisée en prenant en compte la formation des hydroxydes au lieu de celle des oxydes.

La présence de $Ni(OH)_2_{aq}$ et $Co(OH)_2_{aq}$ est prédite à partir de pH 8 et celle des hydroxydes entre pH 8,5 et 13,5 à partir d'une concentration en cobalt ou en nickel de 10^{-5} M. A très haut pH (supérieur à 13,5) le modèle prédit la dissolution du précipité pour former successivement $M(OH)_3^-$ et $M(OH)_4^{2-}$.

Baumgarten et al. (Baumgarten-1997) obtiennent $\log K = -19,25$ et $-18,04$ comme constantes de précipitation des hydroxydes de cobalt et de nickel (respectivement) sur l'alumine, Zhu et al. (Zhu-2002) donnent $\log K = -9,8$ pour le cobalt et $-10,5$ pour le nickel (ces constantes sont indiquées pour une température de 25°C).

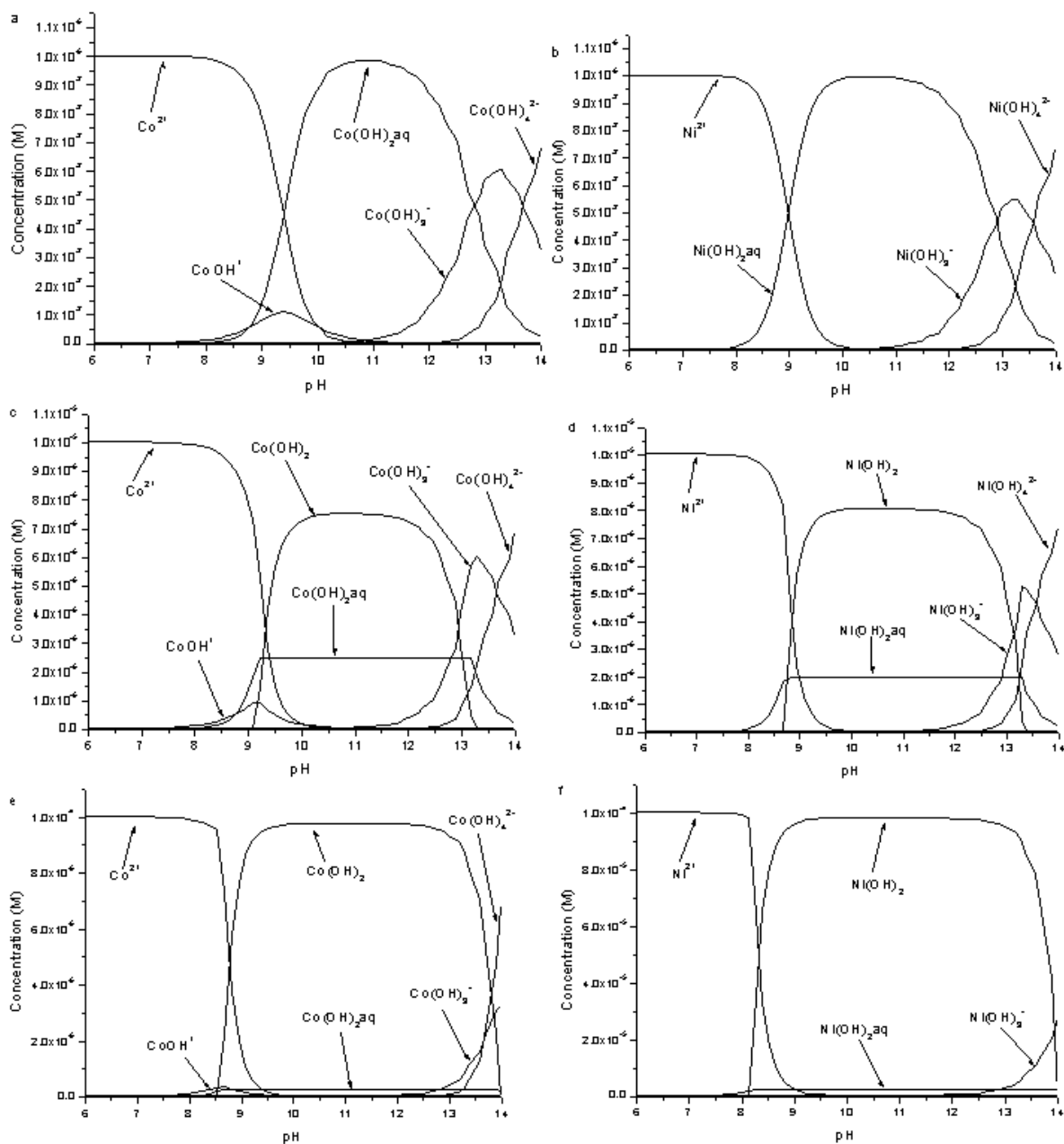
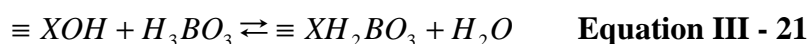


Figure III - 11 : Spéciation du nickel et du cobalt en solution à différentes concentrations en Ni²⁺ ou Co²⁺ (a-b : 10⁻⁶ M, c-d : 10⁻⁵ M, e-f : 10⁻⁴ M) à 25°C

III.7.2. Sorption d'ions sur les oxydes

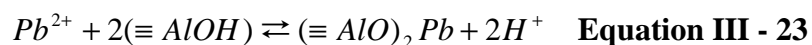
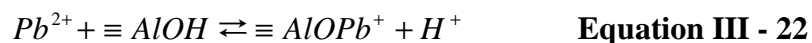
La sorption d'ions sur les oxydes entre en jeu dans divers phénomènes comme par exemple la migration et le transport d'éléments dans les milieux naturels (Lemarchand-2005, Peak-2003, Ridley-1999, Sanyal-2000) ou dans les circuits des centrales nucléaires (Mansour-2007, Mansour-2009, Missana-2003, Venkataramani-1985). Ces processus et leurs mécanismes ont donc été étudiés pour un grand nombre d'éléments et de matériaux.

Le bore, qui est un nutriment nécessaire aux plantes en faible quantité (Peak-2003), se sorbe facilement sur les acides humiques (Lemarchand-2005), la calcite (Sanyal-2000) ou encore certains oxydes de fer et d'aluminium (Goldberg-1985, Goldberg-1993). Goldberg et al. (Golberg-1985) ont étudié la sorption du bore sur l'hématite et la goethite et ont proposé la formation du complexe $\equiv XH_2BO_3$ par la réaction représentée par l'équation III – 21, avec pour constante $\log K = 5,51 \pm 0,31$.



L'arsenic (III et V) réagit également avec l'hématite, la magnétite et la goethite en 48 heures environ (à 25°C), et la quantité d'élément sorbée diminue avec l'augmentation du pH (Gimenez-2007).

L'étude de la sorption du plomb sur l'alumine gamma (Hohl-1976) a amené les auteurs à proposer la formation de deux types de complexes, un monodentate positif et un bidentate neutre (0,1 M en NaClO₄) :

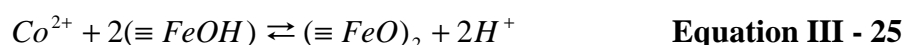
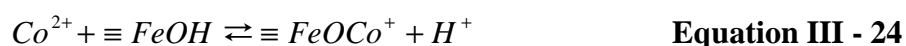


Dans le domaine du nucléaire, l'activation des produits de corrosion, explique l'intérêt porté à ce phénomène. Missana et al. (Missana-2003), ont regardé la sorption de l'uranium VI sur la magnétite. Une courbe en « cloche » est observée avec un maximum pour un pH compris entre 5 et 8. Venkataramani et al. (Venkataramani-1985) se sont eux intéressés à l'influence de l'irradiation γ sur la sorption de Li^+ , Cs^+ et Sr^{2+} sur la magnétite et l'oxyde de titane.

Dans le domaine du nucléaire, et plus précisément dans le cadre de ce travail, les éléments d'intérêt sont le cobalt et le nickel. Les différentes études menées sur ces éléments sont donc plus largement décrites par la suite.

III.7.2.1. Sorption du cobalt

Tamura et al. ont étudié la sorption des ions cobalt sur la magnétite entre pH 5 et 8 (Tamura-1983, Tamura-1997a). Deux types de complexes de surface formés par réactions des ions cobalt avec les sites $\equiv FeOH$ ont été proposés :



Le front de sorption s'étire de pH 5,7 à pH 7,5 pour une concentration en cobalt de $1,7 \cdot 10^{-6}$ M, de pH 5,7 à pH 8,0 pour une concentration de $1,7 \cdot 10^{-5}$ M et de pH 6,2 à pH 7,8 pour celle de $1,7 \cdot 10^{-4}$ M, la concentration en sel de fond (NaNO_3) étant de 0,1 M (figure III - 13a). Un léger décalage du front de sorption vers les forts pH est visible lors de l'augmentation de la concentration en sel de fond (figure III - 13b) et un décalage vers les faibles pH lors de l'augmentation de la température (figure III - 13c).

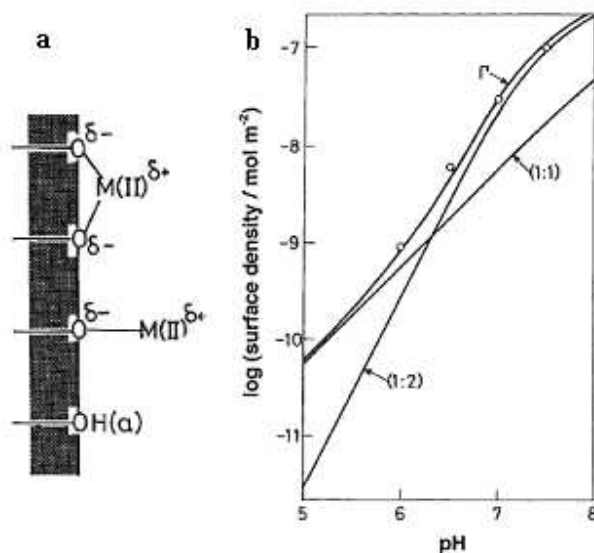


Figure III - 12 : a). Modèles de complexes de surface (1 : 1) et (1 : 2) de Co^{2+} sorbés sur la magnétite (Tamura-1997a, b). Concentration calculée des complexes de surface (1 : 1) et (1 : 2) en fonction du pH pour une concentration en cobalt de 10^{-7} M, en sel de fond (NaNO_3) de 0,1 M à 25°C (Tamura-1997a)

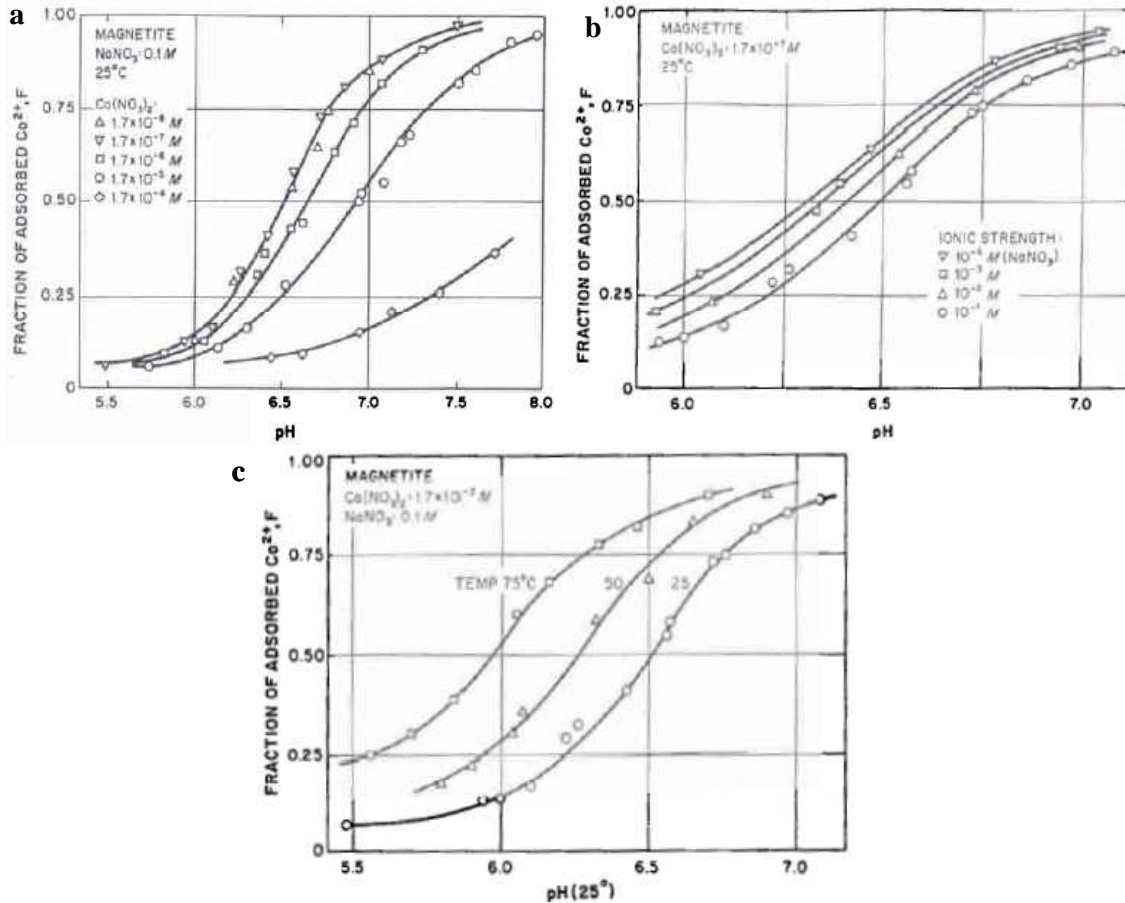


Figure III - 13 : a). Pourcentage de Co^{2+} sorbé sur la magnétite ($m/V = 10 \text{ g/L}$) en fonction du pH pour différentes concentrations en cobalt à 25°C (Tamura-1983). b). Influence de la force ionique sur le pourcentage de Co^{2+} sorbé à 25°C . (concentration en cobalt $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) (Tamura-1983) c). Pourcentage de Co^{2+} sorbé en fonction du pH (25°C) pour une concentration en cobalt de $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ et en sel de fond de $0,1 \text{ M}$ à différentes températures (Tamura-1983)

La formation de plusieurs complexes ($\equiv \text{FeOHC}o^{3/2+}$, $\equiv \text{FeOHC}o\text{OH}^{1/2+}$ et $\equiv \text{FeOHC}o\text{OH}^{1/2-}$) est également proposée lors de la mise en contact d'ions cobalt avec de l'hématite colloïdale (Gunnarsson-2000) par modélisation avec le modèle 1-pK-BSM en supposant la force ionique nulle.

Tewari et al. (Tewari-1975) ont étudié la sorption du cobalt sur les oxydes tels que Al_2O_3 , MnO_2 et TiO_2 avec une concentration en cobalt de $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. La sorption du cobalt augmente significativement entre pH 6 et pH 8. En revanche, lorsque le pH dépasse 8, celle-ci diminue et est remplacée par la précipitation de $\text{Co}(\text{OH})_2$. L'augmentation de la quantité sorbée avec le pH et la température apparaît comme étant due à l'augmentation de l'hydrolyse de $\text{Co}(\text{II})$ suivie de la précipitation de surface et de la formation d'hydroxyde de cobalt insoluble. A plus haute température, $\text{Co}(\text{OH})_2$ réagit avec Al_2O_3 pour former CoAl_2O_4 . De façon similaire, les spinelles de nickel et de cobalt peuvent être formés par adsorption du cobalt et du nickel sur la magnétite à haute température.

Une étude de sorption du cobalt a été réalisée sur des nanoparticules de magnétite (Uheida-2006). Celles-ci ont une surface spécifique dix fois plus grande et une densité de sites cinq fois supérieure à celles de la magnétite particulaire. De pH 4 à pH 12, seul le phénomène de sorption est observé, autrement dit, il n'y a pas de précipitation pour ces conditions expérimentales (figure III - 14). La réaction générale est la suivante :

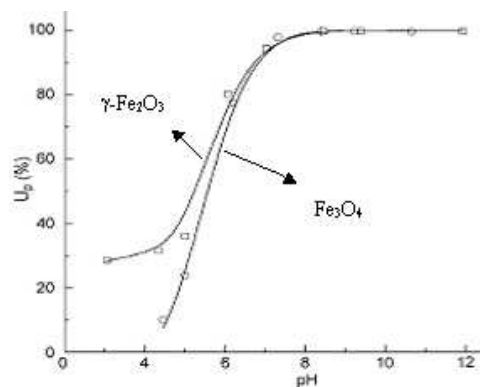
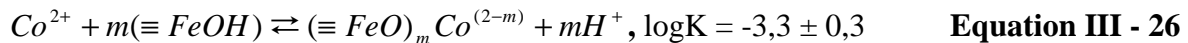
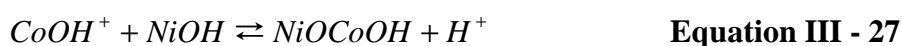


Figure III - 14 : Pourcentage de Co^{2+} sorbé sur Fe_3O_4 ou $\gamma-Fe_2O_3$ en fonction du pH (Uheida-2006) ($[Co^{2+}] = 8,4 \cdot 10^{-5}$ M, $m/V = 2,5$ g/L, $[NaNO_3] = 0,1$ M, temps de contact = 15 min, température = $22 \pm 1^\circ C$) (Uheida-2006)

Il a également été montré que l'adsorption de Co^{2+} sur différents oxydes de fer varie lorsqu'une forte concentration (0,1 M) en ions Cl^- est ajoutée à la solution (Misak-1996). Le front de sorption peut être décalé d'environ une unité de pH (vers les pH acides) avec le seul ajout de 0,1 M de $NaCl$ dans la solution. De plus, la sorption de Co^{2+} et $Co(OH)^+$ sur la magnétite peut être accompagnée de celle de l'hydroxyde de cobalt dissous (Motl-2003).

Des études menées par Towle et al. (Towle-1995) et Persson et al. (Persson-1995) par EXAFS sur la sorption du cobalt à l'interface eau-alumine alpha (à pH 8,1), eau- ZnO et eau- ZnS , montrent la formation de complexes monodentate et bidentate ainsi que celle d'un précipité d'hydroxyde de cobalt. Une conclusion similaire pour les complexes formés a été obtenue par l'étude de la sorption du cobalt sur MnO_2 et Fe_2O_3 (Tamura-1997b).

L'utilisation de NiO pour décontaminer des solutions aqueuses du cobalt est en cours d'étude (Naeem-2009). Il a été démontré la sorption préférentielle de $Co(OH)^+$ par rapport à Co^{2+} avec pour mécanisme :



De plus, la sorption augmente avec la concentration en cobalt, la température ainsi que le pH. Dans une étude, il a également été montré que l'espèce hydrolysée, $Co(OH)^+$, devient significative en solution au-delà de pH 9 (Kragten-1978), ce qui est en désaccord avec les prédictions JChess ou cette espèce n'est présente de pH 8 à pH 10 qu'en faible quantité.

Dans la littérature, différentes valeurs pour le $\log K (Co^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Co(OH)_2)$, produit de solubilité de $Co(OH)_2$, sont disponibles :

- de -14,2 à -18,8 (Plyasunova-1998b)
- de -14,2 à -15,7 (Feitknecht-1963)

III.7.2.2. Sorption du nickel

Un front de sorption allant de pH 5,5 à pH 8 a été observé lors d'une étude de sorption des ions nickel sur la magnétite (figure III - 15) (Marmier-1999). Différents modèles ont été utilisés pour déterminer les constantes de réaction (tableau III - 2).

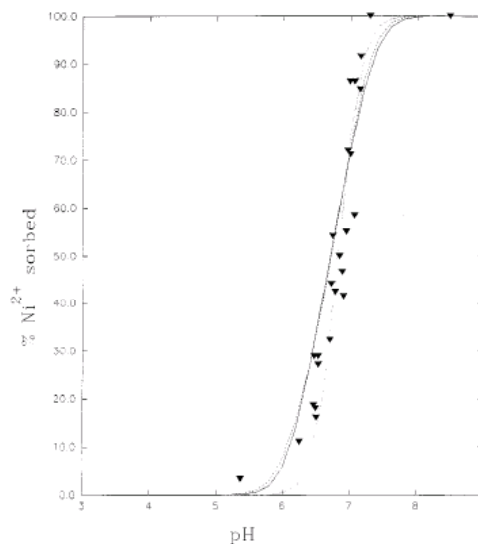
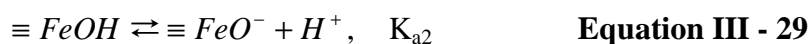


Figure III - 15 : Pourcentage de Ni²⁺ sorbé sur la magnétite en fonction du pH (Marmier-1999) ([Ni²⁺] = 8,4.10⁻⁵ M, m/V = 8 g/L, [NaNO₃] = 0,1 M, temps de contact = 24 h, température ambiante)

Réactions acide – base :



Réaction de complexation de surface :



Tableau III - 2 : Résumé des constantes de sorption de Ni²⁺ sur la magnétite calculées avec différents modèles (Marmier-1999)

	CCM	DLM	NEM
pK ₊	4,3 ± 0,2	4,6 ± 0,2	3,5 ± 0,3
pK ₋	8,3 ± 0,2	8,2 ± 0,2	9,6 ± 0,3
pK _{a1} (≡ Fe(OH) ₂ ⁺)	4,3 ± 0,2	4,6 ± 0,2	3,5 ± 0,3
pK _{a2} (≡ FeO ⁻)	8,3 ± 0,2	8,2 ± 0,2	9,6 ± 0,3
pK (≡ FeONi(OH) ₂ ⁻)	14,8 ± 0,1	14,7 ± 0,1	15,9 ± 0,1

(CCM : Constant Capacitance model. DLM : Double Layer model. NEM : NonElectrostatic Model, Surface spécifique : 1,8 m.g⁻¹)

La sorption du nickel sur la silice (Kosmulski-1997) réalisée avec une concentration en NaClO₄ supérieure à 0,01 M a été modélisée à l'aide du logiciel FITEQL. Les paramètres utiles au calcul sont donnés dans le tableau V – 2. La constante obtenue pour la formation du complexe ≡SiONi⁺ est logK = -8,64.

Tableau III - 3 : Paramètres utilisés pour la modélisation des courbes de sorption avec le modèle TLM (Kosmulski-1997)

LogK _{≡SiO-}	-5,71
LogK _{≡SiONa}	-7,24
C ₁	2,2 F.m ⁻²
C ₂	0,2 F.m ⁻²
Densité de sites de surface (N _s)	6 at.nm ⁻²

La modélisation avec le modèle DLM de la sorption et de la coprécipitation pour le système cobalt/hématite (Crawford-1996) indique un léger décalage du front de sorption vers les pH acides pour la coprécipitation. Cependant aucun des deux mécanismes (sorption et coprécipitation) ne peut être privilégié par rapport au second en se basant uniquement sur cette étude. Des travaux menés avec des nanotubes d'oxyde de fer (Chen-2009) montrent l'augmentation de la quantité de nickel sorbée avec la diminution de la force ionique du milieu (NaClO₄) (figure III – 16).

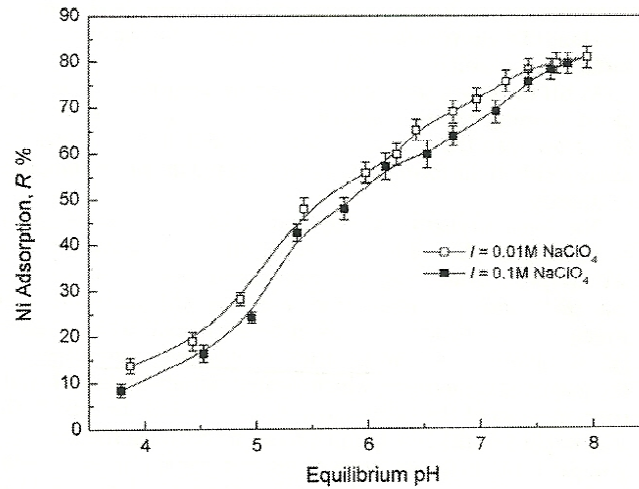


Figure III - 16 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du nickel sur les nanotubes d'oxyde de fer en fonction du pH ($[Ni^{2+}] = 6 \text{ mg/L}$, $m/V = 0,75 \text{ g/L}$, $T = 25 \pm 2^\circ \text{C}$ (Chen-2009))

Dans le cas du nickel comme dans celui du cobalt, des complexes monodentate et bidentate sont proposés lors de la sorption à la surface d'oxydes (Tamura-1997b : MnO_2 et Fe_2O_3), ainsi que la formation d'un précipité d'hydroxyde de nickel (Baumgarten-1997, Beukes-2000, Chen-2009) à partir de pH 9.

Dans la littérature, différentes valeurs pour le $\log K (Ni^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2)$, produit de solubilité de $Ni(OH)_2$, sont disponibles :

- de -14,7 à -18,2 (Plyasunova-1998b)
- -15,19 (Chen-2009)

III.7.3. Conclusion générale sur la sorption du cobalt et du nickel

Un grand nombre d'études sur la sorption du cobalt et du nickel à la surface d'oxydes sont disponibles dans la littérature. Comme rapporté dans les paragraphes précédents, ce phénomène est souvent accompagné d'un mécanisme de précipitation.

Les espèces proposées dans la majorité des études menées sont les hydroxydes en ce qui concerne la précipitation et $\equiv XOM^+$, $\equiv XOMOH$ ou $(\equiv XO)_2M$ pour la complexation de surface. Il peut être noté que les comportements en solution, en présence (ou non) d'oxydes, de ces deux ions sont similaires.

III.8. Influence de la température sur les propriétés acide-base et la charge de surface

III.8.1. Influence de la température sur la charge de surface

De façon générale, les mesures en température ne sont pas évidentes à mettre en œuvre expérimentalement, notamment à cause de la mesure du pH (Lvov-2003). Cependant, des mesures de PZC en température ont été réalisées pendant la deuxième moitié du XX^{ème} siècle. La méthode la plus couramment utilisée pour réaliser ces expériences, est le titrage acide-base.

Les diverses études réalisées, donnent les PZC en température pour les oxydes tels que la magnétite (Tewari-1971, Blesa-1984), la goéthite (Fokkink-1989), les hydroxydes de nickel et de cobalt (Tewari-1976), l'oxyde de nickel (Tewari-1976) ou l'oxyde de chrome (Tewari-1976), jusqu'à des températures de 90°C. La tendance générale observée pour ces diverses espèces est la diminution du PZC avec l'augmentation de la température. Ces PZC ont été extrapolés (Schoonen-1994) jusqu'à 350°C mais avec un grand nombre d'incertitudes du fait des données expérimentales indisponibles au-delà de 150°C.

Les PZC de la magnétite, obtenus entre 25°C et 90°C puis extrapolés à plus haute température par divers auteurs (Marmier-1999, Parks-1965, Regazzoni-1983, Blesa-1984) ont été recensés par Wesolowski (Wesolowski-2000). Plus récemment des mesures de PZC ont été réalisées jusqu'à 290°C (Wesolowski-2000) et 320°C (Barale-2008). La figure III - 17, montre l'évolution du PZC de la magnétite en fonction de la température pour différentes études (Wesolowski-2000). La courbe représentant $\frac{1}{2} pK_e$, où pK_e est la constante d'ionisation de l'eau est également donnée. Sur ces courbes, on observe la diminution du PZC avec l'augmentation de la température (jusqu'à 250°C). Une autre étude a montré que pour une température supérieure à 250°C, le PZC augmentait à nouveau (Barale-2006).

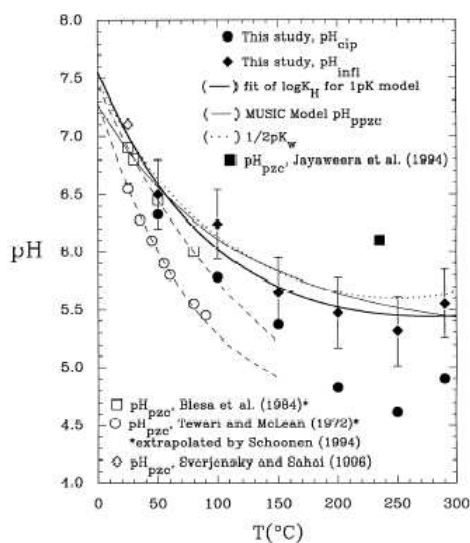
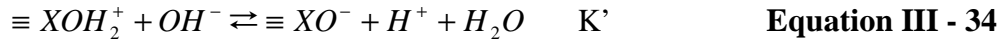


Figure III - 17 : Estimation du PZC de la magnétite en température à partir de diverses études (Wesolowski-2000 (correspond aux courbes notées « this study »), Blesa-1984, Schoonen-1994).

Une modélisation de la variation du PZC en fonction de la température a été proposée par Schoonen (1994), d'après le modèle 2-pK avec comme équations :



Par association de ces trois équations, l'équilibre chimique suivant est obtenu :



donc :

$$pK' = pK_+ + pK_- - pK_e = 2PZC - pK_e \quad \text{Equation III - 35}$$

A partir de cette équation le PZC évolue suivant l'équation :

$$\Delta G_T = \Delta G_{298} - (T - 298)\Delta S_{298} + \Delta C_p \left(T - 298 - T \ln \frac{T}{298} \right) \quad \text{Equation III - 36}$$

où ΔG_T , ΔG_{298} , ΔS_{298} et ΔC_p sont respectivement les variations d'enthalpie libre à la température T, d'enthalpie libre et d'entropie à 298 K et de capacité calorifique. Les paramètres de cette équation sont considérés constants entre 25°C et 350°C. D'après celle-ci, il est prédit que le PZC diminue jusqu'à 200°C puis réaugmente entre 200°C et 350°C.

Le modèle 1-pK pour décrire l'évolution du PZC d'oxydes (magnétite, rutile, zircon) en température a également été utilisé (Machesky-1998, Wesolowski-2000, Bérubé-1968, Barale-2008). La relation obtenue est alors :

$$PZC = - \left[\Delta H_{298}^0 - \frac{298\Delta C_p}{2,303R} \right] T^{-1} + \left[\Delta S_{298}^0 - \frac{\Delta C_p(1 + \ln 298)}{2,303R} \right] + \frac{\Delta C_p}{R} \log T \quad \text{Equation III - 37}$$

Dans le cas du rutile, la différence entre le $1/2pK_e$ et le PZC est constante quelque soit la température, par contre pour la magnétite celle-ci augmente avec la température. D'après les études faites jusqu'à 320°C (Barale-2008), le PZC devient plus élevé que $1/2 pK_e$ au-dessus d'environ 180°C pour le ferrite de cobalt et de 250°C pour la magnétite.

Des études à 235°C ont été effectuées (Jayaweera-1993, Jayaweera-1994) sur des oxydes tels que TiO_2 , Fe_3O_4 , ZrO_2 ou Cr_2O_3 . Par exemple, pour la magnétite le PZC obtenu en température est de 6,1 ce qui est donc plus faible que celui à température ambiante (6,5). Toutefois l'effet de la température est plus ou moins marqué selon les oxydes. Dans la figure III - 18, l'évolution du potentiel zêta de PdO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et TiO_2 en fonction du pH à 235°C est donnée.

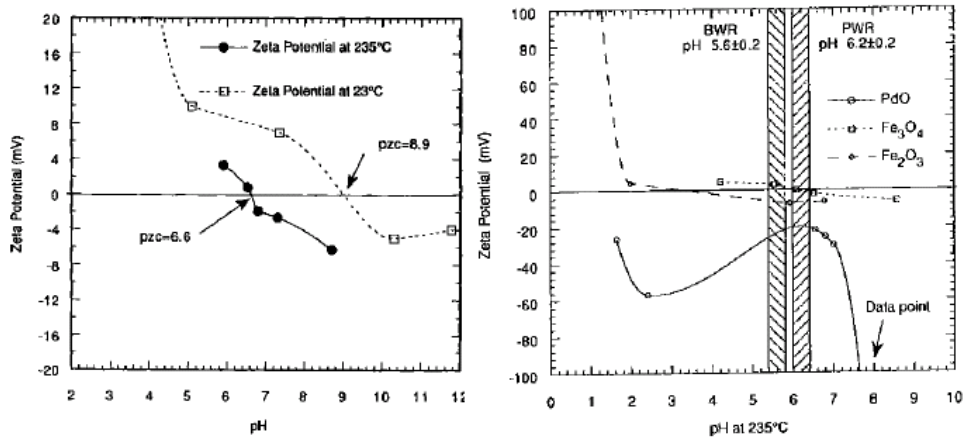


Figure III - 18 : Evolution du potentiel zêta de PdO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et TiO_2 à 235°C (Jayaweera-1993, Jayaweera-1994)

A température ambiante un grand nombre de données sur les PIE de matériaux divers est disponible. Celles-ci ont été répertoriées par Kosmulski (Kosmulski-2009). Les valeurs à 25°C et 235°C de certains oxydes sont reportées dans le tableau III - 4 :

Tableau III - 4 : Points isoélectriques de divers matériaux à 25°C et 235°C

Matériaux	PIE	PIE
	à température ambiante (Kosmulski-2009)	à 235°C (Jayaweera-1993, Jayaweera-1994)
$NiFe_2O_4$	7	-
$CoFe_2O_4$	6,9	-
Fe_3O_4	6,3 à 8,2	6,1
$Co(OH)_2$	11 à 11,5	-
$Ni(OH)_2$	9,2 à 11,5	-
ZrO_2	6,1 à 8	7,2
TiO_2	4,8 à 6,8	6,6
Cr_2O_3	4,7 à 7,9	6,6

Dans certaines études (Jayaweera-1993, Jayaweera-1994) il a également été démontré l'influence de la méthode de synthèse et le temps depuis lequel l'oxyde est formé sur le potentiel ζ .

III.8.2. Influence de la température sur la sorption

Ridley et al. (Ridley-1999) ont étudié la sorption du calcium (Ca^{2+}) à la surface du rutile entre 25°C et 250°C. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une électrode à hydrogène avec $NaCl$ comme électrolyte. Afin de s'affranchir de la baisse du pH avec l'augmentation de la température, les courbes sont représentées en fonction de $pH_{ZNPC} - pH$.

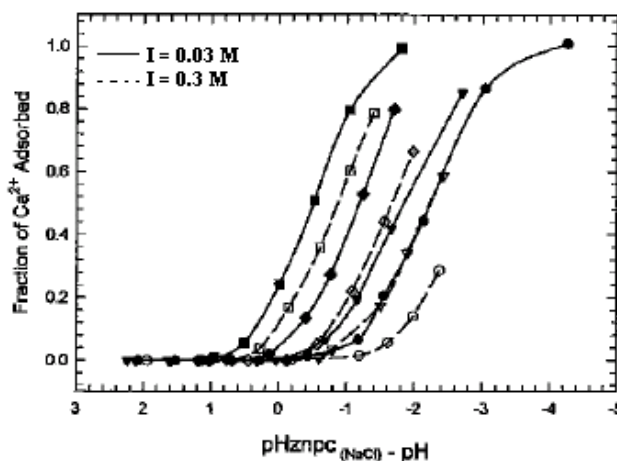


Figure III - 19 : Fraction de Ca(II) adsorbé sur le rutile en fonction de $pH_{ZNPC} - pH$ à différentes températures – 25°C (●), 50°C (○), 100°C (▼), 150°C (▽), 200°C (■), 250°C (□). Les courbes pleines correspondent à la sorption et celles en pointillés à la désorption (Ridley-1999)

Ils concluent que la sorption du calcium a lieu pour des pH de plus en plus acides avec l'augmentation de la température, mais que le processus de sorption de Ca^{2+} ne varie pas en fonction de celle-ci.

Tewari et Lee (Tewari-1975) ont réalisé l'étude de la sorption de Co^{2+} sur $NiFe_2O_4$, TiO_2 et ZrO_2 . Ils ont montré que la saturation est obtenue pour de plus faibles concentrations en cation à haute température. Le pH en température a été extrapolé à partir de celui à température ambiante.

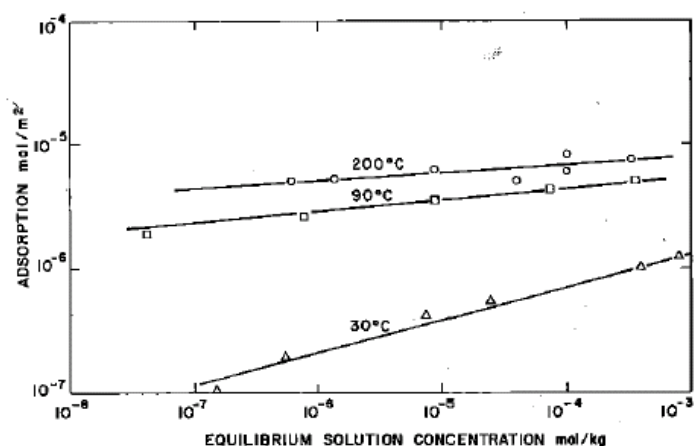


Figure III - 20 : Adsorption de Co(II) en fonction de sa concentration en solution à l'équilibre (pH de référence à 25°C = 6,5) sur NiFe₂O₄ (Tewari-1975)

Bauer et al. (Bauer-2005) se sont intéressés à la sorption de l'euporium (III) sur la smectite entre 25°C et 80°C. Les trois courbes obtenues sont similaires mais compte tenu de la formation d'une seconde phase à partir de 60°C, il n'est pas exclu que différentes réactions entrent en jeu. De plus le pH indiqué en abscisse des courbes est celui mesuré à la température de l'essai.

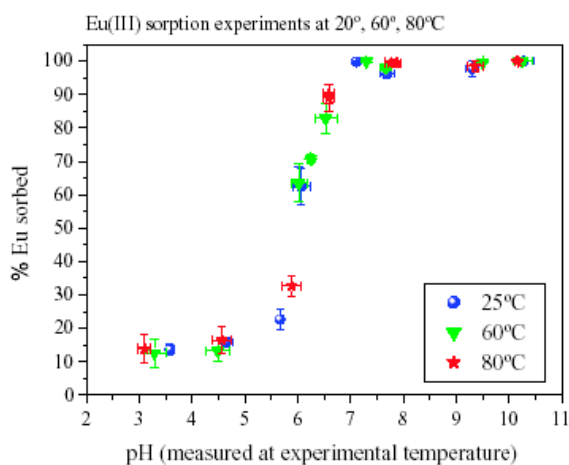


Figure III - 21 : Pourcentage d'Eu(III) sorbé sur la smectite en fonction du pH à 25°C, 60°C et 80°C (Bauer-2005)

Tertre et al. ont étudié la sorption de l'Eu(III) sur la kaolinite (Tertre -2006) et celle de Ni(II), Ln(III) et Eu(III) sur la montmorillonite (Tertre-2005, Tertre-2006) entre 25°C et 150°C. La tendance observée dans ces études est une augmentation de la sorption avec la température pour un même pH, avec un décalage du front de sorption vers les pH acides.

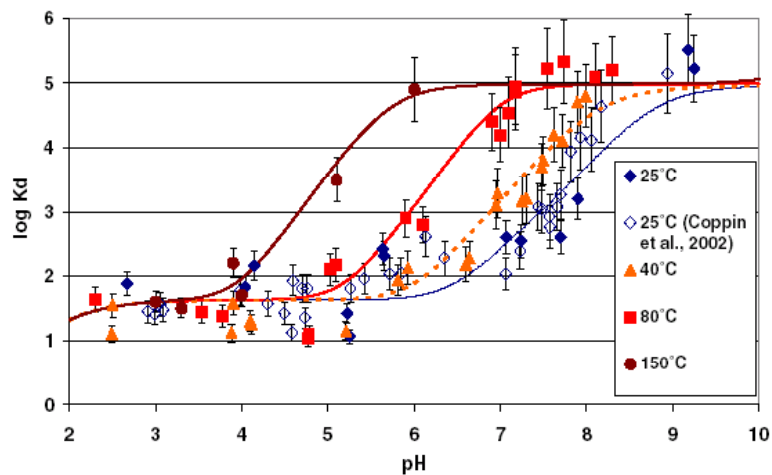


Figure III - 22 : Log Kd de l'euporium sur la kaolinite à différentes températures (Tertre-2006)

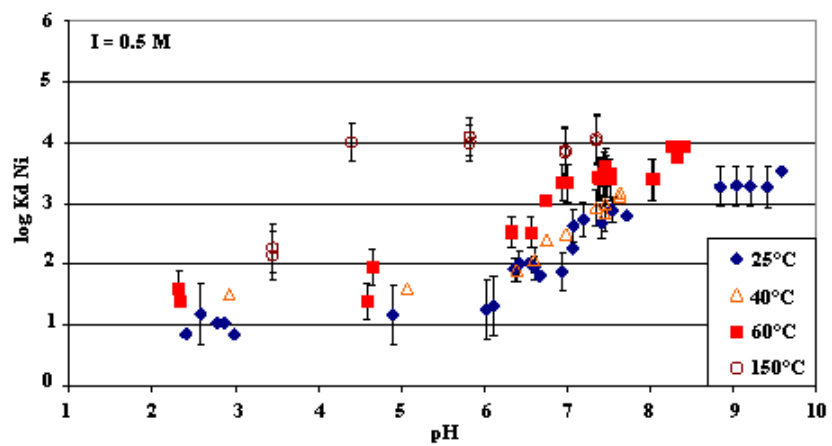


Figure III - 23 : Log Kd du nickel sur la montmorillonite à différentes températures (Tertre-2005)

Song et al. (Song-2009) se sont intéressés à l'influence de la température sur la sorption de Ni^{2+} sur la montmorillonite et ont observé une augmentation de celle-ci avec la température.

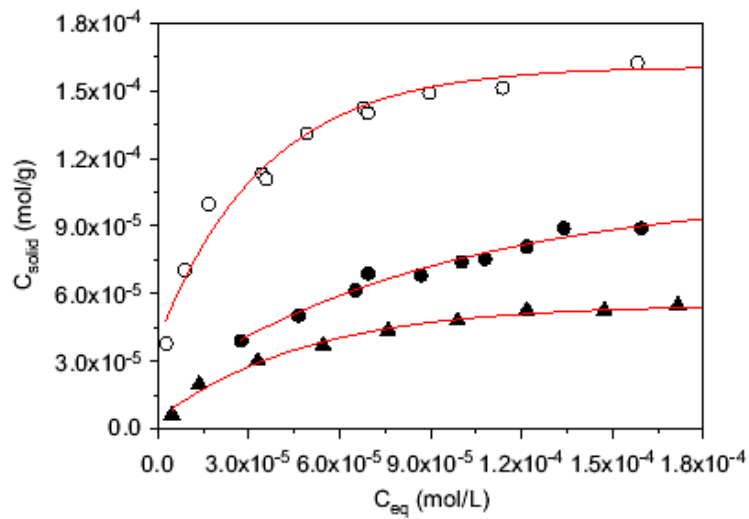


Figure III - 24 : Concentration en Ni(II) sorbé sur la montmorillonite à différentes températures (pH = 5,8, I = 0,01 M, ▲ : 20°C, ● : 37°C, O : 67°C) (Song-2009)

L'influence de la température sur la sorption des anions a été moins étudiée que sur celle des cations. Toutefois Mansour (Mansour-2007, Mansour-2010) a regardé l'influence de la température pour le système sulfates - magnétite. A 25°C il se forme majoritairement des complexes de sphère externe. Entre 50°C et 275°C (sans présence d'hydrogène) d'autres formes de complexes (sphère interne monodentate et bidentate) sont présents.

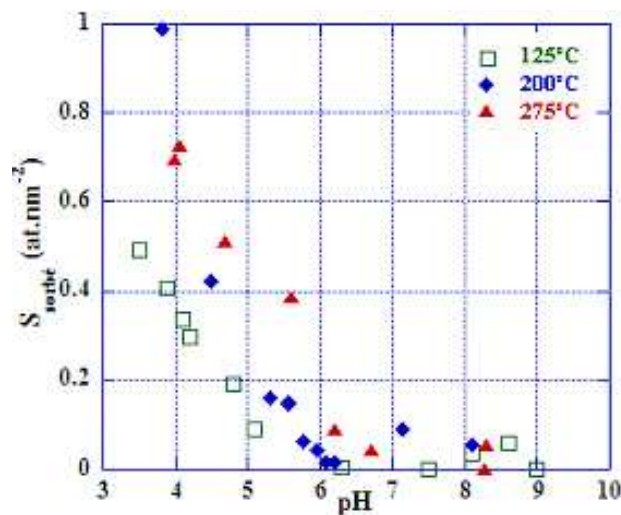


Figure III - 25 : Sorption des sulfates sur la magnétite à différentes températures (Mansour-2007)

III.9. Conclusion

Les différentes études de sorption de cations en température indiquent une même tendance, à savoir la diminution du PZC avec l'augmentation de la température jusqu'à 250°C puis l'inversement du phénomène pour des températures supérieures.

La sorption de cations à la surface d'un solide augmente avec la hausse du PZC en fonction de la température. Les résultats obtenus par Mansour (Mansour-2007) montrant une diminution de la sorption des anions avec l'augmentation de la température est cohérente avec l'évolution du PZC.

IV. Matériaux et méthodes

Les matériaux utilisés au cours des expériences ont été choisis à partir des différentes particules supposées présentes dans le fluide primaire (Taunier-2008). Il est en effet impossible de travailler directement sur des particules issues du circuit primaire du fait de leur forte radioactivité et de la difficulté de les extraire dans les conditions de fonctionnement du réacteur. Il faut noter qu'afin de s'affranchir d'une éventuelle oxydation de la surface des solides étudiés, toutes les expériences ont été réalisées en boîte à gants sous atmosphère inerte.

IV.1. Matériaux

Dans le but de bien comprendre les mécanismes entrant en jeu dans les phénomènes de sorption, le choix des matériaux s'est porté sur les plus purs disponibles dans le commerce. Il s'agit de cette façon, de s'affranchir au maximum de l'influence que peuvent avoir les impuretés sur les phénomènes étudiés. Des études menées précédemment (Barale-2006, Mansour-2007, Catalette-1998) sur les mêmes poudres (mêmes lots de fabrication) ont permis de connaître les caractéristiques principales des produits utilisés. Les poudres choisies sont : la magnétite (Fe_3O_4), le ferrite de cobalt ($CoFe_2O_4$) et le ferrite de nickel ($NiFe_2O_4$) et proviennent de chez *Nanostructured and Amorphous Materials* et *Alfa Aesar* (annexe 2).

Des échantillons massifs représentatifs de certains éléments du circuit primaire ont également été utilisés : Inconel 690 (tubes de générateurs de vapeur, tuyauteries), Zircaloy-4 (gaines combustibles) et acier inoxydable 304L (tuyauteries).

IV.2. Caractérisation des poudres

Dans ce chapitre, les méthodes d'analyses utilisées uniquement dans les études précédentes (Barale-2006, Mansour-2007) seront décrites succinctement. Celles ayant été également utilisées lors de ce travail seront plus longuement détaillées.

IV.2.1. Diffraction des rayons X

Les ferrites de cobalt et de nickel ainsi que la magnétite ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre *Rigaku Geigerflex* ayant une anticathode en cobalt. La radiation utilisée correspond à la radiation $K\alpha_1$ du cobalt.

Cette méthode non destructive permet d'identifier les phases cristallines d'un matériau par comparaison du diffractogramme obtenu avec des fichiers de référence : JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Les diagrammes de diffraction obtenus

correspondent bien aux phases attendues. Des traces de Co_3O_4 dans le ferrite de cobalt et d'hématite dans la magnétite ont été détectées.

IV.2.2. Détermination de la surface spécifique par la méthode Brunauer, Emmet et Teller (BET)

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) est utilisée pour déterminer la surface spécifique de matériaux. Par mesure de la quantité de gaz (dans cette étude, l'azote) adsorbé à leur surface et en faisant l'hypothèse que le gaz est physisorbé sur une monocouche, il est possible de calculer l'aire spécifique selon la méthode mise au point par Brunauer, Emmet et Teller (Brunauer-1938).

Avant analyse, les poudres ont été dégazées 24 h à 110°C.

Tableau IV - 1 : Surfaces spécifiques des ferrites de cobalt et de nickel et de la magnétite (Barale-2006)

	$CoFe_2O_4$	$NiFe_2O_4$	Fe_3O_4
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	17 ± 1	60 ± 1	$1,7 \pm 0,2$

A partir de la surface spécifique, on peut estimer la taille des particules, en faisant une hypothèse sur leur forme. Pour des particules supposées sphériques, le diamètre d se calcule par :

$$d = \frac{6}{S\rho} \quad \text{Equation IV - 1}$$

où S est la surface spécifique et r la masse spécifique. Les résultats sont reportés dans le tableau IV - 2.

IV.2.3. Taille et morphologie des particules

Il est possible de déterminer la taille de particules par plusieurs méthodes. Les résultats obtenus peuvent toutefois être très différents en fonction de celle utilisée.

Les poudres ont été lavées préalablement aux analyses. Le protocole de lavage est décrit en annexe 3.

IV.2.3.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

La première méthode utilisée pour évaluer la taille et la forme des particules est la microscopie électronique à balayage (MEB). Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons secondaires permettant de déterminer la topographie de la surface.

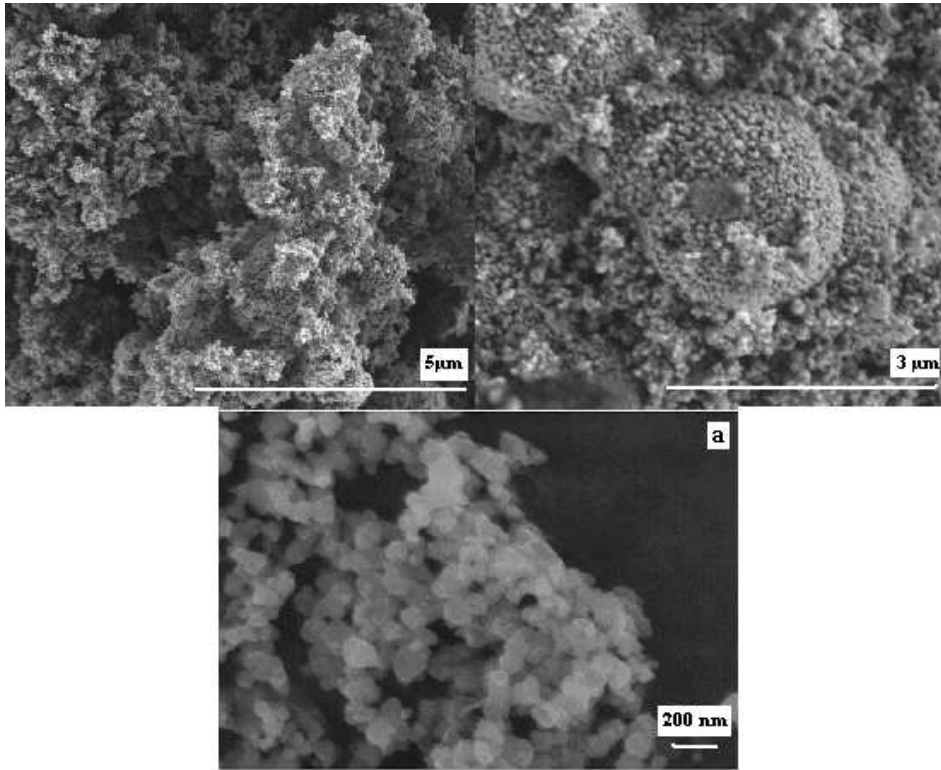


Figure IV - 1 : Observations au MEB du ferrite de cobalt (a : Barale-2006)

Pour le ferrite de cobalt, des agglomérats de 10 à 20 μm constitués de particules de 50 à 150 nm sont observés.

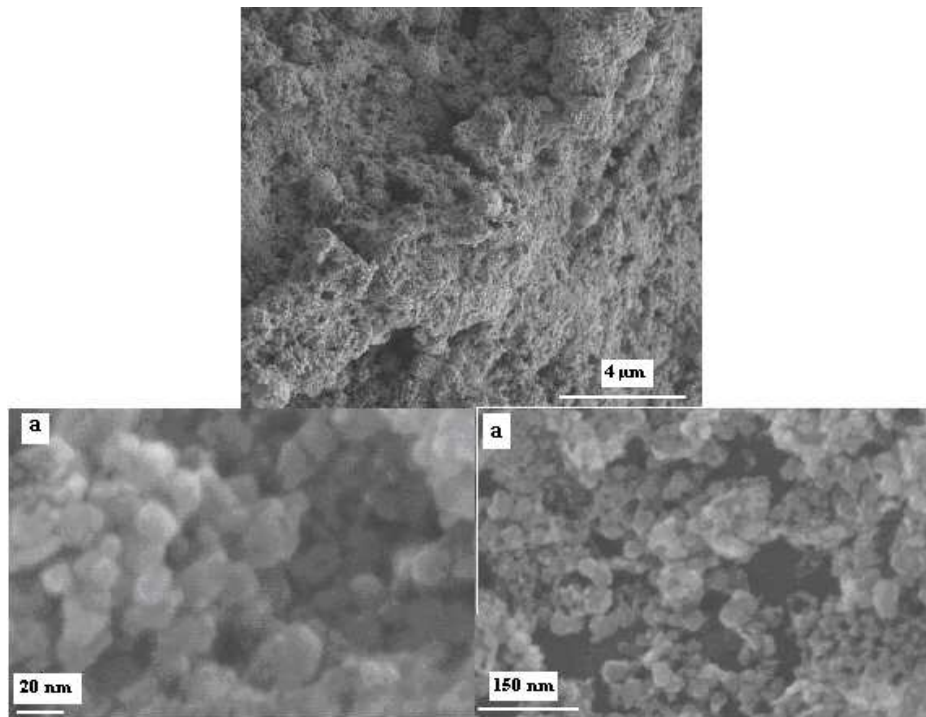


Figure IV - 2 : Observations au MEB du ferrite de nickel (a : Barale-2006)

Pour le ferrite de nickel, des agglomérats pouvant atteindre 20 µm et constitués de particules de 10 à 50 nm sont observés.

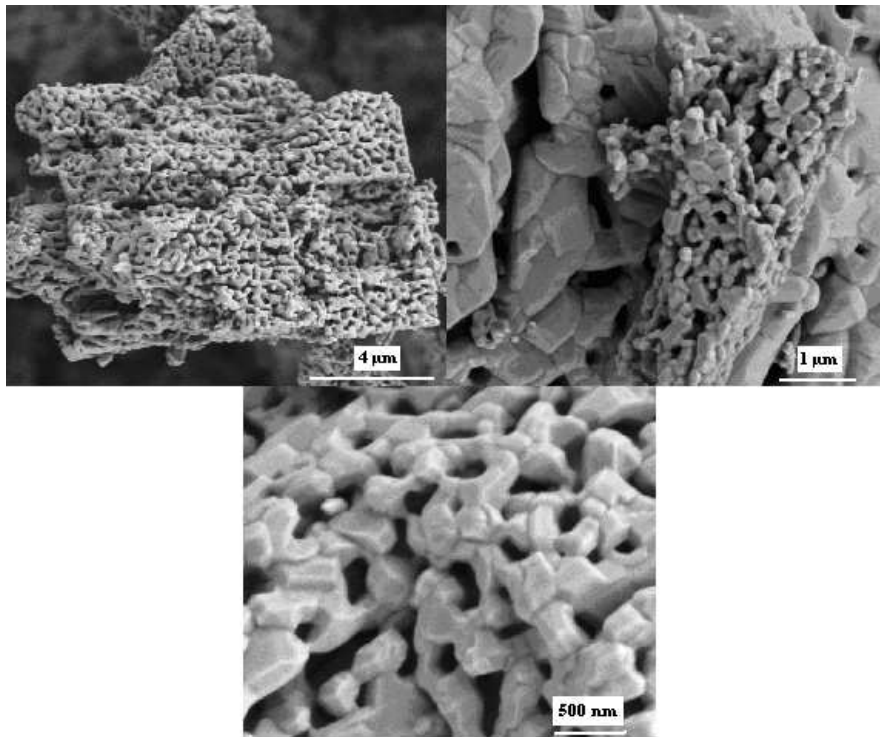


Figure IV - 3 : Observations au MEB de la magnétite

La magnétite est constituée de particules polyédriques, de 150 à 500 nm (en accord avec Philippini-2006), soudées les unes aux autres, formant ainsi des agglomérats de 10 à 50 µm.

IV.2.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

A partir de la formule de Scherrer, il est possible de calculer le diamètre D_p des cristallites grâce à la valeur de l'élargissement du pic. La formule est la suivante :

$$D_p = \frac{0,9\lambda}{L \cos \theta}$$

Equation IV - 2

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident, L l'élargissement du pic à mi-hauteur (radian) et θ l'angle de Bragg. Les résultats sont donnés dans le Tableau IV - 2.

IV.2.3.3. Microscope électronique en transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission permet d'obtenir deux types de données :

- une image
- un cliché de diffraction

Un échantillon suffisamment mince est mis sous un faisceau d'électrons focalisés. En mode image, les électrons qui traversent l'échantillon passent ensuite à travers un système de lentilles magnétiques permettant de projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent ou sur un capteur CCD, transformant alors l'image électronique en image optique (figure IV - 4).

Les électrons sont plus ou moins absorbés selon l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de l'échantillon.

Pour obtenir un cliché de diffraction, c'est le comportement ondulatoire des électrons qui est utilisé. Lorsque ceux-ci rencontrent de la matière sous forme cristallisée, ils sont diffractés dans différentes directions dépendantes de l'organisation atomique. L'image de diffraction permet de déterminer la structure cristalline de la zone observée (figure IV - 4).

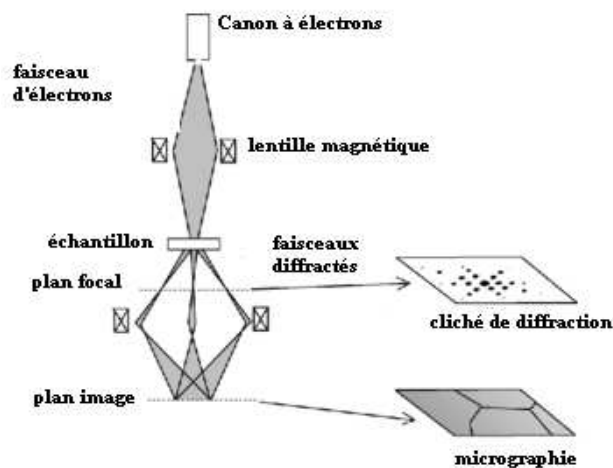


Figure IV - 4 : Principe de fonctionnement du microscope électronique en transmission

Seul le ferrite de cobalt a été observé par cette méthode.

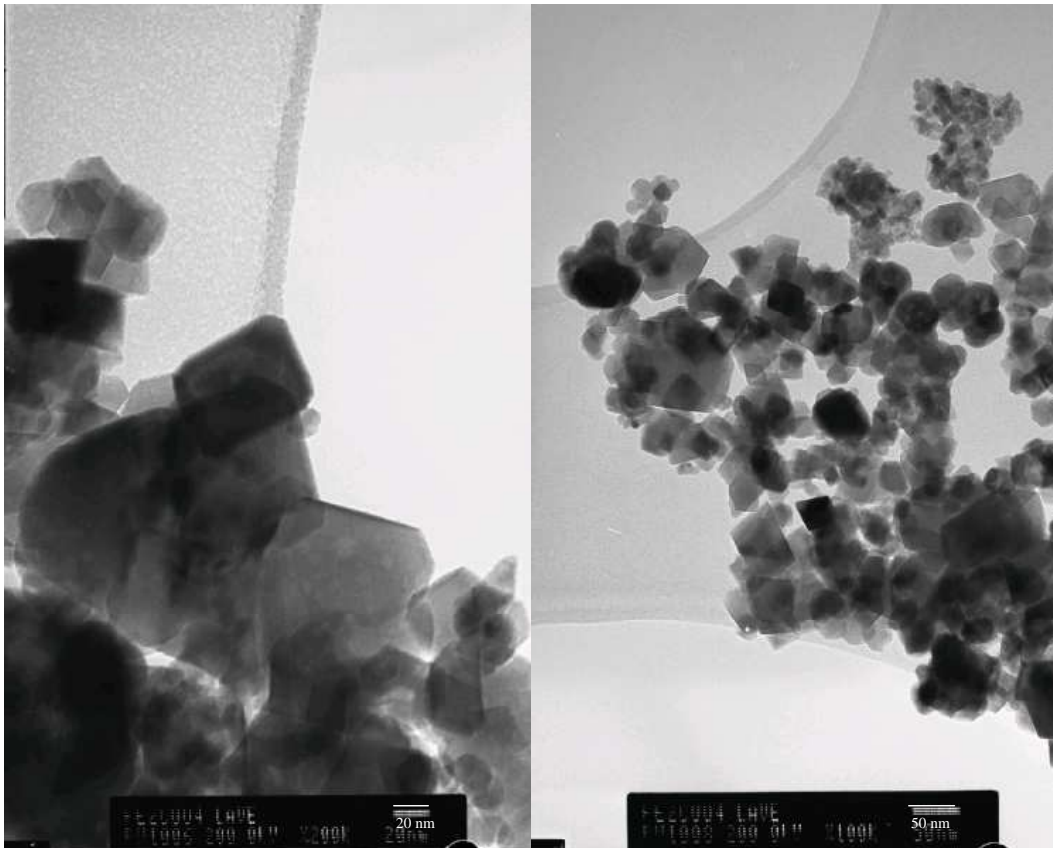


Figure IV - 5 : Observations au MET du ferrite de cobalt

Les particules observées ont un diamètre qui varie entre 30 et 150 nm et appartiennent à des agglomérats de 1 à 2 μm .

IV.2.3.4. Diffusion de la lumière (DLS)

Les particules en suspension dans un liquide ne sont jamais immobiles. Elles sont soumises au mouvement Brownien et entrent en collision les unes avec les autres ainsi qu'avec le milieu. Le principe de la méthode DLS (Dynamic Light scattering) est le suivant : une source lumineuse éclaire les particules (dans ce cas un faisceau laser) qui diffusent la lumière dans toutes les directions ; une constante de diffusion est alors obtenue. Une caractéristique importante à prendre en compte est que plus les particules sont petites, plus elles ont un déplacement rapide. En utilisant l'équation d'Einstein-Stokes (équation IV - 3) qui relie la constante de diffusion au rayon d'une particule, il est alors possible de mesurer sa taille. L'hypothèse sous-jacente est cependant que les particules sont sphériques.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Equation IV - 3

où D est la constante de diffusion, k_B la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité et r le rayon de la particule en mouvement.

Cette méthode donne une répartition des tailles avec un intervalle très large. L'inconvénient principal est que le temps de passage aux ultrasons de la solution lors de sa préparation joue un grand rôle sur le résultat obtenu.

IV.2.3.5. Récapitulatif des tailles obtenues par les différentes méthodes

Les tailles de particules obtenues par les méthodes décrites dans ce paragraphe sont bien du même ordre de grandeur. Pour ces trois poudres toutes les analyses ont montré qu'il y a formation d'agglomérats. Les résultats sont synthétisés dans le tableau IV - 2.

Tableau IV - 2 : Tableau récapitulatif du diamètre (nm) des trois particules étudiées, déterminé par différentes méthodes (les résultats BET et DRX sont issus de Barale-2006, NC : expérience non réalisée)

Méthode utilisée	MEB (nm)	BET (nm)	DRX (nm)	MET (nm)	DLS (nm)
CoFe₂O₄	50 à 150	67 ± 4	24 ± 4	30 à 150	100 à 400
NiFe₂O₄	20 à 50	18 ± 2	11 ± 2	NC	50 à 200
Fe₃O₄	150 à 500	720 ± 85	> 200	NC	200 à 400

La disparité des résultats n'est pas étonnante car chaque technique ne rend pas compte de la même manière de la distribution de taille et de l'état d'agrégation. Le MEB et la DLS ne visualisent pas avec précision les objets les plus petits quand ils sont agrégés. Du fait de l'agrégation, toute la surface des particules n'est pas accessible pour l'adsorption et l'extrapolation du diamètre des particules à partir du BET donne une valeur largement surdimensionnée. Au contraire la DRX donne une valeur des domaines de diffraction, cristallites de base, mais ne rend pas compte de leur agglomération. D'autre part cette moyenne (qui donne en fait une épaisseur moyenne dans une direction qui varie sur une sphère), minore celle observée directement en MET.

En fait, même si l'état de dispersion n'est pas véritablement homogène, ce qui reste important est la surface spécifique qui interviendra dans le calcul du nombre d'atomes adsorbés par unité de surface.

IV.2.4. Impuretés présentes dans les poudres

Les matériaux, bien qu'acquis sous la forme la plus pure, contiennent quelques impuretés. Celles-ci, en plus ou moins grande quantité, ont un rôle non négligeable sur les propriétés de surface, notamment pour la détermination du point de charge nulle et du point isoélectrique. La présence d'oxyde de cobalt dans le ferrite et d'hématite dans la magnétite a été exposée lors de la caractérisation des oxydes par diffraction des rayons X. Une autre méthode peut

s'avérer utile pour la détermination des impuretés en présence, la spectrométrie d'émission atomique.

IV.2.4.1. ICP-AES et ICP-MS

Lors de la synthèse, des éléments tels que le sodium ou le calcium peuvent se retrouver piégés dans le solide. Ceux-ci proviennent de la synthèse des poudres. L'analyse par DRX ne détecte que des phases dont la concentration est supérieure à quelques %. La spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) permet, après dissolution du matériau, d'obtenir une information sur les éléments présents.

La magnétite et les deux ferrites ont été dissous par une attaque acide (2/3 HCl, 1/3 HNO₃ concentrés) avant d'être analysés par ICP-AES.

La technique d'ionisation des éléments par couplage inductif associé à un plasma (Inductively Coupled Plasma) consiste à faire passer une solution aqueuse contenant le ou les éléments à analyser à travers une torche plasma. Un plasma est un gaz ionisé, caractérisé par la présence d'électrons libres ayant une température comprise entre 6000 et 10000K. Le plasma à couplage inductif est formé à partir d'une décharge électrique qui excite un gaz plasmagène (généralement de l'argon) circulant à travers une série de tubes de quartz (torche) entourés d'une spire (bobine d'induction). Celle-ci est reliée à un générateur de radiofréquence. Le passage de courant électrique dans la bobine d'induction permet la formation d'un champ électromagnétique. Une étincelle se forme donc dans la torche qui est alimentée en argon, est permet l'ionisation de celui-ci selon la réaction suivante :



Les électrons, accélérés par le champ magnétique, amplifient le phénomène jusqu'à ionisation totale du gaz. Le liquide à analyser est alors ionisé à son tour dès son arrivée dans la torche. Une analyse élémentaire est donc possible.

L'échantillon est prélevé à l'aide d'une pompe péristaltique. Il passe ensuite à travers un nébuliseur lui permettant de passer sous forme d'aérosol constitué de gouttelettes de liquide d'environ une dizaine de micromètres de diamètre. Ces gouttelettes entrent ensuite dans le plasma et sont alors ionisées.

La technique ICP-AES (Absorption Emission Spectroscopy) consiste à analyser le rayonnement émis par les éléments lors de leur retour à l'état fondamental. Chaque élément émet un rayonnement à une longueur d'onde caractéristique. Ceux-ci traversent un système optique puis sont focalisés sur un détecteur CID (caméra vidéo) qui permet alors l'analyse et l'identification des éléments en présence.

L'analyse des éléments est rendue quantitative par un étalonnage réalisé avant chaque série de mesure avec des solutions étalons commerciales, ainsi que par des points de contrôle effectués à partir de solutions commerciales différentes des précédentes.

L'appareillage disponible au laboratoire est un iCAP 6500 de chez *Thermo Electron Corporation*.

Lorsque l'échantillon à analyser est présent en très faible quantité (< 10 ppb), l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy) est utilisé. Le système de torche est le même que pour l'ICP-AES mais le système d'analyse est dans ce cas un spectromètre de masse.

A la sortie de la torche, une partie du plasma est échantillonnée par un premier orifice (1 mm de diamètre) au sommet du premier cône (sampler), puis se détend sous l'effet du vide (1-2 mbar). Ceci permet de passer de la pression atmosphérique au vide secondaire du spectromètre de masse. L'échantillon voit également sa température réduite par ce système. Le passage à travers un deuxième cône échantillonneur (skimmer) permet d'écarter à nouveau le signal puis celui-ci est focalisé par un faisceau de lentilles ioniques et dirigé vers un spectromètre de masse quadripolaire.

Celui-ci joue le rôle d'un filtre en détectant les éléments en fonction de leur rapport masse/charge. Seuls les éléments désirés atteignent alors le détecteur. Un multiplicateur d'électrons permet d'augmenter l'intensité du signal et donc d'avoir une très grande sensibilité.

Tout comme pour l'ICP-AES, l'analyse des éléments est rendue quantitative par un étalonnage et des points de contrôle. De plus la présence d'un étalon interne (^{89}Y) permet de s'affranchir d'une dérive éventuelle de l'appareil.

L'ICP-MS utilisé est le 810/820-MS de chez *Varian Incorporation*.

Les limites de détection et de quantification de ces deux méthodes d'analyse sont données en annexe 4.

Les principales impuretés présentes dans les trois oxydes utilisés sont indiquées dans le tableau IV-3.

Tableau IV - 3 : Impuretés principales (% massique) présentes dans les poudres

Particules	<i>CoFe₂O₄</i>	<i>NiFe₂O₄</i>	<i>Fe₃O₄</i>
Impuretés	Na (0,6)	Na (0,5)	Na (0,7)
(% massique)	Mg (0,5)	Co (0,2)	
	Ca (0,3)	Ca (0,1)	

Des impuretés dues aux méthodes de fabrications des poudres sont également présentes mais en plus faibles quantités.

IV.2.4.2. Lavage des poudres

Le pourcentage massique de certains éléments étant assez élevé, le lavage des poudres est alors nécessaire avant toute expérience.

Celui-ci consiste en la mise en contact du solide avec des solutions acides et/ou basiques afin de désorber les éléments en surface de la poudre puis à des rinçages à l'eau ultra pure. Les protocoles optimisés (Barale-2006) sont donnés en annexe 3. Ceux-ci sont jugés suffisants lorsque le PZC des oxydes reste constant d'un lavage à l'autre. Les variations de point de charge nulle des solides étudiés sont données dans le tableau IV - 4.

Tableau IV - 4 : PZC des ferrites de cobalt et de nickel et de la magnétite avant et après lavage

Particules	$CoFe_2O_4$	$NiFe_2O_4$	Fe_3O_4
PZC avant lavage	$11 \pm 0,2$	$11 \pm 0,2$	$4 \pm 0,2$
PZC après lavage	$6,4 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,2$

IV.3. Méthodes

IV.3.1. Détermination des propriétés acide-base

IV.3.1.1. Titrage de masse à 25°C

Le point de charge nulle est mesuré grâce à un titrage de masse. Cette méthode repose sur le fait qu'une augmentation de la masse de solide dans une suspension, contenant au départ un électrolyte à pH fixé, provoque une évolution de son pH avec la variation de la concentration en poudre. Cette évolution, lorsque la concentration augmente, tend vers une valeur stable correspondant au PZC (Tewari-1976), et ce pour les trois milieux de départ (acide, basique et neutre). Rappelons que le PZC correspond au pH où la charge de surface est nulle, c'est à dire que le nombre de groupements fonctionnels positifs est égal au nombre de groupements fonctionnels négatifs. Les courbes de titrage de masse sont données en annexe 5.

IV.3.1.2. Zétamétrie

La mesure de la mobilité électrophorétique des particules, c'est à dire leur vitesse lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique, permet de déterminer leur potentiel zêta. L'équation de base, pour une particule sphérique, est de la forme :

$$v = \mu_E E$$

Equation IV - 5

où v est la vitesse des particules, μ_E leur mobilité électrophorétique et E le champ électrique appliqué.

En présence de particules poreuses ayant une double couche fine, il a été démontré que le champ appliqué est modifié. Overbeek (Overbeek-1952) a démontré que l'équation IV – 5 est toujours valable mais que le champ E n'est alors que local. La relation entre la vitesse de la particule et le champ électrique appliqué devient donc :

$$v = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \right) E \quad \text{Equation IV - 6}$$

où

- v est la vitesse des particules
- ε_0 et ε_r , respectivement les permittivités du vide et du milieu
- η la viscosité du fluide

Soit :

$$\mu_E = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \quad \text{Equation IV - 7}$$

Dans le cas d'une double couche épaisse (Hückel-1924), le champ électrique est peu affecté par les particules. L'équation est donc :

$$\mu_E = \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{3\eta} \quad \text{Equation IV - 8}$$

La contradiction entre les deux formules a été résolue par Henry (Henry-1931) qui a pris en compte la façon dont les particules influent sur les lignes de champ à leur voisinage (figure IV – 6).

Afin d'étudier l'effet de l'épaisseur de la double couche sur la mobilité, Henry a calculé μ_E pour des particules sphériques ayant une épaisseur de la double couche arbitraire et en supposant que la densité de charge n'est pas affectée par le champ appliqué. Cette hypothèse est valide à condition que le potentiel ζ soit suffisamment faible. Pour déterminer la mobilité électrophorétique d'une particule avec un faible potentiel ζ , il est alors nécessaire de résoudre l'équation de Stokes (équation IV – 9) avec comme contraintes le fait que la vitesse tend vers zéro à forte distance de la particule et que la force appliquée sur celle-ci est nulle.

$$\eta \nabla^2 v - \nabla p = \rho_e \nabla \Psi \quad \text{Equation IV - 9}$$

où ρ_e est la densité volumique de charge, η la viscosité du fluide, Ψ le potentiel électrique local, v la vitesse du fluide et p la pression appliquée. Avec $\nabla v = 0$ puisque le fluide est incompressible.

La mobilité électrophorétique est donc obtenue avec la relation :

$$\mu_E = \left(\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta}{3\eta} \right) f_1(\kappa a) \quad \text{Equation IV - 10}$$

où la fonction $f_1(\kappa a)$ (équation IV – 11), améliorée par Ohshima (Ohshima-1994), permet de prendre en compte les variations d'épaisseur de la double couche.

$$f_1(\kappa a) = 1 + \frac{1}{2[1 + (\delta/\kappa a)]^3} \quad \text{Equation IV - 11}$$

avec :

$$\delta = \frac{2,5}{[1 + 2.\exp(-\kappa a)]} \quad \text{Equation IV - 12}$$

Lorsque l'épaisseur de la double couche est plus faible que le rayon de la particule ($\kappa a \gg 1$), les lignes de champ électriques sont considérées parallèles à la surface de la particule (figure IV - 6). $f_1(\kappa a)$ vaut alors 2/3 et la mobilité électrophorétique est exprimée par l'équation de Schmoluchowski (Schmoluchowski-1921) :

$$\mu_E = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta}{\eta} \quad \text{Equation IV - 13}$$

Lorsque $\kappa a \ll 1$, c'est à dire lorsque l'épaisseur de la double couche est supérieure au rayon de la particule, les lignes de champ électrique sont très peu perturbées (figure IV - 6). L'équation IV – 14 est donc obtenue.

$$\mu_E = \frac{2}{3} \left[\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta}{\eta} \right] \quad \text{Equation IV - 14}$$

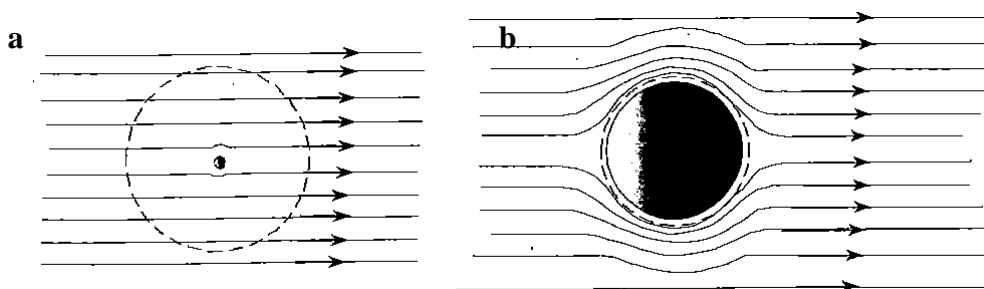


Figure IV - 6 : Effet de la taille de la particule sur les lignes de champ électrique. (a) : $\kappa a \ll 1$, (b) : $\kappa a \gg 1$. La ligne en pointillée est à une distance $1/\kappa$ de la surface de la particule (Hunter-2001)

La mesure de μ_E permet donc de calculer le potentiel ζ qui ne peut être mesuré directement.

IV.3.1.3. Titration potentiométrique

Le titrage potentiométrique, aussi appelé titrage acide-base, permet de déterminer les propriétés acido-basique d'une surface, notamment les pK et la densité de sites de surface.

IV.3.1.3.1. Principe

Dans un premier temps, un titrage sans solide, appelé blanc, est effectué. Il permet de mesurer la perte en protons due à l'électrolyte et à l'appareillage. On réalise ensuite un titrage en présence de la poudre étudiée en conservant les mêmes conditions expérimentales. La soustraction de la courbe du blanc à celle du titrage de la poudre permet de déterminer la quantité de protons réellement adsorbés ou désorbés par la surface du solide, et ainsi de remonter à la charge de surface. Celle-ci est calculée, en utilisant le modèle 2-pK (chapitre III) à partir de l'équation d'électroneutralité IV - 15.

$$\sigma_0 = [\equiv XOH_2^+] - [\equiv XO^-] = [H^+] - [OH^-] + [B^+] - [A^-] \quad \text{Equation IV - 15}$$

où :

- $[\equiv XOH_2^+]$ et $[\equiv XO^-]$ sont respectivement les concentrations en sites positifs et négatifs à la surface
- $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont les concentrations mesurées à l'aide de l'électrode pH
- $[B^+]$ et $[A^-]$ sont respectivement les concentrations en base et en acide ajoutés lors du titrage

La courbe représentant la charge de surface en fonction du pH permet d'obtenir la densité de sites et le PZC (voir chapitre III). La modélisation de celle-ci permet la détermination des constantes acide-base du solide dans le modèle 2-pK.

IV.3.1.3.2. Hydratation des poudres

En premier lieu, il est nécessaire de connaître le temps d'hydratation de la poudre utilisée, c'est à dire le temps de contact minimum pour que la surface soit en équilibre avec la solution. Celui-ci est déterminé en mesurant l'évolution du pH en fonction du temps.

Celui de la magnétite, qui a été décrit en détail par Mansour (Mansour-2007) se situe entre 5 h et 10 h, ceux du ferrite de cobalt et du ferrite de nickel sont du même ordre de grandeur. Ainsi, 24 h de contact entre le solide et la solution seront nécessaires avant chaque essai.

IV.3.1.3.3. Conditions expérimentales

Les titrages acide-base des trois poudres étudiées ont été réalisés à 25°C dans deux études précédentes (Barale-2006, Mansour-2007).

Les concentrations en solide dans le réacteur sont de 10 g/L pour la magnétite et de 20 g/L pour les ferrites et celle en KCl de 10^{-2} M. La température est stabilisée à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ à l'aide d'un bain thermostaté. Après 24 h d'hydratation, le pH est fixé à 4 par ajout de HCl 0,1 M pour les ferrites et le dosage se fait par ajouts successifs de 10 μL de KOH 0,1 M à l'aide d'une chaîne de titrage automatique (Dosimat 765 de chez *Metrohm* et logiciel développé au LECIME). Pour la magnétite, deux titrages sont effectués en sens inverse. Le pH après hydratation est de 5,9. Le titrage est alors réalisé en deux parties afin d'éviter la dissolution de la poudre à pH très acide, respectivement avec KOH 0,1 M et HCl 0,1 M.

IV.3.1.4. Modélisation des courbes de titrage

Les courbes de titrage réalisées précédemment (Barale-2006, Mansour-2007) ont été modélisées à l'aide du code de calcul FITEQL 4.0 (Herbelin-1999) d'après le modèle 2-pK monosite et le modèle électrostatique de Stern (Basic Stern Model, BSM) (voir chapitre III). Le modèle BSM a été choisi car il permet de traiter le cas des complexes de sphère externe, qui sont placés dans le plan de Stern.

Les paramètres expérimentaux nécessaires à l'utilisation du code FITEQL sont :

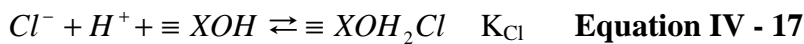
- la surface spécifique du solide
- la concentration du solide en suspension
- la concentration en protons libres en solution (correspondant aux valeurs de pH mesurées)
- la force ionique fixée par le sel de fond ($I = 0,01$)

Les paramètres ajustables dans le modèle 2-pK/BSM sont les deux constantes acide-base pK_+ et pK_- , la densité de site, la capacitance et les deux constantes de sorption des ions du sel de fond pour la surface, pK_K et pK_{Cl} .

Ceci constitue un nombre trop important de paramètres pour qu'ils puissent être ajustés à partir de la courbe de titrage.

Ainsi, la densité de site de surface a été choisie à 10 at.nm^{-2} pour chacun des solides. A partir d'images obtenues au MEB (Barale-2008), il n'a pas été possible de déterminer la nature des faces exposées à la solution, une valeur du même ordre que celle de la densité moyenne des atomes d'oxygène pouvant être adsorbés à la surface des oxydes a donc été adoptée. Par exemple, la densité de sites de la face (113) de l'hématite est de $4,1 \text{ at.nm}^{-2}$ pour les groupements hydroxyles monocoordinés et doublement coordinés (Barron-1996).

Les équilibres correspondants à la sorption des ions du sel de fond sont :



où :



Les équations précédentes permettent d'obtenir les relations suivantes :

$$K_K = \frac{K_-}{K'_K} \quad \text{Equation IV - 20}$$

$$K_{Cl} = \frac{K_+}{K'_{Cl}} \quad \text{Equation IV - 21}$$

D'après Christl (Christl-1999), des constantes égales pour K^+ et Cl^- et pour les trois solides ont été prises en compte :

$$pK'_K = pK'_{Cl} = 2,5$$

Les deux constantes d'acidité sont reliées par :

$$\frac{\log K_+ + \log K_-}{2} = PZC \quad \text{Equation IV - 22}$$

Finalement, les paramètres ajustés sont la différence entre pK, ΔpK et la capacitance. L'optimisation de ces paramètres s'effectue de façon à minimiser le carré des écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à travers le WSOS/DF (weighted sum of squares divided by degree of freedom).

Les paramètres fixés et ajustés sont donnés dans le tableau IV – 5.

Tableau IV - 5 : Paramètres utiles à la modélisation et données acido-basiques déterminées à partir du code FITEQL (Herbelin-1999) avec le modèle 2pK/BSM

Paramètres	Ferrite de cobalt	Ferrite de nickel	Magnétite
Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)	17	60	1,7
Concentration du solide en suspension ($g \cdot L^{-1}$)	20	20	10
Force ionique (M)	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
Densité de sites de surface ($at \cdot nm^{-2}$)	10	10	10
pK'_K, pK'_{Cl}	2,5	2,5	2,5
Capacitance ($F \cdot m^{-2}$)	2,2	3,5	1,6
$\log K_+$	4,8	7,7	6,3
$\log K_-$	-8,6	-8,5	-6,5

IV.3.2. Sorption

IV.3.2.1. Conditions expérimentales

Les expériences de sorption ont été réalisées à 25°C et 50°C. La méthode utilisée est celle des batchs. Une quantité fixe de poudre (20 mg) est introduite dans un flacon en PEHD (polyéthylène haute densité) puis une solution contenant le sel de fond à la concentration souhaitée est ajoutée. Comme il a été vu précédemment, un temps de contact minimum est nécessaire entre le solide et la solution afin que l'hydratation de la poudre soit optimum. L'échantillon est donc mis sous agitation durant le temps nécessaire (24 h) avant que l'élément d'intérêt ne soit ajouté à la solution. Pour les différentes séries de mesure, la concentration en solide choisie est de 0,4 g/L² et celle en sel de fond (KCl³) de 10⁻⁴ M. Le

² Une concentration de 400 ppm a été choisie pour deux raisons. Premièrement, la zétamétrie ne permet de travailler que pour une concentration en solide comprise entre 100 et 1000 ppm. Deuxièmement, une quantité suffisante en poudre doit être utilisée pour que les différents phénomènes

cobalt ou le nickel sont ensuite ajoutés à la solution pour obtenir la concentration souhaitée puis celle-ci est placée 5 min sous ultrasons et laissée sous agitation le temps nécessaire. Celui-ci est déterminé préalablement par une étude de cinétique. Le pH final des échantillons est mesuré puis ils sont filtrés avec un filtre en acétate de cellulose (0,2 µm) et acidifiés (1% en acide nitrique) pour stabiliser les solutions de cations avant l'analyse.

Pour les échantillons réalisés à 50°C une étuve munie d'une table d'agitation a été utilisée.

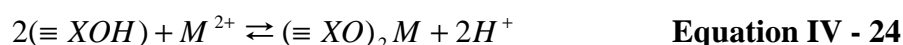
Les analyses des solutions de sorption ont été réalisées par ICP-AES et ICP-MS. Les principes de fonctionnement de ces deux appareils ainsi que les limites de détection et de quantification déterminées pour les éléments étudiés sont donnés en annexe 4.

IV.3.2.2. Modélisation des courbes de sorption

Les paramètres obtenus grâce à la modélisation des courbes de titrage acide-base (tableau IV-5) ont été utilisés pour la modélisation des courbes de sorption par le logiciel ECOSAT (Keizer-2009). Le logiciel FITEQL n'a pu être utilisé pour la modélisation des courbes de sorption car il ne prend pas en compte le phénomène de précipitation.

Le modèle choisi pour réaliser la modélisation est également le 2-pK/BSM. Différentes réactions de complexation et de précipitation de surface sont implémentées dans le logiciel et testées pour chacun des systèmes.

Réactions de complexation de surfaces prises en compte :

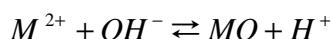


Réactions de précipitation de surface prises en compte :



soient observés, mais elle ne doit pas être trop forte pour qu'en cas de présence de plusieurs mécanismes l'un d'eux soit pas prépondérant par rapport à l'autre, comme par exemple la précipitation vis-à-vis de la complexation.

³ KCl étant considéré comme indifférent vis-à-vis des oxydes, c'est donc ce sel de fond qui a été choisi pour réaliser les différentes expériences (Hunter-2001).



Equation IV - 27

Les constantes de complexation et les produits de solubilité de ces espèces sont ajustés manuellement. Le choix de la courbe la plus représentative du système se fait par le calcul des écarts entre les points expérimentaux et ceux résultants de la modélisation.

Le choix des complexes et des réactions de précipitation sera discuté dans le chapitre V. Les constantes des réactions seront données dans le même chapitre.

Il faut noter que la force ionique varie avec la concentration en chlorure de cobalt ou de nickel en solution. Cette variation est prise en compte lors de la modélisation.

IV.3.3. XPS

L'analyse de la surface d'un matériau par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X permet de connaître :

- les éléments présents en surface (à l'exception de H et He) ;
- les états chimiques de ces éléments ;
- la proportion de ces états chimiques pour chaque élément.

IV.3.3.1. Principe de fonctionnement et appareillage

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X permet de déterminer la composition de l'extrême surface (10 nm) d'un matériau, elle est basée sur la détermination, à haute résolution, de l'énergie de liaison des électrons issus des niveaux de cœur émis par effet photoélectrique sous irradiation par un rayonnement X (figure IV - 7). Le principe est le suivant : sous l'effet d'une radiation incidente $h\nu$ du domaine des rayons X, un atome est ionisé et émet un électron appelé photoélectron.

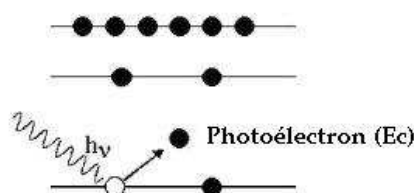


Figure IV - 7 : Principe de la photoémission

L'énergie de liaison du photoélectron est déduite de l'énergie cinétique mesurée par le spectromètre à partir de la relation suivante :

$$h\nu = E_c + E_l(1s) + \Phi_{spectro}$$

Equation IV - 28

où :

- $h\nu$ est l'énergie des photons incidents
- E_c et $E_l(1s)$ sont respectivement les énergies cinétique et de liaison de l'orbitale 1s du photoélectron éjecté
- $\Phi_{spectro}$ est le travail de sortie du spectromètre

La valeur de $\Phi_{spectro}$ doit être déterminée en utilisant des solides de référence. Pour des échantillons isolants, un terme supplémentaire relié à l'effet de charge doit être rajouté.

Il faut noter que l'énergie de liaison varie en fonction de l'environnement chimique de l'élément photoionisé et de son degré d'oxydation.

L'appareil utilisé est un spectromètre XPS Escalab 250 de chez *Thermo Fisher Scientific* (figure IV - 8). La source de photons utilisée est une raie monochromatisée $K\alpha$ émise par des cibles d'aluminium (énergie de 1486,6 eV). La tension utilisée est de 15 kV, pour une puissance de 150 Watts. L'angle d'émergence est de 90° . Les analyses peuvent être couplées, le cas échéant, à des séquences d'abrasion ionique par bombardement d'ions argon de manière à obtenir un profil des espèces en surface. Cette méthode est intéressante dans le cas où l'épaisseur de la couche à analyser est supérieure à la profondeur de résolution de l'XPS (environ 10 nm).

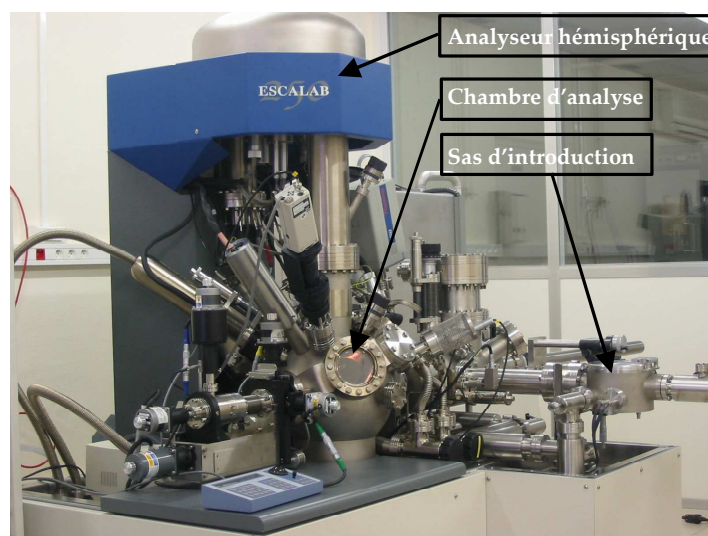


Figure IV - 8 : Appareillage XPS utilisé lors de l'étude

IV.3.3.2. *Echantillons d'oxydes témoins*

Une fois les spectres XPS obtenus, une décomposition est nécessaire. Les énergies des pics observés sont comparées avec les valeurs disponibles dans des tables de références. Afin d'avoir une meilleure comparaison, des échantillons témoins, de divers oxydes pouvant être obtenus à la surface des matériaux, ont été analysés. Les énergies des pics utilisées par la suite pour la décomposition des spectres, sont données dans le tableau IV – 6.

Tableau IV - 6 : Energies caractéristiques des espèces étudiées - (a) : Grosvenor-2006, (b) : Galtayries-1999, (c) : Kim-1998, (d) : McIntyre-1975

Espèces	<i>Ni(OH)₂</i>	<i>NiO</i>	<i>Co(OH)₂</i>	<i>CoO</i>
Raie	Ni 2p3	Ni 2p3	Co 2p3	Co 2p3
Energie Ech. Témoins	855,8 eV	854 eV	781,2 eV	781 eV
Energie Bibliographie	855,5 eV (a)	853,9 eV (a), (b)	780,7 eV (c)	779,7 eV (c)
	855,6 eV (d)	854 eV (d)	781 eV (d)	780 eV (d)

Les spectres de *NiO* et *Ni(OH)₂* indiquent la présence de multiplet (Ni 2p3) pour ces deux espèces. Dans le tableau IV – 6, les énergies d’un seul pic de ce multiplet sont comparées. Les énergies de l’oxyde et de l’hydroxyde d’un même élément, étant distinctes d’environ 1 eV, leur différenciation est donc possible.

IV.4. Potentiel d’écoulement

La connaissance des propriétés de surface des parois du circuit primaire est nécessaire si l’on veut pouvoir les comparer aux charges de surface des produits de corrosion afin de mieux comprendre leur comportement dans le fluide. Dans ce but, leur étude par la méthode du potentiel d’écoulement a été réalisée.

IV.4.1. Appareillage et principe de fonctionnement

Ces expériences ont été réalisées au KIT de Karlsruhe à l’aide d’un Zétamètre SurPASS de chez *Anton Paar* (figure IV - 9).



Figure IV - 9 : Zétamètre utilisé pour effectuer les mesures de potentiel d’écoulement

Deux échantillons identiques sont placés l'un en face de l'autre dans l'appareil. Lorsqu'une pression est appliquée sur le liquide placé entre ces deux plaques, les charges de la partie mobile de la double couche sont mises en mouvement par le fluide (figure IV – 10). Il se forme alors un courant d'écoulement I_s . La différence de potentiel électrique résultant de ce déséquilibre de charges génère un courant de conduction, I_c , opposé au flux de la solution et donc à I_s . Un état stationnaire est rapidement atteint, se traduisant par l'égalité de ces deux courants :

$$I = I_c + I_s = 0$$

Equation IV - 29

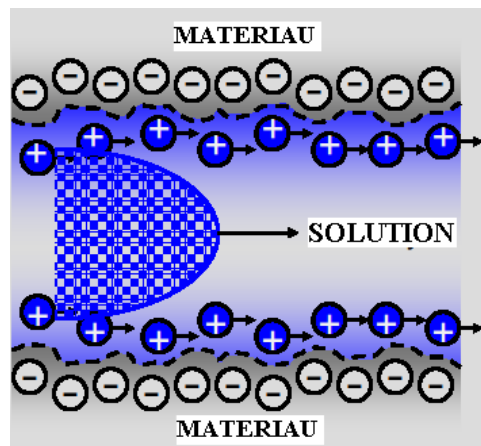


Figure IV - 10 : Origine de la différence de potentiel

Une différence de potentiel électrique, représentant le potentiel d'écoulement ΔU , est alors mesurable aux extrémités des solides (figure IV – 11) en fonction de la pression exercée sur le fluide (ΔP).

Le potentiel zêta du matériau est obtenu par la formule :

$$\zeta = \frac{\Delta U}{\Delta P} \times \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} \times \kappa_B$$

Equation IV - 30

avec η , ε et κ_B étant respectivement la viscosité, la constante diélectrique et la conductivité de la solution et ε_0 la permittivité du vide.

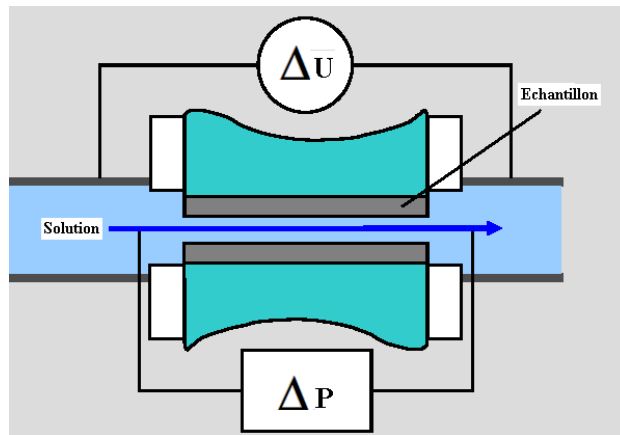


Figure IV - 11 : Schéma de la mise en place des échantillons dans le zétamètre

IV.4.2. Conditions expérimentales

L’Inconel 690, le Zircaloy 4 et l’acier inoxydable 304L ont été étudiés. Ceux-ci ont été polis (granulométrie 600 μm). Pour chaque matériau deux échantillons ont été vieillis 80 jours en autoclave avec un milieu primaire (1000 ppm de bore, 2 ppm de lithine, 30 $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ d’hydrogène, 360°C⁴). L’électrolyte utilisé est NaNO_3 (10^{-2} et 10^{-3} M). La distance entre les deux plaques d’échantillon est de 100 μm .

⁴ La température utilisée est plus haute que celle du circuit primaire afin d’accélérer le phénomène d’oxydation.

V. Etude des mécanismes de sorption dans le circuit primaire des centrales REP

V.1. Système Ni^{2+} - ferrite de cobalt

V.1.1. Cinétique de sorption

Préalablement aux mesures proprement dites de la quantité sorbée en fonction du pH, il est nécessaire de connaître la cinétique de la réaction afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour être à l'équilibre. Pour cela, des essais en batch ont été réalisés à des temps variables, tous les paramètres étant égaux par ailleurs. La concentration initiale en nickel a été choisie à 10^{-6} M et le pH à 6 dans le but de limiter le risque de précipitation. La figure V – 1 représente l'évolution de la quantité de nickel sorbée sur le ferrite de cobalt, exprimée en atomes de nickel par nm^2 de surface, en fonction du temps de contact. Celui-ci varie entre 1 h et 24 h.

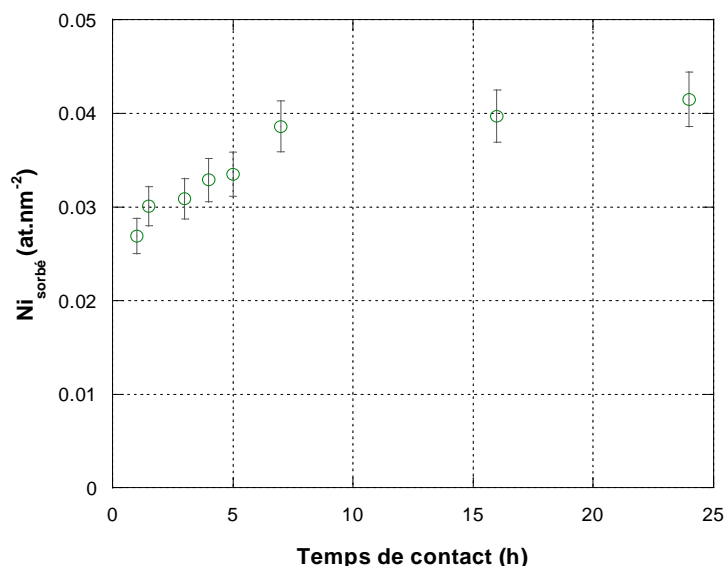


Figure V - 1 : Evolution de la quantité de nickel sorbée sur le ferrite de cobalt en fonction du temps (25°C, $[\text{KCl}] = 10^{-4}$ M, $[\text{NiCl}_2] = 10^{-6}$ M, $[\text{CoFe}_2\text{O}_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, pH = 6)

Un palier de sorption est atteint à partir de 7 heures. Pour la suite des expériences, la solution de chlorure de nickel a donc été laissée en contact avec le ferrite de cobalt durant **8 heures** avant d'être filtrée.

V.1.2. Influence du pH sur la quantité de nickel sorbée

Le temps de contact optimum ayant été déterminé, les mesures de sorption en fonction du pH ont été réalisées pour quatre concentrations initiales en chlorure de nickel, à savoir 10^{-6} M, 10^{-5} M, $5 \cdot 10^{-5}$ M et 10^{-4} M. Les figures V – 2 et V – 3 regroupent les résultats.

Les courbes observées ont une allure caractéristique de la sorption de cations sur les oxydes (Christl-1999, Ridley-1999) : il y a augmentation de la quantité sorbée en fonction du pH – avec une variation en forme de sigmoïde. Les ions nickel sont donc bien sorbés sur le ferrite de cobalt dans ces conditions.

Un front de sorption s'étalant de pH 5,5 à pH 8 est observé pour les quatre concentrations. La concentration sorbée exprimée en atomes par unité de surface (figure V – 2) atteint $8,5 \text{ at.nm}^{-2}$ pour la concentration la plus élevée en solution. Pour les deux plus faibles concentrations (10^{-6} M et 10^{-5} M) les concentrations sorbées sont aussi exprimées en moles par litre de solution (unité généralement utilisée pour les modélisations). Ces courbes (figure V – 3) montrent qu'à ces concentrations, le nickel est sorbé pratiquement à 100 % à partir de pH 7,5 et pH 9, respectivement.

A cause de la faible solubilité du nickel au-dessus de pH 8, comme le prévoient les calculs de spéciation effectués avec le logiciel JChess (III.7), la complexation de surface peut ne pas être le seul phénomène expliquant la sorption et il faut envisager d'autres mécanismes tels que la précipitation.

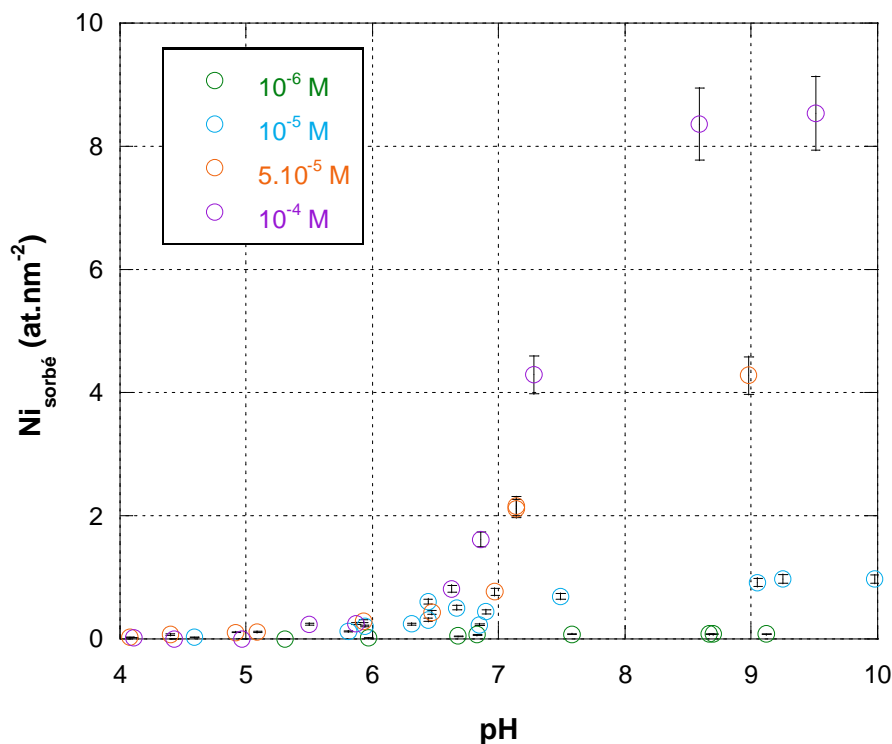


Figure V - 2 : Variation de la concentration en nickel sorbé sur le ferrite de cobalt en fonction du pH (25°C, [KCl] = 10^{-4} M , [NiCl₂] = 10^{-4} M , $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, 10^{-5} M et 10^{-6} M , [CoFe₂O₄] = $0,4 \text{ g.L}^{-1}$, 8 h)

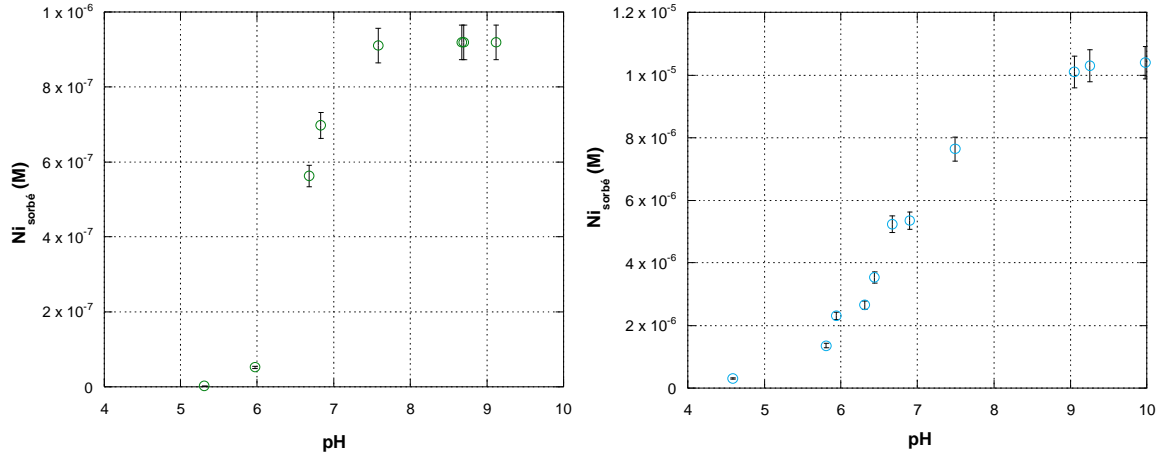


Figure V - 3 : Variation de la concentration en nickel sorbé sur le ferrite de cobalt en fonction du pH (25°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [NiCl₂] = 10⁻⁶ M et 10⁻⁵ M, [CoFe₂O₄] = 0,4 g.L⁻¹, 8 h). La concentration sorbée est exprimée en moles par litre de solution

V.1.3. Détermination de la nature des processus de sorption

Dans la suite du texte et sur les figures, la concentration en cation sur la phase solide (obtenue par différence entre la concentration initiale et la concentration finale en solution) rapportée à la surface du solide, quelque soit le mécanisme de cette sorption, sera notée « concentration sorbée ». Pour comprendre ces mécanismes, il est nécessaire de caractériser le ferrite de cobalt après sorption par des techniques complémentaires (XPS, zétabilité) en comparant les résultats à ceux obtenus avant sorption.

V.1.3.1. XPS

Dans le but de déterminer l'espèce formée à la surface de celui-ci, des analyses XPS ont été réalisées avant et après sorption dans les conditions suivantes :

- 25°C,
- [KCl] = 10⁻⁴ M,
- [NiCl₂] = 10⁻³ M, 10⁻⁵ M, 10⁻⁶ M et 0 M,
- [CoFe₂O₄] = 0,4 g.L⁻¹,
- Temps de contact : 8 h,
- pH 10,5.

Les échantillons ont été filtrés (0,2 µm) puis séchés avant d'être introduits dans l'appareil. La figure V – 4 regroupe les spectres XPS du nickel pour les quatre essais.

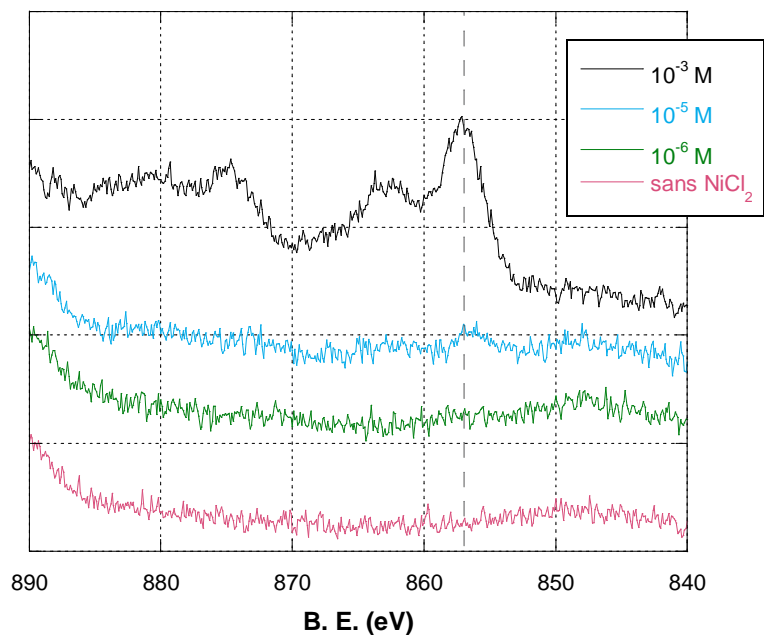


Figure V - 4 : Spectres XPS du nickel avant et après sorption ($[\text{NiCl}_2] = 10^{-3} \text{ M}, 10^{-5} \text{ M}, 10^{-6} \text{ M}$ et 0 M) sur le ferrite de cobalt à pH $10,5^5$ (B.E. représente l'énergie de liaison des électrons)⁶

Les spectres des échantillons sans nickel ou avec une faible concentration (10^{-6} M) n'indiquent pas de bande correspondant à cet élément. Pour les concentrations supérieures ou égales à 10^{-5} M , un multiplet, correspondant à Ni2p3 de l'hydroxyde de nickel (Grosvenor-2006), apparaît sur les spectres entre 856 eV et 863 eV. Son intensité augmente avec la concentration en nickel. Cette analyse montre l'apparition de nickel à la surface du ferrite de cobalt pour des concentrations en chlorure de nickel supérieures ou égales à 10^{-5} M . Celui-ci peut se trouver sous forme d'hydroxyde de nickel.

Les spectres du fer et du cobalt ont également été réalisés sur ces échantillons. Sur ceux du fer, le pic à 711,1 eV correspond à la raie 2p3 de l'élément (Grosvenor-2004). Celui du cobalt indique une structure en trois pics avec des énergies comprises entre 775 eV et 792 eV. Le pic à 780 eV correspond à Co2p3 tandis que ceux à 783 eV et 787 eV sont des pics Auger du fer (2p3) qui interfèrent avec le spectre du cobalt (Tewari-1975). La sorption du nickel ne modifie pas ces spectres.

Les observations XPS indiquent donc la possibilité d'un processus de précipitation à partir d'une concentration en nickel en solution de 10^{-5} M . En deçà de cette concentration, le nickel sorbé n'est pas détecté. Les résultats sont en accord avec les prédictions JChess (paragraphe

⁵ Le pH a été ajusté à 10,5 lors des expériences de sorption afin d'être placé dans des conditions favorables à la précipitation.

⁶ L'ordonnée des spectres XPS représente des coups/s, cependant aucune valeur n'est indiquée car les courbes ont été superposées à différents niveaux pour une meilleure lisibilité.

III.7.1) quant à la possible précipitation de l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ et non de l'oxyde NiO .

V.1.3.2. Influence du nickel sur le PIE de $CoFe_2O_4$

La sorption sous forme de complexes de surface et la précipitation vont modifier la charge de surface du ferrite de cobalt. Celle-ci a été évaluée par zétamétrie pour suivre cette évolution.

De façon à ce que la comparaison avec les courbes de sorption soit possible, les mêmes conditions expérimentales ont été choisies :

- $25^\circ C$,
- Temps d'hydratation 24 h,
- $[KCl] = 10^{-4} M$,
- $[NiCl_2] = 10^{-3} M, 5 \cdot 10^{-5} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M$ et $0 M$,
- $[CoFe_2O_4] = 0,4 g.L^{-1}$.

Les résultats des expériences de zétamétrie sont donnés sur la figure V – 5.

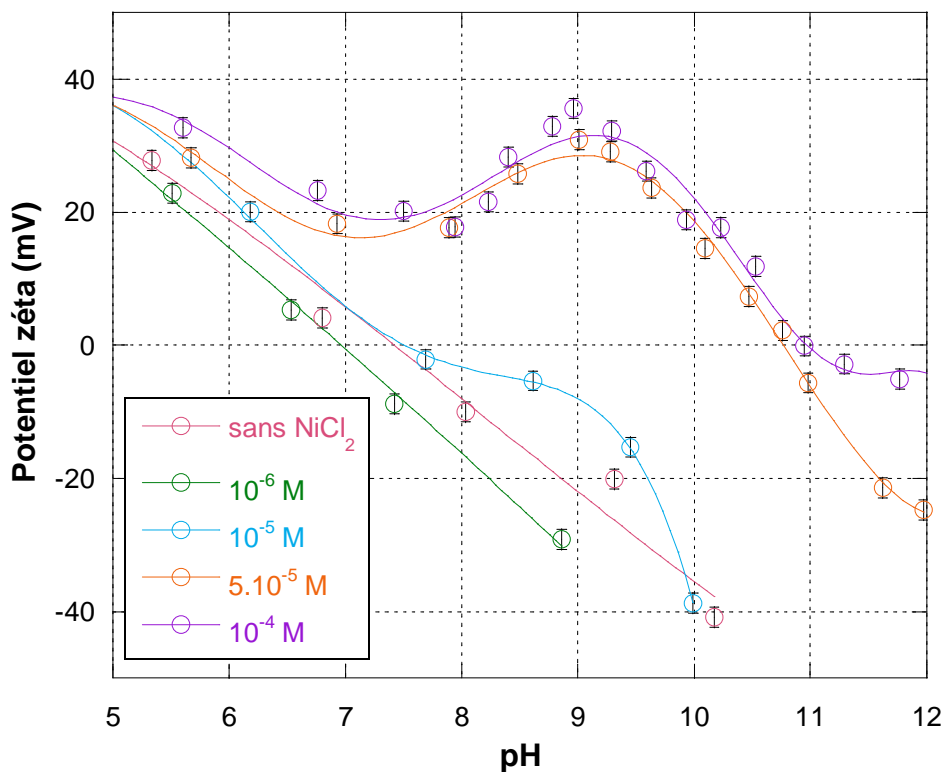


Figure V - 5 : Variation du potentiel zêta du ferrite de cobalt en fonction du pH pour différentes concentrations initiales en chlorure de nickel ($25^\circ C$, $[KCl] = 10^{-4} M$, $[NiCl_2] = 10^{-4} M, 5 \cdot 10^{-5} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M$ et $0 M$, $[CoFe_2O_4] = 0,4 g.L^{-1}$)

En l'absence ou pour une faible concentration (10^{-6} M) en nickel, le point isoélectrique obtenu est de $6,9 \pm 0,1$, ce qui est concordant avec les mesures antérieures pour le ferrite de cobalt (Barale-2006). A une concentration de 10^{-5} M, les courbes montrent une légère augmentation du potentiel zêta entre pH 8 et pH 10, sans modification significative du PIE. Pour les deux concentrations les plus hautes ($5 \cdot 10^{-5}$ M et 10^{-4} M), on observe un décalage positif entre pH 5 et pH 7, puis une forte augmentation du potentiel zêta avec un maximum aux alentours de pH 9. Pour ces deux concentrations le PIE est de 11.

Le décalage positif entre pH 5 et 7 peut être dû à la formation d'un complexe à la surface du solide, rendant celle-ci moins négative. Le saut de potentiel dans la gamme de pH 8 – 10, avec l'apparition d'un maximum pour les fortes teneurs en nickel, indique l'apparition d'une espèce autre que $CoFe_2O_4$, avec un point isoélectrique beaucoup plus élevé.

D'après les résultats des analyses XPS, pour 10^{-3} M en chlorure de nickel, un précipité d'hydroxyde de nickel est formé en surface. Le PIE de cette espèce d'après la littérature (11,1 à 12) (Parks-1965) coïncide avec celui obtenu avec les courbes de zétamétrie à $5 \cdot 10^{-5}$ M et 10^{-4} M.

L'ensemble de ces résultats valide la présence d'un précipité de $Ni(OH)_2$, ce qui est en accord avec la modélisation JChess.

La courbe à 10^{-5} M indique un léger décalage en potentiel de pH 8 à pH 10, pH correspondant à l'intervalle de formation de l'hydroxyde. Or, les analyses XPS (figure V – 4) semblent indiquer la présence d'une très faible quantité d'hydroxyde de nickel. Il est donc probable que le précipité commence à se former dès une concentration initiale en chlorure de nickel de 10^{-5} M et à pH 8.

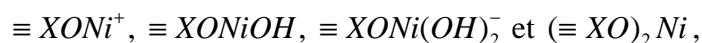
Les analyses XPS et la zétamétrie ont permis de montrer la présence d'un précipité d'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ en surface du ferrite de cobalt, pour les expériences de sorption dont la concentration initiale en chlorure de nickel est supérieure ou égale à 10^{-5} M et pour des pH supérieurs à 7. A des pH et des concentrations plus faibles, un mécanisme de sorption faisant appel à la formation de complexes de surface peut être envisagé. Les méthodes précédentes n'ont pas permis d'identifier la nature de ces complexes de surface. La zétamétrie a simplement montré que, à pH inférieur à 7, la sorption conduit à une charge de surface plus positive.

V.1.4. Modélisation des courbes de sorption

V.1.4.1. Choix des espèces

Les analyses de surface réalisées par XPS et l'évolution du point isoélectrique imposent la présence d'hydroxyde de nickel : $Ni(OH)_2$, pour les conditions de pH et de concentration où la précipitation se produit.

Par ailleurs, les complexes de surface suivants peuvent être envisagés :



avec une préférence pour les complexes positifs ou neutres, afin de respecter l'évolution du potentiel zêta à pH inférieur à 7.

La modélisation a été réalisée comme décrit dans le paragraphe IV.3.2. Les paramètres acide-base, sont ceux pris en compte par le modèle 2-pK/BSM (Basic Stern Model) (tableau IV – 5), d'après les titrages réalisés par Barale (Barale-2006).

Pour chaque courbe de sorption, l'ajustement par rapport aux points expérimentaux a été réalisé de façon à obtenir la plus faible erreur possible, en faisant varier les constantes de formation des espèces envisagées.

Le produit de solubilité de $Ni(OH)_2$ a été considéré comme une variable ajustable bien que des valeurs soient disponibles dans la littérature. En effet, celle-ci varie fortement avec les conditions de synthèse du précipité, ou son vieillissement (Marthur-1998, Osinska-2004, Plyasunova-1998b).

Parmi les quatre complexes de surface proposés ci-dessus et testés pour la modélisation des courbes de sorption, seuls deux, $\equiv XONi^+$ et $\equiv XONiOH$, ont permis un ajustement correct par rapport aux points expérimentaux à 10^{-6} M et un seul, $\equiv XONi^+$, à 10^{-4} M (figure V – 6). Pour réaliser cette modélisation, les paramètres choisis sont ceux donnés dans le tableau IV – 5. Le modèle pris en compte est le 2-pK/BSM.

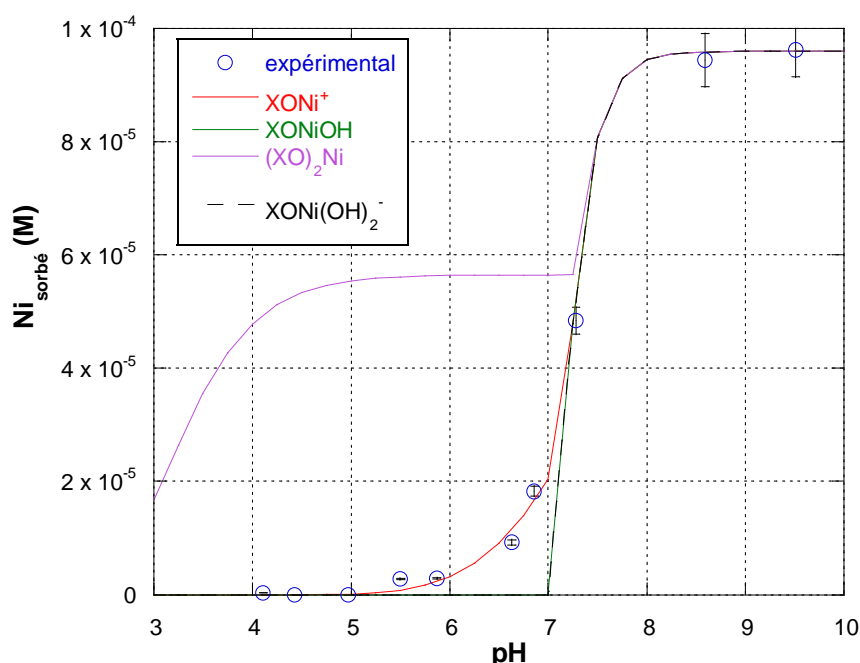


Figure V - 6 : Variation de la concentration en nickel sorbé sur le ferrite de cobalt en fonction du pH pour différents complexes de surface (25°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [NiCl₂] = 10⁻⁴ M, [CoFe₂O₄] = 0,4 g.L⁻¹, 8 h)

Afin de faire un choix entre $\equiv XONi^+$ et $\equiv XONiOH$, pour une concentration initiale en chlorure de nickel de 10^{-6} M, la charge de surface induite par chacun d'eux a été comparée à celle observée par zétamétrie pour un pH de 7. Les équations prises en compte pour ce calcul sont les suivantes :

- pour le complexe monodentate positif :

$$\sigma_0 = [\equiv XOH_2^+] - [\equiv XO^-] + [\equiv XONi^+] \quad \text{Equation V - 1}$$

- pour le complexe monodentate neutre :

$$\sigma_0 = [\equiv XOH_2^+] - [\equiv XO^-] \quad \text{Equation V - 2}$$

La figure V – 7 représente la charge de surface du ferrite de cobalt en présence de chlorure de nickel pour une concentration initiale de 10^{-6} M.

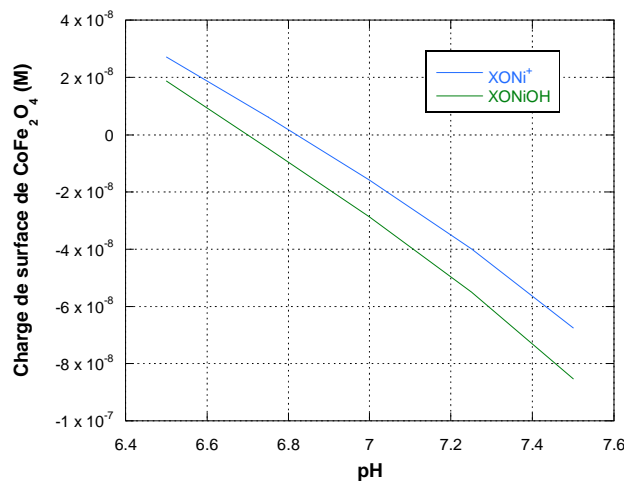


Figure V - 7 : Evolution de la charge de surface du ferrite de cobalt en présence de chlorure de nickel à 10^{-6} M en fonction du pH

La charge de surface induite par le complexe $\equiv XONi^+$ est plus positive que celle imposée par $\equiv XONiOH$ et correspond mieux à l'évolution observée par zétamétrie. C'est donc le complexe monodentate positif qui est choisi pour modéliser les données de sorption.

V.1.4.2. Calcul des constantes

Les courbes obtenues pour les quatre concentrations indiquent un front de sorption s'étalant de pH 5,5 à pH 8. Pour les deux concentrations les plus faibles (10^{-5} M et 10^{-6} M), les courbes

se modélisent avec le seul phénomène de complexation de surface, ce qui est en accord avec le produit de solubilité de l'hydroxyde. Pour les deux concentrations supérieures ($5 \cdot 10^{-5}$ M et 10^{-4} M) l'ajustement des courbes est le meilleur lorsque la précipitation et la complexation sont prises en compte simultanément. Il est également visible que la quantité de nickel précipité augmente avec la concentration initiale en ions. Cependant la courbe réalisée à 10^{-5} M indique une moins bonne corrélation entre la modélisation et les points expérimentaux que celles aux trois autres concentrations. Dans les quatre cas, la modélisation est effectuée avec le complexe de surface $\equiv XONi^+$ et le précipité $Ni(OH)_2$.

D'après cette modélisation (figure V – 8) la complexation de surface est seule présente jusqu'à une concentration de 10^{-5} M alors que la précipitation de surface apparaît pour des concentrations supérieures. La plus faible corrélation entre la modélisation et les points expérimentaux de la courbe à 10^{-5} M est expliquée par la présence probable d'une très faible quantité de précipité. En effet, les spectres XPS réalisés à cette concentration indiquent la présence de $Ni(OH)_2$ et la zétamétrie montre qu'un léger décalage vers les potentiels positifs est visible entre pH 8 et pH 10, correspondant à l'apparition de cette espèce. La prise en compte du précipité pour la modélisation n'a cependant pas permis d'obtenir un meilleur ajustement à cette concentration.

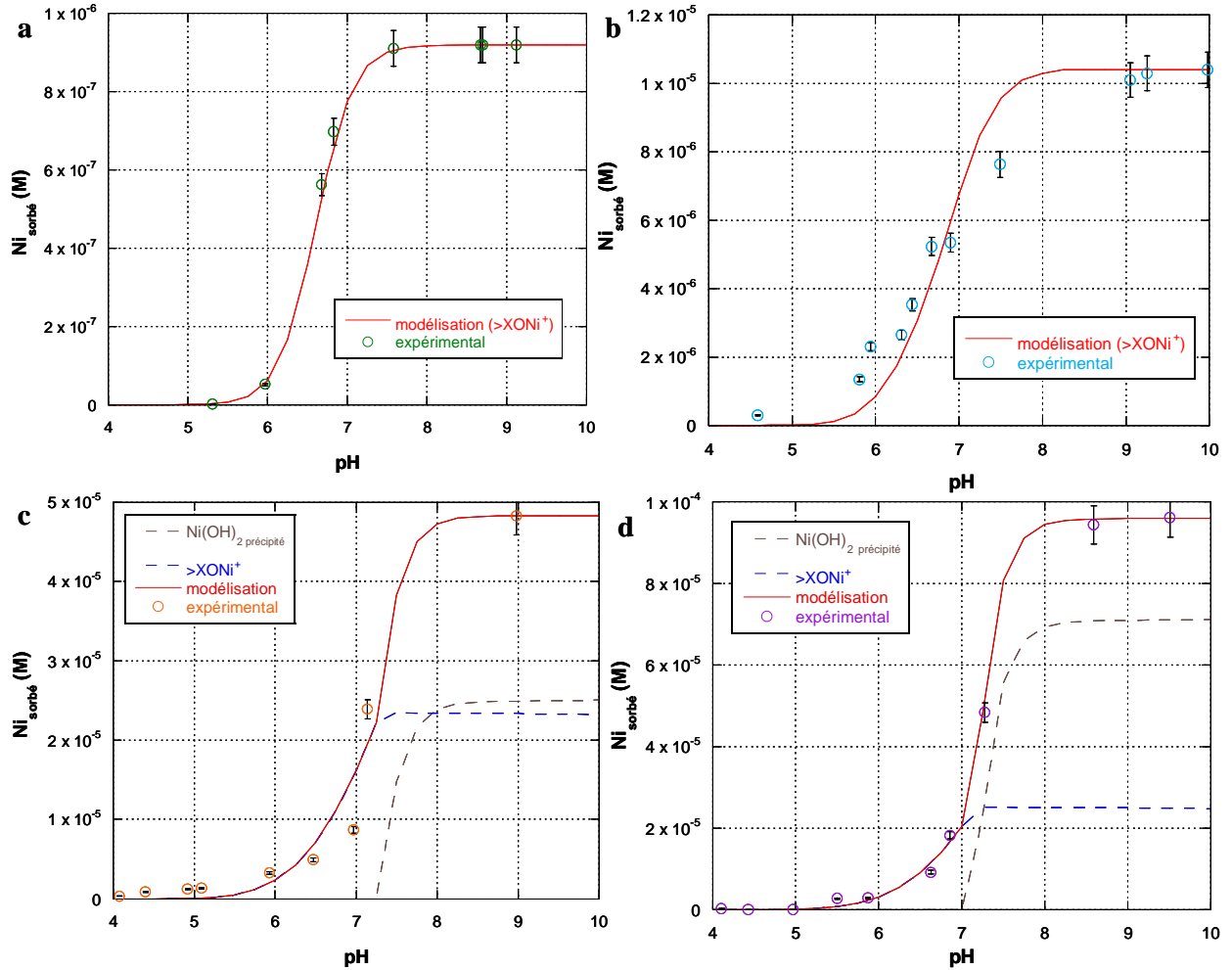
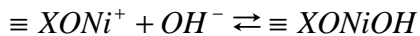


Figure V - 8 : Evolution de la quantité de nickel sorbée en moles par litre de solution (a, b, c, d : 10^{-6} M, 10^{-5} M, $5 \cdot 10^{-5}$ M, 10^{-4} M respectivement) sur le ferrite de cobalt. (valeurs expérimentales (O) et modélisation de la quantité sorbée totale (—) par complexation (- -) et par précipitation (- · -)) (25°C , $[\text{KCl}] = 10^{-4}$ M, $[\text{CoFe}_2\text{O}_4] = 0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 8 h)

Pour les pH les plus élevés, le complexe $\equiv \text{XONi}^+$ ne devrait plus être présent dans la solution du fait de la grande concentration en ions OH^- . Il est probable que ces deux espèces réagissent l'une avec l'autre (équation V - 3) pour former $\equiv \text{XONiOH}$.



Equation V - 3

Le logiciel ne pouvant pas prendre en compte la formation de deux complexes successivement, il a été choisi de modéliser avec $\equiv \text{XONi}^+$, sachant qu'à pH élevé cette espèce réagit avec les ions OH^- de la solution pour former un autre complexe.

Tableau V - 1 : Logarithme des constantes de complexation et de solubilité, déterminées à l'aide du logiciel ECOSAT (2-pK/BSM) pour le système nickel / ferrite de cobalt

Espèce		
Concentration initiale	$\equiv XONi^+$	$Ni(OH)_2$
10^{-6} M	-2,3	/
10^{-5} M	-2,3	/
5.10^{-5} M	-2,3	-18
10^{-4} M	-2,2	-18

Grâce à la modélisation des courbes de sorption les constantes de complexation et de solubilité ont été obtenues pour chaque concentration (tableau V – 1). Les valeurs moyennes, pour ce système, sont :

$$- \log K_{\equiv XONi^+} = -2,25 \pm 0,05$$

$$- \log K_{Ni(OH)_2} = -18$$

Dans la littérature, des valeurs pour le $\log K_{Ni(OH)_2}$ sont comprises dans un intervalle allant de -10,5 à -19 (Baes-1986, Baumgarten-1997, Chen-2009, Plyasunova-1998b, Zhu-2002). La constante obtenue par modélisation des courbes de sorption est cohérente avec les données bibliographiques⁷.

➔ **Complexe de surface présent : $\equiv XONi^+$, $\log K_{\equiv XONi^+} = -2,25 \pm 0,05$**

➔ **Précipité de surface présent : $Ni(OH)_2$, $\log K_{Ni(OH)_2} = -18$**

V.1.5. Conclusion

Les diverses expériences et analyses réalisées sur le système $Ni^{2+}/CoFe_2O_4$ indiquent que la complexation de surface est le seul phénomène entrant en jeu pour des concentrations inférieures à 10^{-5} M. Ce phénomène est accompagné de la précipitation de $Ni(OH)_2$ à partir de pH 7 lorsque la teneur initiale en nickel en solution est égale ou supérieure à 10^{-5} M. Le complexe $\equiv XONi^+$ se forme à partir de pH 5,5 puis réagit probablement avec les OH^- de la solution pour former $\equiv XONiOH$ pour des pH plus élevés. Les constantes de ces espèces déterminées à l'aide du logiciel ECOSAT sont $\log K_{\equiv XONi^+} = -2,25 \pm 0,05$ et $\log K_{Ni(OH)_2} = -18$.

⁷ Rappelons que ce grand intervalle pour la valeur de $\log K_{Ni(OH)_2}$ dépend du mode et du temps de formation de l'espèce ainsi que du temps depuis lequel elle a été formée (Marthur-1998, Osinska-2004, Plyasunova-1998b).

V.2. Système Co^{2+} - ferrite de nickel

Les expérimentations sur le système $\text{Co}^{2+} / \text{NiFe}_2\text{O}_4$, ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que pour le système $\text{Ni}^{2+} / \text{CoFe}_2\text{O}_4$, de façon à ce qu'une comparaison puisse être effectuée.

V.2.1. Cinétique de sorption

A 25°C , le temps de contact minimum pour la sorption du cobalt sur le ferrite de nickel est de 5 heures (figure V – 9). Tout comme pour les expériences de sorption du nickel sur le ferrite de cobalt, **8 heures** de contact seront retenues pour les expériences de sorption.

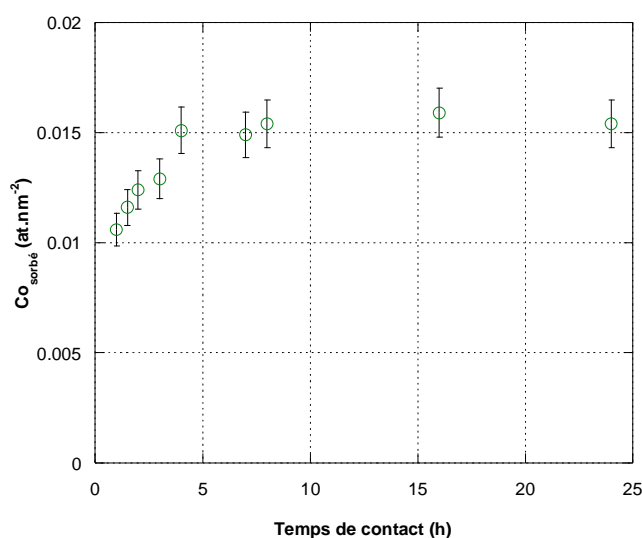


Figure V - 9 : Evolution de la quantité de cobalt sorbée sur le ferrite de nickel en fonction du temps (25°C , $[\text{KCl}] = 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{CoCl}_2] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{NiFe}_2\text{O}_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$)

V.2.2. Influence du pH sur la quantité de cobalt sorbée

La sorption du cobalt à différentes concentrations initiales est représentée sur la figure V - 10. Pour ce système, comme pour le précédent, la présence simultanée de deux phénomènes (complexation de surface et précipitation) peut être supposée, du fait que le palier est atteint pour des pH élevés, de la valeur de la constante de solubilité de l'hydroxyde de cobalt, mais également des prédictions JChess.

Le front de sorption est visible à partir de pH 6 et un palier de sorption est atteint à partir de pH 9. En comparaison au système précédent, la sorption débute pour des pH légèrement plus élevés. Les concentrations sorbées en at.nm^{-2} sont plus faibles pour le cobalt sur le ferrite de nickel que pour le nickel sur le ferrite de cobalt. Ceci peut être expliqué par la différence entre les surfaces spécifiques des deux solides (60 et $17 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivement). Le rapport des concentrations sorbées pour les deux éléments (pour des concentrations en solution et des pH comparables) est approximativement égal au rapport inverse des surfaces spécifiques (environ 0,3).

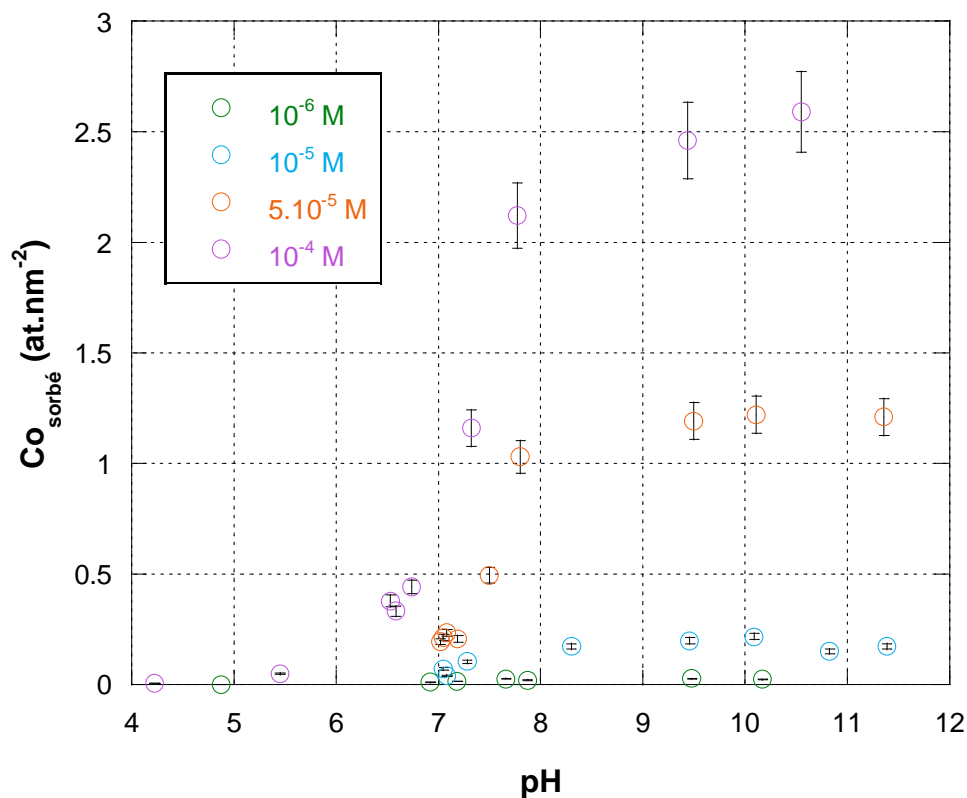


Figure V - 10 : Variation de la concentration en cobalt sorbé sur le ferrite de nickel en fonction du pH (25°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [CoCl₂] = 10⁻⁴ M, 5.10⁻⁵ M, 10⁻⁵ M et 10⁻⁶ M, [NiFe₂O₄] = 0,4 g.L⁻¹, 8 h)

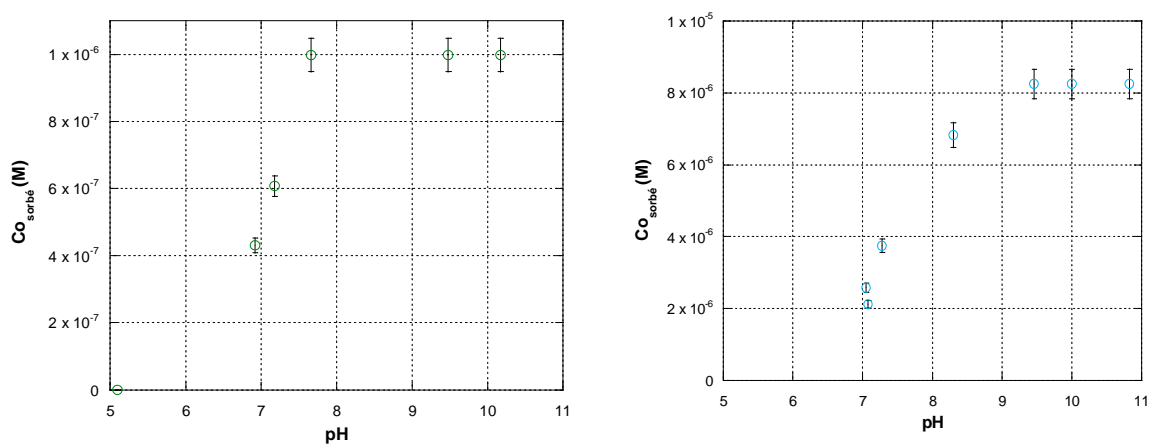


Figure V - 11 : Variation de la concentration en cobalt sorbé en moles par litre de solution sur le ferrite de nickel en fonction du pH (25°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [CoCl₂] = 10⁻⁶ M et 10⁻⁵ M, [NiFe₂O₄] = 0,4 g.L⁻¹, 8 h)

V.2.3. Détermination de la nature des processus de sorption

V.2.3.1. XPS

Afin de vérifier l'hypothèse faite quant à la présence d'un précipité à la surface de l'oxyde aux fortes concentrations en chlorure de cobalt, l'analyse de la poudre avant et après sorption (conditions identiques aux expériences de sorption décrites précédemment) du chlorure de cobalt à 10^{-3} M, a été réalisée par XPS. Les spectres sont représentés sur la figure V – 12.

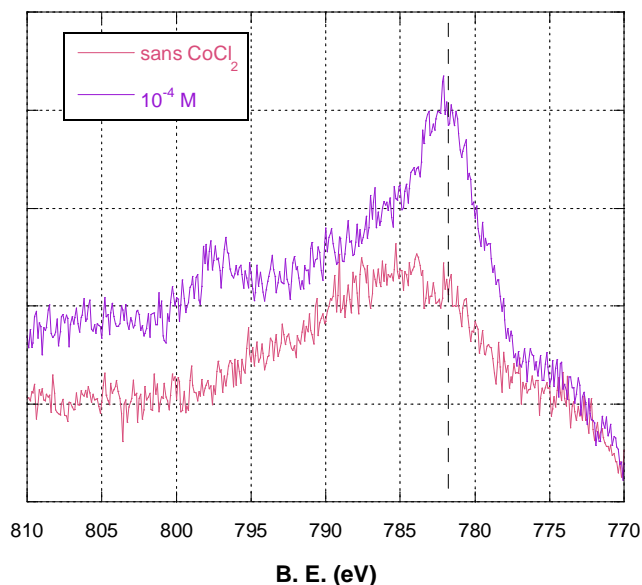


Figure V - 12 : Spectres XPS du cobalt avant et après sorption ($[\text{CoCl}_2] = 10^{-3}$ M, pH 10,5) sur le ferrite de nickel (B.E. représente l'énergie de liaison des électrons)

La bande comprise entre 780 et 790 eV sur le spectre avant sorption correspond à un pic Auger du nickel. Afin de décomposer le spectre après sorption du cobalt et de pouvoir comparer les deux résultats, les paramètres de cette bande (énergies de début et de fin de la bande) ont été maintenus constants. Sur le spectre après sorption du chlorure de cobalt à 10^{-3} M, un multiplet correspondant au cobalt 2p3 peut être observé entre 778 eV et 801 eV. La décomposition du spectre indique la présence possible d'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$ à 781,5 eV et de $\text{Co}2\text{p}1$ à 797,5 eV. Cette observation est en accord avec les prédictions JChess et la constante de solubilité de l'hydroxyde de cobalt.

Afin de supprimer les pics Augers du nickel, un changement de source pourrait être envisagé pour des expériences ultérieures.

V.2.3.2. Influence du cobalt sur le PIE de NiFe_2O_4

L'influence du cobalt sur le point isoélectrique du ferrite de nickel est représentée sur la figure V – 13. Les mesures ont été réalisées pour les conditions expérimentales suivantes :

- 25°C,
- Temps d'hydratation 24 h,
- $[KCl] = 10^{-4} \text{ M}$,
- $[CoCl_2] = 10^{-3} \text{ M}, 10^{-5} \text{ M}, 10^{-6} \text{ M}$ et 0 M,
- $[NiFe_2O_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$.

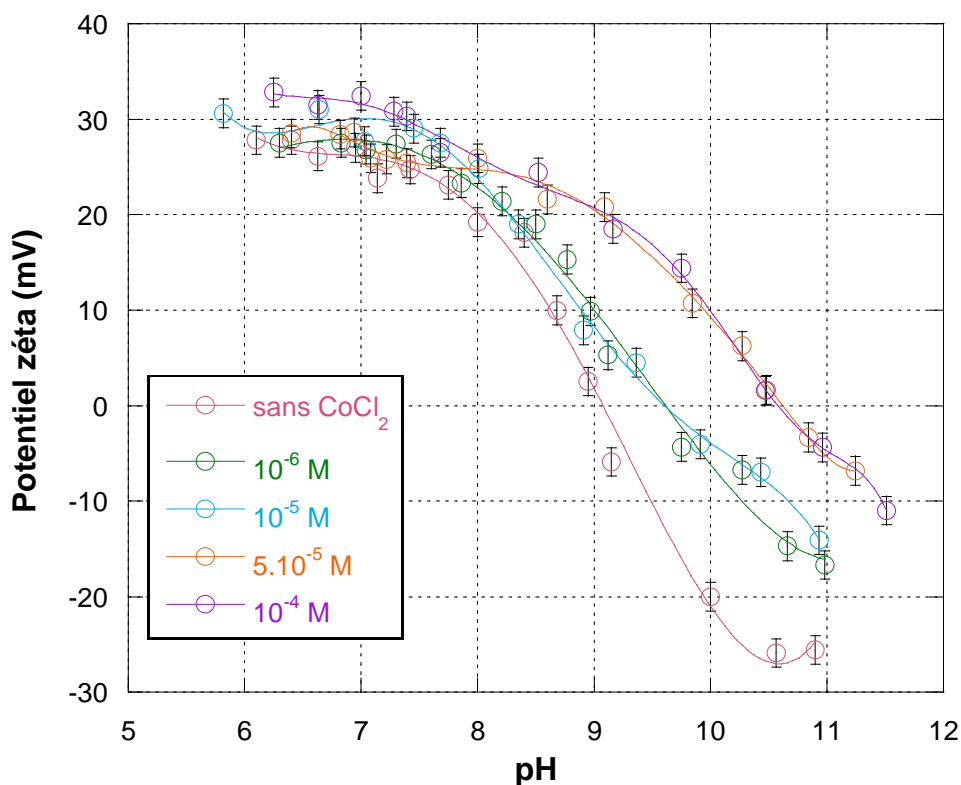


Figure V - 13 : Variation du potentiel zêta du ferrite de nickel en fonction du pH pour différentes concentrations initiales en chlorure de cobalt (25°C, $[KCl] = 10^{-4} \text{ M}$, $[CoCl_2] = 10^{-4} \text{ M}, 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}, 10^{-5} \text{ M}, 10^{-6} \text{ M}$ et 0 M, $[NiFe_2O_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$)

Le PIE de la poudre en l'absence de chlorure de cobalt est de 9,1. Les mesures antérieures (Barale-2006) ont donné une valeur de 9,4, ce qui est proche, sachant que le ferrite de nickel présente une certaine instabilité. Un décalage des courbes et un déplacement du PIE à 9,6 est observé pour les deux concentrations les plus faibles (10^{-6} M et 10^{-5} M). Ceci peut être interprété par la formation d'un complexe de surface qui rend la charge de surface plus positive. Ce décalage est plus important (PIE à 10,6) pour les concentrations supérieures, mais les courbes ne présentent pas de maximum comme cela a été observé dans le cas du nickel sorbé sur le ferrite de cobalt. Un point d'inflexion est simplement observé, ce qui ne permet pas d'affirmer aussi nettement que dans le cas précédent, la formation d'une nouvelle phase. Cependant, comme la valeur du PIE correspond à celle donnée dans la littérature pour $Co(OH)_2$ (Jurkiewicz-1986), à cause de la présence d'un point d'inflexion et compte tenu des résultats de l'analyse XPS, l'hypothèse de la formation de cet hydroxyde, à partir d'une concentration en cobalt de $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ et d'un pH compris entre 7 et 9, a été faite.

Une expérience menée par Tewari et al. (Tewari-1975) sur l'influence des ions cobalt sur le potentiel zêta d'un ferrite de nickel (figure V - 14) donne un résultat similaire à celui de cette étude, avec cependant une influence beaucoup plus marquée par la présence d'un maximum. Ce résultat confirme la formation d'hydroxyde de cobalt à la surface du ferrite de nickel.

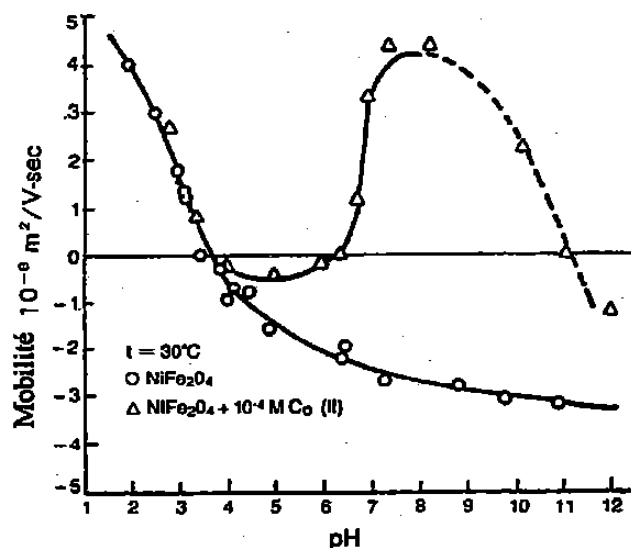
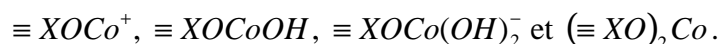


Figure V - 14 : Influence des ions Co^{2+} sur la mobilité électrophorétique et le PIE d'un ferrite de nickel (Tewari-1975)

V.2.4. Modélisation des courbes de sorption

Comme dans le cas du premier système étudié, compte tenu des résultats obtenus par zétamétrie et par les analyses de surface réalisées par XPS, pour les concentrations et les pH les plus élevés, la présence d'un hydroxyde, $\text{Co}(\text{OH})_2$, comme précipité de surface, a été imposée.

Les complexes de surface suivants ont été envisagés :



La constante de solubilité de $\text{Co}(\text{OH})_2$ a été considérée comme variable bien que sa valeur soit disponible dans la littérature. En effet, celle-ci tout comme celle de l'hydroxyde de nickel, varie fortement avec les conditions de synthèse du précipité, ou son vieillissement (Marthur-1998, Plyasunova-1998a).

Dans ce cas également, parmi les quatre complexes proposés ci-dessus et testés pour la modélisation des courbes de sorption, seuls deux, $\equiv \text{XOCO}^+$ et $\equiv \text{XOCO}^{\text{OH}}$, ont permis un ajustement correct par rapport aux points expérimentaux. Le calcul des charges de surface ne permettant pas de privilégier l'un plutôt que l'autre, il a été choisi de prendre $\equiv \text{XOCO}^+$ pour la modélisation comme dans le cas du système nickel/ferrite de cobalt.

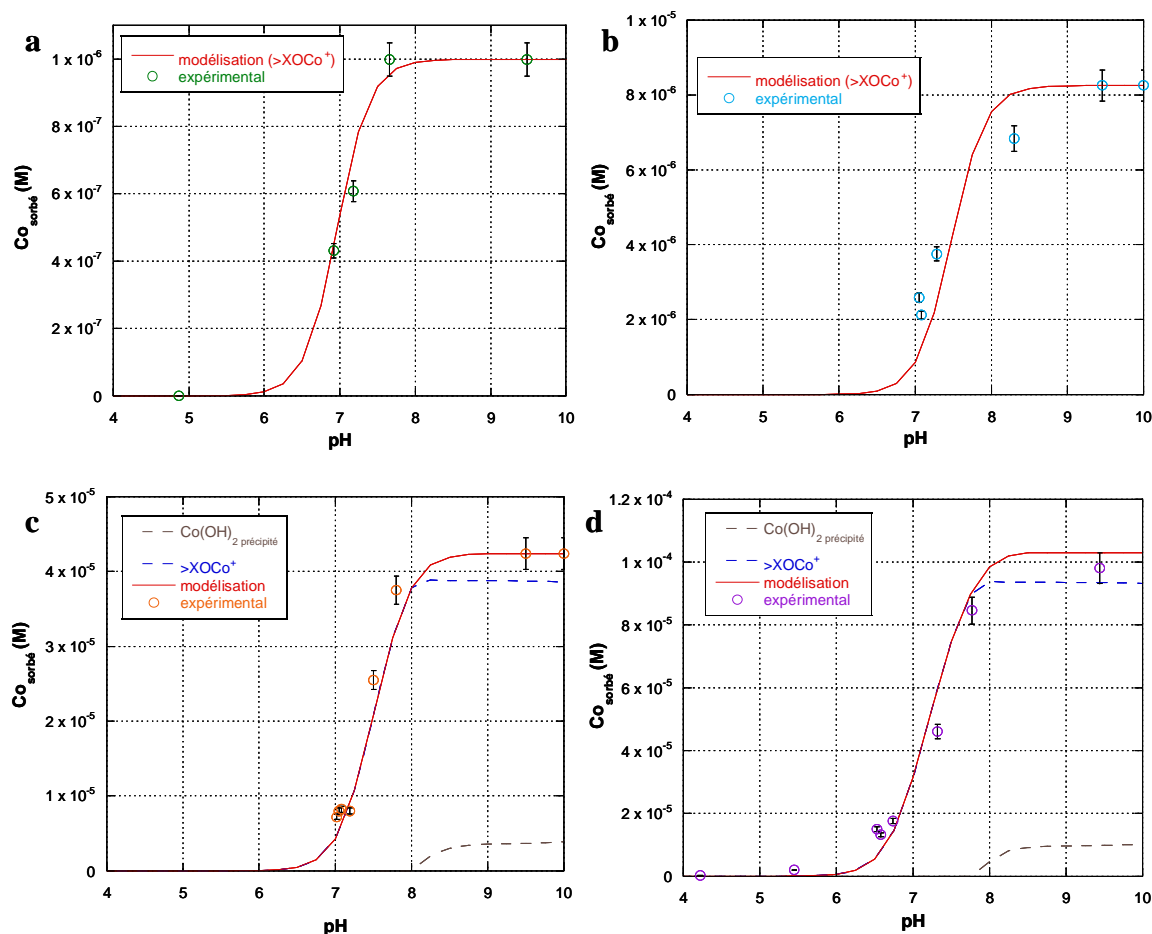


Figure V - 15 : Variation de la concentration en cobalt (a, b, c, d : 10^{-6} M, 10^{-5} M, 5.10^{-5} M, 10^{-4} M respectivement) sorbé en moles par litre de solution sur le ferrite de nickel. (données expérimentales (○) de la modélisation de la quantité sorbée totale (—) par complexation (- -) et par précipitation (- -)) (25°C, [KCl] = 10^{-4} M, [NiFe₂O₄] = 0,4 g.L⁻¹, 8 h)

Le front de sorption des courbes modélisées est compris entre pH 6 et pH 8,5, ce qui est légèrement décalé vers les hauts pH par rapport au premier système. Pour les mesures réalisées à faibles concentrations (10^{-6} M et 10^{-5} M), les courbes sont modélisées uniquement avec le phénomène de complexation de surface. Pour les concentrations supérieures, la précipitation de $Co(OH)_2$ apparaît dès pH 8. Pour ce système également, pour une concentration en chlorure de cobalt supérieure à 10^{-5} M, les deux phénomènes (complexation et précipitation de surface) sont présents simultanément.

Pour les pH élevés, la présence de $\equiv XOCO^+$, formé par réaction du complexe $\equiv XOCO^+$ avec les ions hydroxydes de la solution (équation V - 4), est probable dans ce cas aussi, mais elle ne peut pas être modélisée.



Equation V - 4

Les constantes déterminées à l'aide du logiciel ECOSAT sont données dans le tableau V – 2.

Tableau V - 2 : Logarithme des constantes de complexation et de solubilité, déterminées à l'aide du logiciel ECOSAT (2-pK/BSM) pour le système cobalt / ferrite de nickel

Espèce	$\equiv XOCO^+$	$Co(OH)_2$
Concentration initiale		
10^{-6} M	-2	/
10^{-5} M	-3	/
5.10^{-5} M	-3	-17,5
10^{-4} M	-2,3	-17,5

La moyenne des logK du complexe et du précipité sont donc :

$$- \log K_{\equiv XOCO^+} = -2,5 \pm 0,5$$

$$- \log K_{Co(OH)_2} = -17,5$$

Dans la littérature, $\log K_{Co(OH)_2}$ est compris dans l'intervalle -9,8 à -19,25 (Baes-1986, Baumgarten-1997, Feitknecht-1963, Plyasunova-1998a, Zhu-2002), avec dans ce cas également, l'influence du mode de formation de l'hydroxyde.

La comparaison de l'allure des courbes de ce système avec celles du précédent indique que le phénomène de sorption a lieu pour des pH un peu plus élevés (6 au lieu de 5,5) ainsi que l'apparition du précipité (8 au lieu de 7). Cette observation est en accord avec les données calculées avec JChess (figure III – 11), où le passage de la forme dissoute de l'hydroxyde à sa forme précipité est observé à des concentrations plus faibles en solution pour le nickel que pour le cobalt.

➡ **Complexe de surface présent : $\equiv XOCO^+$, $\log K_{\equiv XOCO^+} = -2,5 \pm 0,5$**

➡ **Précipité de surface présent : $Co(OH)_2$, $\log K_{Co(OH)_2} = -17,5$**

V.2.5. Conclusion

Les diverses expériences et analyses réalisées sur le système $Co^{2+}/NiFe_2O_4$ mènent à plusieurs conclusions. La complexation de surface est le seul phénomène entrant en jeu pour des concentrations inférieures ou égales à 10^{-5} M. Ce phénomène est accompagné de la précipitation de $Co(OH)_2$ à partir de pH 8 lorsque la teneur initiale en chlorure de cobalt en solution augmente. Le complexe $\equiv XOCO^+$ se forme à partir de pH 6 puis, comme dans le cas du système $Ni^{2+}/CoFe_2O_4$, réagit probablement avec les OH^- de la solution pour former $\equiv XOCO^+OH^-$ lorsque le pH augmente. Les constantes déterminées pour le complexe et le précipité de surface à l'aide du logiciel ECOSAT sont $\log K_{\equiv XOCO^+} = -2,5 \pm 0,5$ et $\log K_{Co(OH)_2} = -17,5$.

V.3. Systèmes Co^{2+} et Ni^{2+} - magnétite

La magnétite est, comme les ferrites, un produit de corrosion présent dans le circuit primaire des centrales à eau sous pression. Le comportement des ions nickel et cobalt en présence de cet oxyde a également été étudié.

V.3.1. Cinétiques de sorption

Les cinétiques de sorption des ions cobalt et nickel sur la magnétite ont été réalisées dans les mêmes conditions que sur les ferrites. Le temps de contact minimum afin d'atteindre le plateau est de 8 heures environ (à pH 6) (figure V -16 et figure V - 17). Pour les deux cations, les nombres de sites occupés correspondant au plateau de sorption sont identiques ($0,8 \text{ at.nm}^{-2}$, à pH 6 pour une concentration initiale de 10^{-6} M pour les deux cations). Le comportement des ions cobalt et nickel en présence de magnétite semble donc être identique.

Pour la suite des expériences, les poudres seront laissées en contact avec la solution sous agitation pendant **8 heures**, tout comme pour les ferrites.

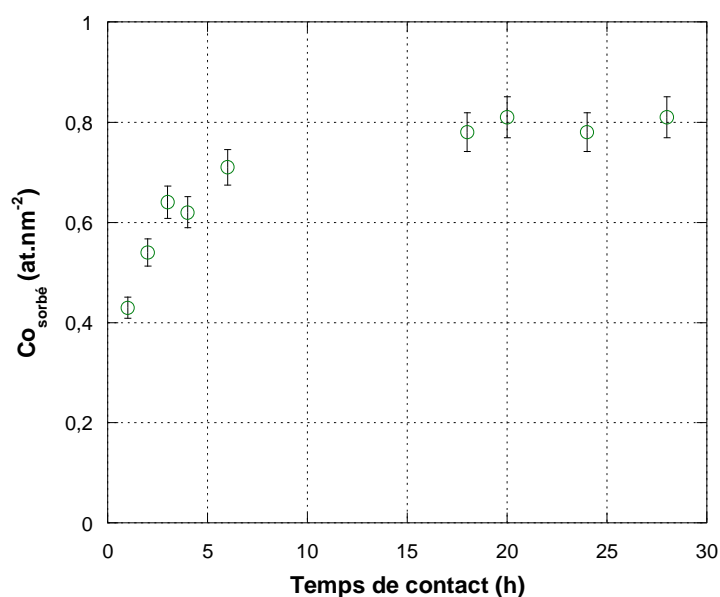


Figure V - 16 : Evolution de la quantité de cobalt sorbée sur la magnétite en fonction du temps (25°C , $[\text{KCl}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{CoCl}_2] = 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, pH 6)

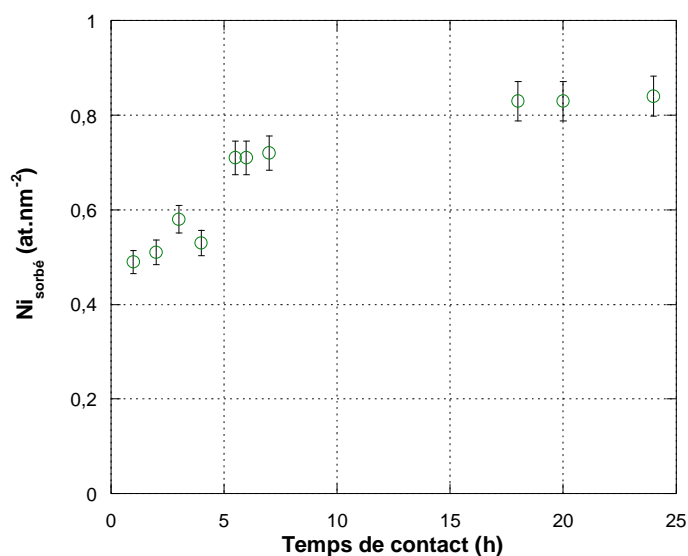


Figure V - 17 : Evolution de la quantité de nickel sorbée sur la magnétite en fonction du temps (25°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [NiCl₂] = 10⁻⁶ M, [Fe₃O₄] = 0,4 g.L⁻¹, pH 6)

V.3.2. Influence du pH sur les quantités de cobalt et de nickel sorbées

La sorption des ions cobalt et nickel sur la magnétite a été réalisée pour des conditions identiques à celles choisies pour les ferrites :

- 25°C,
- [KCl] = 10⁻⁴ M,
- [CoCl₂] ou [NiCl₂] = 10⁻⁴ M, 10⁻⁵ M et 10⁻⁶ M,
- [Fe₃O₄] = 0,4 g.L⁻¹,
- Temps de contact : 8 h,
- Hydratation préalable : 24 h.

Les courbes représentant la sorption du cobalt et du nickel en fonction du pH sont représentées sur les figures V - 18 à V - 21.

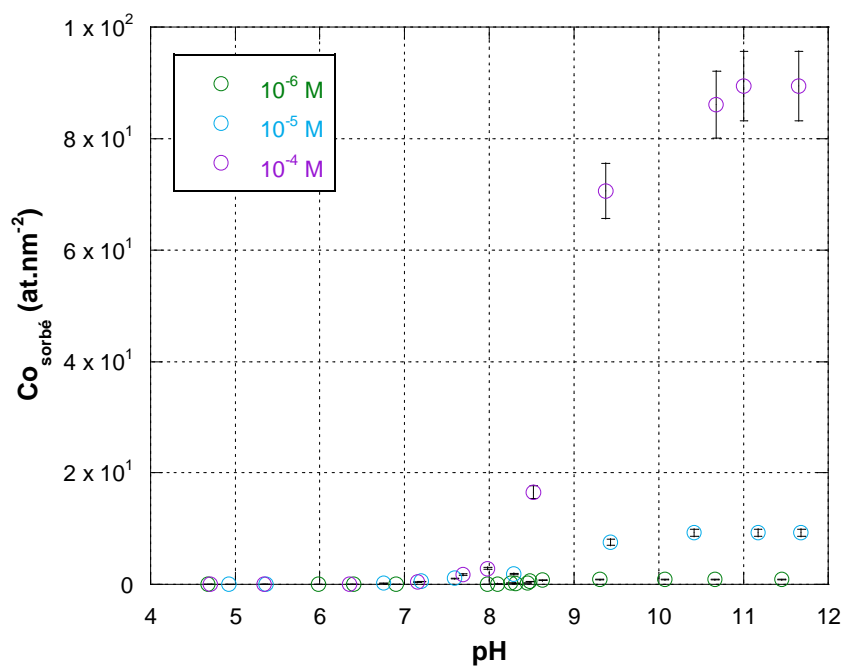


Figure V - 18 : Variation de la concentration en cobalt sorbé sur la magnétite en fonction du pH (25°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [CoCl₂] = 10⁻⁴ M, 10⁻⁵ M et 10⁻⁶ M, [Fe₃O₄] = 0,4 g.L⁻¹, 8 h)

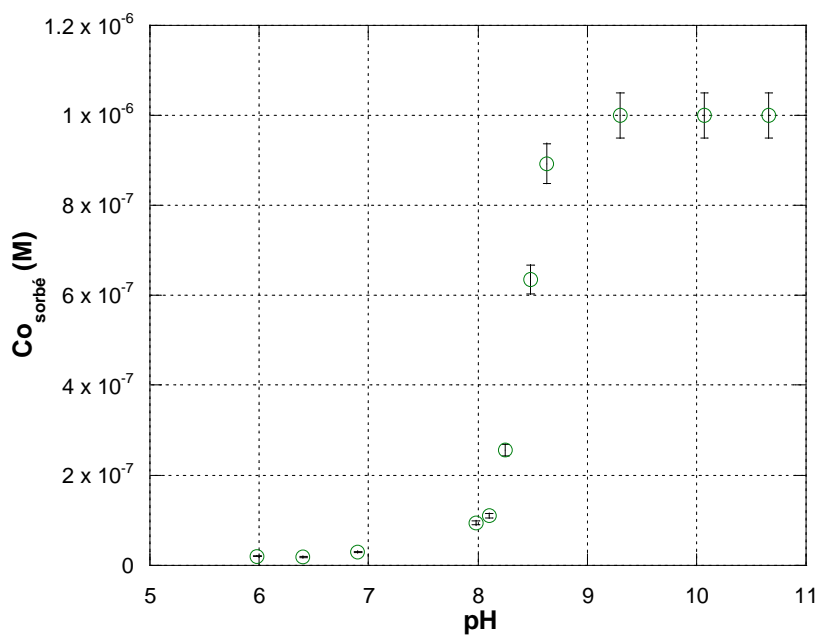


Figure V - 19 : Variation de la concentration en cobalt sorbé en moles par litre de solution sur la magnétite en fonction du pH (25°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [CoCl₂] = 10⁻⁶ M, [Fe₃O₄] = 0,4 g.L⁻¹, 8 h)

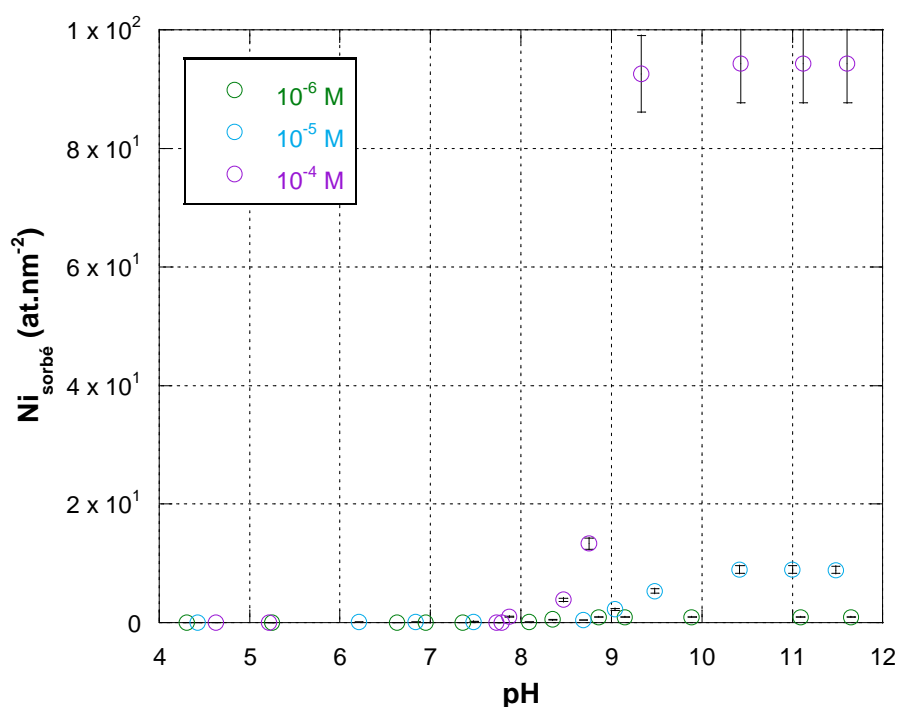


Figure V - 20 : Variation de la concentration en nickel sorbé sur la magnétite en fonction du pH (25°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [CoCl₂] = 10⁻⁴ M, 10⁻⁵ M et 10⁻⁶ M, [Fe₃O₄] = 0,4 g.L⁻¹, 8 h)

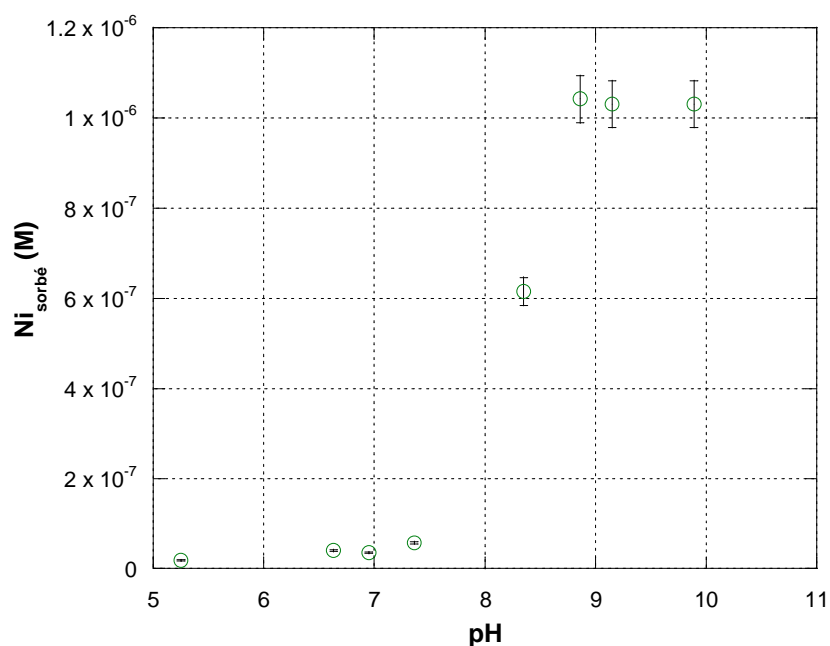


Figure V - 21 : Variation de la concentration en nickel sorbé en moles par litre de solution sur la magnétite en fonction du pH (25°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [CoCl₂] = 10⁻⁶ M, [Fe₃O₄] = 0,4 g.L⁻¹, 8 h)

Pour les deux cations, la courbe à 10⁻⁴ M indique un maximum de sorption pour 90 at.nm⁻². Il semble donc qu'il y ait un processus de précipitation important car la densité de site de

surface de 10 at.nm^{-2} prise en compte pour la modélisation des propriétés acide-base de la magnétite (tableau IV – 5), est largement dépassée. La courbe à 10^{-5} M atteint un palier pour 9 at.nm^{-2} , ce qui est proche du nombre de sites de surface, mais, compte tenu des pH élevés et des observations faites sur les systèmes nickel/ferrite de cobalt et cobalt/ferrite de nickel, à cette concentration également la présence d'un précipité de surface est probable.

Le front de sorption pour le cobalt est compris entre pH 8 et pH 10,5, celui du nickel entre pH 8 et pH 9. Ce décalage est dû à la solubilité plus faible du nickel par rapport à celle du cobalt (Bachet-2008, Plyasunova-1998a, Plyasunova-1998b), qui implique que la précipitation de la première espèce ait lieu pour des pH moins basiques que la seconde. Notons également que, dans les deux cas, le front de sorption débute à des pH plus élevés que dans le cas des ferrites, où celui-ci apparaissait dès pH 5,5 – 6.

V.3.3. Influence du cobalt et du nickel sur le PIE de la magnétite

Pour ces systèmes, les analyses XPS n'ont pas été effectuées par manque de disponibilité de l'appareil. Les conditions expérimentales étant identiques à celles utilisées pour l'étude des systèmes ions/ferrites, il est probable que les précipités formés en surface soient $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$. La zétamétrie de la magnétite en présence de ces cations a été réalisée afin de connaître l'évolution de la charge de surface avec la concentration en ions.

Les figures V – 22 et V - 23, représentent l'évolution du potentiel zêta et du point isoélectrique de la magnétite en présence de cobalt et de nickel à différentes concentrations.

En l'absence de cations en solution, le point isoélectrique de la magnétite est de 6,4, ce qui est en accord avec la littérature (Mansour-2007).

En présence de chlorure de cobalt à faible concentration (10^{-6} M), Aucun décalage de la variation du potentiel zêta par rapport aux courbes sans cobalt n'est observé. Pour une concentration de 10^{-5} M , le décalage n'est pas significatif jusqu'à pH 6,5, compte tenu des incertitudes sur la mesure du potentiel zêta. Cependant à partir de pH 6,5, une nette augmentation du potentiel, peut être observée, avec un maximum vers pH 8,5, sans, toutefois, que le PIE ne soit modifié. Pour les concentrations supérieures en cobalt (5.10^{-5} M et 10^{-4} M), il n'y a pas non plus de décalage avant pH 6,5, mais, au-delà, le potentiel augmente encore plus fortement et présente un maximum vers pH 8,5. le PIE est nettement décalé à 9,8 pour 5.10^{-5} M et 10,4 pour 10^{-4} M . Ce dernier PIE est proche de celui de $Co(OH)_2$ qui est de 10,5 (Jurkiewicz-1986).

L'évolution du potentiel zêta en présence de nickel (figure V – 23) présente des similarités avec celle en présence de cobalt, avec, cependant, un effet généralement plus important de la concentration. En présence de chlorure de nickel à 10^{-6} M , aucun décalage significatif de la variation du potentiel zêta n'est observé. De même, pour une concentration de 10^{-5} M jusqu'à pH 6,5. Au-delà de ce pH, l'effet est plus marqué qu'en présence de cobalt pour les trois concentrations supérieures (10^{-5} M , 5.10^{-5} M et 10^{-4} M), quant à la valeur du maximum

(excepté pour $5 \cdot 10^{-5}$ M) et au décalage du PIE. Celui-ci varie de 9,8 à 10,5 lorsque la concentration de nickel passe de 10^{-5} M à 10^{-4} M et se rapproche ainsi du PIE de $Ni(OH)_2$ (11 – Parks-1965). L'effet plus marqué du nickel par rapport au cobalt peut être attribué à la différence de solubilité des deux hydroxydes (Plyasunova-1998a, Plyasunova-1998b).

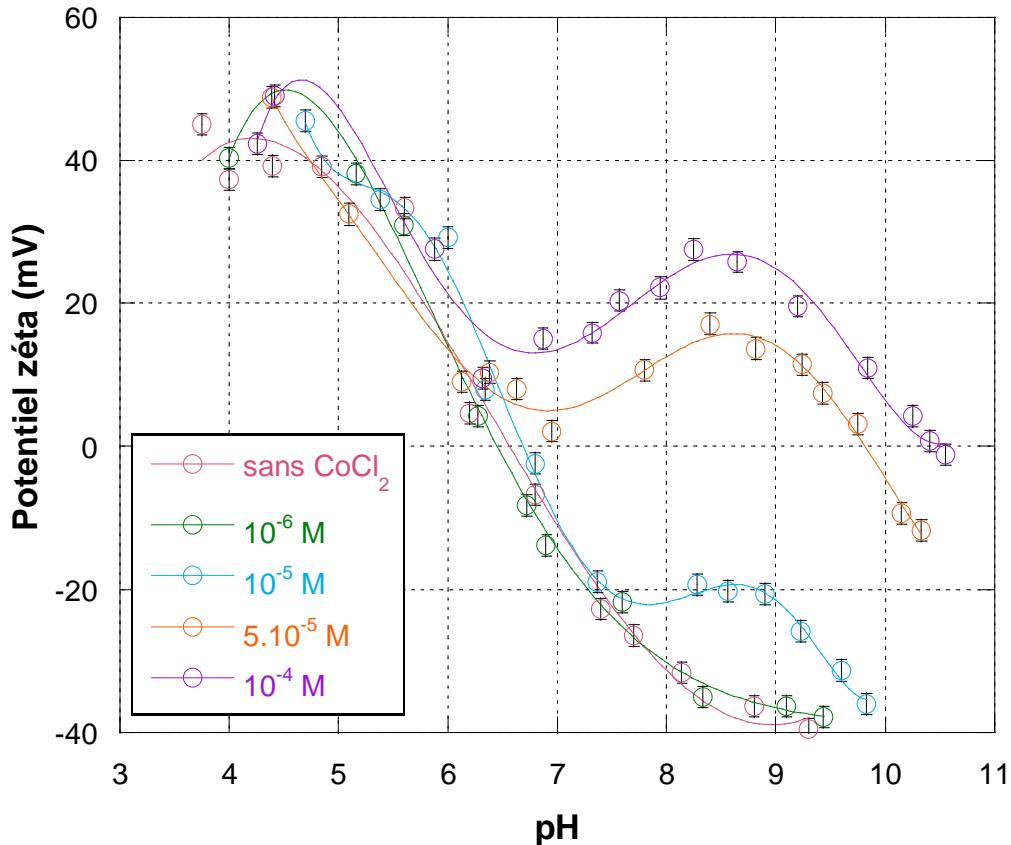


Figure V - 22 : Variation du potentiel zêta de la magnétite en fonction du pH pour différentes concentrations initiales en chlorure de cobalt ($25^{\circ}C$, $[KCl] = 10^{-4}$ M, $[CoCl_2] = 10^{-4}$ M, $5 \cdot 10^{-5}$ M, 10^{-5} M, 10^{-6} M et 0 M, $[Fe_3O_4] = 0,4$ g.L $^{-1}$)

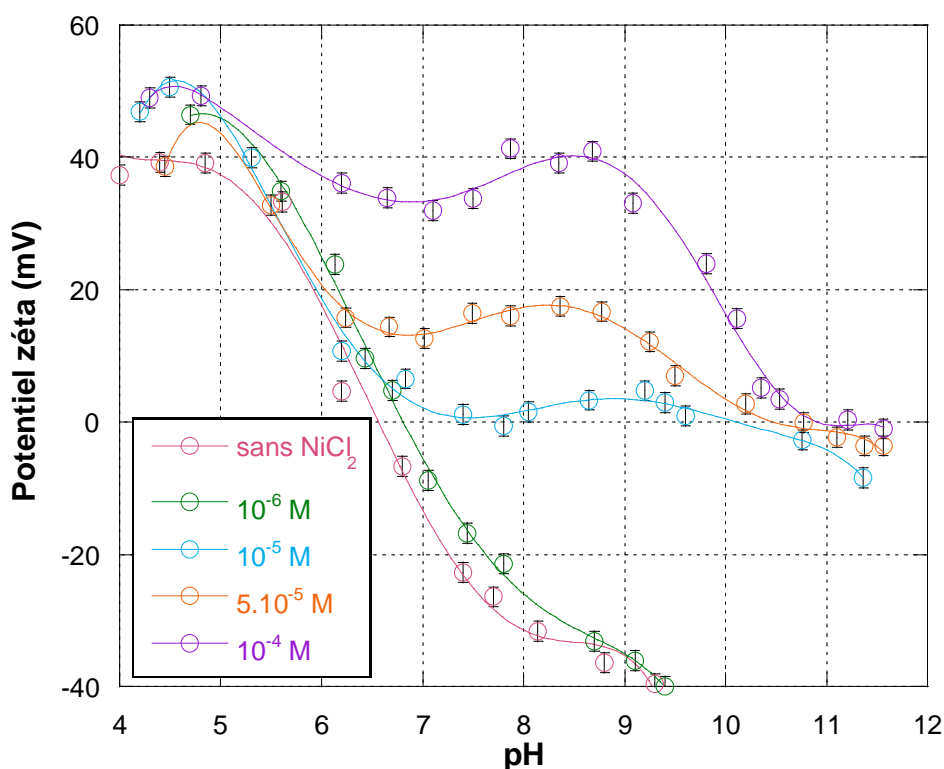


Figure V - 23 : Variation du potentiel zêta de la magnétite en fonction du pH pour différentes concentrations initiales en chlorure de nickel (25°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [NiCl₂] = 10⁻⁴ M, 5.10⁻⁵ M, 10⁻⁵ M, 10⁻⁶ M et 0 M, [Fe₃O₄] = 0,4 g.L⁻¹)

V.3.4. Modélisation des courbes de sorption

Les courbes de sorption ont été modélisées à l'aide du logiciel ECOSAT et sont représentées sur les figures V - 24 pour le cobalt et V - 25 pour le nickel.

Plusieurs complexes ont été testés ($\equiv XOM^+$, $(\equiv XO)_2M$, $\equiv XOMOH$ et $\equiv XOM(OH)_2^-$) afin de trouver le meilleur ajustement des courbes. Par analogie avec les systèmes ferrites, et compte tenu des résultats de zétamétrie, les précipités choisis pour effectuer la modélisation sont $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$. Ceci est en accord avec Tewari et al. (Tewari-1972) qui observent la formation d'une couche d'hydroxyde de cobalt à la surface de la magnétite à 25°C, pH 8 et pour une concentration initiale en cobalt de 10⁻⁶ M, par des expériences menées en batch. A 200°C, tout autres paramètres égaux par ailleurs, l'apparition de l'hydroxyde de cobalt est visible pour une concentration inférieure à 10⁻⁷ M.

La prise en compte d'un seul complexe pour réaliser les calculs n'a pas permis d'obtenir un ajustement correct des courbes. Deux complexes ont donc été testés simultanément : $\equiv XOM^+$ et $(\equiv XO)_2M^8$.

⁸ M représente soit l'ion cobalt soit l'ion nickel.

Pour une concentration de 10^{-6} M (figure V – 24), seul le phénomène de complexation est présent. L'apparition d'un précipité de $Co(OH)_2$ est visible dès 10^{-5} M, à partir de pH 9, et sa quantité augmente avec la hausse de la concentration en chlorure de cobalt.

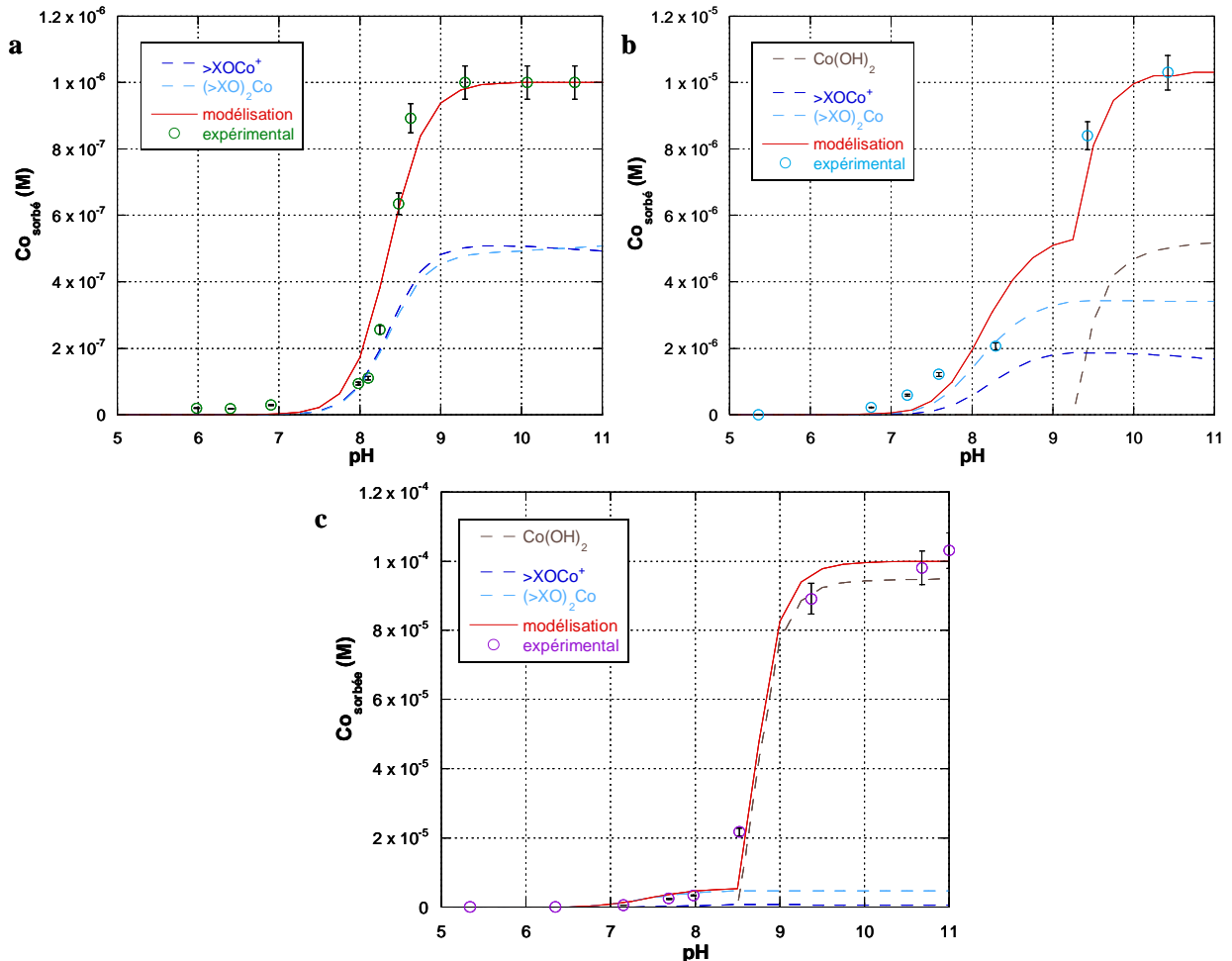


Figure V - 24 : Variation de la concentration en cobalt (a, b, c : 10^{-6} M, 10^{-5} M, 10^{-4} M respectivement) sorbé sur la magnétite. (données expérimentales (O) de la modélisation de la quantité sorbée totale (—) par complexation (- - et - -) et par précipitation (- -)) (25°C , $[\text{KCl}] = 10^{-4}$ M, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, 8 h)

Pour la sorption du nickel (figure V – 25) sur la magnétite le comportement est similaire à celui en présence de cobalt (figure V – 24). Seul le phénomène de complexation est présent à 10^{-6} M puis il y a apparition d'un précipité d'hydroxyde de nickel, à partir de pH 8,5, pour les concentrations supérieures.

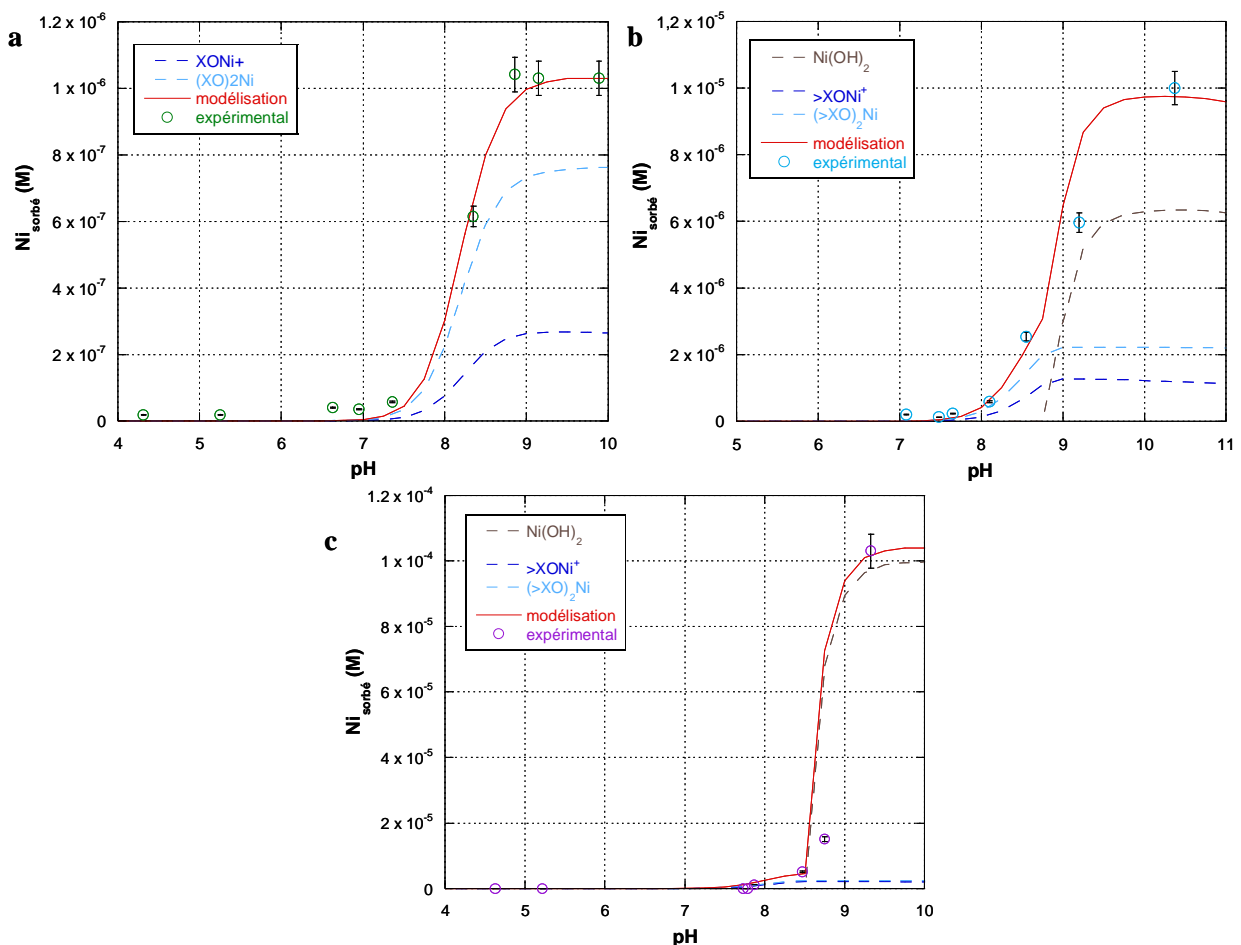


Figure V - 25 : Variation de la concentration en nickel (a, b, c : 10^{-6} M , 10^{-5} M , 10^{-4} M respectivement) sorbé sur la magnétite. (données expérimentales (O) de la modélisation de la quantité sorbée totale (—) par complexation (- - et - -) et par précipitation (- -)) (25°C , $[\text{KCl}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, 8 h)

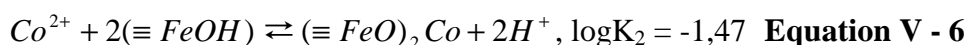
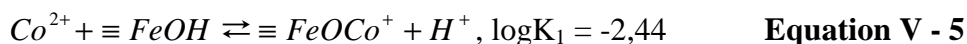
Les constantes de complexation et de solubilité déterminées à l'aide du logiciel ECOSAT sont données dans le tableau V - 3.

La cassure, visible sur la courbe à 10^{-5} M en cobalt est un peu moins nette que pour la courbe à 10^{-5} M en nickel, ce qui indique que les processus n'ont pas été pris en compte dans la modélisation de façon satisfaisante. Ceci se voit également dans le fait que les constantes de complexation de surface varient légèrement avec la concentration. Cependant les simulations n'ont pas pu être améliorées.

Tableau V - 3 : Logarithme des constantes de complexation et de solubilité, déterminées à l'aide du logiciel ECOSAT (2-pK/BSM) pour les différents systèmes

<i>Espèces</i>						
Concentrations Initiales (M)	$\equiv XONi^+$	$(\equiv XO)_2Ni$	$Ni(OH)_2$	$\equiv XOCO^+$	$(\equiv XO)_2Co$	$Co(OH)_2$
10^{-6}	-5	-10,5	/	-5	-11	/
10^{-5}	-5,9	-10,5	-15,7	-5	-10,5	-15
10^{-4}	-5,7	-11,5	-15,2	-5,5	-10	-15
LogK_{moyen}	$-5,45 \pm 0,45$	$-11 \pm 0,5$	$-15,45 \pm 0,25$	$-5,25 \pm 0,25$	$-10,5 \pm 0,5$	-15

La sorption du cobalt sur la magnétite a été étudiée par Tamura et al. (Tamura-1983, Tamura-1997a). Les complexes pris en compte dans leurs études sont identiques à ceux utilisés dans celle-ci, cependant les constantes obtenues ont des valeurs différentes :



Il faut noter que les fronts de sorption n'apparaissent pas non plus aux mêmes valeurs de pH (pH 6 pour Tamura et al., pH 7 pour cette étude). Toutefois, les conditions expérimentales des deux études ne sont pas identiques. En effet, Tamura et al. ont fait varier la concentration en cobalt de $1,7 \cdot 10^{-8}$ M à $1,7 \cdot 10^{-4}$ M et la force ionique de 10^{-4} M à 10^{-1} M en $NaNO_3$.

Dans le cas de la magnétite, trois espèces (un précipité et deux complexes) sont nécessaires à la modélisation des courbes de sorption. En comparaison avec les ferrites, un complexe bidentate neutre $(\equiv XO)_2M$ (M = Ni ou Co), a été ajouté. La réactivité de surface des ferrites semble donc différente de celle de la magnétite, comme il a été observé dans les courbes de sorption et dans les mesures de zétamétrie.

➔ **Complexes de surface présents :**

- $\equiv XOM^+$, **LogK_{≡XONi+} = -5,45 ± 0,45 / LogK_{≡XOCO+} = -5,25 ± 0,25**
- $(\equiv XO)_2M$, **LogK_{(≡XO)2Ni} = -11 ± 0,5 / LogK_{(≡XO)2Co} = -10,5 ± 0,5**

➔ **Précipités de surface présents :**

- $M(OH)_2$, **LogK_{Ni(OH)2} = -15,45 ± 0,25 / LogK_{Co(OH)2} = -15**

On note que les constantes de précipitation des hydroxydes trouvées dans le cas de la magnétite (environ -15 et -15,5) sont différentes des valeurs trouvées dans le cas des ferrites (-18 et -17,5). Ceci pourrait être dû à des conditions différentes de formation des précipités, ou bien, cela résulte simplement de la modélisation, qui, comme il a été vu, ne semble pas prendre en compte tous les processus.

V.4. Mesures à 50°C

V.4.1. Ferrite de cobalt

Dans le but de s'approcher des conditions du circuit primaire, la connaissance du comportement des espèces en température est nécessaire. Dans un premier temps, les expériences ont donc été réalisées pour une température de 50°C⁹.

La figure V – 26 représente la cinétique de sorption des ions nickel sur le ferrite de cobalt à 50°C et pH 6 pour une concentration en chlorure de nickel de 10⁻⁶ M. Tout comme à 25°C, un palier de sorption est atteint au bout d'environ **8 heures**. Ce temps de contact sera également pris en compte pour la réalisation des courbes de sorption.

Le palier correspond à une quantité de nickel sorbée d'environ 0,05 at.nm⁻² à 50°C pour seulement 0,04 at.nm⁻² à 25°C (figure V – 1). Cette évolution peut être due à la formation d'un précipité dès cette température. En effet, la solubilité du nickel diminue avec la hausse de la température (Bachet-2008).

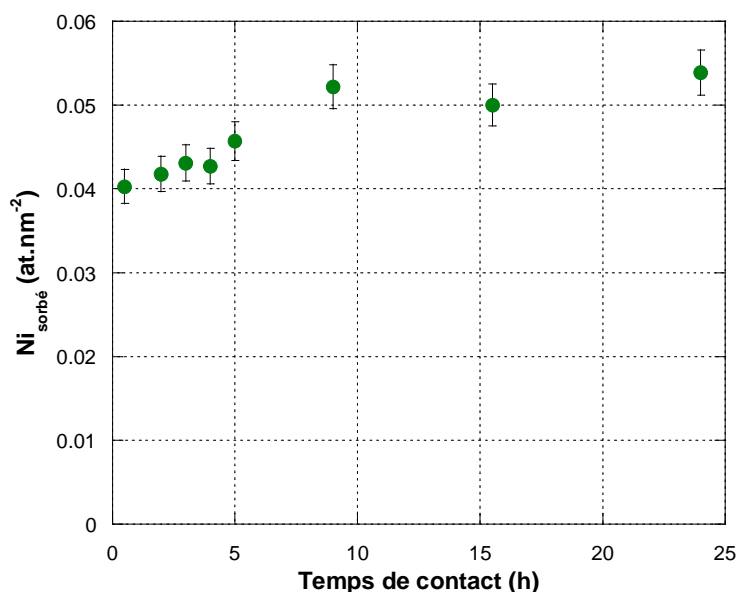


Figure V - 26 : Evolution de la quantité de nickel sorbée sur le ferrite de cobalt en fonction du temps (50°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [NiCl₂] = 10⁻⁶ M, [CoFe₂O₄] = 0,4 g.L⁻¹, pH = 6)

La figure V – 27 représente la variation de la concentration sorbée en fonction du pH pour une concentration en chlorure de nickel de 10⁻⁶ M. Afin de pouvoir comparer cette dernière avec celle à 25°C, il a été choisi de réaliser l'expérience dans les conditions où la précipitation est la moins favorisée, c'est-à-dire à une concentration en chlorure de nickel faible.

⁹ Des essais à 120°C et 320°C ont été réalisés, mais n'ont pas abouti (voir paragraphe V.5.).

Aucun décalage du front de sorption vers les pH acides par rapport à la courbe à 25°C n'est visible. Une différence très faible peut cependant être présente mais peu visible du fait de l'incertitude des mesures et de la faible différence de température. La présence d'un décalage peut cependant être supposée pour une température plus élevée, du fait de l'évolution du PZC en fonction de la température (Tableau V – 4).

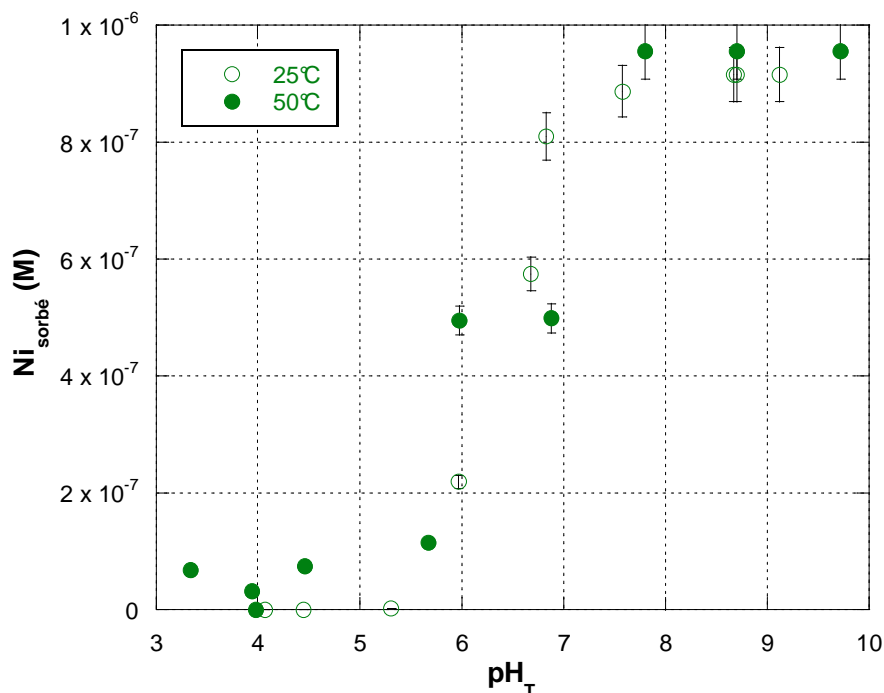


Figure V - 27 : Variation de la concentration en nickel sorbé en moles par litre de solution sur le ferrite de cobalt en fonction du pH (○ : 25°C, ● : 50°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [NiCl₂] = 10⁻⁶ M, [CoFe₂O₄] = 0,4 g.L⁻¹, 8 h)

Tableau V - 4 : PZC du ferrite de cobalt en fonction de la température (milieu KCl 10⁻² M) (Barale-2008)

T (°C)	0	25	40	50	80	100	125	250	280	300
PZC	6,7	6,6	6,5	6,2	6,0	5,6	4,9	5,7	6,2	7,1

Le logiciel ECOSAT ne pouvant modéliser que des expériences à 25°C, il n'a pas été possible de modéliser la courbe de sorption obtenue à 50°C.

V.4.2. Ferrite de nickel

Après 5 heures de contact entre le ferrite de nickel et les ions cobalt, l'équilibre est atteint. Tout comme pour les cas précédents, le temps d'expérience sera de **8 heures**. Contrairement à la sorption du nickel sur le ferrite de cobalt à 50°C, aucune différence significative de la quantité sorbée n'est visible sur la figure V – 28 ($\approx 0,018 \text{ at.nm}^{-2}$) par rapport aux mesures à

25°C. Ce qui est concordant avec le fait que la solubilité du cobalt est légèrement plus élevée que celle du nickel (Baes-1986) et de l'influence de la température sur la solubilité.

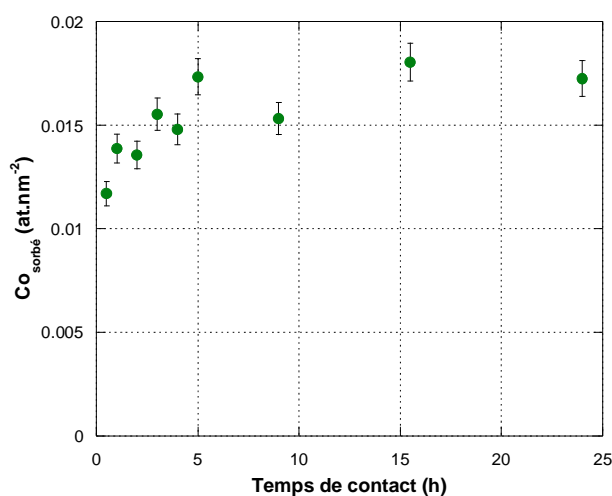


Figure V - 28 : Evolution de la quantité de cobalt sorbée en moles par litre de solution sur le ferrite de nickel en fonction du temps (50°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [CoCl₂] = 10⁻⁶ M, [NiFe₂O₄] = 0,4 g.L⁻¹, pH = 6)

Les courbes de sorption en fonction du pH réalisées aux deux températures (25°C et 50°C) (figure V – 29) sont très légèrement (0,2 unités de pH) décalées l'une par rapport à l'autre. Ceci peut être dû à la diminution du PZC avec la hausse de la température (tableau V - 5). Toutefois ce décalage vers les pH acides avec la hausse de la température étant très faible, il n'est pas exclu que ce soit l'incertitude sur la mesure du pH qui en soit la cause.

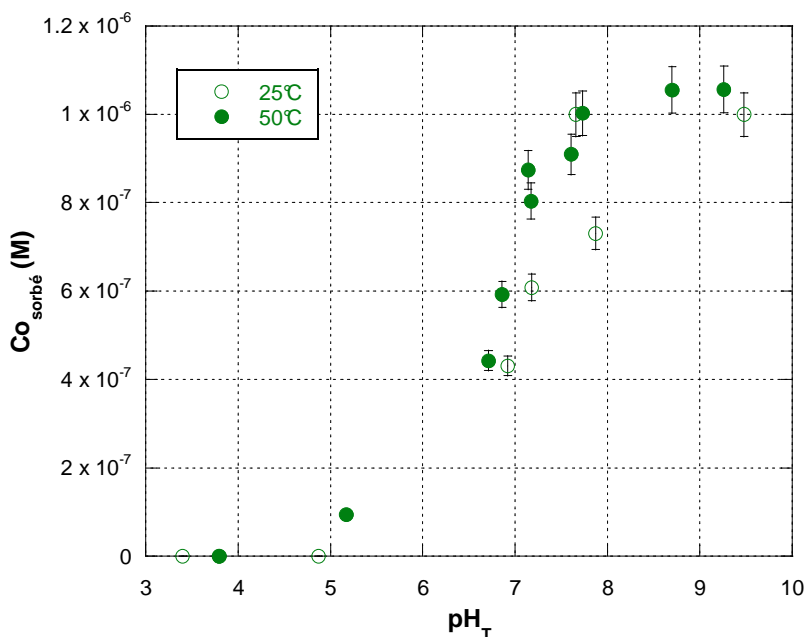


Figure V - 29 : Variation de la concentration en cobalt sorbé sur le ferrite de nickel en fonction du pH (○ : 25°C, ● : 50°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [CoCl₂] = 10⁻⁶ M, [NiFe₂O₄] = 0,4 g.L⁻¹, 8 h)

Tableau V - 5 : PZC du ferrite de nickel en fonction de la température (milieu KCl 10^{-2} M) (Barale-2008)

T (°C)	0	10	25	40	50	70	90	125
PZC	8,7	8,4	8,2	8,1	7,7	7,4	7,5	7,2

V.4.3. Magnétite

Dans le but de connaître l'évolution du phénomène de sorption des ions cobalt et nickel sur la magnétite en fonction de la température, les expériences ont été effectuées à 50°C avec une concentration initiale en cobalt et en nickel de 10^{-6} M, afin d'éviter, ou du moins de limiter, le phénomène de précipitation.

Les cinétiques de sorption des deux espèces sur la magnétite à 50°C sont représentées sur les figures V – 30 et V – 31. Le palier de sorption est atteint en quelques heures, le même temps de contact qu'à 25°C (**8 heures**) sera donc utilisé.

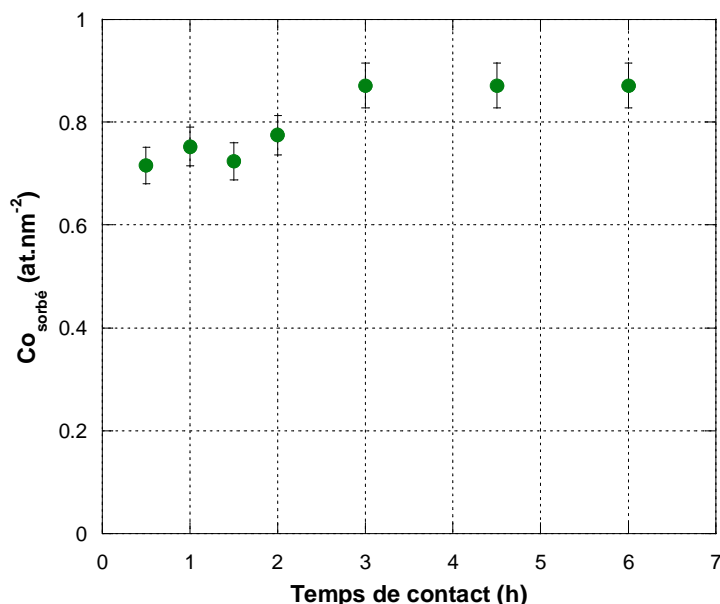


Figure V - 30 : Evolution de la quantité de cobalt sorbée sur la magnétite en fonction du temps (50°C , $[\text{KCl}] = 10^{-4}$ M, $[\text{CoCl}_2] = 10^{-6}$ M, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, pH 6)

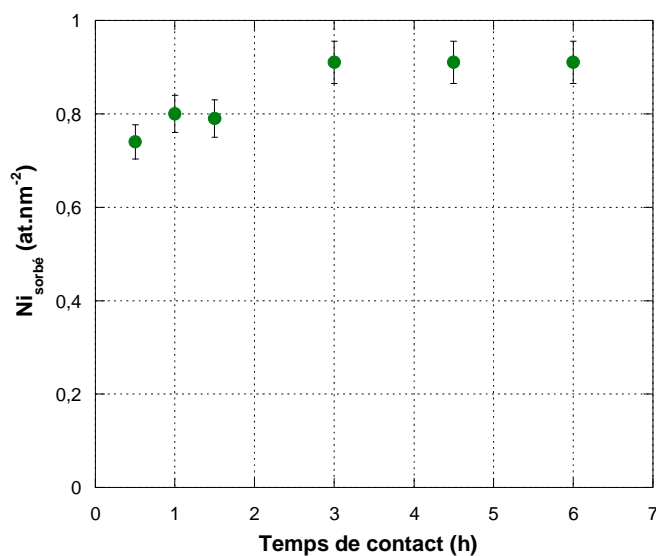


Figure V - 31 : Evolution de la quantité de nickel sorbée sur la magnétite en fonction du temps (50°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [NiCl₂] = 10⁻⁶ M, [Fe₃O₄] = 0,4 g.L⁻¹, pH 6)

Les courbes de sorption en fonction du pH ont par la suite été effectuées, et sont représentées sur les figures V - 32 et V - 33. Sur la figure V - 32, un décalage du front de sorption vers les pH acides est visible. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature (Tamura-1983, figure III – 13c). De plus, la sorption des cations est favorisée pour pH > PZC. Le point de charge nulle étant plus faible à 50°C qu'à 25°C (tableau V – 6), le décalage observé est cohérent, cependant il semble trop grand pour être uniquement dû à l'évolution du PZC. Dans les deux cas (cobalt et nickel) les incertitudes de mesures doivent entrer en jeu.

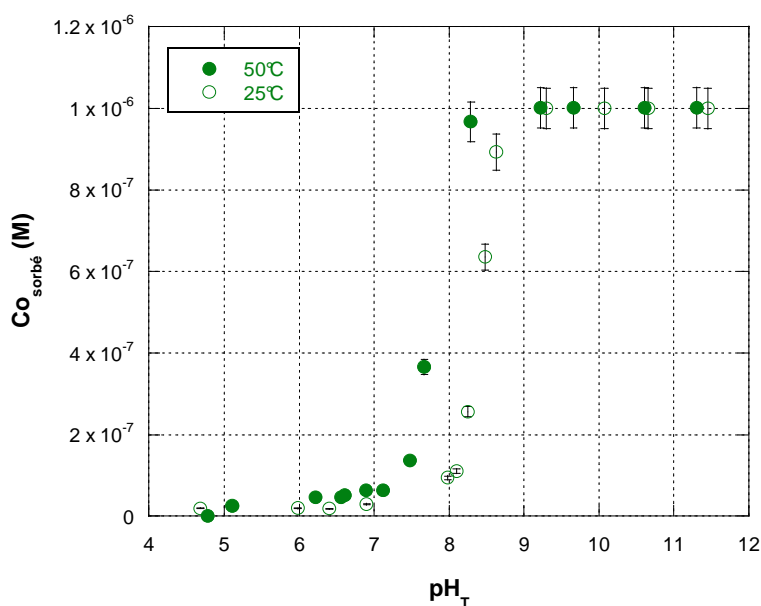


Figure V - 32 : Variation de la concentration en cobalt sorbé sur la magnétite (○ : 25°C, ● : 50°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [CoCl₂] = 10⁻⁶ M, [Fe₃O₄] = 0,4 g.L⁻¹, 8 h)

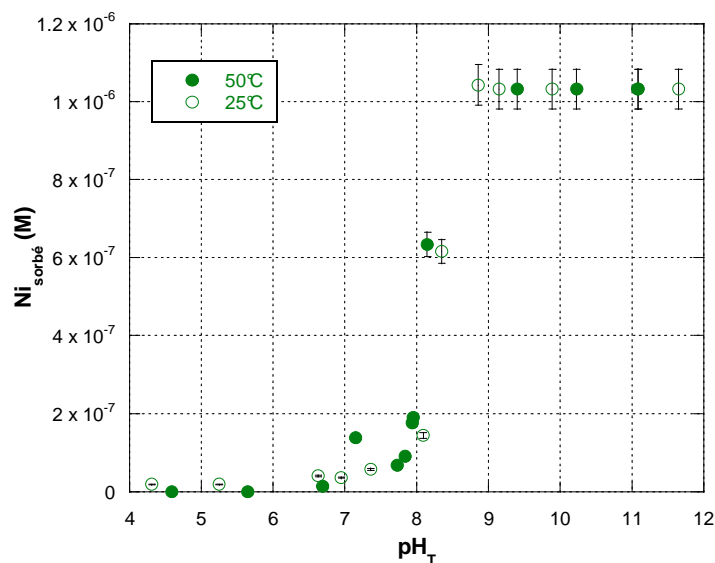


Figure V - 33 : Variation de la concentration en nickel sorbé sur la magnétite (○ : 25°C, ● : 50°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [CoCl₂] = 10⁻⁶ M, [Fe₃O₄] = 0,4 g.L⁻¹, 8 h)

Tableau V - 6 : Valeurs de PZC de la magnétite à différentes températures (Mansour-2007)

Température (°C)	PZC
25	6,4
50	6,2
125	5,7

V.5. Mesures à plus haute température

Des expériences à plus hautes températures (120°C et 320°C) ont été testées dans le but d'être le plus proche possible des conditions du circuit primaire. Des autoclaves permettant les études de sorption ont été utilisés. Cependant des difficultés ont été rencontrées et n'ont pas permis la réalisation de ces essais.

L'autoclave utilisé pour une température de 120°C étant réalisé en Téflon[®], il permet de rester fortement inerte vis-à-vis de la solution et des particules étudiées. Toutefois, une sorption des cations étudiés a été observée sur le système de filtration à chaud en acier inoxydable, et a empêché d'effectuer les mesures de sorption sur les poudres.

D'autres essais ont été réalisés à 320°C, sur un autoclave en titane. Cependant, ce métal étant fortement réactif (Schindler-1972) avec les cations, les mesures de sorption souhaitées n'ont pas pu être effectuées.

V.6. Comparaison des trois systèmes

Les deux systèmes ferrites ont un comportement similaire à 25°C. En effet, pour une concentration faible (10^{-6} M) en cation la complexation est le seul phénomène observé et lorsque la concentration augmente (supérieure à 10^{-5} M), un précipité de surface (hydroxyde de cobalt ou hydroxyde de nickel) se forme. Pour le système nickel sur ferrite de cobalt, la présence en très faible quantité d'un précipité dès 10^{-5} M est possible mais difficile à déterminer avec exactitude.

Quelques différences sont toutefois présentes. Pour le ferrite de nickel, la précipitation de l'hydroxyde apparaît en quantité plus faible (pour des concentrations initiales identiques), ce qui est en accord avec les produits de solubilité de ces deux espèces (Plyasunova-1998a, Plyasunova-1998b). Le front de sorption du cobalt sur le ferrite de nickel est obtenu pour des pH plus basiques que celui du nickel sur le ferrite de cobalt (pH 6-9 au lieu de pH 5,5-8 respectivement). Cette observation est cohérente avec les valeurs de PIE des poudres. En effet, le ferrite de cobalt ayant un point isoélectrique plus bas que le ferrite de nickel (respectivement 6,9 et 9,1), la surface de ce dernier est positive jusqu'à de plus hauts pH ce qui implique que la sorption se fasse à des pH également plus élevés.

La modélisation des courbes de sorption a permis de proposer la nature du complexe de surface et de déterminer les constantes de complexation et de solubilité pour les deux systèmes. Celles-ci sont du même ordre de grandeur et sont rappelées dans le tableau V – 7. Les deux ferrites ont donc un comportement similaire vis-à-vis des cations étudiés à 25°C.

A 50 °C, le front de sorption de la courbe du système nickel sur ferrite de cobalt débute pour des pH plus acides que celui à 25°C, ce qui peut être dû à l'évolution du PZC avec la température. Cependant les comportements des deux systèmes sont similaires.

Du fait que les deux systèmes ($Ni^{2+}/CoFe_2O_4$ et $Co^{2+}/NiFe_2O_4$) montrent de fortes similitudes à 25°C et à 50°C, il semble possible de déduire le comportement de l'un à partir de celui de l'autre. De ce fait, il serait possible de faire un parallèle entre les résultats des expériences en température. L'étude de l'un des deux systèmes serait donc suffisante pour connaître les deux comportements à plus haute température.

Il a été observé précédemment que les ions cobalt et nickel interagissent de façon similaire avec la magnétite. Dans ce cas aussi l'analogie pour les expériences en température semble faisable.

Lorsque l'on compare les ferrites avec la magnétite, des différences apparaissent. Les fronts de sorption débutent à des pH plus acides avec les ferrites qu'avec la magnétite. Au cours de la modélisation, pour le premier système, le meilleur ajustement des données expérimentales est fait avec un seul un complexe de surface ($\equiv XOM^+$) tandis que $\equiv XOM^+$ et $(\equiv XO)_2M$

sont nécessaires pour ajuster les données de la magnétite. Les constantes moyennes de complexation et de solubilité sont données dans le tableau V – 7.

Tableau V - 7 : Logarithme moyen des constantes de complexation et de solubilité, déterminées à l'aide du logiciel ECOSAT (2-pK/BSM) pour les différents systèmes

<i>Espèces</i>			
Concentrations Initiales (M)	$CoFe_2O_4$	$NiFe_2O_4$	Fe_3O_4
$\log K_{\equiv XO M^+}$	$-2,25 \pm 0,05$	$-2,5 \pm 0,5$	Ni : $-5,45 \pm 0,45$ Co : $-5,25 \pm 0,25$
$\log K_{(\equiv XO)_2 M}$	/	/	Ni : $-11 \pm 0,5$ Co : $-10,5 \pm 0,5$
$\log K_{M(OH)_2}$	-18	-17,5	Ni : $-15,45 \pm 0,25$ Co : -15

Il est observé que les réactivités de surface des ferrites, d'une part, et de la magnétite, d'autre part, sont différentes, bien que les solides aient la même structure cristalline. Cette différence est probablement due à la présence d'atomes de cobalt ou de nickel dans le réseau cristallin des ferrites.

V.7. Application au circuit primaire

Dans le circuit primaire, différents paramètres tendent à favoriser le phénomène de complexation plutôt que celui de précipitation. La concentration en ions Co^{2+} et Ni^{2+} est très faible ($\approx 10^{-11}$ M et 10^{-10} M respectivement (Strasser-1996)), et donc bien inférieure à la concentration pour laquelle une précipitation d'hydroxyde de nickel ou d'hydroxyde de cobalt a été observée. De plus, les expériences ont été réalisées pour une surface faible (20 mg utilisés pour chacune des expériences correspond, par référence aux surfaces spécifiques (tableau IV – 1) à 0,34, 1,2 et 0,034 m² pour le ferrite de cobalt, le ferrite de nickel et la magnétite, respectivement). Ce qui est très inférieur à la surface disponible dans le circuit primaire (tuyauteries, tubes GV, cuve, assemblages combustible), qui est d'environ 22000 m², pour un réacteur de 900 MWe. Surface à laquelle il faut ajouter celle des particules colloïdales présentes dans le fluide. Une grande surface est donc disponible pour les phénomènes de sorption.

Afin de voir si une plus grande quantité d'oxyde tend à favoriser la complexation de surface, des expériences avec une concentration en nickel ou en cobalt de 10^{-5} M avec 4 g.L⁻¹, en complément aux expériences avec 0,4 g.L⁻¹, ont été effectuées (figures V – 34 et V – 35).

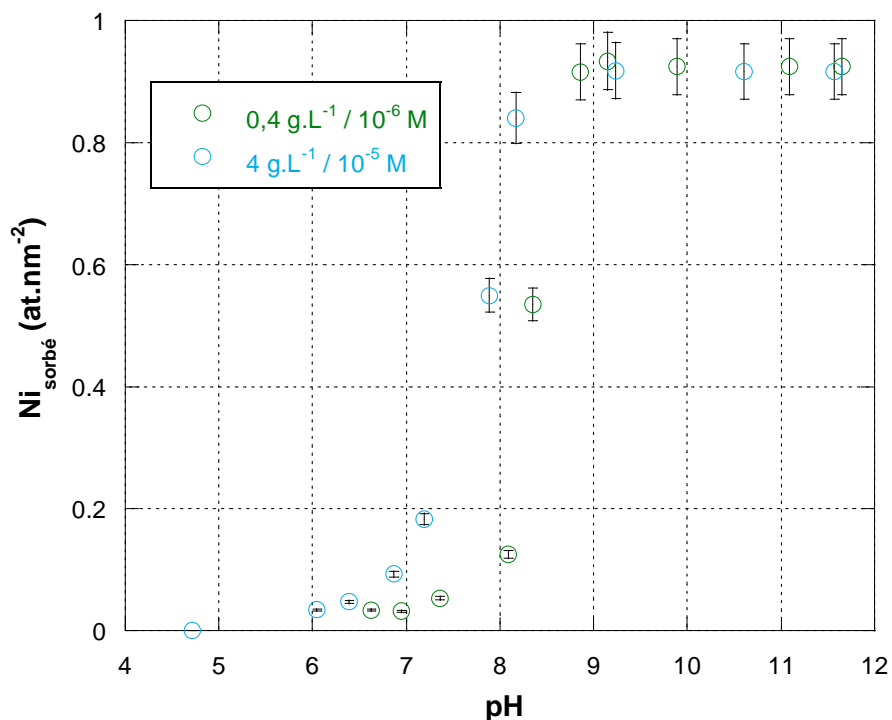


Figure V - 34 : Evolution de la quantité de nickel sorbée sur la magnétite en fonction du pH (25°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [NiCl₂] = 10⁻⁶ M / [Fe₃O₄] = 0,4 et [NiCl₂] = 10⁻⁵ M / [Fe₃O₄] = 4 g.L⁻¹, 8 h)

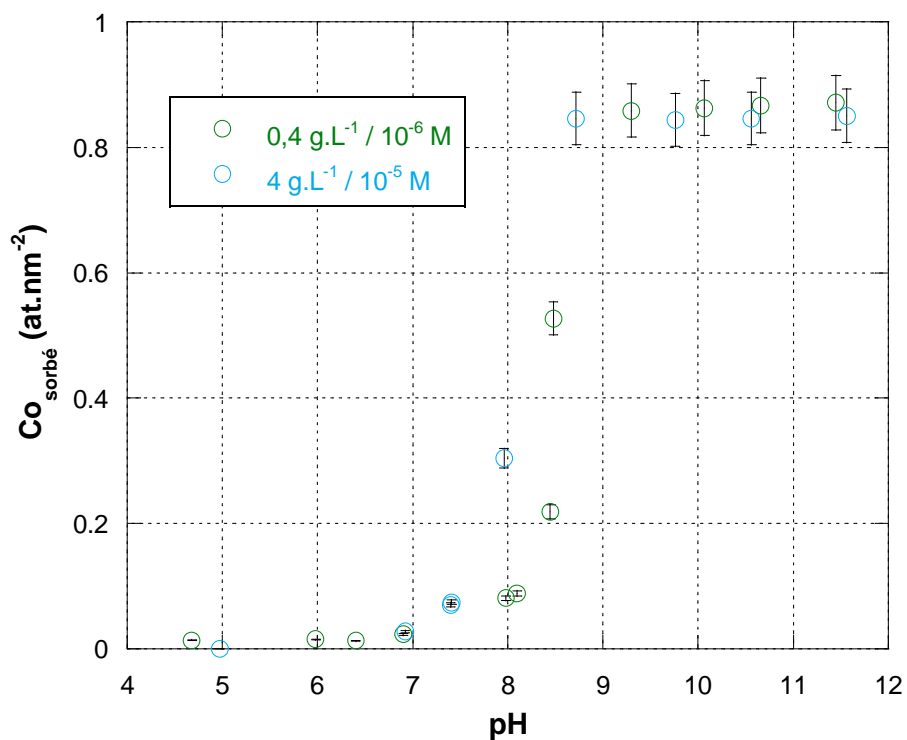


Figure V - 35 : Evolution de la quantité de cobalt sorbée sur la magnétite en fonction du pH (25°C, [KCl] = 10⁻⁴ M, [CoCl₂] = 10⁻⁶ M / [Fe₃O₄] = 0,4 et [CoCl₂] = 10⁻⁵ M / [Fe₃O₄] = 4 g.L⁻¹, 8 h)

Sur les figures V – 34 et V – 35, les courbes pour lesquelles la concentration en magnétite est de 4 g.L⁻¹ et celle en chlorure de nickel ou de cobalt de 10⁻⁶ M avec 0,4 g.L⁻¹, atteignent une quantité d'atomes sorbés équivalente ($\approx 0,9 \text{ at.nm}^{-2}$ pour les deux cations). La valeur du palier correspond au fait que 100 % des espèces en solution sont sorbées, comme il est visible sur les figures V – 19, V – 21, V – 24 et V – 25. Un décalage de la courbe réalisée à 10⁻⁵ M / 4 g.L⁻¹ vers les pH acides par rapport à celle à 10⁻⁶ M / 0,4 g.L⁻¹ est visible. Ceci montre qu'une plus grande quantité de solide favorise la sorption à des pH moins élevés, donc moins favorables à la précipitation.

Le pH de fonctionnement (5,7 à 300°C) et le PZC des trois solides étudiés à la température de 300°C, sont également des facteurs favorisant la complexation à la précipitation. Cependant, lors de la mise à l'arrêt du réacteur, la température diminuant, le PZC est alors plus faible ce qui pour un pH assez élevé¹⁰, peut mener à la formation d'un précipité. Les conclusions étant faites à partir d'expériences réalisées à 50°C, il est nécessaire de les effectuer à plus hautes températures afin de se rapprocher le plus possible des conditions de fonctionnement du circuit primaire. De plus les colloïdes se formant par précipitation, un mécanisme prenant en compte à la fois la précipitation, la sorption et la croissance seraient à étudier.

¹⁰ Notons que le pH augmente avec la diminution de la température. Pour un conditionnement de 2000 ppm en bore et 1,5 ppm en lithine le pH à 300°C est de 5,7, ce qui correspond à un pH de 6,5 à 25°C.

VI. Comportement des particules colloïdales dans le circuit primaire des centrales REP

Dans les chapitres précédents, les interactions entre les ions cobalt et nickel et des particules modèles de certains produits de corrosion (ferrite de cobalt, ferrite de nickel, magnétite) ont été étudiées.

Dans cette partie, il s'agit de s'intéresser aux interactions entre ces mêmes produits de corrosion et les parois du circuit primaire. En effet, les interactions entre les produits de corrosion en suspension dans le fluide primaire et les matériaux constitutifs de celui-ci jouent un rôle essentiel dans la contamination surfacique du circuit. Pour cela, un travail en commun avec le département MFEE de EDF R&D a été initié afin de prendre en compte l'hydraulique et donc la cinétique des particules. Le département MFEE a en effet développé dans son code d'écoulement hydraulique (Code_Saturne) (Saturne-2007), un module permettant de prendre en compte le dépôt de particules (module Lagrangien). Ce module nécessite la connaissance du diamètre des particules présentes dans le fluide, de leur charge de surface ainsi que de celle des matériaux métalliques du circuit.

Dans ce chapitre, le module Lagrangien sera présenté, ainsi que les résultats obtenus sur la mesure des charges de surface des matériaux représentatifs du circuit primaire des centrales REP.

VI.1. Théorie DLVO et importance de l'hydraulique

Le processus de dépôt lors du fonctionnement du réacteur, peut être décomposé en deux étapes :

- la phase de transport des particules colloïdales dans le fluide
- la phase de dépôt

Lors du transport, les particules sont en mouvement dans le fluide et sont ainsi plus ou moins proches des parois métalliques. La probabilité qu'une particule se dépose à la surface de celles-ci est d'autant plus forte que la distance particule/parois est faible. Cependant, les interactions électrostatiques interviennent également dans le dépôt des particules. La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek) permet de prendre en compte ce phénomène.

La théorie DLVO permet de décrire le comportement d'une particule chargée à l'approche d'une surface également chargée. Lorsqu'une particule s'approche d'une paroi les charges de surfaces de celles-ci influent sur la possibilité de dépôt (Hermansson-1977, Litton-1996). En effet, si les charges des deux éléments sont de signes opposés, les forces électrostatiques permettent l'adhésion de la particule sur la paroi. Au contraire, si les deux surfaces ont des charges de même signe, il se crée alors une barrière d'énergie, appelée barrière de potentiel, induisant une répulsion électrostatique entre la particule et la paroi (figure VI – 1).

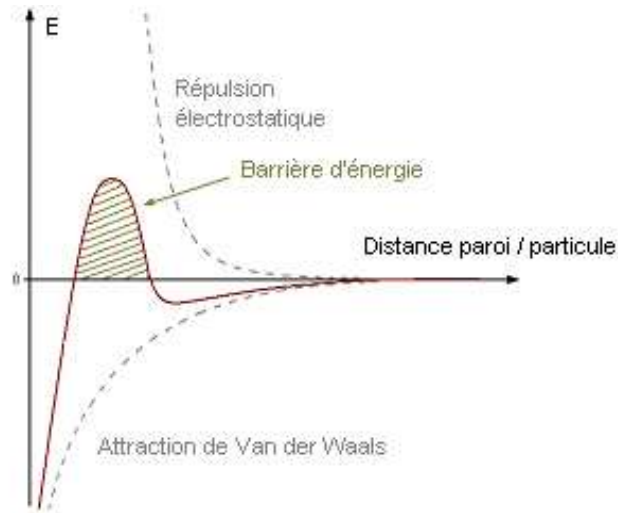


Figure VI - 1 : Schéma de l'évolution du potentiel en fonction de la distance paroi/particule (partie haute du schéma : charges de même signe, partie basse du schéma : charges de signes opposés) (Cordier-2007) (ordonnée : énergie d'interaction)

Selon la théorie DLVO, l'énergie potentielle d'interaction E_p , entre une particule et une paroi séparées par une distance d , est constituée de la somme de l'énergie d'interaction de Van der Waals, toujours attractive, et d'une contribution électrostatique, qui peut être soit attractive soit répulsive suivant le signe des potentiels de surface des deux partenaires. La modélisation de la théorie DLVO permet donc de déterminer en fonction de la distance à la paroi si, pour un pH donné, les conditions entre particules et paroi sont plutôt attractives ou plutôt répulsives. Le potentiel total d'interaction E_p est donné par les formules suivantes :

$$\frac{E_p}{R_p} = -\frac{A_{1w2}}{6d} + 4\pi\epsilon\epsilon_0\varphi_1\varphi_2e^{-d/\lambda} \quad \text{Equation VI - 1}$$

$$\lambda = \left(\frac{2000F^2I}{\epsilon\epsilon_0RT} \right)^{-1/2} \quad \text{Equation VI - 2}$$

Avec R_p le rayon de la particule, d la distance particule-paroi, A_{1w2} la constante d'Hamaker du système particule-eau-paroi, ϵ la constante diélectrique de l'eau, ϵ_0 la permittivité du vide, φ_i le potentiel de surface du solide i , λ la longueur d'écran de Debye, F la constante de Faraday, I la force ionique du milieu, R la constante des gaz parfaits et T la température.

En se basant uniquement sur cette théorie, donc sur les charges de surface, il pourrait être possible de prédire le dépôt des produits de corrosion sur les matériaux métalliques constitutifs du circuit primaire.

Par exemple, l'encrassement d'échangeurs de chaleur étant souvent un souci dans l'industrie, le dépôt de particules de TiO_2 sur des plaques ondulées en acier inoxydable, a été étudié par des expériences en boucle d'essais (Grandgeorge-1998). Il a été observé que lorsque le phénomène d'encrassement est dès le départ limité par un mécanisme d'adhésion, il le restera. Toutefois, s'il est limité par le transfert de masse, donc par la vitesse du fluide, une transition est visible lorsque les particules accumulées sur l'acier induisent un coefficient d'adhésion significatif.

Des travaux menés sur l'adhésion de particules d'hématite sur de l'acier inoxydable 316L (les particules d'hématite traversent un « lit » de particules d'acier) en fonction du pH et à 25°C ont montré un taux de dépôt élevé de pH 6 à pH 8 (Kuo-1980). Par comparaison de la fraction de particules ayant adhéré à la surface de l'acier avec la mobilité électrophorétique des deux matériaux, il apparaît que l'adhésion est plus forte lorsque les mobilités électrophorétiques sont de signes opposés, c'est-à-dire lorsque les charges des deux matériaux sont de signes différents (figure VI – 2).

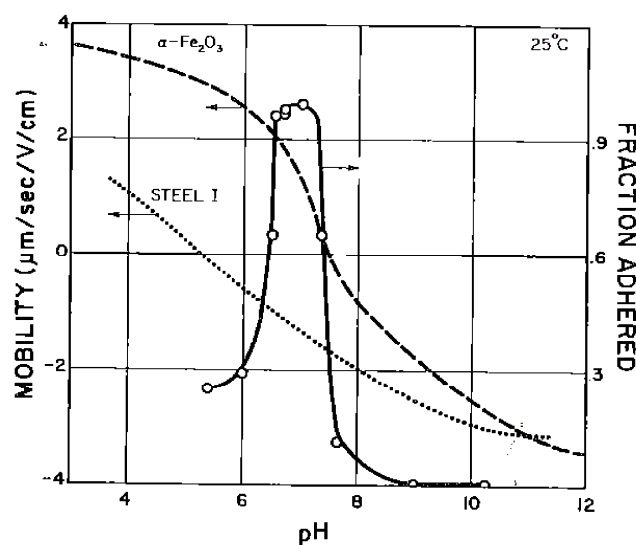


Figure VI - 2 : Mobilité et fraction de particules d'hématite déposées à la surface d'un acier inoxydable 316L en fonction du pH à 25°C. Pour ces expériences, 50 cm^3 d'hématite ($\approx 10^8 \text{ particules.cm}^{-3}$) sont percolés à travers l'acier à une vitesse de $0,03 \text{ cm.s}^{-1}$ (Kuo-1980)

Ryde et al. (Ryde-2000), ont eux aussi montré l'influence de la vitesse du fluide dans le cas du dépôt de particules d'hématite sur du verre.

Une étude menée sur le dépôt de particules d'hématite sur des parois en polypropylène en conditions dynamiques a montré que la simple considération du signe de la charge des particules et des parois n'expliquait pas l'adhésion dans tous les cas (Cerovic-2009). Les

expériences en conditions dynamiques, menées dans une boucle d'essai, ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- 25°C,
- particules d'hématite de 320 nm de diamètre,
- gamme de pH : 4-11,
- nombre de Reynolds : 3300-17700¹¹.

Lors de ces essais il a été montré que l'adhésion a principalement lieu lorsque les conditions sont attractives. Cependant, dans des conditions répulsives, l'adhésion a également été observée en de plus faibles proportions. De plus, plus la vitesse du fluide était grande, plus l'adhésion en conditions répulsives était importante.

Ces études démontrent bien que l'hydraulique doit être pris en compte pour évaluer le comportement des produits de corrosion dans le fluide primaire.

Afin de prendre en compte l'hydraulique lors des prédictions d'adhésion des produits de corrosion sur les parties métalliques du circuit primaire, le module Lagrangien a été utilisé pour suivre le cheminement des particules dans l'écoulement (Guingo-2008).

VI.2. Présentation des calculs avec le module Lagrangien

Pour déterminer qualitativement le comportement des particules colloïdales dans le circuit primaire, le module Lagrangien, permettant de suivre la position des particules une à une dans l'écoulement, et de prendre en compte les valeurs de point isoélectrique des particules et de la paroi, a été utilisé. Le module Lagrangien n'est pas encore entièrement validé pour cette étude, toutefois il permet l'obtention de résultats qualitatifs. Notons qu'il a été en partie validé à partir d'une étude sur l'adhésion de particules d'hématite sur des parois en acier inoxydable.

Les conditions prises en compte pour les calculs sont les suivantes¹² :

- Vitesse du fluide : 5,73 m.s⁻¹,
- Diamètre de la conduite : 1,69.10⁻² m,
- Distance entre les sections 1 et 2 : 10 cm,
- Nombre de particules injectées à l'entrée de la conduite : 100 000,
- Pas de temps : 3.10⁻⁶ s,
- Température du fluide : 315°C,
- Température de la conduite : 306,4°C.

Pour la réalisation des calculs, il a été fixé que lorsqu'une particule entre en contact avec la paroi, elle est définitivement déposée. Le phénomène de remise en suspension n'a pas été pris

¹¹ Notons qu'un nombre de Reynolds compris dans cette gamme correspond à un écoulement turbulent

¹² Les conditions sont choisies les plus proches possible de celle de l'écoulement dans les tubes GV.

en compte. Les données d'entrée nécessaires pour réaliser les calculs sont les charges de surface des particules et des parois, ainsi que le diamètre des particules.

Dans un premier temps, il convient de déterminer le temps minimum que mettent les particules avant d'être en équilibre dynamique avec le fluide. Ce paramètre, appelé temps de relaxation, est noté τ_p^+ et est une valeur adimensionnée (équation VI – 3).

$$\tau_p^+ = \frac{d_p^2 u_\tau^2}{18 \nu_f^2} \times \frac{\rho_p}{\rho_f} \quad \text{Equation VI - 3}$$

avec :

- d_p le diamètre des particules,
- ρ_f et ρ_p respectivement les densités du fluide et des particules,
- ν_f la viscosité du fluide,
- u_τ la vitesse de frottement du fluide sur les parois.

Dans un deuxième temps, il est nécessaire de déterminer le taux de dépôt des particules, qui est représenté par k_p (équation VI – 4).

$$k_p = \frac{m_p}{C} = \frac{U_m d_c}{4(x_2 - x_1)} \times \ln\left(\frac{N_1}{N_2}\right) \quad \text{Equation VI - 4}$$

où :

- m_p est la masse de particules déposées par seconde et par unité de surface,
- C la masse de particules dans le fluide,
- U_m la vitesse de l'écoulement,
- d_c le diamètre de la tuyauterie,
- x_1 et x_2 les positions des sections entre lesquelles est calculé le taux de dépôt,
- N_1 et N_2 le nombre de particules encore en suspension aux sections 1 et 2

De façon à avoir un taux de dépôt normalisé, k_p est divisé par la vitesse de frottement pour obtenir k_p^+ (équation VI – 5).

$$k_p^+ = \frac{k_p}{u_\tau} \quad \text{Equation VI - 5}$$

Une compilation des données expérimentales disponibles dans la littérature est donnée dans la figure VI – 3. Celle-ci représente l'évolution du taux de dépôt en fonction du temps de relaxation. La figure VI – 3 montre une augmentation significative du taux de dépôt avec l'inertie des particules.

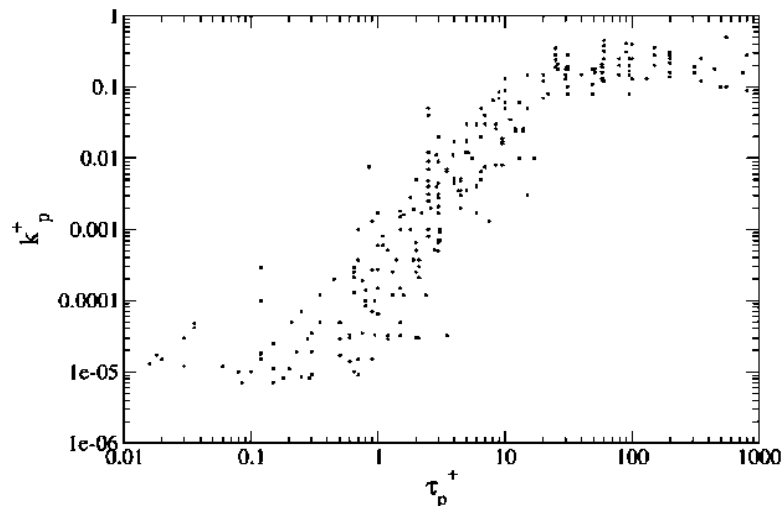


Figure VI - 3 : Compilation des données expérimentales disponibles dans la littérature des taux de dépôt des particules en fonction du temps de relaxation (Papavergos-1984)

Pour réaliser les calculs, il a donc été nécessaire de déterminer les charges de surface des matériaux massifs. Pour cela deux méthodes ont été utilisées : la zétamétrie (par mesure du potentiel d'écoulement) et la mesure de la vitesse d'adhésion de particules de latex chargées à la surface des matériaux.

VI.3. Détermination des potentiels de surface des matériaux massifs

VI.3.1. Etude bibliographique

Tewari et al. (Tewari-1972) se sont intéressés au potentiel zêta du Zircaloy. A 25°C (pH 10, électrolyte : $LiOH$) celui-ci est de 90 mV tandis qu'il est de 650 mV à 200°C. Sa surface est donc chargée très positivement en température ce qui favorise la possibilité d'interaction avec des espèces chargées négativement présentes dans le fluide primaire.

L'effet de la composition des aciers inoxydables ainsi que de leur état de surface sur le point isoélectrique, a été déterminé (Boulangé-Petermann-1995). Le PIE obtenu dans cette étude est de 3,6 pour les aciers inoxydables « bruts¹³ » et de 4,2 pour les surfaces polies. Toutefois le PIE des échantillons massifs n'est pas identique à celui des oxydes dispersés en solution (Boulangé-Petermann-1995). La figure VI – 4 représente la variation du potentiel zêta de l'acier inoxydable 304L en fonction du pH pour trois échantillons ayant subi des traitements différents (Tableau VI – 1).

¹³ Aciers inoxydables non polis, utilisés dans leur état de réception

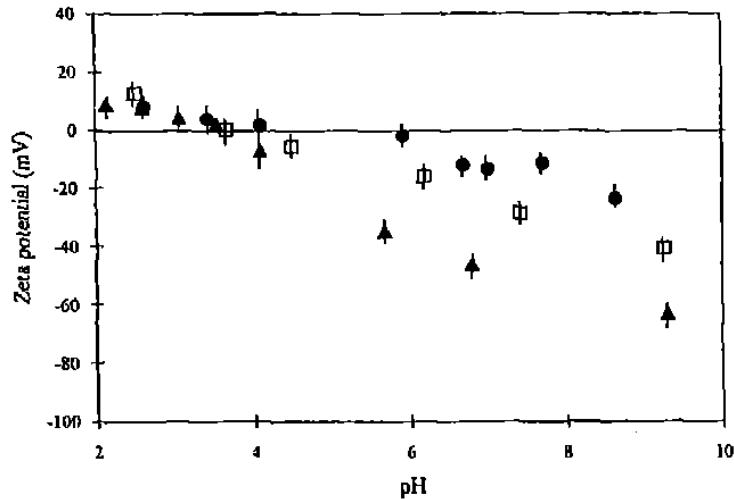


Figure VI - 4 : Potentiel zêta et PIE de l'acier inoxydable 304L ayant subi différents traitement de surface (0,01 M NaCl, □ : Echantillon 1 brut, ▲ : Echantillon 2 brut, ● : Echantillon 2 poli) (Boulangé-Petermann-1995)

Tableau VI - 1 : Composition des aciers inoxydables étudiés par Boulangé-Petermann et al. (Pourcentage massique)

Elément	Cr	Ni	Si	Mn	P	S	C
Echantillon 1	18,18	8,65	0,49	0,82	0,02	0,007	0,04
Echantillon 2	17,18	8,32	0,49	1,32	0,03	0,02	0,05

L'adhésion de particules de latex (sphères de polystyrène de 300 nm avec des groupements carboxyles en surface, la rendant négative) a été utilisée pour déterminer les points isoélectriques d'aciers inoxydables 304L, 316L, de Zircaloy 4 et d'Inconel 690 (Lefèvre-2009). Les expériences ont été réalisées avec une concentration en particules de latex de 1 mg.L^{-1} dans 10^{-3} M de NaNO_3 . La figure VI – 5 représente la concentration de particules de latex négatives dans une suspension en contact avec divers métaux en fonction du pH. Au-dessous d'un certain pH, la concentration de particules diminue car la surface du métal devient positive et il y a adhésion. La valeur du PIE est obtenue en extrapolant linéairement la partie descendante des courbes vers l'horizontale correspondant à la concentration initiale.

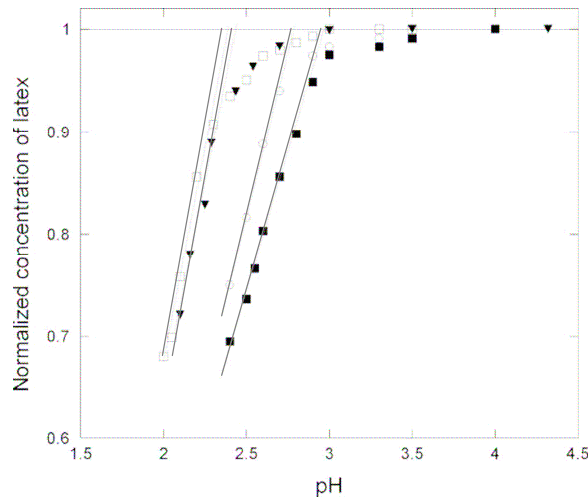


Figure VI - 5 : Influence du pH sur la concentration en particules de latex dans une suspension mise en contact avec de l'acier inoxydable 304L (■), 316L (○), du Zircaloy 4 (▼) et de l'Inconel 690 (□) - (Lefèvre-2009)

Les valeurs de point isoélectrique obtenues pour les quatre matériaux étudiés (aciers inoxydables 304L, 316L, Zircaloy 4 et Inconel 690) sont comprises entre 2,4 et 3,4. Il est intéressant de noter que les PIE des alliages recouverts d'une légère couche de passivation, sont plus faibles que ceux mesurés directement sur les oxydes sous forme de poudre (respectivement 2,4 – 3,4 contre 6 – 11). Le phénomène de charge des surfaces de matériaux métalliques est proche de celui des surfaces hydrophobes (or, Téflon®...), où l'accumulation d'ions hydroxydes mènerait à un potentiel de surface négatif sur une grande gamme de pH (3 – 14) (Lefèvre-2009).

Kallay et al. ont, avec ce même type de particules de latex, déterminé le PIE du cuivre (9,8) (Kallay-1987) à partir d'une concentration en particules de latex de $8,8 \text{ mg.L}^{-1}$ dans une solution à 2.10^{-3} M de NaOH . Celles-ci ont également été utilisées ainsi qu'un second type de particules (polystyrène Amidine ayant des groupements NH_2 en surface, la rendant positive) afin de définir les PIE de plusieurs métaux tels que l'étain ou le platine (Kallay-1991). Le tableau VI – 2 résume ces valeurs de point isoélectriques. Par la suite, les deux types de latex seront notés Amidine et Carboxyle.

Tableau VI - 2 : Points isoélectriques de métaux obtenus par mesure de la vitesse d'adhésion de particules de latex à 20°C (Concentration en particules de latex : 8,8 mg.L⁻¹, 10⁻³ M en NaOH, r_{Amidine} = 38 nm, r_{Carboxyle} = 148 nm) (Kallay-1991)

Métal	Pureté (%)	pH initial	Charge des particules de latex (- : Carboxyle, + : Amidine)	PIE
Mo	99,95	11	-	2,8 ± 0,15
Pt	99,98	11	-	3,3 ± 0,15
Te	99,5	11	-	3,3 ± 0,15
Si	99,5	11	-	3,7 ± 1
Sn	99,8	11	-	4,3 ± 0,15
		3	+	4,3 ± 0,15
Cr	99,95	11	-	6,7 ± 0,15
		3	+	6,6 ± 0,5
Co	99,8	11	-	5 ± 2
		3	+	8,9 ± 0,15
Ni	99,99	11	-	11 ± 0,15
		3	+	7 ± 0,15

Dans cette étude, la différence de conditionnement des métaux influe sur le PIE. Pour le nickel par exemple, après un conditionnement à pH 11, le point isoélectrique est de 11 ce qui correspond à celui de $Ni(OH)_2$, tandis que pour un pH initial de 3 la valeur est similaire à celle de NiO . La surface est donc bien sensible au milieu dans lequel se trouve l'échantillon. Kleimann et al. (Kleimann-2006) arrivent à la conclusion que la nature du substrat a une influence sur le dépôt des particules chargées.

L'adhésion de Carboxyle et de latex avec des groupements de surface ammonium (PIE = 6) sur différentes surfaces a permis de déterminer les PIE du verre, de l'aluminium et du polypropylène avant d'effectuer des expériences de sorption de l'hématite sur ces matériaux (Lefèvre-2006).

L'adhésion de particules de latex chargées ne sert cependant pas uniquement à déterminer la charge de surface de matériau. Elle peut, par exemple, servir à différencier les faces d'un cristal (Blakey-2003) ou encore permettre l'amélioration de processus tels que la purification ou la filtration d'eaux.

VI.3.2. Résultats expérimentaux

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer la charge de surface des matériaux choisis (Inconel 690, Zircaloy 4, acier inoxydable 304L). La première est la zétamétrie par mesure du potentiel d'écoulement (décrite dans le chapitre IV), la seconde est l'adhésion de particules de latex chargées sur la surface des matériaux métalliques.

VI.3.2.1. Mesure du potentiel d'écoulement

Comme décrit dans le chapitre IV.4, deux échantillons de chaque matériau (Zircaloy 4, Inconel 690 et acier inoxydable 304L) ont été vieillis dans le but d'évaluer l'influence du vieillissement sur le potentiel de surface des matériaux.

Rappelons les conditions de vieillissement en autoclave, prises le plus proche possible des conditions de fonctionnement du réacteur :

- 80 jours,
- 360°C (température plus élevée que celle du réacteur afin d'accélérer la formation des films d'oxydes en surface des matériaux),
- 1000 ppm de bore,
- 2 ppm de lithine,
- 30 cm³.kg⁻¹ d'hydrogène.

La mesure par potentiel d'écoulement est très sensible à la rugosité du matériau analysé, en particulier à ses extrémités. En effet, l'électrolyte passant entre deux plaques du matériau distantes de seulement 100 µm, la moindre aspérité lors de l'entrée en contact du fluide avec le matériau, a un effet sur le flux de liquide. Pour s'affranchir de ce phénomène, chaque mesure a été effectuée de façon à ce que le fluide passe dans un sens puis dans l'autre entre les deux plaques.

La figure VI - 6 donne un exemple des courbes obtenues par cette méthode, pour l'Inconel 690 avant et après vieillissement en autoclave. Le tableau VI - 3 résume les PIE des différents matériaux obtenus par cette méthode, et les courbes correspondantes pour les autres matériaux testés sont données en annexe 6.

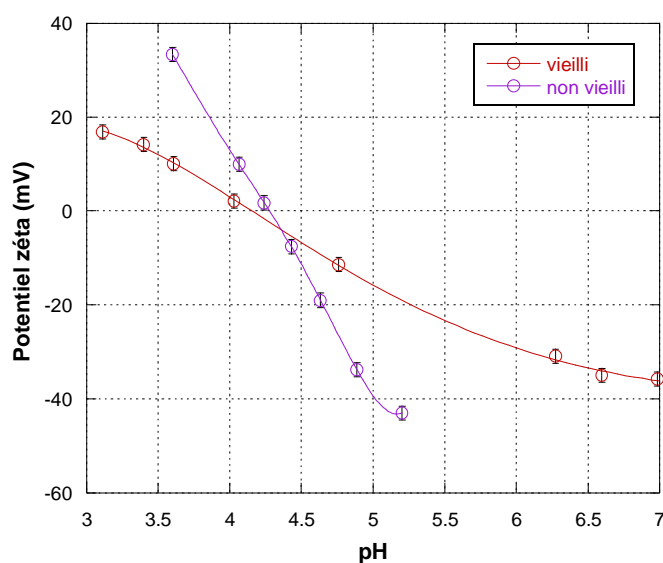


Figure VI - 6 : Evolution du potentiel zêta de l'Inconel 690 en fonction du pH (10⁻³ M en NaNO₃, ○ : échantillon non vieilli, ○ : échantillon vieilli)

Tableau VI - 3 : PIE de l’Inconel 690, du Zircaloy 4 et de l’acier inoxydable 304L avant et après vieillissement en autoclave, obtenus par zétamétrie

	Inconel 690	Zircaloy 4	Acier inoxydable 304L
Matériau non vieilli	4,2 ± 0,1	/	4,5 ± 0,1
Matériau vieilli	4,3 ± 0,1	3,8 ± 0,1	/

Le tableau VI – 3 résume les valeurs des points isoélectriques des trois matériaux métalliques étudiés. Pour l’Inconel 690, le PIE est le même pour le matériau oxydé et le non oxydé. Pour les deux autres matériaux les PIE déterminés sont proches de ceux de l’Inconel 690 (≈ 4). Il semble donc qu’il n’y ait pas d’influence de la présence d’un film d’oxyde, dans le cas de l’Inconel 690, à la surface du matériau sur les valeurs de point isoélectrique.

Cette méthode étant très sensible à la rugosité des échantillons et n’ayant pas pu être réalisée pour tous les matériaux, une seconde méthode a été utilisée pour déterminer les PIE manquants. L’adhésion de particules de latex sur les solides a été choisie car c’est une méthode plus simple à mettre en œuvre mais également moins coûteuse que la zétamétrie, bien que moins précise.

VI.3.2.2. *Adhésion de particules de latex chargées*

La seconde méthode qui a été mise en œuvre afin de confirmer les résultats obtenus, est la mesure de la vitesse d’adhésion de particules chargées (dans ce cas des particules de latex : Amidine et Carboxyle) à la surface des trois matériaux métalliques (vieillis et non vieillis).

Par adhésion sur la surface, de particules de latex également chargées mais de façon uniforme en fonction du pH, il est possible de déterminer le potentiel de surface du solide étudié. Pour cela, deux types de latex sous forme de particules ont été choisis, l’Amidine dont la charge est positive jusqu’à $\text{pH} \approx 11$ et le Carboxyle dont la charge est négative dès $\text{pH} \approx 2$. Le protocole suivi pour ces expériences est le suivant :

- Les échantillons massifs (identiques à ceux utilisés pour la zétamétrie par potentiel d’écoulement) sont mis dans 10 mL de solution (10^{-3} M en NaNO_3),
- Le pH est ajusté à la valeur souhaitée, dans ce cas 5,5 et 3,3,
- Les particules de latex sont ajoutées à la solution (200 mg.L^{-1})¹⁴,
- Le mélange est ensuite mis sous agitation à température ambiante durant 96 heures,
- Les échantillons peuvent ainsi être rincés avec une solution de même pH, ne contenant pas de particules de latex, dans le but de n’avoir à la surface plus que celles ayant réagi avec la surface du matériau.

Une fois séchés, les échantillons ont été observés au MEB. Les figures VI – 7 et VI – 8 donnent les résultats obtenus pour l’Inconel 690 avec les particules de Carboxyle. Les observations MEB des deux autres matériaux sont données en annexe 7.

¹⁴ Cette concentration assez élevée en comparaison aux données disponibles dans la littérature, permet d’avoir un temps de contact moins long et une agitation plus faible.

Sur les images MEB obtenues pour les échantillons étudiés à pH 3,3 (figure VI – 7 : a-b, figure VI – 8 : a-b), les particules de latex sont visibles, tandis qu'elles ne le sont pas sur les échantillons à pH 5,5 (figure VI – 7 : c, figure VI – 8 : c). Pour chaque matériau (Inconel 690, acier inoxydable 304L et Zircaloy 4) l'adhésion des particules de latex n'a lieu qu'à un des deux pH (à pH 3,3 pour le Carboxyle et à pH 5,5 pour l'Amidine). Sur les différents clichés MEB où les particules de latex sont visibles, aucune adhésion préférentielle sur les cristaux, du fait de leur taille, n'est observée.

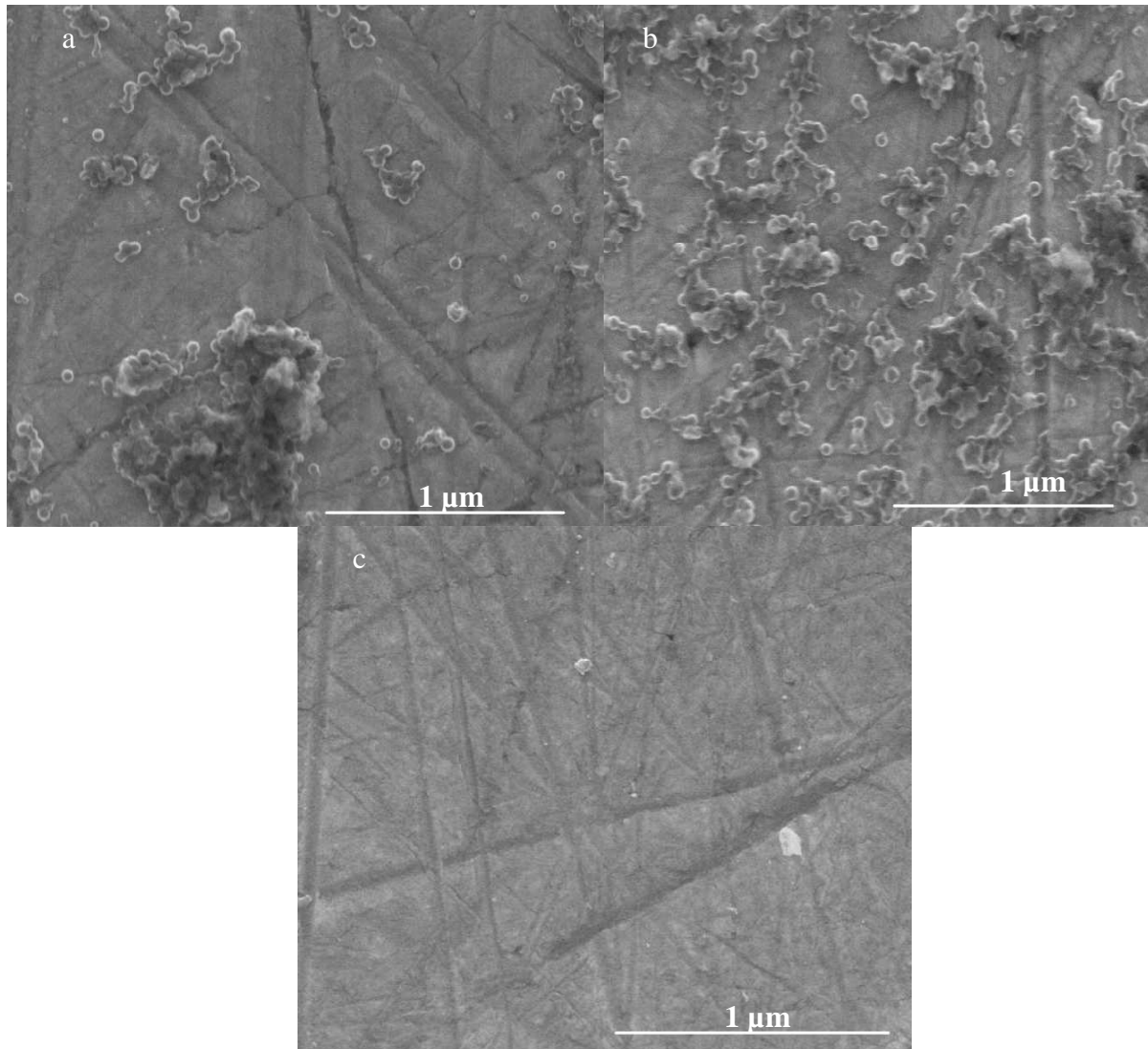


Figure VI - 7 : Observations MEB de l'Inconel 690 non vieilli après mise en contact avec des particules de Carboxyle (a-b : pH 3,3, c : pH 5,5)

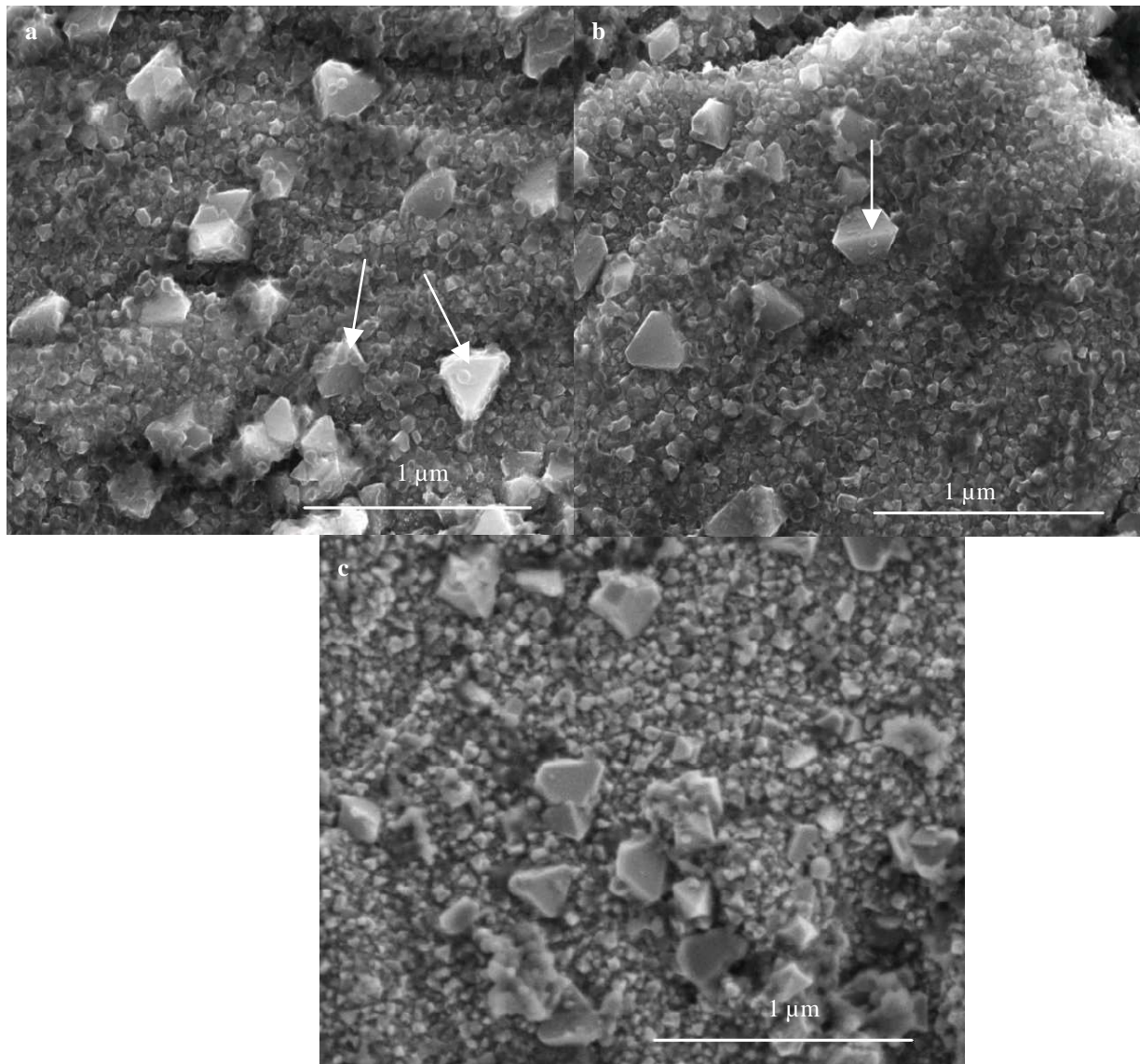


Figure VI - 8 : Observations MEB de l’Inconel 690 vieilli après mise en contact avec des particules Carboxyle (a-b : pH 3,3, c : pH 5,5)

Les résultats obtenus par cette méthode sont en accord avec les points isoélectriques déterminés à l’aide de la zétamétrie. Il semble donc bien que la présence d’un film d’oxyde en surface du matériau influe peu sur la valeur de son PIE.

VI.4. Calculs effectués à partir du module Lagrangien

A partir de ces résultats, il est alors possible de tenter une prédiction du comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire par les calculs réalisés à l’aide du module Lagrangien de Code_Saturne.

VI.4.1. Récapitulatif des différents PIE

Les tableaux VI – 4 et VI – 5 résument les différents PIE déterminés dans cette thèse, et qui seront utilisés dans les calculs.

Tableau VI - 4 : Récapitulatif des PIE des matériaux métalliques (Inconel 690, Zircaloy 4, acier inoxydable 304L) déterminés dans la thèse

	Inconel 690	Zircaloy 4	Acier inoxydable 304L
Matériau non vieilli	4,2 ± 0,1	/	4,5 ± 0,1
Matériau vieilli	4,2 ± 0,1	3,8 ± 0,1	/

Tableau VI - 5 : Récapitulatif des PIE des produits de corrosion déterminés dans la thèse en fonction de la concentration en ions nickel ou cobalt en solution

Produits de corrosion	Concentration en $CoCl_2$ ou $NiCl_2$ (M)	PIE	
		En présence de nickel	En présence de cobalt
$CoFe_2O_4$	0	6,9 ± 0,1	
	10^{-6}	6,9 ± 0,1	
	10^{-5}	6,9 ± 0,1	///
	$5 \cdot 10^{-5}$	11	
	10^{-4}	11	
$NiFe_2O_4$	0		9,1 ± 0,1
	10^{-6}		9,6 ± 0,1
	10^{-5}	///	9,6 ± 0,1
	$5 \cdot 10^{-5}$		10,5 ± 0,1
	10^{-4}		10,5 ± 0,1
Fe_3O_4	0	6,4 ± 0,1	6,4 ± 0,1
	10^{-6}	6,4 ± 0,1	6,4 ± 0,1
	10^{-5}	10,1 ± 0,1	6,4 ± 0,1
	$5 \cdot 10^{-5}$	10,5 ± 0,1	9,8 ± 0,1
	10^{-4}	10,5 ± 0,1	10,2 ± 0,1

VI.4.2. Résultats des calculs

Les diamètres des produits de corrosion présents dans le circuit primaire n'étant pas connus précisément, plusieurs valeurs ont été retenues pour les calculs (50, 200 et 400 nm).

Le tableau VI – 6 résume, pour les différents calculs réalisés avec le module Lagrangien de Code_Saturne, le diamètre des particules, les potentiels de surface de la paroi et des particules¹⁵ et le taux de dépôt normalisé k_p^+ calculé entre les sections 1 et 2 distantes de 10 cm.

¹⁵ φ_1 et φ_2 sont attribués indifféremment à la paroi ou aux particules

Tableau VI - 6 : Paramètres choisis pour réaliser les calculs avec le module Lagrangien et taux de dépôt normalisés en résultant (tous les résultats pour les charges de même signe sont donnés pour des potentiels (φ_i) négatifs, cependant pour les valeurs positives, les taux de dépôt sont identiques)

Diamètre (nm)	φ_1 (mV)	φ_2 (mV)	k_p^+
50	-1	+1	$1,69.10^{-2}$
	-1	-1	$1,69.10^{-2}$
	-10	-10	$1,69.10^{-2}$
	-20	-20	$2,07.10^{-3}$
	-26	-26	$1,39.10^{-5}$
	-27	-27	0
200	-10	+10	$8,64.10^{-3}$
	-30	+30	$8,64.10^{-3}$
	-1	-1	$8,64.10^{-3}$
	-10	-10	$8,64.10^{-3}$
	-17	-17	$7,66.10^{-5}$
	-18	-18	0
	-30	-30	0
400	-10	-10	$7,69.10^{-3}$
	-12	-12	$7,69.10^{-3}$
	-20	-20	0

A partir du tableau VI – 6 plusieurs observations peuvent être faites :

- l'adhésion peut avoir lieu même lorsque les signes des charges de surface sont identiques.
- pour un même diamètre de particule et des charges de surface de signes identiques, le taux de dépôt diminue lorsque la valeur absolue des potentiels augmente.
- pour un même diamètre de particule et des charges de surface de signes opposés faibles en valeur absolue (inférieur à un certain seuil), le taux de dépôt est égal à celui obtenu pour des potentiels de même signe. Lorsque les potentiels sont au-dessus de ce seuil, les valeurs de k_p^+ sont différentes.
- pour des diamètres de particule différents mais des charges égales, le taux de dépôt diminue avec l'augmentation du diamètre.

Il semble donc que les petites particules se déposent plus rapidement que les grosses. Cette observation est cohérente avec le fait que lorsque les particules ont une taille inférieure au micron, ce qui est le cas pour ces calculs, le phénomène permettant leur dépôt est le mouvement Brownien, et ce dernier est d'autant plus intense que les particules sont petites.

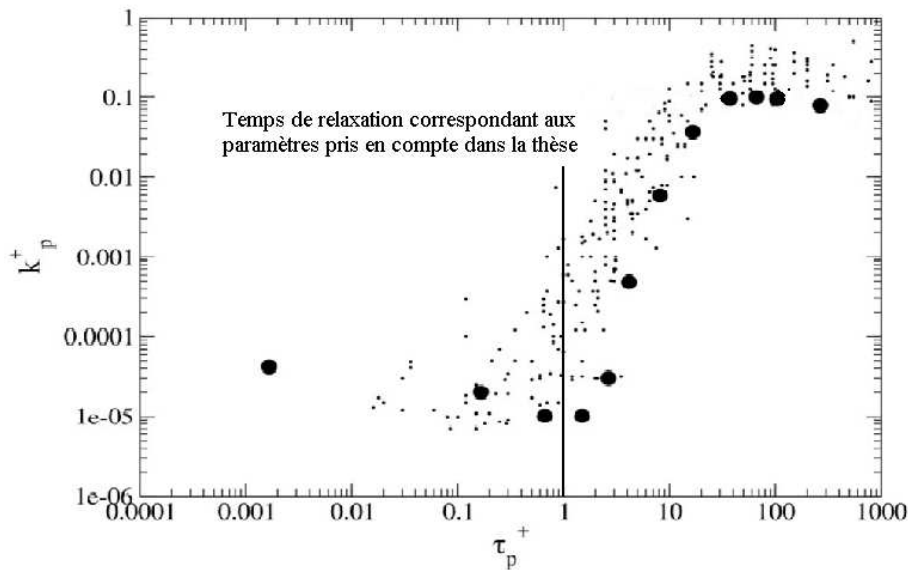


Figure VI - 9 : Compilation des données expérimentales disponibles dans la littérature (.) des taux de dépôt des particules en fonction du temps de relaxation (Papaverigos-1984), ● : Calculs réalisés pour différents paramètres avec le modèle utilisé dans la thèse (Guingo-2008)

Pour les paramètres choisis dans ces calculs, le temps de relaxation est environ égal à 1 (figure VI – 9). Le modèle défini par Guingo et al. (Guingo-2008) donne des résultats en bonne corrélation avec les données de la littérature. Etant donné que le modèle utilisé dans la thèse est celui-ci, les taux de dépôt déterminés semblent concordants avec l’allure des courbes de la figure VI – 9.

En effet, pour des particules de faible inertie, donc de diamètre faible (inférieur au micromètre), le taux de dépôt k_p^+ augmente lorsque le temps de relaxation τ_p^+ diminue. Selon l’équation VI – 3, τ_p^+ est proportionnel au diamètre de particules. Donc k_p^+ augmente avec la diminution du diamètre des particules injectées dans l’écoulement.

VI.5. Application au circuit primaire

Selon une étude précédente (Barale-2006), en tenant compte uniquement des PIE des oxydes (ferrites de cobalt et de nickel et magnétite) et des surfaces du circuit primaire (Inconel 690, Zircone), il a été prédit que le dépôt des oxydes sur les tubes des générateurs de vapeur est favorisé contrairement à celui sur les gaines du combustible.

Les points isoélectriques des principaux matériaux constitutifs du circuit primaire ont été déterminés à l’aide de deux méthodes distinctes. Les valeurs des PIE sont, dans le cas des deux techniques, proches de 4 et subissent très peu l’influence de l’épaisseur du film d’oxyde en surface.

A partir des différents résultats obtenus au cours de la thèse, une première approche du comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire est possible.

Par zétamétrie, il a été possible d'obtenir les points isoélectriques des trois oxydes étudiés : le ferrite de nickel, le ferrite de cobalt et la magnétite, en fonction de la quantité d'ions nickel ou cobalt en solution (chapitre V). Les PIE de trois matériaux métalliques constitutifs du circuit primaires des réacteurs REP ont également été déterminés dans ce chapitre. Par comparaison de ces différentes données expérimentales avec les calculs effectués avec le module Lagrangien, il est possible de tenter une prédiction qualitative, sur le comportement de ces produits de corrosion dans le fluide primaire. Cependant, ces résultats doivent être analysés avec précaution pour deux raisons majeures. Premièrement, les expériences ont été effectuées à 25°C, ce qui est loin de la température du fluide primaire en fonctionnement. Deuxièmement, le modèle utilisé par le module Lagrangien n'est pas entièrement validé.

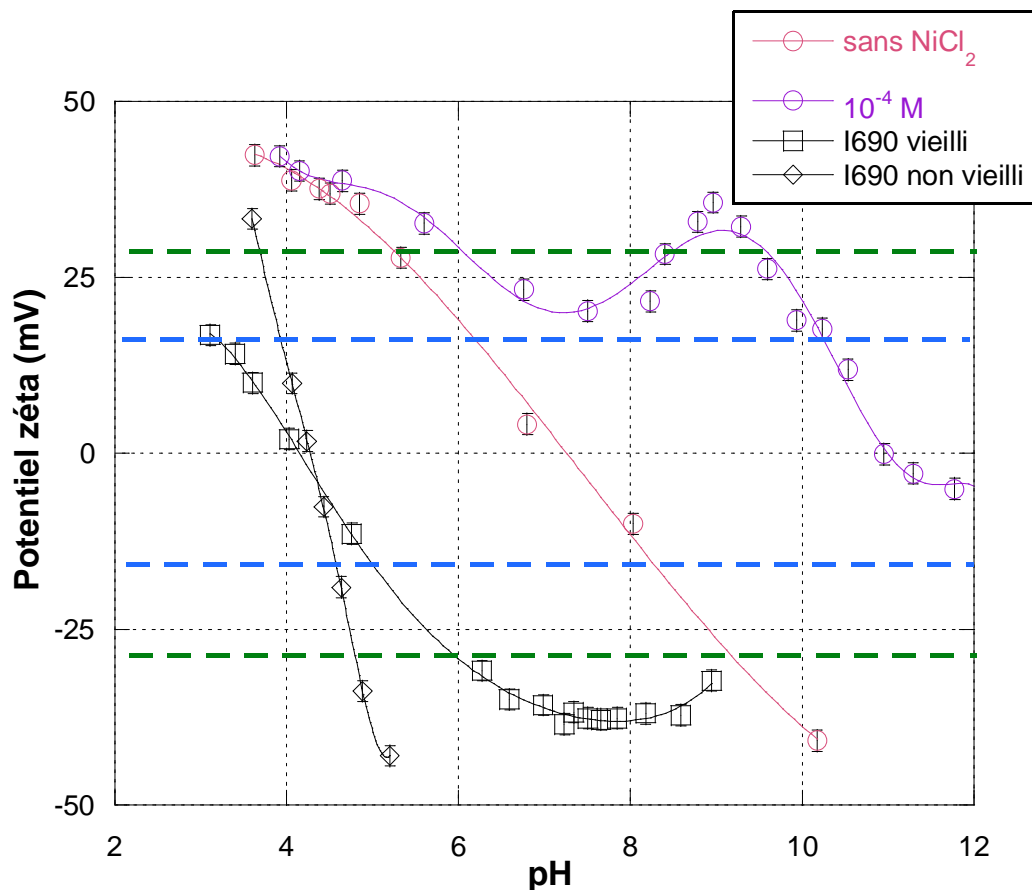


Figure VI - 10 : Evolution du potentiel zêta et du PIE de l'Inconel 690 avant et après vieillissement ($[\text{NaNO}_3] = 10^{-3} \text{ M}$) en autoclave et du ferrite de cobalt ($[\text{KCl}] = 10^{-4} \text{ M}$) en présence de chlorure de nickel en fonction du pH ($[\text{CoFe}_2\text{O}_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{NiCl}_2] = 0 \text{ M}$ et 10^{-4} M , 25°C)

Les figures VI – 10, VI – 11 et VI – 12 représentent les évolutions des potentiels zêta des produits de corrosion et de l'Inconel 690 (noté I690) avant et après vieillissement en fonction du pH. Les courbes correspondant aux deux autres matériaux sont données en annexe 8. Sur

les trois figures les lignes interrompues horizontales vertes et bleues correspondent aux potentiels limites au-delà desquels le dépôt n'a plus lieu si les charges de surface des deux éléments sont de même signe. Les lignes bleues correspondent à un diamètre de particule de 200 nm, les vertes à un diamètre de 50 nm. Pour les trois produits de corrosion, seules les concentrations de 0 M et 10^{-4} M en chlorure de nickel ou de cobalt ont été représentées, et ce par souci de lisibilité des courbes.

Le phénomène de dépôt est variable en fonction de la gamme de pH où l'on se trouve sur la courbe. En fonction du potentiel, on remarque sur la figure VI – 10 que les signes des charges de surface de l'Inconel 690 et du ferrite de cobalt (en présence ou non de chlorure de nickel) varient. Le tableau VI – 7 indique, pour une particule de 50 nm de diamètre, les gammes de pH où le dépôt est attendu.

Tableau VI - 7 : Détermination des gammes de pH pour lesquelles le dépôt de particules de ferrite de cobalt, avant ou après sorption de chlorure de nickel (0 M et 10^{-4} M), sur l'Inconel 690 vieilli (V) ou non (NV) en autoclave, a lieu (diamètre de la particule : 50 nm). O signifie que le dépôt est favorisé, N que non (ND (non défini) : dépend de la continuité des courbes)

pH	< 4,1	4,1 5,2	-	5,2 - 6	6 - 7,3	7,3 9,2	-	> 9,2	/	/		
I690 V CoFe₂O₄ 0 M	O	O	O	O	O	O	ND	/	/	/		
pH	< 4,1	4,1 - 6	6 - 8,3	8,3 9,2	-	9,2 9,5	-	9,5 10,8	-	> 10,8	/	
I690 V CoFe₂O₄ 10⁻⁴ M	O	O	O	O	O	O	O	O	O	/		
pH	< 3,7	3,7 4,2	-	4,2 4,9	-	4,9 5,2	-	5,2 7,3	-	7,3 - 9,2	> 9,2	/
I690 NV CoFe₂O₄ 0 M	N	O	O	O	O	O	O	O	N	/	/	
pH	< 3,7	3,7 4,2	-	4,2 4,9	-	4,9 - 6	6 - 8,3	8,3 - 9,5	9,5 10,8	-	> 10,8	/
I690 NV CoFe₂O₄ 10⁻⁴ M	N	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	

En se basant sur les résultats rapportés dans le tableau VI – 7, il semble que le dépôt du ferrite de cobalt sur l'Inconel 690 soit très largement favorisé quelque soit le pH. Seuls des pH très acides (< 3,7) dans le cas du matériau non vieilli pourraient empêcher ce dépôt, ou très basique (> 9,2) pour le ferrite n'ayant pas subi la sorption du nickel.

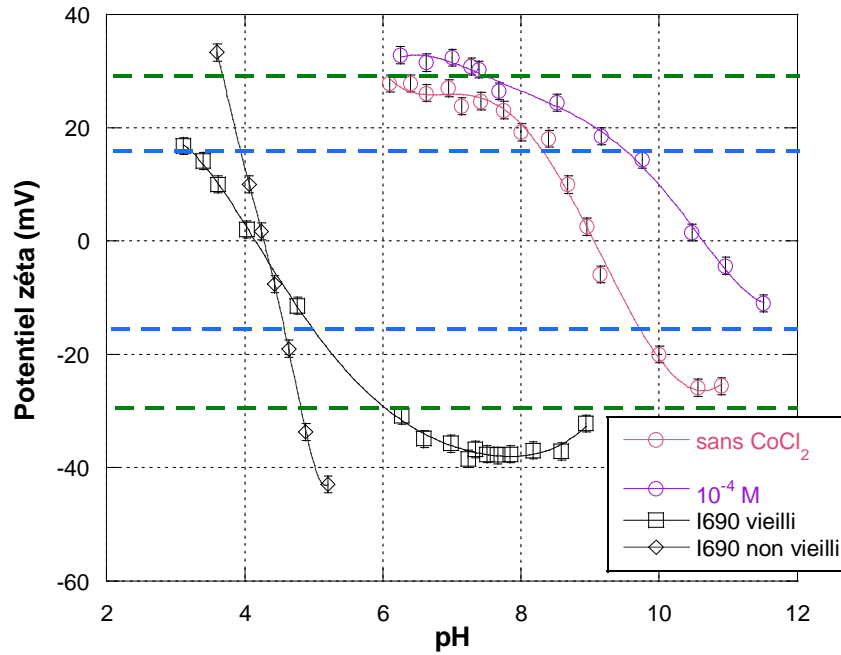


Figure VI - 11 : Evolution du potentiel zêta et PIE de l'Inconel 690 avant et après vieillissement ($[\text{NaNO}_3] = 10^{-3} \text{ M}$) en autoclave et du ferrite de nickel ($[\text{KCl}] = 10^{-4} \text{ M}$) en présence de chlorure de cobalt en fonction du pH ($[\text{NiFe}_2\text{O}_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{CoCl}_2] = 0 \text{ M}$ et 10^{-4} M , 25°C)

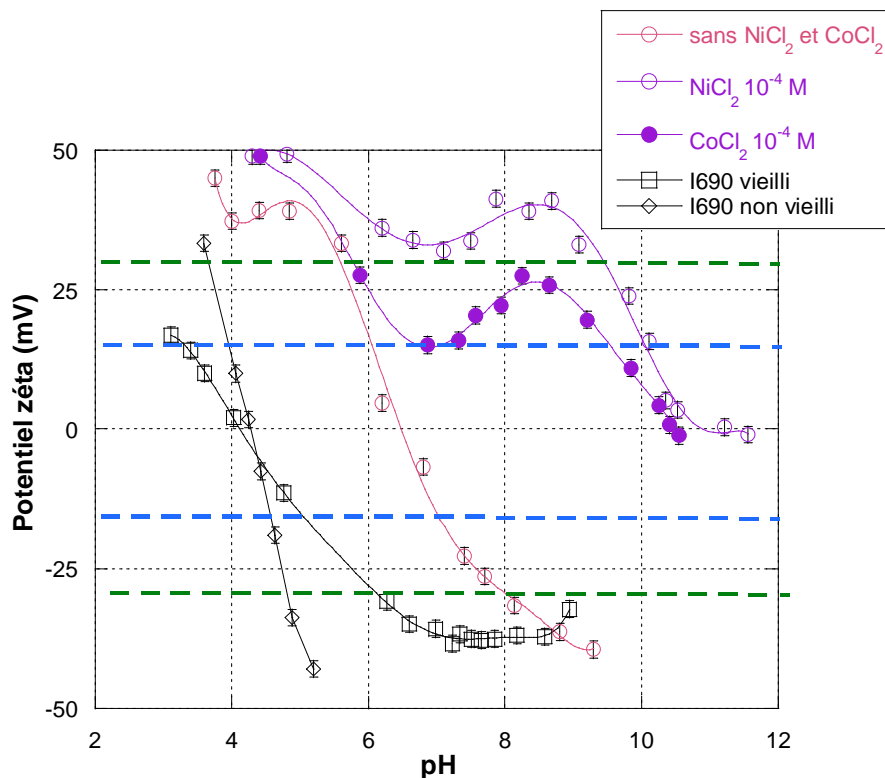


Figure VI - 12 : Evolution du potentiel zêta et PIE de l'Inconel 690 avant et après vieillissement ($[\text{NaNO}_3] = 10^{-3} \text{ M}$) en autoclave et de la magnétite ($[\text{KCl}] = 10^{-4} \text{ M}$) en présence de chlorure de nickel ou de cobalt en fonction du pH ($[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{NiCl}_2]$ et $[\text{CoCl}_2] = 0 \text{ M}$ et 10^{-4} M , 25°C)

Tableau VI - 8 : Détermination des gammes de pH pour lesquelles le dépôt de particules de ferrite de nickel, avant ou après sorption de chlorure de cobalt (0 M et 10^{-4} M), sur l’Inconel 690 vieilli (V) ou non (NV) en autoclave, a lieu (diamètre de la particule : 50 nm). O signifie que le dépôt est favorisé, N que non (ND (non défini) : dépend de la continuité des courbes)

pH I690 V <i>NiFe₂O₄</i> 0 M	< 4,1	4,1 - 6	6 - 9,2	9,2 - 11	> 11	/	/
	O	O	O	O	ND	/	/
pH I690 V <i>NiFe₂O₄</i> 10^{-4} M	< 4,1	4,1 - 6	6 - 7,5	7,5 - 9,2	9,2 10,5	-	> 10,5 /
	O	O	O	O	O	O	/
pH I690 NV <i>NiFe₂O₄</i> 0 M	< 3,7	3,7 - 4,2	4,2 - 4,9	4,9 - 6	6 - 9,2	9,2 - 11	> 11
	N	O	O	O	O	O	N
pH I690 NV <i>NiFe₂O₄</i> 10^{-4} M	< 3,7	3,7 - 4,2	4,2 - 4,9	4,9 - 7,5	7,5 10,5	-	> 10,5 /
	N	O	O	O	O	O	/

Dans le cas du ferrite de nickel en présence de l’Inconel 690 (tableau VI – 8), la tendance est la même que pour le ferrite de cobalt. Le dépôt n’a pas lieu, pour le matériau non vieilli, pour des pH très acides (< 3,7), voire très basiques (> 11) lorsque le ferrite n’a pas subi la sorption de chlorure de cobalt. Ce comportement est identique à celui observé auparavant pour le ferrite de cobalt.

Lors de la mise en contact de particules de magnétite avec l’Inconel 690 (tableau VI – 9), le dépôt a lieu sur une très large gamme de pH, de façon similaire, ce qui a été observé pour les ferrites de nickel et de cobalt. Lorsque l’Inconel a été vieilli dans les conditions du circuit primaire, la prédiction indique que le dépôt n’a lieu que pour la magnétite seule et à pH compris entre 8 et 9,2. Pour le matériau non vieilli, comme pour les ferrites, le dépôt a lieu pour des pH très acides (< 3,7).

Tableau VI - 9 : Détermination des gammes de pH pour lesquelles le dépôt de particules de magnétite, avant ou après sorption de chlorure de cobalt ou de nickel (0 M et 10^{-4} M), sur l’Inconel 690 vieilli (V) ou non (NV) en autoclave, a lieu (diamètre de la particule : 50 nm). O signifie que le dépôt est favorisé, N que non (ND (non défini) : dépend de la continuité des courbes)

pH I690 V Fe_3O_4 0 M	< 4,1	4,1 – 5,6	5,6 - 6	6 – 6,4	6,4 - 8	8 – 9,2	> 9,2
	O	O	O	O	O	N	ND
pH I690 V Fe_3O_4 10^{-4} M $NiCl_2$	< 4,1	4,1 - 6	6 – 9,2	9,2 – 9,5	9,5 - 11	> 11	/
	O	O	O	O	O	ND	/
pH I690 V Fe_3O_4 10^{-4} M $CoCl_2$	< 4,1	4,1 – 5,8	5,8 - 6	6 – 9,2	9,2 – 10,5	> 10,5	/
	O	O	O	O	O	O	/
pH I690 NV Fe_3O_4 0 M	< 3,7	3,7 – 4,2	4,2 – 4,9	4,9 – 5,6	5,6 – 6,4	6,4 - 8	> 8
	N	O	O	O	O	O	ND
pH I690 NV Fe_3O_4 10^{-4} M $NiCl_2$	< 3,7	3,7 – 4,2	4,2 – 4,9	4,9 – 9,5	9,5 - 11	> 11	/
	N	O	O	O	O	O	/
pH I690 NV Fe_3O_4 10^{-4} M $CoCl_2$	< 3,7	3,7 – 4,2	4,2 – 4,9	4,9 – 5,8	5,8 – 10,5	> 10,5	/
	N	O	O	O	O	O	/

Dans le cas de l’Inconel 690, il semble que le dépôt soit défavorisé sur les surfaces non vieilles et à pH inférieur à 3,7, ou dans le cas du nickel uniquement, sur les surfaces vieilles pour un pH élevé (> 10). Cependant, les mesures de potentiel d’écoulement étant sensibles à la force ionique du milieu, la détermination des PIE à différentes concentrations en sel de fond, permettrait d’obtenir une meilleure prédiction du comportement des produits de corrosion dans le fluide primaire. En comparaison avec l’étude menée précédemment et ne tenant pas compte de l’hydraulique (Barale-2006), le dépôt des oxydes sur les parois du circuit primaire semble favorisé pour les trois matériaux étudiés (Inconel 690, Zircaloy 4 et acier inoxydable 304L), ce qui est donc en accord avec les dépôts observés en centrale.

La chimie du fluide primaire est très peu modifiable. En fonctionnement, le pH à 300°C est de 7,2. Il semble donc qu’à ce pH, le dépôt des trois produits de corrosion étudiés, ayant subi la sorption du cobalt ou du nickel, soit possible, et qu’il est donc très difficile de modifier la composition chimique pour limiter ce phénomène en phase de fonctionnement.

VII. Conclusion générale et perspectives

L'objectif de la thèse était de proposer une description du comportement de produits de corrosion, sous forme colloïdale et particulaire, dans le circuit primaire des réacteurs REP. Dans un premier temps les interactions entre les ions et les particules colloïdales présents dans le fluide ont été étudiées. Puis une prédiction du dépôt des produits de corrosion sur parois métalliques du circuit a été proposée. Pour cela l'étude des différents mécanismes régissant le comportement des produits de corrosion en solution (sorption, dépôt), a été effectuée.

Initialement, un choix quant aux produits de corrosion, cations en solution et matériaux représentatifs des parois a été réalisé. Dans le cas des produits de corrosion le ferrite de cobalt ($CoFe_2O_4$), le ferrite de nickel ($NiFe_2O_4$) et la magnétite (Fe_3O_4) ont été choisis. Le cobalt et le nickel étant des cations d'intérêt nucléaire et jouant un rôle majeur dans la contamination du circuit primaire, ce sont ces deux espèces qui ont été choisies. Du fait de leur grande surface disponible dans le circuit, les matériaux métalliques pris en compte lors de ce travail sont l'Inconel 690, le Zircaloy 4 ainsi que l'acier inoxydable 304L.

Dans un premier temps, les mécanismes de sorption des cations (cobalt et nickel) sur les trois oxydes représentatifs ont été étudiés. La variation de la quantité de cations sorbée sur les particules colloïdales en fonction du pH, modélisée à l'aide du logiciel ECOSAT, les analyses XPS, ainsi que le suivi de l'évolution du point isoélectrique des solides avec l'augmentation de la concentration en cation en solution (zétamétrie), ont permis de proposer les différents mécanismes entrant en jeu (expériences réalisées à 25°C). Dans le cas des ferrites, les courbes de sorption peuvent être modélisées avec un seul complexe de surface $\equiv XOM^+$ (M représentant Co ou Ni). La sorption est le seul mécanisme intervenant entre les espèces solubles et particulaires, pour des concentrations en ions cobalt ou nickel en solution, inférieures à 10^{-5} M. Pour des concentrations plus élevées et à partir de pH 8, un mécanisme de précipitation de surface est observé. Les précipités formés sont des hydroxydes : $Co(OH)_2$ et $Ni(OH)_2$. Dans le cas de la magnétite, la complexation de $\equiv XOM^+$ et la précipitation de $M(OH)_2$ sont accompagnées de la formation d'un second complexe de surface : $(\equiv XO)_2M$. La modélisation des courbes de sorption a permis de déterminer les constantes de ces différentes espèces à 25°C. Celles-ci sont résumées dans le tableau VII – 1.

Les expériences réalisées pour une température plus élevée (50°C) ont indiqué que la sorption des cations a lieu pour des pH plus acides qu'à température ambiante, ce qui est en accord avec l'évolution des PZC des oxydes avec la hausse de la température.

En comparant les résultats obtenus sur les systèmes ferrites, il apparaît que ceux-ci ont un comportement similaire à la fois à 25°C et à 50°C. Leur comparaison avec les systèmes de la magnétite indique une différence majeure : deux complexes de surface ($\equiv XOM^+$ et $(\equiv XO)_2M$) semblent apparaître lors de la mise en contact de cet oxyde avec les cations, tandis qu'un seul ($\equiv XOM^+$) se forme dans le cas des ferrites.

Tableau VII - 1 : Logarithmes des constantes moyennes de complexation et de solubilité, déterminées à l'aide du logiciel ECOSAT (2-pK/BSM) pour la sorption du cobalt et du nickel sur les trois produits de corrosion étudiés (25°C)

<u>Oxydes</u>			
<u>Concentrations</u>	<i>CoFe₂O₄</i>	<i>NiFe₂O₄</i>	<i>Fe₃O₄</i>
<u>Initiales (M)</u>			
logK_{=XOM+}	-2,25 ± 0,05	-2,5 ± 0,5	Ni : -5,45 ± 0,45 Co : -5,25 ± 0,25
logK_{(=XO)2M}	/	/	Ni : -11 ± 0,5 Co : -10,5 ± 0,5
logK_{M(OH)2}	-18	-17,5	Ni : -15,45 ± 0,25 Co : -15

Les mécanismes d'interaction entre les produits de corrosion et les cations en solution étant à présent connus (au moins à basse température), l'étude du dépôt des particules sur les parois du circuit primaire a été effectuée. La première partie de ce travail a été la détermination des points isoélectriques des parois suivant deux méthodes distinctes : la zétamétrie et la mesure de la vitesse d'adhésion de particules de latex chargées. Il a été démontré que les conditions du milieu primaire (360°C, 1000 ppm de bore, 2 ppm de lithine, 30 cm³.kg⁻¹ d'hydrogène, 80 jours) ont une influence très faible sur la valeur du PIE de l'Inconel 690, du Zircaloy 4 et de l'acier inoxydable 304L. Dans les cas des trois oxydes, les valeurs sont d'environ 4.

A partir des divers résultats obtenus dans ce travail, il est alors possible de tenter une prédiction du dépôt des produits de corrosion, présentant une sorption de surface ou non, sur les parois du circuit. L'utilisation d'un code de calcul EDF, Code_Saturne, incluant un module de dépôt de particules, a permis de prendre en compte à la fois les paramètres physico-chimiques de la surface et des produits de corrosion et l'hydraulique du fluide primaire. Bien que ce modèle ne soit pas entièrement validé (en ce qui concerne le module Lagrangien), les calculs réalisés permettent une première compréhension du phénomène de dépôt.

Plusieurs grandes tendances ont pu être obtenues à partir du couplage de ces données à l'aide du module Lagrangien :

- lorsque les signes des potentiels de la surface et des particules sont opposés, le dépôt a toujours lieu.
- lorsque ceux-ci sont identiques, le dépôt a lieu jusqu'à une valeur de potentiel électrostatique qui est d'autant plus grande (en valeur absolue) que le diamètre des particules est petit. Le dépôt en conditions électrostatiques répulsives est dû au mouvement Brownien.

Il est donc apparu que l'hydraulique joue un rôle important dans le dépôt, et que la simple prédiction à partir de la comparaison des charges de surface n'est pas satisfaisante.

Pour les trois matériaux représentatifs du circuit primaire (Zircaloy 4, Inconel 690 et acier inoxydable 304L), il semble que l'adhésion des produits de corrosion est très largement présente entre pH 3,7 et pH \approx 10, quelque soit le PC et la sorption de cobalt ou de nickel qu'il a subi précédemment. La chimie du fluide primaire étant très peu modifiable (en fonctionnement le pH à 300°C est de 7,2), il semble donc qu'à ce pH, le dépôt des trois produits de corrosion étudiés, présentant éventuellement une sorption de cations à leur surface, soit possible, et qu'il soit donc très difficile de jouer sur la chimie pour limiter ce phénomène en phase de fonctionnement.

La détermination de ces différents paramètres et leur intégration dans le module Lagrangien de Code_Saturne, sont une avancée nouvelle dans la compréhension du comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire des centrales REP.

Les expériences ayant été faites à 25°C (et 50°C en ce qui concerne la sorption), il semble par la suite important de les réaliser pour des températures plus élevées, et ce jusqu'à 320°C, dans le cas de la sorption du cobalt et du nickel. Toutefois, les comportements des systèmes $Co^{2+} / NiFe_2O_4$ et $Ni^{2+} / CoFe_2O_4$ étant similaires jusqu'à 50°C, le suivi en température de l'un des deux systèmes devrait être suffisant. Pour les deux systèmes mettant en jeu la magnétite, cette remarque est également valable. La réalisation de ces expériences en température est nécessaire dans le but de se rapprocher le plus possible des conditions réelles de fonctionnement. Il semble également indispensable par la suite, de déterminer la compétition pouvant avoir lieu entre les deux cations vis-à-vis d'une même surface, puisque dans les faits ceux-ci sont présents dans le fluide primaire simultanément.

Les logiciels permettant la modélisation des données de sorption ne permettent pas, à notre connaissance, de prendre en compte la température. L'amélioration de ces codes est donc un élément essentiel pour la détermination des constantes de complexation et de solubilité des différentes espèces formées.

Le module Lagrangien de Code_Saturne doit également être amélioré et validé pour que les résultats obtenus pour les calculs soient le plus prédictifs possible. En particulier la surface du cylindre utilisée pour les calculs, qui est considérée plane. Hors dans les centrales, des aspérités sont présentes sur les parties métalliques du circuit. Le modèle nécessite donc l'intégration de paramètres de rugosité au niveau de la surface prise en compte. Notons que ce point est actuellement en cours d'étude à EDF.

Le maillage utilisé correspond aux caractéristiques d'un tube de générateur de vapeur uniquement. De ce fait, l'augmentation des dimensions du cylindre ainsi que le nombre de Reynolds extrêmement élevé dans le cas d'une tuyauterie primaire (autre qu'un tube GV) ne permettent pas de réaliser les calculs souhaités. Des améliorations dans ces cas également doivent être faites.

Concernant l'apport de ce travail à la maîtrise de la contamination, nous avons constaté que la complexation de surface serait très largement favorisée par rapport à la précipitation de surface dans les conditions de fonctionnement, du fait des rapports surface/solution en jeu. Par ailleurs, du fait des fortes contraintes sur la chimie du fluide primaire, de sa plage de variation réduite, ainsi que des phénomènes observés qui sont stables dans la plage concernée, il semble difficile de limiter la sorption ou l'adhésion par le levier chimique.

Le comportement des produits de corrosion dans le fluide primaire, tant entre eux que vis-à-vis des parois métalliques du circuit résulte de la combinaison de plusieurs phénomènes complexes. Les travaux réalisés dans cette thèse ont permis de mieux comprendre les différents mécanismes entrant en jeu. Ceux-ci étant maintenant définis de manière isolée il semble indispensable de les étudier simultanément et à plus haute température, afin de se rapprocher autant que possible des conditions physico-chimiques réelles des centrales REP. Les données acquises pourront ensuite alimenter les codes dédiés à la modélisation de la contamination du circuit primaire comme le code Oscar développé par le CEA, ainsi que la base de données EQ3/6 du code de calcul JChess pour la prise en compte de la complexation de surface.

ANNEXES

Annexe 1 : Structure des ferrites.

Les ferrites sont des oxydes de formule générale $A^{II}B^{III}_2O_4$ où :

- A est un cation divalent,
- B est un cation trivalent,
- O est l'anion oxygène divalent.

Dans le cas des ferrites simples, B correspond au fer Fe^{3+} . Les cations trivalents Al^{3+} ou Cr^{3+} peuvent également se substituer au fer en position B.

A est un ion divalent de la série des métaux de transition dont le rayon ionique est compris entre 0,6 et 0,9 Å. Pour les ferrites les plus courants, il représente Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} ou Cd^{2+} . Une combinaison de différents ions divalents est possible, nous parlons alors de solution solide de ferrites ou de façon générale de ferrite mixte comme avec le ferrite de cobalt zinc de formule $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, par exemple.

La structure spinelle tire son nom du minéral $MgAl_2O_4$ qui cristallise dans le système cubique. Les anions oxygène forment un réseau cubique à faces centrées. Dans ce type d'empilement, deux types de sites interstitiels existent, tétraédriques et octaédriques entourés respectivement par 4 et 6 atomes d'oxygène. Dans une maille élémentaire, il existe 64 sites tétraédriques (T) et 32 octaédriques (O) dont seulement 8 et 16 sont respectivement occupés comme présenté dans la figure 1-1.

Si les 8 ions divalents se trouvent dans les sites tétraédriques et les 16 ions trivalents dans les sites octaédriques, le spinelle est dit normal. C'est le cas du minéral $MgAl_2O_4$.

Cependant, il existe des spinelles dans lesquels les 8 ions divalents occupent 8 des 16 sites octaédriques et les 16 ions trivalents se répartissent entre sites octaédriques et sites tétraédriques. Le spinelle est dit inverse.

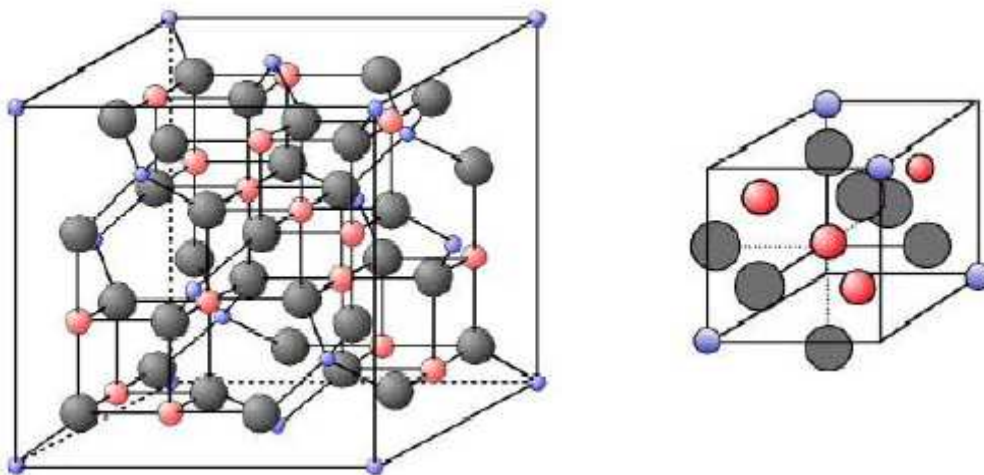


Figure 1 - 1 : Maille élémentaire du réseau spinelle et sites interstitiels tétraédriques et octaédriques

Annexe 2 : Données de pureté des différents produits chimiques utilisés

Poudres :

- $CoFe_2O_4$: Pureté = 98 %
Lot : 1510FY
Nanostructured and Amorphous materials INC
- $NiFe_2O_4$: Pureté = 98 %
Lot : 5058
Nanostructured and Amorphous materials INC
- Fe_3O_4 : Pureté = 99,997 %
Lot : 23868
Nanostructured and Amorphous materials INC

Autres produits :

- KCl : Pureté = 99,997 % - Merck (Puratronic[®])
- $NaNO_3$: Pureté = 99,999 % - Merck (Puratronic[®])
- $NiCl_2, 6H_2O$: Pureté = 99,9998 % - Merck (Puratronic[®])
- $CoCl_2, H_2O$: Pureté = 99,998 % - Merck (Puratronic[®])

Annexe 3 : Lavage du ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), du ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et de la magnétite (Fe_3O_4).

Le protocole de lavage des poudres a été mis au point et optimisé lors de deux études (Barale-2006, Mansour-2008).

- environ 15 g de poudre sont mélangés dans 500 mL de liquide, de pH donné, dans un flacon en polyéthylène haute densité (PEHD) ;
- l'ensemble est agité pendant 10 minutes à température ambiante ;
- la suspension est décantée magnétiquement pendant 10 minutes : le ferrite de nickel, le ferrite de cobalt et la magnétite se magnétisent en présence d'un champ magnétique ;
- le surnageant est aspiré puis son pH est mesuré et il est analysé par ICP-AES ;

Ces opérations sont répétées tant que le pH du surnageant évolue. Une fois que le lavage est jugé suffisamment efficace, la poudre est filtrée sur filtre Millipore® (acétate de cellulose - 0,45 μm). Elle est ensuite séchée à l'étuve entre 50°C et 100°C puis stockée dans un dessiccateur contenant du Silica gel.

Le ferrite de cobalt est lavé deux fois avec une solution de KOH à 0,1 M, puis une fois avec du HNO_3 0,1 M et enfin abondamment à l'eau Millipore®. Les analyses ICP-AES montrent que du cobalt et du fer passent en solution laissant penser à une dissolution du ferrite de cobalt. Aucune différence significative n'a été détectée, avant et après lavage, sur le rapport Co / Fe . La concentration en solution de chaque élément reste constante ou diminue au cours des trois lavages. Les principales impuretés sont le sodium, le calcium et le magnésium.

Le ferrite de nickel est lavé avec une solution contenant 10^{-4} M d'acide nitrique (HNO_3), puis abondamment avec de l'eau Millipore®. Entre le premier et le dernier lavage avec une solution contenant 10^{-4} M de HNO_3 , les concentrations en nickel, calcium et magnésium en solution augmentent. Celles des autres éléments diminuent, c'est le cas du fer, où elle reste constante. Ces analyses laissent penser qu'une petite partie du nickel du ferrite se dissout. Comme pour le ferrite de cobalt celles-ci ne montrent pas de différence significative du rapport Ni / Fe . Les autres impuretés n'ont pas fait l'objet d'une quantification.

La magnétite est lavée deux fois avec une solution de KOH à 10^{-2} M puis abondamment avec de l'eau Millipore®. Les impuretés relâchées en solution sont le sodium, le calcium, l'aluminium et le barium.

Annexe 4 : Détermination des limites de détection et de quantification lors des analyses ICP-AES et ICP-MS.

Seules les concentrations comprises entre le point maximum et le minimum de la droite d'étalonnage sont déterminés avec précision. De plus lorsque la concentration d'un élément est très faible elle se confond avec le bruit de fond. La limite de détection (L_d) est donc atteinte, il s'agit de la concentration à partir de laquelle l'élément est détecté par l'appareil. Lorsque le signal est égal à dix fois le bruit de fond, il s'agit de la limite de quantification (L_q). Cette valeur est la limite basse à partir de laquelle la concentration peut être déterminée avec une erreur acceptable (en général 5 à 10 %).

Les limites de détection et de quantification des éléments (cobalt et nickel) ont été mesurées et sont données dans le tableau 4 - 1.

Tableau 4 - 1 : L_d et L_q du cobalt et du nickel lors des analyses par ICP-AES et ICP-MS

Appareil	ICP-AES		ICP-MS	
	L_d	L_q	L_d	L_q
Cobalt	10 ppb	15 ppb	0,7 ppt	2,3 ppt
Nickel	10 ppb	15 ppb	10 ppt	30 ppt

Annexe 5 : Courbes de détermination du point de charge nulle par titrage de masse.

La détermination du point de charge nulle des oxydes par titrage de masse a été réalisée lors d'une étude précédente (Barale-2006). Les courbes sont données dans cette annexe (figure 5 – 1, 5 – 2 et 5 – 3). Pour réaliser ces expériences, KCl à 10^{-2} M a été utilisé.

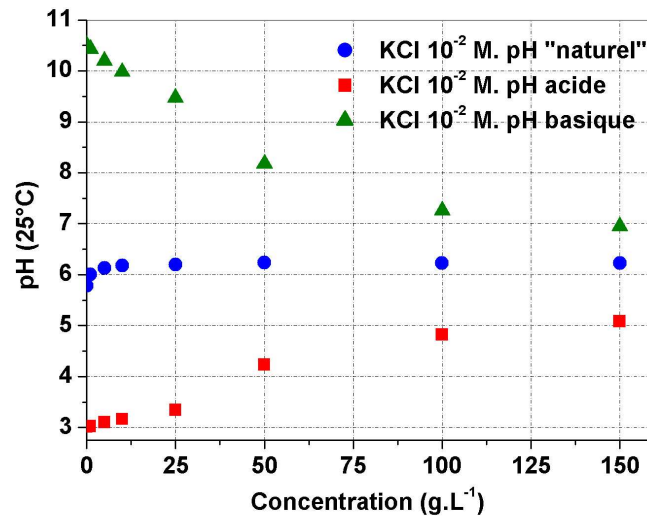


Figure 5 - 1 : Titrage de masse à 25°C du ferrite de cobalt (Barale-2006)

Les trois courbes se rejoignent pour un pH d'environ 6,4 à partir d'une concentration en oxyde de 50 g.L⁻¹. Le point de charge nulle du ferrite de cobalt est donc $6,4 \pm 0,1$.

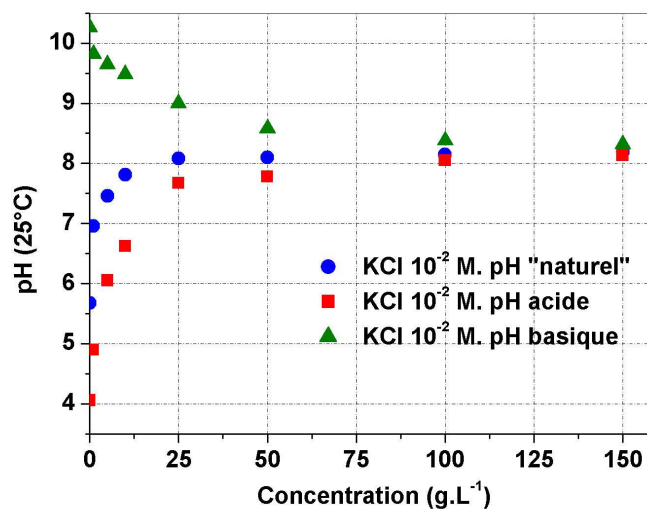


Figure 5 - 2 : Titrage de masse à 25°C du ferrite de nickel (Barale-2006)

Dans le cas du ferrite de nickel le PZC déterminé est $8,1 \pm 0,1$. La stabilisation des courbes est atteinte pour une concentration en oxyde de 50 g.L^{-1} .

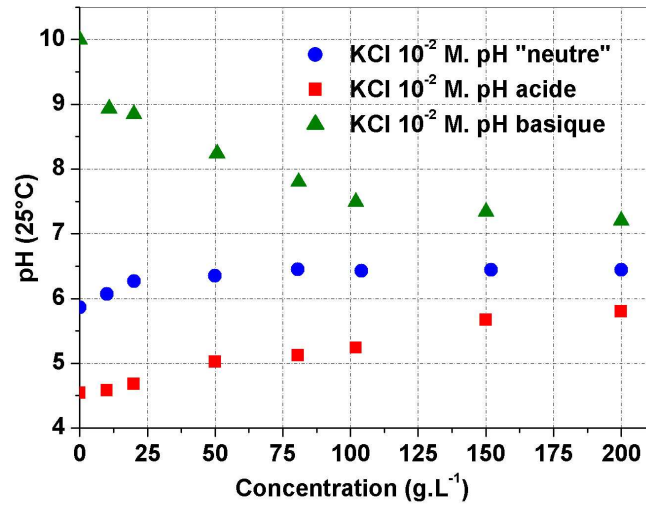


Figure 5 - 3 : Titrage de masse à 25°C de la magnétite (Barale-2006)

Pour la magnétite, la valeur du point de charge nulle est de $6,5 \pm 0,1$ et est atteinte pour une concentration de 75 g.L^{-1} .

Annexe 6 : Potentiel zêta du Zircaloy 4 vieilli et de l'acier inoxydable 304L non vieilli déterminé par zétamétrie.

La détermination du point isoélectrique de l'Inconel 690 (vieilli et non vieilli), a été détaillée dans le chapitre VI. Dans cette annexe sont données les courbes, obtenues par la même méthode et dans les mêmes conditions expérimentales, du Zircaloy 4 vieilli et de l'acier inoxydable 304L non vieilli.

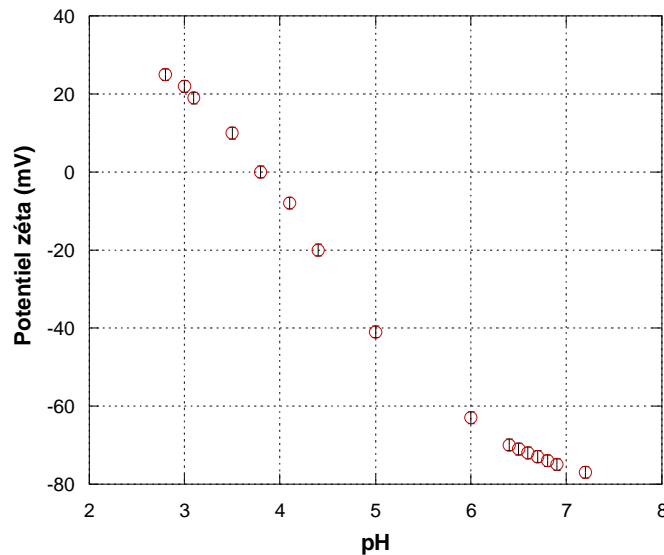


Figure 6 - 1 : Evolution du potentiel zêta du Zircaloy 4 vieilli en autoclave en fonction du pH (10^{-3} M en NaNO_3)

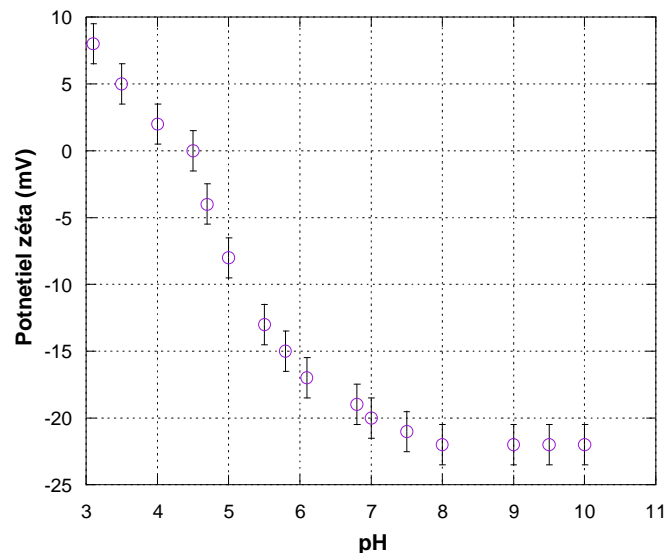


Figure 6 - 2 : Evolution du potentiel zêta de l'acier inoxydable 304L non vieilli en fonction du pH (10^{-3} M en NaNO_3)

Annexe 7 : Observations MEB des échantillons massifs après adhésion des particules de latex.

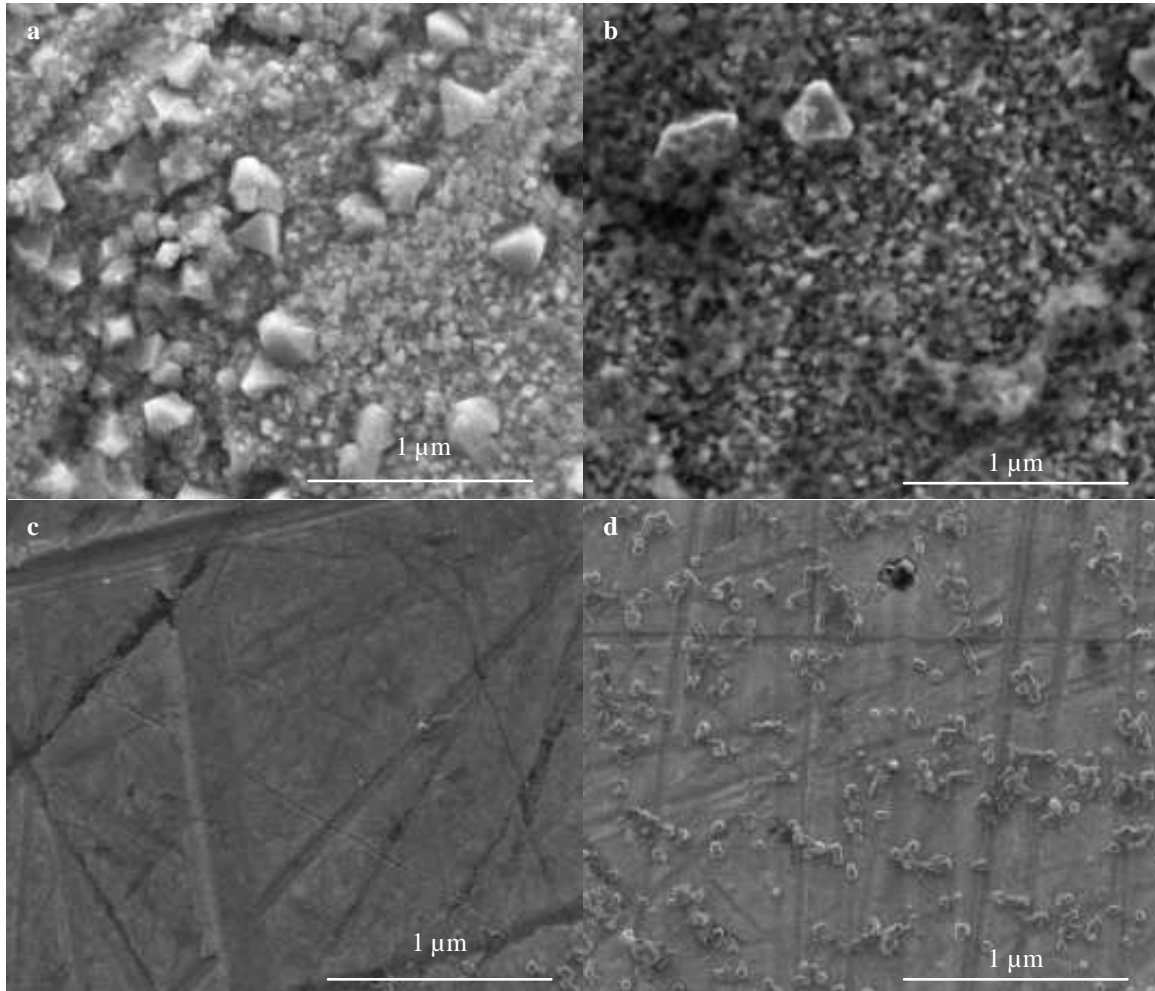


Figure 7 - 1 : Observations MEB de l'Inconel 690 après mise en contact avec les particules de latex (Amidine) (a-b : vieilli, c-d : non vieilli, a-c : pH 3,3, b-d : pH 5,5)

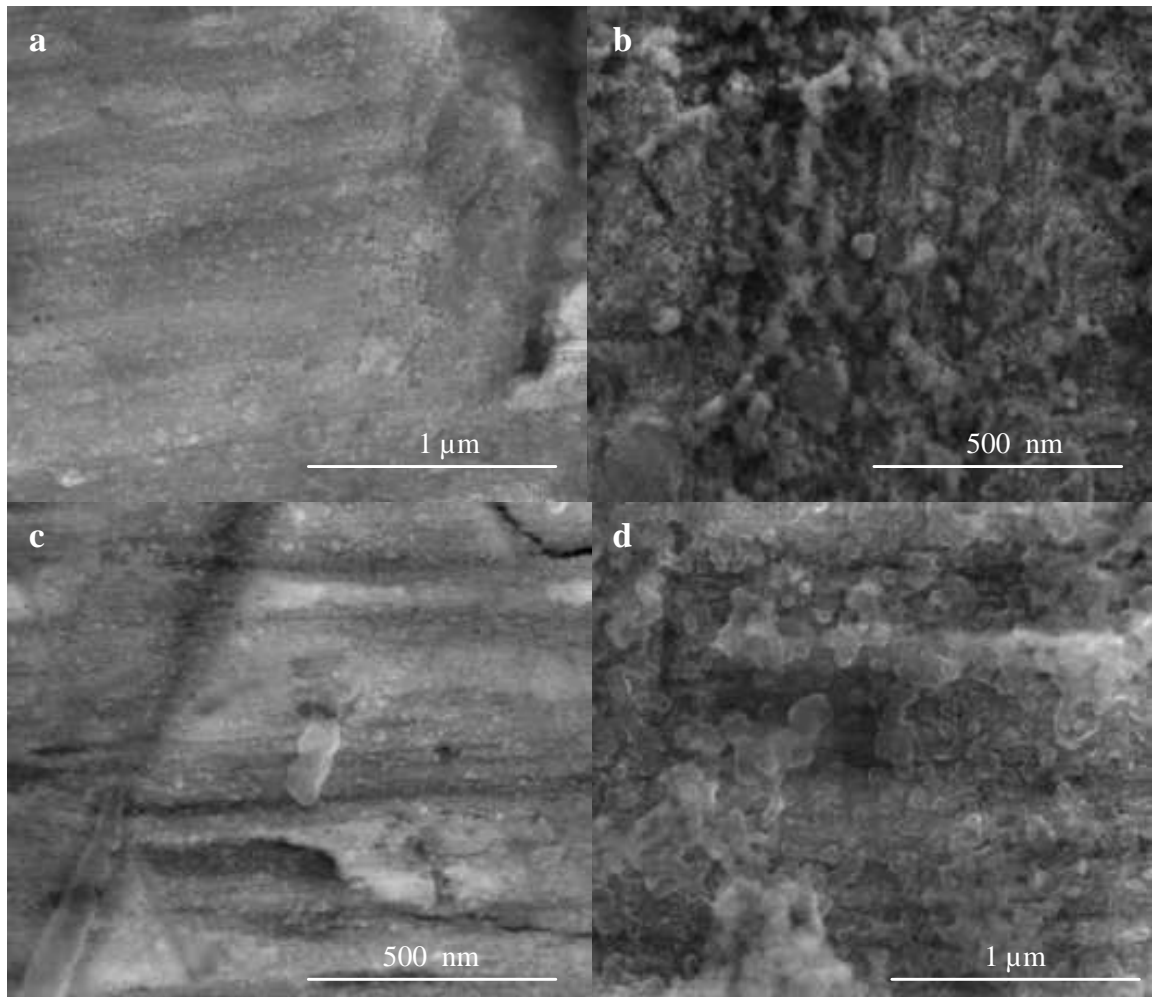


Figure 7 - 2 : Observations MEB du Zircaloy 4 vieilli après mise en contact avec les particules de latex (a-b : pH 3,3, c-d : pH 5,5, a-c : Carboxyle, b-d : Amidine)

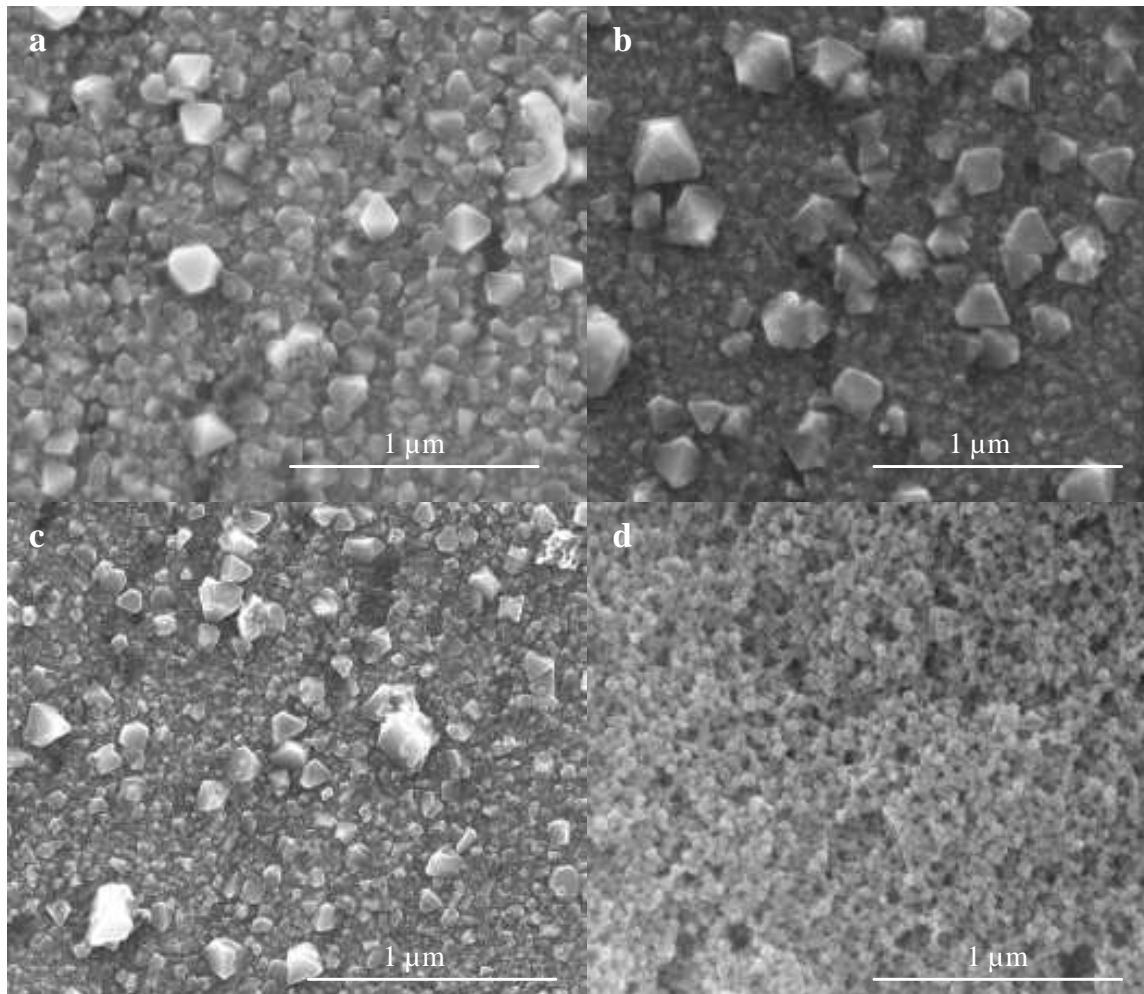


Figure 7 - 3 : Observations MEB de l'acier inoxydable 304L vieilli après mise en contact avec les particules de latex (a-b : pH 5,5, c-d : pH 3,3, a-c : Amidine, b-d : Carboxyle)

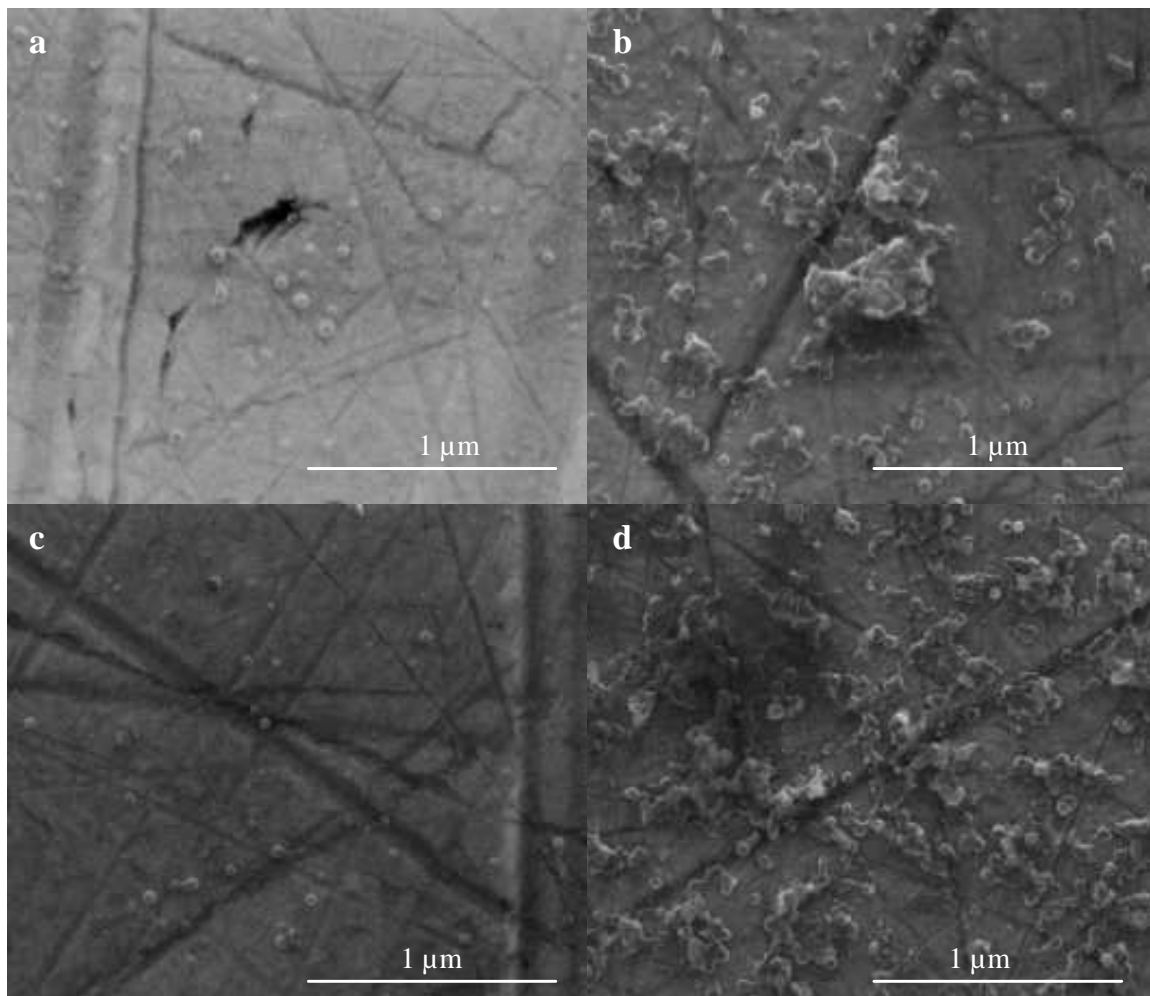


Figure 7 - 4 : Observations MEB de l'acier inoxydable 304L non vieilli après mise en contact avec les particules de latex (a-b : pH 5,5, c-d : pH 3,3, a-c : Amidine, b-d : Carboxyle)

Annexe 8 : Superposition des courbes de zétamétrie du Zircaloy 4 et de l'acier inoxydable 304 L avec celles des produits de corrosion.

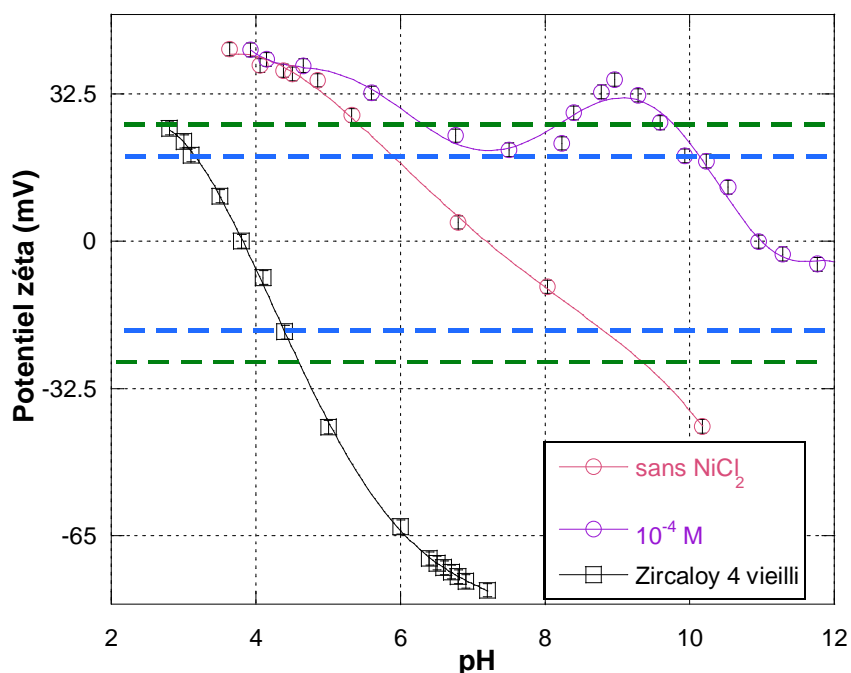


Figure 8 - 1 : Evolution du potentiel zêta et PIE du Zircaloy 4 après vieillissement ($[\text{NaNO}_3] = 10^{-3} \text{ M}$) en autoclave et du ferrite de cobalt ($[\text{KCl}] = 10^{-4} \text{ M}$) en présence de chlorure de nickel en fonction du pH ($[\text{CoFe}_2\text{O}_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{NiCl}_2] = 0 \text{ M}$ et 10^{-4} M , 25°C)

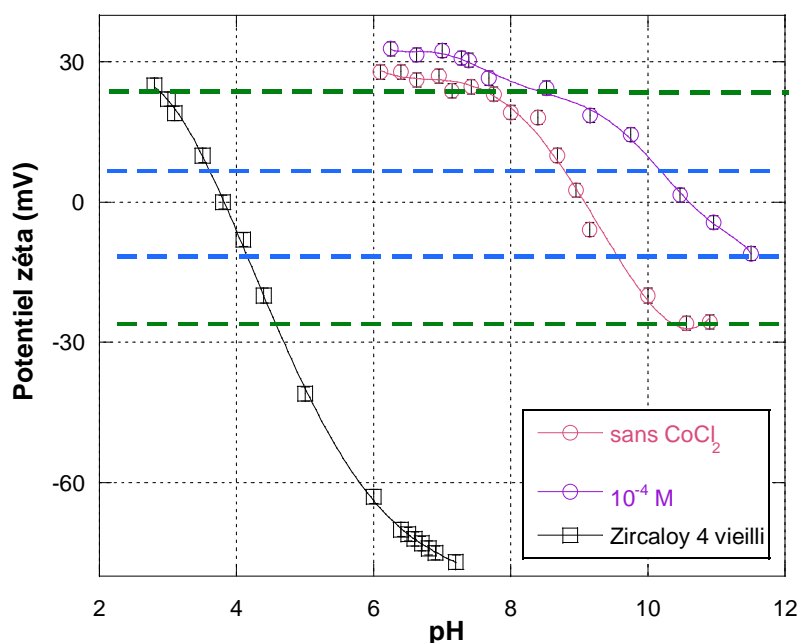


Figure 8 - 2 : Evolution du potentiel zêta et PIE du Zircaloy 4 après vieillissement ($[\text{NaNO}_3] = 10^{-3} \text{ M}$) en autoclave et du ferrite de nickel ($[\text{KCl}] = 10^{-4} \text{ M}$) en présence de chlorure de cobalt en fonction du pH ($[\text{NiFe}_2\text{O}_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{CoCl}_2] = 0 \text{ M}$ et 10^{-4} M , 25°C)

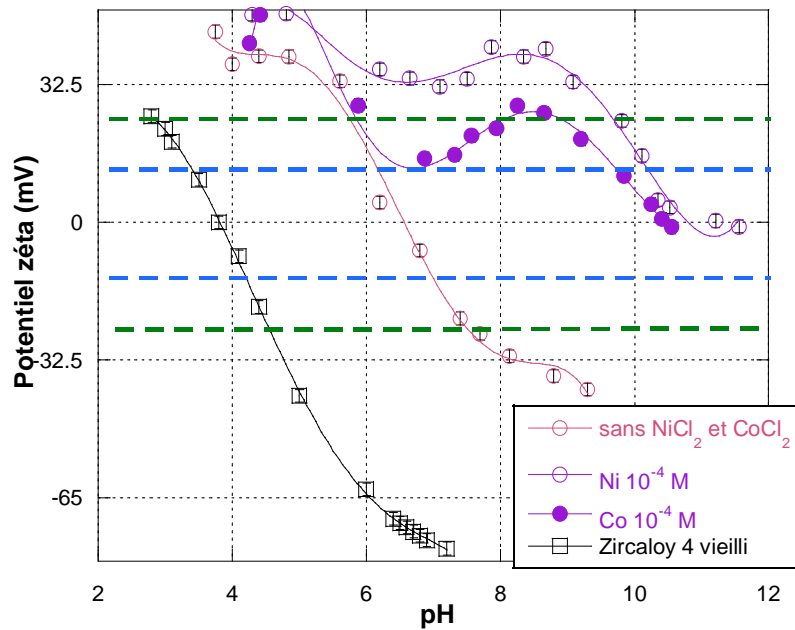


Figure 8 - 3 : Evolution du potentiel zêta et PIE du Zircaloy 4 après vieillissement ($[\text{NaNO}_3] = 10^{-3} \text{ M}$) en autoclave et de la magnétite ($[\text{KCl}] = 10^{-4} \text{ M}$) en présence de chlorure de nickel ou de cobalt en fonction du pH ($[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{NiCl}_2]$ et $[\text{CoCl}_2] = 0 \text{ M}$ et 10^{-4} M , 25°C)

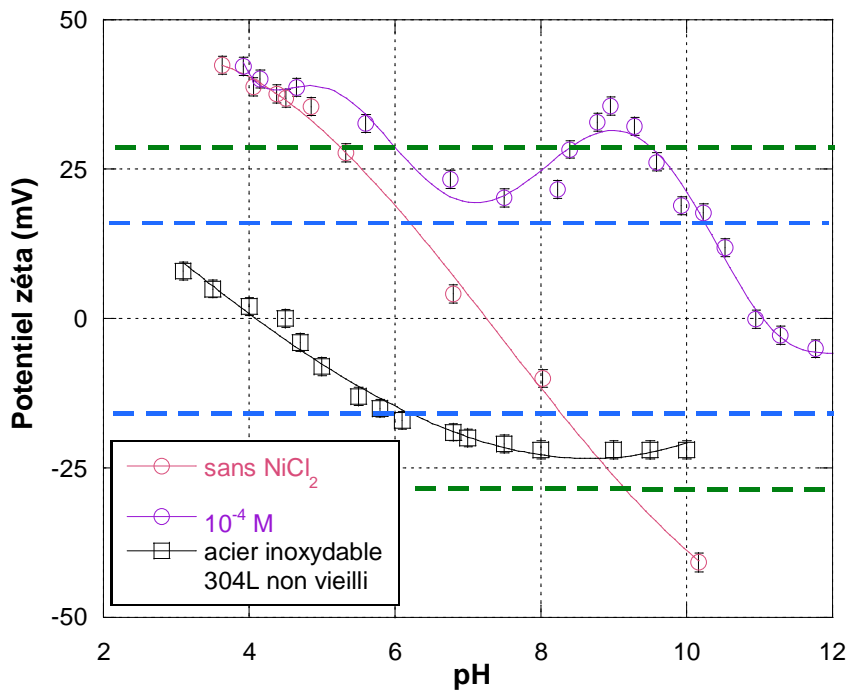


Figure 8 - 4 : Evolution du potentiel zêta et PIE de l'acier inoxydable 304L avant vieillissement ($[\text{NaNO}_3] = 10^{-3} \text{ M}$) en autoclave et du ferrite de cobalt ($[\text{KCl}] = 10^{-4} \text{ M}$) en présence de chlorure de nickel en fonction du pH ($[\text{CoFe}_2\text{O}_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{NiCl}_2] = 0 \text{ M}$ et 10^{-4} M , 25°C)

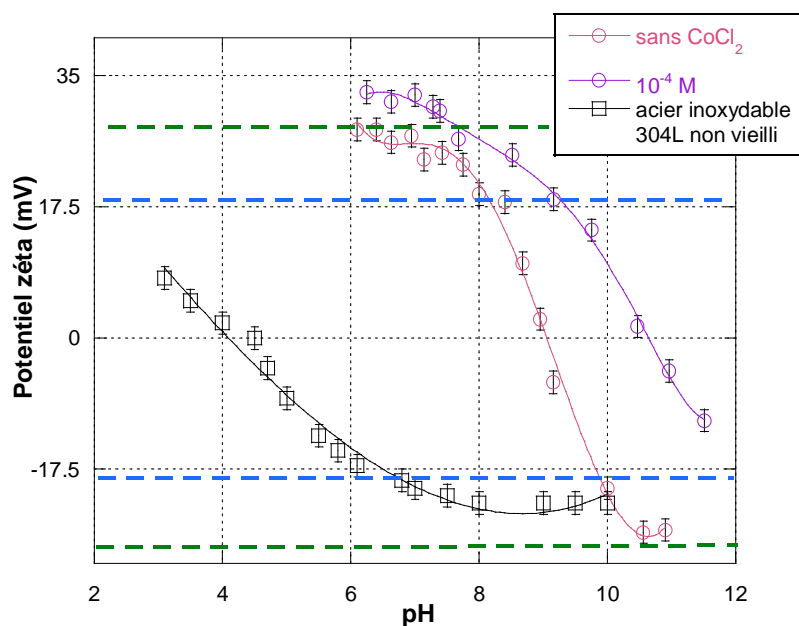


Figure 8 - 5 : Evolution du potentiel zêta et PIE de l'acier inoxydable 304L avant vieillissement ($[\text{NaNO}_3] = 10^{-3} \text{ M}$) en autoclave et du ferrite de nickel ($[\text{KCl}] = 10^{-4} \text{ M}$) en présence de chlorure de cobalt en fonction du pH ($[\text{NiFe}_2\text{O}_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{CoCl}_2] = 0 \text{ M}$ et 10^{-4} M , 25°C)

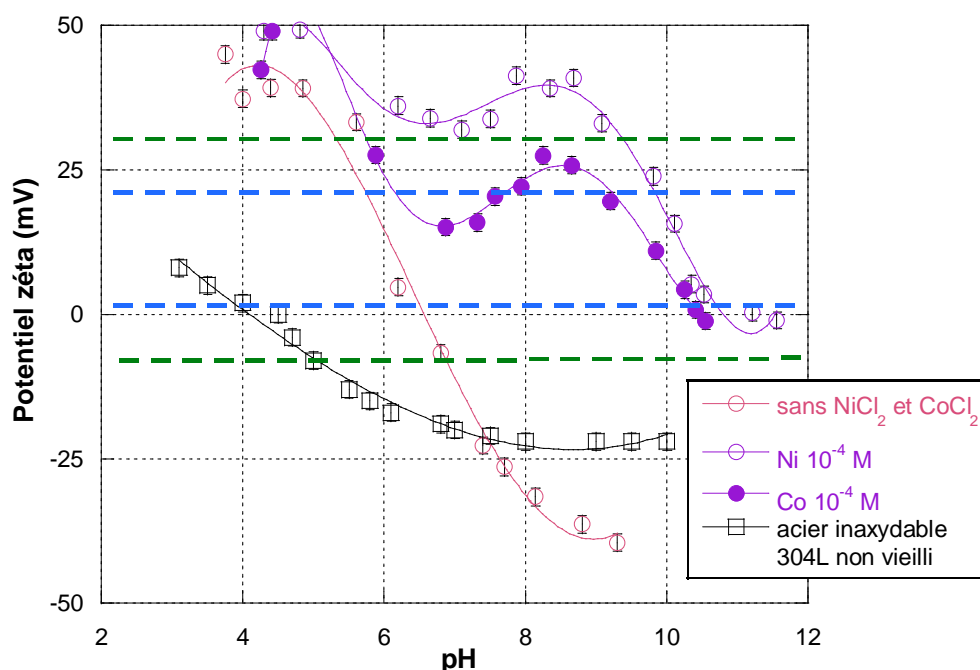


Figure 8 - 6 : Evolution du potentiel zêta et PIE de l'acier inoxydable 304L avant vieillissement ($[\text{NaNO}_3] = 10^{-3} \text{ M}$) en autoclave et de la magnétite ($[\text{KCl}] = 10^{-4} \text{ M}$) en présence de chlorure de nickel ou de cobalt en fonction du pH ($[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{NiCl}_2]$ et $[\text{CoCl}_2] = 0 \text{ M}$ et 10^{-4} M , 25°C)

REFERENCES

Anthoni-1994

S. Anthoni, P. Ridoux, C. Caramel, International Conference of Chemistry in Water Reactors, Nice, 1994

Bachet-2008

M. Bachet, Document EDF H-T29-2007-02237-FR, 2008

Baes-1986

C.F. Baes, R.E. Mesmer, «The Hydrolysis of Cations», Krieger Publishing Compagny, Malabar, 1986

Barale-2006

M. Barale, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2006

Barale-2008

M. Barale, C. Mansour, F. Carette, E.M. Pavageau, H. Catalette, G. Lefèvre, M. Fedoroff, G. Cote, J. Nucl. Materials, 381, 2008, 302

Barron-1996

V. Barron, J. Torrent, J. Colloid Interface Sci., 177, 1996, 407

Bauer-2005

A. Bauer, T. rabung, F. Claret, T. Schäfer, G. Buckau, T. Fanghänel, Applied Clay Sci., 30, 2005, 1

Baumgarten-1997

E. Baumgarten, U. Kirchhausen-Düsing, J. Colloid Interface Sci., 194, 1997, 1

Berger-2002

M. Berger, Document EDF ENFIN/0200210A, 2002

Bérubé-1968

Y.G. Bérubé, P.L. De Bruyn, J. Colloid Interface Sci., 27, 1968, 305

Beukes-2000

J.P. Beukes, E.W. Giesekke, W. Elliott, Minerals Engineering, 13, 2000, 1573

Blakey-2003

B.C. Blakey, D.F. James, Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, 231, 2003, 19

Blesa-1984

M.A. Blesa, N. M. Figliolia, A.J.G. Maroto, A.E. Regazonni, J. Colloid Interface, Sci., 101, 1984, 410

Bolt-1982

G.H Bolt, W.H. Van Riemsdijk, « Soil chemistry B. Physical-Chemical models 2nd edition », G.H Bolt (Ed), Elsevier Amsterdam, 1982, 459-505

Boudot-1992

R. Boudot, Doc. EDF HT-40/NEQ1273-B, 1992

Boulangé-Petermann-1995

L. Boulangé-Petermann, A. Doren, B. Baroux, M.N. Bellon-Fontaine, J. Colloid Interface Sci., 171, 1995, 179

Bourg-1983

A. Bourg, Documents du BRGM, n°63, 1983

Brun-1994

C. Brun, A. Long, M.C. Thiry, N. Lacoudre, International Conference of Chemistry in Water Reactors, Nice, 1994

Brunauer-1938

S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 1938, 309

Carette-2008

F. Carette, L. Guinard, B. Pieraggi, International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, VGB, Berlin, 2008

Catalette-1998

H. Catalette, J. Dumonceau, P. Ollar, J. Contaminant Hydrology, 35, 1998, 151

Catalette-2004

H. Catalette, Thèse de doctorat, Université Paris XI, 2004

Cattant-2008

F. Cattant, Document EDF, H-T20-2007-03096-FR, 2008

Cerovic-2009

L. Cerovic, G. Lefèvre, A. Jaubertie, M. Fédoroff, S. Milonjic, J. Colloids Interface Sci., 330, 2009, 284

Chen-2009

C. Chen, J.H. Dadong Shao, J. Li, X. Wang, J. Hazardous Materials, 164, 2009, 923

Christl-1999

I. Christl, R. Kretzschmar, Geochim. Cosmochim. Acta, 63, 1999, 2929

Conway-1977

B.E. Conway, Adv. Colloid Interface Sci., 8, 1977, 91

Cordier-2007

H. Cordier, A. Douce, B. Gaudron, Document EDF, H-I81-2006-03163-FR, 2007

Coriou-1962

H. Coriou, L. Grall, J. Meunier, M. Pelras, H. Willermoz, J. Nucl. Materials, 7, 1962, 320

Crawford-1996

R.J. Crawford, I.H. Harding, D.E. Mainwaring, J. Colloid Interface Sci., 181, 1996, 561

Cremel-2007

S. Cremel, Thèse de doctorat, Université Nancy-I, 2007

Dacquait-2002

F. Dacquait, C. Andrieu, M. Berger, J.L. Bretelle, A. Rocher, International Conference – Water Chemistry in Nuclear Reactors Systems, Avignon, 2002

Demmitt-1972

T.F. Demmitt, A.B. Johnson, International Corrosion Conference, Mars 1972, Saint Louis

De-Regge-1988

P. De Regge, K. Dinov, K. De Ranter, Japan Atomic Industrial Forum, Avril 1988, Tokyo

Dumont-Ravat-1998

C. Dumont-Ravat, Thèse de doctorat, Université Reims Champagne-Ardenne, 1998

Dyrssen-1980

D. Dyrssen, M. Wedborg, « Chemistry and biochemistry of Estuaries », E. Olausson and I. Cato (EDs), Wiley ans sons, 1980, 71-119

Dzombak-1990

D.A. Dzombak, F.M.M. Morel, « Surface complexation modeling :Hydrous ferric oxide », John Wiley and sons , New York, 1990

Farley-1985

K.J. Farley, D.A. Dzombak, F.M.M. Morel, J. Colloid Interface Sci., 106, 1985, 226-246

Feitknecht-1963

W. Feitknecht, P. Schindler, « Pure and applied chemistry », Butterworths, London, 1963

Fokkink-1989

L.G.J. Fokkink, A. De Keizer, J. Lyklema, J. Colloid Interface Sci., 127, 1989, 116

Galtayries-1999

A. Galtayries, J. Grimblot, J. Elec. Spec. Rel. Phen., 98-99, 1999, 267

Gimenez-2007

J. Gimenez, M. Martinez, J. de Pablo, M. Rovira, L. Duro, J. Hazardous Materials, 141, 2007, 575

Goldberg-1985

S. Goldberg, R.A. Glaubig, Soil Sci. Soc. Am. J., 49, 1985, 1374

Goldberg-1993

S. Goldberg, H.S. Forster, E.L. Heick, Soil Sci., 156, 1993, 316

Grahame-1947

D.C. Grahame, Chem. Rev., 41, 1947, 441

Grandgeorge-1998

S. Grandgeorge, C. Jallut, B. Thonon, Chem. Eng. Sci., 53, 1998, 3051

Gras-1987

J. M. Gras, Materials Science and Engineering, 88, 1987, 47-52

Gressier-2008

F. Gressier, Thèse de doctorat, ENSMP, 2008

Grosvenor-2004

A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, R.St.C. Smart, N.S. McIntyre, Surf. Interface Anal., 36, 2004, 1564

Grosvenor-2006

A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.St.C. Smart, N.S. McIntyre, Surf. Sci., 600, 2006, 1771

Guillodo-2004

M. Guillodo, P. Combrade, B. dos Santos, T. Muller, G. Berthollon, N. Engler, C. Brun, G. Turluer, International Conference of Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, San Fransisco, 2004

Guinard-1995

L. Guinard, Document EDF HT-45/95/024/A, 1995

Guinard-2003

L. Guinard, Document EDF, ENTERP030024A, 2003

Guinard-2005

L. Guinard, Document EDF, ENTERP040302A, 2005

Guingo-2008

M. Guingo, J.P. Minier, Phys. Fluids, 20, 2008, 053303

Gunnarsson-2000

M. Gunnarsson, A.M. Jacobsson, S. Ekberg, Y. Albinsson, E. Ahlberg, J. Colloid Interface Sci., 231, 2000, 326

Guzonas-2002

D. Guzonas, D. Webb, Rapport EPRI 1003384, 2002

Hawkes-2004

J.M. Hawkes, Thèse de doctorat, Georgia Institute of Technology, 2004

Henry-1931

D.C. Henry, Proc. Roy. Soc., London, A133, 1931

Herbelin-1999

A.L. Herbelin, J.C. Westall, FITEQL 4.0, Department of Chemistry, Oregon State, University report 99-01, 1999

Hermansson-1977

H.P. Hermansson, Chem. Scripta, 12, 1977, 102

Hiemstra-1989a

T. Hiemstra, W.H. Van Riemsdijk, G.H. Bolt, J. Colloid Interface Sci., 133, 1989, 91

Hiemstra-1989b

T. Hiemstra, J.C.M. De Wit, W.H. Van Riemsdijk, J. Colloid Interface Sci., 133, 1989, 105

Hiemstra-1991

T. Hiemstra, W.H. Van Riemsdijk, Colloids and Surfaces, 59, 1991, 7

Hohl-1976

H. Hohl, W. Stumm, J. Colloid Interface Sci., 55, 1976, 281

Hückel-1924

E. Hückel, Physik Z., 25, 1924, 204

Hunter-1981

R.J. Hunter, «Zeta potential in colloid science – Principles and applications», Academic Press, London, 1981

Hunter-2001

R.J. Hunter, « Foundations of colloid science », Oxford University Press, New York, 2001

Jayaweera-1993

P. Jayaweera, S. Hettiarachchi, Rev. Sci. Instrum., 64, 1993, 524

Jayaweera-1994

P. Jayaweera, S. Hettiarachchi, H. Ocken, Colloids Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, 85, 1994, 19

Jolivet-1994

J.P. Jolivet, « De la solution à l'oxyde », CNRS Edition : EDP Science, Paris, 1994

Jones-2008

B.G. Jones, H. Bindra, Q. Rao, Rapport EPRI 1016184, 2008

Jurkiewicz-1986

K. Jurkiewicz, Int. J. Mineral Processing, 17, 1986, 67

Kallay-1987

N. Kallay, Z. Torbic, E. Barouch, J. Jednacak-Biscan, J. Colloid Interface Sci., 118, 1987, 431

Kallay-1991

N. Kallay, Z. Torbic, M. Golic, E. Matijevic, J. Physical Chem., 95, 1991, 7028

Kanbe-1983

H. Kanbe, T. Inoue, T. Tomizawa, H. Koyama, Nucl. Technol., 60, 1983, 367

Keizer-2009

M.G. Keizer, W.H. Van Riemsdijk, ECOSAT 4.9, department of soil quality, Wageningen University, Netherlands,

Kim-1998

K-R. Kim, U-C. Kim, J. Ind. Eng. Chem., 4, 1998, 270

Kleimann-2006

J. Kleimann, G. Lecoutre, G. Papastavrou, S. Jeanneret, P. Galletto, G.J.M. Koper, M. Borkovec, J. Colloid Interface Sci., 303, 2006, 460

Kosmulski-1997

M. Kosmulski, J. Colloid Interface Sci., 190, 1997, 212

Kosmulski-2001

M. Kosmulski, « Chemical properties of material surfaces », Marcel Dekker Inc., New York, 2001

Kosmulski-2009

M. Kosmulski, « Surface charging and points of zero charge », CRC Press, Boca Raton, 2009

Kratgen-1978

J. Kratgen, « Atlas of Metal-Ligand equilibria in aqueous solution », John Wiley & Sons, New York, 1978

Kritzer-1999

P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, J. Supercritical Fluids, 15, 1999, 205

Kuo-1980

R.J. Kuo, E. Matijevic, J. Colloid Interface Sci., 78, 1980, 407

Laghoutaris-2009

P. Laghoutaris, Thèse de doctorat, ENSMP, 2009

Lefèvre-2006

G. Lefèvre, A. Hamza, M. Fédoroff, F. Carrette, H. Cordier, Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, 280, 2006, 32

Lefèvre-2009

G. Lefèvre, L. Cerovic, S. Milonjic, M. Fédoroff, J. Finne, A. Jaubertie, J. Colloid Interface Sci., 337, 2009, 449

Lemarchand-2005

E. Lemarchand, J. Schott, J. Gaillardet, Geochim. Cosmochim. Acta, 69, 2005, 3533

Lister-1975a

D.H. Lister, Nucl. Sci. Eng., 59, 1976, 406

Lister-1975b

D.H. Lister, Nucl. Sci. Eng., 58, 1975, 239

Litton-1996

G.M. Litton, T.M. Olson, Coll. Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects, 107, 1996, 273

Lvov-2003

S.N. Lvov, X.Y. Zhou, G.C. Ulmer, H.L. Barnes, D.D. ManDonald, S.M. Ulyanov, L.G. Benning, D.E. Granstaff, M. Manna, E. Vicenzi, Chem. Geol., 198, 2003, 141

Ly-2009

A. Ly, Thèse de doctorat, INPG, 2009

Machesky-1998

M.L. Machesky, D.J. Wesolowski, D.A. Palmer, K. Ichiro-Hayashi, J. Colloid Interface Sci., 200, 1998, 298

Mansour-2007

C. Mansour, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2007

Mansour-2009

C. Mansour, G. Lefèvre, E.M. Pavageau, H. Catalette, M. Fedoroff, S. Zanna, J. Colloid Interface Sci., 331, 2009, 77

Mansour-2010

C. Mansour, M. Fedoroff, G. Lefèvre, A. Pages, E.M. Pavageau, H. Catalette, , S. Zanna, J. Colloid Interface Sci., *in press*, 2010

Marmier-1994

N. Marmier, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 1994

Marmier-1999

N. Marmier, A. Delisée, F. Fromage, J. Colloid Interface Sci., 211, 1999, 54

Marthur-1998

B.S. Marthur, B. Venkataramani, Colloids Surfaces A, 140, 1998, 403

McIntyre-1975

N.S. McIntyre, M.G. Cook, Anal. Chem., 47, 1975, 2208

Misak-1996

N.Z. Misak, H.F. Ghoneimy, T.N. Morcos, *J. Colloid Interface Sci.*, 184, 1996, 31

Missana-2003

T. Missana, M. Garcia-Gutierrez, V. Fernandez, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 2003, 2543

Motl-2003

A. Motl, F. Sebesta, *Czechoslovak Journal of Physics*, 53, Suppl. A, 2003, A515

Naeem-2009

A. Naeem, M.T. Saddique, S. Mustafa, S. Tasleem, K.H. Shah, W. Waseem, *J. Hazardous Materials*, 172, 2009, 124

Nordstrom-1979

D.K. Nordstrom, L.M. Plummer, T.L.M. Wigley, T.J. Wolery, J.W. Ball, E.A. Jenne, R.L. Bassett, D.A. Crerar, T.M. Florence, B. Fritz, M. Haffman, G.R. Hochen, G.M. Lafon, S.V. Mattigod, R.E. McDuff, F. Morel, M.M. Reddy, G. Sposito, J. Thraillkall, « Chemical modeling in aqueous systems », E.A. Jenne (Ed), *ASC Symposium series n°93*, ACS, Washington, 1979, 857-892

Ohshima-1994

H. Ohshima, *J. Colloid Interface Sci.*, 168, 1994, 269

Osinska-2004

M. Osinska, T. Stefanowicz, D. Paukzsta, *J. Hazardous Materials A*, 112, 2004, 177

Overbeek-1952

J.Th.G. Overbeek, « *Colloid science* », H.R. Kruyt Ed., Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1952

Papavergos-1984

P.G. Papavergos, A.B. Hedley, *Chem. Eng. Res. Des.*, 62, 1984, 275

Parks-1965

G.A. Parks, *Chem. Rev.*, 65, 1965, 177

Parsi-2009

A. Parsi, A. Byers, R.L. DeVito, *Rapport EPRI 1018720*, 2009

Peak-2003

D. Peak, G.W. Luther, D.L. Sparks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 2003, 2551

Persson-1995

P. Persson, G.A. Parks, G.E. Brown Jr., *Physica B*, 208 & 209, 1995, 453

Philippini-2006

V. Philippini, A. Naveau, H. Catalette, S. Leclercq, *J. Nucl. Materials*, 348, 2006, 60

Pivovarov-1997

S. Pivovarov, *J. Colloid Interface Sci.*, 196, 1997, 321

Plyasunova-1998a

N.V. Plyasunova, Y. Zhang, M. Muhammed, *Hydrometallurgy*, 48, 1998, 43

Plyasunova-1998b

N.V. Plyasunova, Y. Zhang, M. Muhammed, *Hydrometallurgy*, 48, 1998, 153

Pourbaix-1963

M. Pourbaix, « Atlas d'équilibres électrochimiques », Gauthier-Villars & Cie Ed., Paris, 1963

Rahnemaie-2006

R. Rahnemaie, T. Hiemstra, W.H. Van Riemsdijk, J. Colloid Interface Sci., 293, 2006, 312

Ranchoux-2008

G. Ranchoux, L. Guinard, Document EDF ENTERP080167, 2008

Regazzoni-1983

A.E. Regazzoni, M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, J. Colloid Interface Sci., 91, 1983, 560

Ridley-1999

M.K. Ridley, M.L. Machesky, D.J. Wesolowski, D.A. Palmer, Geochim. Cosmochim. Acta, 63, 1999, 3087

Ryde-2000

N.P. Ryde, E. Matijevic, Colloid Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects, 165, 2000, 59

Saint Paul-1993

P. Saint Paul, Journal de Physique IV, Colloque 9, supplément au Journal de Physique III, 3, 1993

Sanyal-2000

A. Sanyal, M. Nugent, R.J. Reeder, J. Bijma, Geochim. Cosmochim. Acta, 64, 2000, 1551

Saturne-2007

<http://www.code-saturne.org>

Sawicki-2008

J.A. Sawicki, J. Nucl. Materials, 374, 2008, 248

Schindler-1972

P.W. Schindler, H. Gamsjäger, Kolloid Zeitschrift u. Zeitschrift Polymere, 250, 1972, 759

Schindler-1987

P.W. Schindler, W. Stumm, « Aquatic surface chemistry », Stumm W. (Ed), John Wiley and sons, New York, 1987, 83-110

Schmoluchowski-1921

M. von Schmoluchowski, « Handbuch der Electricität und des Magnetismus », (Graetz), Barth, Leipzig, vol. II, 1921

Schoonen-1994

M.A.A. Schoonen, Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 1994, 2845

Song-2009

X. Song, S. Wang, L. Chen, M. Zhang, Y. Dong, Applied Radiation Isotopes, 67, 2009, 1007

Stern-1924

O. Stern, Z. Elektrochem., 30, 1924, 508

Strasser-1996

A.A. Strasser, H.J. Schroeder, K.D. Sheppard, Rapport EPRI TR-107255, 1996

Stumm-1970

W. Stumm, C.P. Huang, S.R. Jenkins, *Croat. Chem. Acta*, 42, 1970, 223-245

Stumm-1987

W. Stumm, « Aquatic surface chemistry », John Wiley and sons, New York, 1997

Stumm-1991

W. Stumm, « Chemistry of the solid-water interface – Processes at the mineral-water and particles-water interface in natural systems », Wiley – Interscience publication, John Wiley and sons, New York, 1991

Stutzmann-1997

A. Stutzmann, Document EDF D.5001/NRN/R84442-ind.2, 1997

Tamura-1983

H. Tamura, E. Matijevic, L. Meites, *J. Colloid Interface Sci.*, 92, 1983, 303

Tamura-1997a

H. Tamura, N. Katayama, R. Furuichi, *J. Colloid Interface Sci.*, 195, 1997, 192

Tamura-1997b

H. Tamura, R. Furuichi, *J. Colloid Interface Sci.*, 195, 1997, 241

Taunier-2008

S. Taunier, A. Rocher, Document EDF EDEECH080138-A, 2008

Taunier-2009

S. Taunier, Document EDF EDEECH090242-A

Tertre-2005

E. Tertre, G. Berger, S. Castet, M. Loubet, E. Giffaut, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 21, 2005, 4937

Tertre-2006

E. Tertre, G. Berger, E. Simoni, S. Castet, E. Giffaut, M. Loubet, H. Catalette, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 2006, 4563

Tewari-1971

P.H. Tewari, A.W. Mclean, *J. Colloid Interface Sci.*, 40, 1971, 267

Tewari-1972

P.H. Tewari, A.B. Campbell, Symposium on oxide-electrolyte interfaces, Miami Beach, 1972

Tewari-1975

P.H. Tewari, W. Lee, *J. Colloid Interface sci.*, 52, 1975, 77

Tewari-1976

P.H. Tewari, A.B. Campbell, *J. Colloid Interface Sci.*, 55, 1976, 531

Towle-1995

S.N. Towle, J.A. Bargar, P. Persson, G.E. Brown Jr., G.A. Parks, *Physica B*, 208 & 209, 1995, 439

Tremaine-1980

P.R. Tremaine, J.C. LeBlanc, *J. Solution Chem.*, 9, 1980, 415

Trémillon-1965

B. Trémillon, « Les séparations par les résines échangeuses d'ions », Gauthier-Villar, 1965

Uheida-2006

A. Uheida, G. Salazar-Alvarez, E. Björkman, Z. Yu, M. Muhammed, J. Colloid Interface Sci., 298, 2006, 501

Van der Lee-2001

J. Van der Lee, JChess 2.0, Ecole des mines de Paris, Centre d'informatique géologique, <http://chess.ensmp.fr>, 2001

Venkataramani-1985

B. Venkataramani, A.R. Gupta, R.M. Iyer, J. Radioanal. Nucl. Chem., 96, 1985, 129

Westall-1980

J. Westall, H. Hohl, Adv. Colloid Interface Sci., 12, 1980, 265-294

Wesolowski-2000

D.J. Wesolowski, M.L. Machesky, D.A. Palmer, L.M. Anovitz, Chem. Geol., 167, 2000, 193

Wolery-1992

T. Wolery, EQ3/6 (V.8-R.6) database, 1992

Zhu-2002

C. Zhu, Chem. Geol., 188, 2002, 23

LISTE DES FIGURES

FIGURE II - 1 : SCHEMA D'UNE CENTRALE A EAU SOUS PRESSION	11
FIGURE II - 2 : SCHEMA DU CIRCUIT PRIMAIRE D'UNE CENTRALE REP 900 MWe	11
FIGURE II - 3 : CUVE (GAUCHE) ET ASSEMBLAGE COMBUSTIBLE (DROITE) D'UN REACTEUR REP	12
FIGURE II - 4 : PRESSURISEUR (GAUCHE) ET GENERATEUR DE VAPEUR (DROITE).....	12
FIGURE II - 5 : DOMAINES DE FONCTIONNEMENT DU REACTEUR SELON LA CHIMIE DU FLUIDE PRIMAIRE (ORDONNEE : CONCENTRATION EN LITHIUM EN PPM, ABCISSE : CONCENTRATION EN BORE EN PPM, STE : SPECIFICATIONS TECHNIQUES D'EXPLOITATION) (STUTZMANN- 1997).....	14
FIGURE II - 6 : VUE SCHEMATIQUE DE LA COUPE DE LA COUCHE D'OXYDE FORMEE A LA SURFACE D'UN INCONEL 690 AU CONTACT DU MILIEU PRIMAIRE D'UN REP (LAGHOUTARIS-2009).....	18
FIGURE II - 7 : EVOLUTION DU RELACHEMENT DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE, ESSAI REALISE DANS LA BOUCLE BOREAL (CARETTE-2008).....	18
FIGURE II - 8 : MECANISMES A L'ORIGINE DE LA CONTAMINATION DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE DES CENTRALES REP.....	20
FIGURE II - 9 : MECANISMES DE TRANSFERTS DES PRODUITS DE CORROSION SOUS ET HORS FLUX	21
FIGURE II - 10 : REPRESENTATION DES INTERACTIONS DE DEUX ESPECES EN FONCTION DE LEUR POTENTIEL DE SURFACE (PIE : POINT ISOELECTRIQUE)	24
FIGURE II - 11 : FORMATION DES BULLES INDUISANT LE DEPOT DE PRODUITS DE CORROSION (JONES-2008).....	25
FIGURE II - 12 : SORPTION DU COBALT ET DU NICKEL SUR LA MAGNETITE A 25°C (ETUDE INTERNE EDF).....	26
FIGURE II - 13 : SCHEMA DES DIFFERENTS MECANISMES PRESENTS DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE	26
FIGURE II - 14 : PICS A L'OXYGENATION EN ⁵⁸ Co APRES LE REMPLACEMENT DES GENERATEURS DE VAPEUR (RGV) POUR DIFFERENTES GAMMES DE TUBES GV (TAUNIER-2009) (NORME PAR LA SURFACE DU GENERATEUR DE VAPEUR).....	28
FIGURE III - 1 : MECANISME D'HYDRATATION A LA SURFACE DE LA SILICE (JOLIVET-1994)....	32
FIGURE III - 2 : SCHEMA DE LA FORMATION DE LA CHARGE DE SURFACE SELON LE MODELE 2-PK	32
FIGURE III - 3 : MECANISMES DE COMPLEXATION ET DE PRECIPITATION DE SURFACE	33
FIGURE III - 4 : SCHEMA DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE SELON LE MODELE DE HELMHOLTZ (Ψ : POTENTIEL, X : DISTANCE A LA SURFACE).....	37
FIGURE III - 5 : SCHEMA DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE SELON LE MODELE DE GOUY ET CHAPMAN (Ψ : POTENTIEL, X : DISTANCE A LA SURFACE).....	38
FIGURE III - 6 : SCHEMA DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE SELON LE MODELE DE STERN (Ψ : POTENTIEL, X : DISTANCE A LA SURFACE).....	39

FIGURE III - 7 : SCHEMA DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE SELON LE MODELE DE GRAHAME (Ψ : POTENTIEL, X : DISTANCE A LA SURFACE).....	39
FIGURE III - 8 : SCHEMA DU PLAN DE CISAILLEMENT A L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE D'UNE PARTICULE EN MOUVEMENT DANS UN FLUIDE	40
FIGURE III - 9 : SCHEMA DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE DANS LE CAS D'UN HYDROXYDE. LE PLAN 0 CORRESPOND A LA SURFACE DU SOLIDE, LE 1 AU PIH ET LE 2 AU PEH. LES GRANDES SPHERES BLANCHES REPRESENTENT LES ATOMES D'OXYGENE ET LES PETITES LES ATOMES D'HYDROGENE	45
FIGURE III - 10 : ISOTHERME DE SORPTION CARACTERISTIQUE D'UNE PRECIPITATION DE SURFACE (A : PHENOMENE D'ADSORPTION SEUL, B : PHENOMENE DE PRECIPITATION DE SURFACE, [X] EST LA CONCENTRATION EN ELEMENT	46
FIGURE III - 11 : SPECIATION DU NICKEL ET DU COBALT EN SOLUTION A DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN Ni^{2+} OU Co^{2+} (A-B : 10^{-6} M, C-D : 10^{-5} M, E-F : 10^{-4} M) A 25°C	48
FIGURE III - 12 : A). MODELES DE COMPLEXES DE SURFACE (1 : 1) ET (1 : 2) DE Co^{2+} SORBES SUR LA MAGNETITE (TAMURA-1997A, B). CONCENTRATION CALCULEE DES COMPLEXES DE SURFACE (1 : 1) ET (1 : 2) EN FONCTION DU pH POUR UNE CONCENTRATION EN COBALT DE 10^{-7} M, EN SEL DE FOND (NaNO_3) DE 0,1 M A 25°C (TAMURA-1997A)	50
FIGURE III - 13 : A). POURCENTAGE DE Co^{2+} SORBE SUR LA MAGNETITE (M/V = 10 G/L) EN FONCTION DU pH POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN COBALT A 25°C (TAMURA- 1983). B). INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE SUR LE POURCENTAGE DE Co^{2+} SORBE A 25°C . (CONCENTRATION EN COBALT $1,7 \cdot 10^{-7}$ M) (TAMURA-1983) C). POURCENTAGE DE Co^{2+} SORBE EN FONCTION DU pH (25°C) POUR UNE CONCENTRATION EN COBALT DE $1,7 \cdot 10^{-7}$ M ET EN SEL DE FOND DE 0,1 M A DIFFERENTES TEMPERATURES (TAMURA-1983)	51
FIGURE III - 14 : POURCENTAGE DE Co^{2+} SORBE SUR Fe_3O_4 OU $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ EN FONCTION DU pH (UHEIDA-2006) ($[\text{Co}^{2+}] = 8,4 \cdot 10^{-5}$ M, M/V = 2,5 G/L, $[\text{NaNO}_3] = 0,1$ M, TEMPS DE CONTACT = 15 MIN, TEMPERATURE = $22 \pm 1^\circ\text{C}$) (UHEIDA-2006)	52
FIGURE III - 15 : POURCENTAGE DE Ni^{2+} SORBE SUR LA MAGNETITE EN FONCTION DU pH (MARMIER-1999) ($[\text{Ni}^{2+}] = 8,4 \cdot 10^{-5}$ M, M/V = 8 G/L, $[\text{NaNO}_3] = 0,1$ M, TEMPS DE CONTACT = 24 H, TEMPERATURE AMBIANTE).....	53
FIGURE III - 16 : EFFET DE LA FORCE IONIQUE SUR L'ADSORPTION DU NICKEL SUR LES NANOTUBES D'OXYDE DE FER EN FONCTION DU pH ($[\text{Ni}^{2+}] = 6$ MG/L, M/V = 0,75 G/L, T = $25 \pm 2^\circ\text{C}$) (CHEN-2009)	55
FIGURE III - 17 : ESTIMATION DU PZC DE LA MAGNETITE EN TEMPERATURE A PARTIR DE DIVERSES ETUDES (WESOLOWSKI-2000 (CORRESPOND AUX COURBES NOTEES « THIS STUDY »), BLESA-1984, SCHOONEN-1994).....	56
FIGURE III - 18 : EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA DE PdO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ET TiO_2 A 235°C (JAYAWEERA-1993, JAYAWEERA-1994)	58
FIGURE III - 19 : FRACTION DE Ca(II) ADSORBE SUR LE RUTILE EN FONCTION DE $\text{pH}_{\text{ZNPC}} - \text{pH}$ A DIFFERENTES TEMPERATURES – 25°C (●), 50°C (○), 100°C (▼), 150°C (▽), 200°C (■), 250°C (□). LES COURBES PLEINES CORRESPONDENT A LA SORPTION ET CELLES EN POINTILLES A LA DESORPTION (RIDLEY-1999)	59
FIGURE III - 20 : ADSORPTION DE Co(II) EN FONCTION DE SA CONCENTRATION EN SOLUTION A L'EQUILIBRE (PH DE REFERENCE A $25^\circ\text{C} = 6,5$) SUR NiFe_2O_4 (TEWARI-1975)	60

FIGURE III - 21 : POURCENTAGE D'EU(III) SORBE SUR LA SMECTITE EN FONCTION DU PH A 25°C, 60°C ET 80°C (BAUER-2005)	60
FIGURE III - 22 : LOG KD DE L'EUROPIUM SUR LA KAOLINITE A DIFFERENTES TEMPERATURES (TERTRE-2006)	61
FIGURE III - 23 : LOG KD DU NICKEL SUR LA MONTMORILLONITE A DIFFERENTES TEMPERATURES (TERTRE-2005)	61
FIGURE III - 24 : CONCENTRATION EN Ni(II) SORBE SUR LA MONTMORILLONITE A DIFFERENTES TEMPERATURES (PH = 5,8, I = 0,01 M, ▲ : 20°C, ● : 37°C, ○ : 67°C) (SONG-2009).....	62
FIGURE III - 25 : SORPTION DES SULFATES SUR LA MAGNETITE A DIFFERENTES TEMPERATURES (MANSOUR-2007)	62
FIGURE IV - 1 : OBSERVATIONS AU MEB DU FERRITE DE COBALT (A : BARALE-2006)	67
FIGURE IV - 2 : OBSERVATIONS AU MEB DU FERRITE DE NICKEL (A : BARALE-2006)	67
FIGURE IV - 3 : OBSERVATIONS AU MEB DE LA MAGNETITE.....	68
FIGURE IV - 4 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION.....	69
FIGURE IV - 5 : OBSERVATIONS AU MET DU FERRITE DE COBALT.....	70
FIGURE IV - 6 : EFFET DE LA TAILLE DE LA PARTICULE SUR LES LIGNES DE CHAMP ELECTRIQUE. (A) : $k_A \ll 1$, (B) : $k_A \gg 1$. LA LIGNE EN POINTILLEE EST A UNE DISTANCE $1/k$ DE LA SURFACE DE LA PARTICULE (HUNTER-2001)	77
FIGURE IV - 7 : PRINCIPE DE LA PHOTOEMISSION.....	82
FIGURE IV - 8 : APPAREILLAGE XPS UTILISE LORS DE L'ETUDE.....	83
FIGURE IV - 9 : ZETAMETRE UTILISE POUR EFFECTUER LES MESURES DE POTENTIEL D'ECOULEMENT.....	84
FIGURE IV - 10 : ORIGINE DE LA DIFFERENCE DE POTENTIEL	85
FIGURE IV - 11 : SCHEMA DE LA MISE EN PLACE DES ECHANTILLONS DANS LE ZETAMETRE	86
FIGURE V - 1 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE NICKEL SORBEE SUR LE FERRITE DE COBALT EN FONCTION DU TEMPS (25°C, [KCL] = 10^{-4} M, [NiCl ₂] = 10^{-6} M, [CoFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , pH = 6)	87
FIGURE V - 2 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN NICKEL SORBE SUR LE FERRITE DE COBALT EN FONCTION DU PH (25°C, [KCL] = 10^{-4} M, [NiCl ₂] = 10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-5}$ M, 10^{-5} M ET 10^{-6} M, [CoFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H).....	88
FIGURE V - 3 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN NICKEL SORBE SUR LE FERRITE DE COBALT EN FONCTION DU PH (25°C, [KCL] = 10^{-4} M, [NiCl ₂] = 10^{-6} M ET 10^{-5} M, [CoFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H). LA CONCENTRATION SORBEE EST EXPRIMEE EN MOLES PAR LITRE DE SOLUTION	89
FIGURE V - 4 : SPECTRES XPS DU NICKEL AVANT ET APRES SORPTION ([NiCl ₂] = 10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M ET 0 M) SUR LE FERRITE DE COBALT A PH 10,5 (B.E. REPRESENTE L'ENERGIE DE LIAISON DES ELECTRONS)	90
FIGURE V - 5 : VARIATION DU POTENTIEL ZETA DU FERRITE DE COBALT EN FONCTION DU PH POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES EN CHLORURE DE NICKEL (25°C, [KCL] = 10^{-4} M, [NiCl ₂] = 10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-5}$ M, 10^{-5} M, 10^{-6} M ET 0 M, [CoFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹)	91

FIGURE V - 6 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN NICKEL SORBE SUR LE FERRITE DE COBALT EN FONCTION DU PH POUR DIFFERENTS COMPLEXES DE SURFACE (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [NiCl ₂] = 10 ⁻⁴ M, [CoFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H)	93
FIGURE V - 7 : EVOLUTION DE LA CHARGE DE SURFACE DU FERRITE DE COBALT EN PRESENCE DE CHLORURE DE NICKEL A 10 ⁻⁶ M EN FONCTION DU PH	94
FIGURE V - 8 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE NICKEL SORBEE EN MOLES PAR LITRE DE SOLUTION (A, B, C, D : 10 ⁻⁶ M, 10 ⁻⁵ M, 5.10 ⁻⁵ M, 10 ⁻⁴ M RESPECTIVEMENT) SUR LE FERRITE DE COBALT. (VALEURS EXPERIMENTALES (○) ET MODELISATION DE LA QUANTITE SORBEE TOTALE (—) PAR COMPLEXATION (- -) ET PAR PRECIPITATION (- -)) (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [CoFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H)	96
FIGURE V - 9 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE COBALT SORBEE SUR LE FERRITE DE NICKEL EN FONCTION DU TEMPS (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁶ M, [CoCl ₂] = 10 ⁻⁴ M, [NiFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , PH = 6)	98
FIGURE V - 10 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN COBALT SORBE SUR LE FERRITE DE NICKEL EN FONCTION DU PH (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [CoCl ₂] = 10 ⁻⁴ M, 5.10 ⁻⁵ M, 10 ⁻⁵ M ET 10 ⁻⁶ M, [NiFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H).....	99
FIGURE V - 11 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN COBALT SORBE EN MOLES PAR LITRE DE SOLUTION SUR LE FERRITE DE NICKEL EN FONCTION DU PH (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [CoCl ₂] = 10 ⁻⁶ M ET 10 ⁻⁵ M, [NiFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H)	99
FIGURE V - 12 : SPECTRES XPS DU COBALT AVANT ET APRES SORPTION ([CoCl ₂] = 10 ⁻³ M, PH 10,5) SUR LE FERRITE DE NICKEL (B.E. REPRESENTE L'ENERGIE DE LIAISON DES ELECTRONS)	100
FIGURE V - 13 : VARIATION DU POTENTIEL ZETA DU FERRITE DE NICKEL EN FONCTION DU PH POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES EN CHLORURE DE COBALT (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [CoCl ₂] = 10 ⁻⁴ M, 5.10 ⁻⁵ M, 10 ⁻⁵ M, 10 ⁻⁶ M ET 0 M, [NiFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹)	101
FIGURE V - 14 : INFLUENCE DES IONS Co ²⁺ SUR LA MOBILITE ELECTROPHORETIQUE ET LE PIE D'UN FERRITE DE NICKEL (TEWARI-1975)	102
FIGURE V - 15 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN COBALT (A, B, C, D : 10 ⁻⁶ M, 10 ⁻⁵ M, 5.10 ⁻⁵ M, 10 ⁻⁴ M RESPECTIVEMENT) SORBE EN MOLES PAR LITRE DE SOLUTION SUR LE FERRITE DE NICKEL. (DONNEES EXPERIMENTALES (○) DE LA MODELISATION DE LA QUANTITE SORBEE TOTALE (—) PAR COMPLEXATION (- -) ET PAR PRECIPITATION (- -)) (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [NiFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H)	103
FIGURE V - 16 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE COBALT SORBEE SUR LA MAGNETITE EN FONCTION DU TEMPS (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [CoCl ₂] = 10 ⁻⁶ M, [Fe ₃ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , PH 6)	105
FIGURE V - 17 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE NICKEL SORBEE SUR LA MAGNETITE EN FONCTION DU TEMPS (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [NiCl ₂] = 10 ⁻⁶ M, [Fe ₃ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , PH 6)	106
FIGURE V - 18 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN COBALT SORBE SUR LA MAGNETITE EN FONCTION DU PH (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [CoCl ₂] = 10 ⁻⁴ M, 10 ⁻⁵ M ET 10 ⁻⁶ M, [Fe ₃ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H).....	107

FIGURE V - 19 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN COBALT SORBE EN MOLES PAR LITRE DE SOLUTION SUR LA MAGNETITE EN FONCTION DU PH (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [CoCl ₂] = 10 ⁻⁶ M, [Fe ₃ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H)	107
FIGURE V - 20 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN NICKEL SORBE SUR LA MAGNETITE EN FONCTION DU PH (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [CoCl ₂] = 10 ⁻⁴ M, 10 ⁻⁵ M ET 10 ⁻⁶ M, [Fe ₃ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H)	108
FIGURE V - 21 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN NICKEL SORBE EN MOLES PAR LITRE DE SOLUTION SUR LA MAGNETITE EN FONCTION DU PH (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [CoCl ₂] = 10 ⁻⁶ M, [Fe ₃ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H)	108
FIGURE V - 22 : VARIATION DU POTENTIEL ZETA DE LA MAGNETITE EN FONCTION DU PH POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES EN CHLORURE DE COBALT (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [CoCl ₂] = 10 ⁻⁴ M, 5.10 ⁻⁵ M, 10 ⁻⁵ M, 10 ⁻⁶ M ET 0 M, [Fe ₃ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹)	110
FIGURE V - 23 : VARIATION DU POTENTIEL ZETA DE LA MAGNETITE EN FONCTION DU PH POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES EN CHLORURE DE NICKEL (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [NiCl ₂] = 10 ⁻⁴ M, 5.10 ⁻⁵ M, 10 ⁻⁵ M, 10 ⁻⁶ M ET 0 M, [Fe ₃ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹)	111
FIGURE V - 24 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN COBALT (A, B, C : 10 ⁻⁶ M, 10 ⁻⁵ M, 10 ⁻⁴ M RESPECTIVEMENT) SORBE SUR LA MAGNETITE. (DONNEES EXPERIMENTALES (○) DE LA MODELISATION DE LA QUANTITE SORBEE TOTALE (—) PAR COMPLEXATION (- - ET - -) ET PAR PRECIPITATION (- -)) (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [Fe ₃ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H)	112
FIGURE V - 25 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN NICKEL (A, B, C : 10 ⁻⁶ M, 10 ⁻⁵ M, 10 ⁻⁴ M RESPECTIVEMENT) SORBE SUR LA MAGNETITE. (DONNEES EXPERIMENTALES (○) DE LA MODELISATION DE LA QUANTITE SORBEE TOTALE (—) PAR COMPLEXATION (- - ET - -) ET PAR PRECIPITATION (- -)) (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [Fe ₃ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H)	113
FIGURE V - 26 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE NICKEL SORBEE SUR LE FERRITE DE COBALT EN FONCTION DU TEMPS (50°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [NiCl ₂] = 10 ⁻⁶ M, [CoFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , pH = 6)	115
FIGURE V - 27 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN NICKEL SORBE EN MOLES PAR LITRE DE SOLUTION SUR LE FERRITE DE COBALT EN FONCTION DU PH (○ : 25°C, ● : 50°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [NiCl ₂] = 10 ⁻⁶ M, [CoFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H)	116
FIGURE V - 28 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE COBALT SORBEE EN MOLES PAR LITRE DE SOLUTION SUR LE FERRITE DE NICKEL EN FONCTION DU TEMPS (50°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [CoCl ₂] = 10 ⁻⁶ M, [NiFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , pH = 6)	117
FIGURE V - 29 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN COBALT SORBE SUR LE FERRITE DE NICKEL EN FONCTION DU PH (○ : 25°C, ● : 50°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [CoCl ₂] = 10 ⁻⁶ M, [NiFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H).....	117
FIGURE V - 30 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE COBALT SORBEE SUR LA MAGNETITE EN FONCTION DU TEMPS (50°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [CoCl ₂] = 10 ⁻⁶ M, [Fe ₃ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , pH 6)	118
FIGURE V - 31 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE NICKEL SORBEE SUR LA MAGNETITE EN FONCTION DU TEMPS (50°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [NiCl ₂] = 10 ⁻⁶ M, [Fe ₃ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , pH 6)	119
FIGURE V - 32 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN COBALT SORBE SUR LA MAGNETITE (○ : 25°C, ● : 50°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [CoCl ₂] = 10 ⁻⁶ M, [Fe ₃ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H)	119

FIGURE V - 33 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN NICKEL SORBE SUR LA MAGNETITE (○ : 25°C, ● : 50°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [CoCl ₂] = 10 ⁻⁶ M, [Fe ₃ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , 8 H)	120
FIGURE V - 34 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE NICKEL SORBEE SUR LA MAGNETITE EN FONCTION DU PH (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [NiCl ₂] = 10 ⁻⁶ M / [Fe ₃ O ₄] = 0,4 ET [NiCl ₂] = 10 ⁻⁵ M / [Fe ₃ O ₄] = 4 G.L ⁻¹ , 8 H)	123
FIGURE V - 35 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE COBALT SORBEE SUR LA MAGNETITE EN FONCTION DU PH (25°C, [KCL] = 10 ⁻⁴ M, [CoCl ₂] = 10 ⁻⁶ M / [Fe ₃ O ₄] = 0,4 ET [CoCl ₂] = 10 ⁻⁵ M / [Fe ₃ O ₄] = 4 G.L ⁻¹ , 8 H)	123
FIGURE VI - 1 : SCHEMA DE L'EVOLUTION DU POTENTIEL EN FONCTION DE LA DISTANCE PAROI/PARTICULE (PARTIE HAUTE DU SCHEMA : CHARGES DE MEME SIGNE, PARTIE BASSE DU SCHEMA : CHARGES DE SIGNES OPPOSES) (CORDIER-2007) (ORDONNEE : ENERGIE D'INTERACTION).....	126
FIGURE VI - 2 : MOBILITE ET FRACTION DE PARTICULES D'HEMATITE DEPOSEES A LA SURFACE D'UN ACIER INOXYDABLE 316L EN FONCTION DU PH A 25°C. POUR CES EXPERIENCES, 50 CM ³ D'HEMATITE (≈ 10 ⁸ PARTICULES.CM ⁻³) SONT PERCOLES A TRAVERS L'ACIER A UNE VITESSE DE 0,03 CM.S ⁻¹ (KUO-1980)	127
FIGURE VI - 3 : COMPILATION DES DONNEES EXPERIMENTALES DISPONIBLES DANS LA LITTERATURE DES TAUX DE DEPOT DES PARTICULES EN FONCTION DU TEMPS DE RELAXATION (PAPAVERGOS-1984)	130
FIGURE VI - 4 : POTENTIEL ZETA ET PIE DE L'ACIER INOXYDABLE 304L AYANT SUBI DIFFERENTS TRAITEMENT DE SURFACE (0,01 M NaCl, □ : ECHANTILLON 1 BRUT, ▲ : ECHANTILLON 2 BRUT, ● : ECHANTILLON 2 POLI) (BOULANGE-PETERMANN-1995).....	131
FIGURE VI - 5 : INFLUENCE DU PH SUR LA CONCENTRATION EN PARTICULES DE LATEX DANS UNE SUSPENSION MISE EN CONTACT AVEC DE L'ACIER INOXYDABLE 304L (■), 316L (○), DU ZIRCALOY 4 (▼) ET DE L'INCONEL 690 (□) - (LEFEVRE-2009).....	132
FIGURE VI - 6 : EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA DE L'INCONEL 690 EN FONCTION DU PH (10 ⁻³ M EN NaNO ₃ , ○ : ECHANTILLON NON VIEILLI, ○ : ECHANTILLON VIEILLI).....	134
FIGURE VI - 7 : OBSERVATIONS MEB DE L'INCONEL 690 NON VIEILLI APRES MISE EN CONTACT AVEC DES PARTICULES DE CARBOXYLE (A-B : PH 3,3, C : PH 5,5)	136
FIGURE VI - 8 : OBSERVATIONS MEB DE L'INCONEL 690 VIEILLI APRES MISE EN CONTACT AVEC DES PARTICULES CARBOXYLE (A-B : PH 3,3, C : PH 5,5).....	137
FIGURE VI - 9 : COMPILATION DES DONNEES EXPERIMENTALES DISPONIBLES DANS LA LITTERATURE (.) DES TAUX DE DEPOT DES PARTICULES EN FONCTION DU TEMPS DE RELAXATION (PAPAVERGOS-1984), ● : CALCULS REALISES POUR DIFFERENTS PARAMETRES AVEC LE MODELE UTILISE DANS LA THESE (GUINGO-2008)	140
FIGURE VI - 10 : EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA ET DU PIE DE L'INCONEL 690 AVANT ET APRES VIEILLISSEMENT ([NaNO ₃] = 10 ⁻³ M) EN AUTOCLAVE ET DU FERRITE DE COBALT ([KCL] = 10 ⁻⁴ M) EN PRESENCE DE CHLORURE DE NICKEL EN FONCTION DU PH ([CoFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , [NiCl ₂] = 0 M ET 10 ⁻⁴ M, 25°C).....	141
FIGURE VI - 11 : EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA ET PIE DE L'INCONEL 690 AVANT ET APRES VIEILLISSEMENT ([NaNO ₃] = 10 ⁻³ M) EN AUTOCLAVE ET DU FERRITE DE NICKEL ([KCL] = 10 ⁻⁴ M) EN PRESENCE DE CHLORURE DE COBALT EN FONCTION DU PH ([NiFe ₂ O ₄] = 0,4 G.L ⁻¹ , [CoCl ₂] = 0 M ET 10 ⁻⁴ M, 25°C).....	143

FIGURE VI - 12 : EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA ET PIE DE L'INCONEL 690 AVANT ET APRES VIEILLISSEMENT ($[NaNO_3] = 10^{-3} M$) EN AUTOCLAVE ET DE LA MAGNETITE ($[KCl] = 10^{-4}$ M) EN PRESENCE DE CHLORURE DE NICKEL OU DE COBALT EN FONCTION DU PH ($[Fe_3O_4] =$ $0,4 g.L^{-1}$, $[NiCl_2]$ ET $[CoCl_2] = 0 M$ ET $10^{-4} M$, $25^\circ C$).....	143
FIGURE 1 - 1 : MAILLE ELEMENTAIRE DU RESEAU SPINELLE ET SITES INTERSTITIELS TETRAEDRIQUES ET OCTAEDRIQUES	151
FIGURE 5 - 1 : TITRAGE DE MASSE A $25^\circ C$ DU FERRITE DE COBALT (BARALE-2006).....	155
FIGURE 5 - 2 : TITRAGE DE MASSE A $25^\circ C$ DU FERRITE DE NICKEL (BARALE-2006).....	155
FIGURE 5 - 3 : TITRAGE DE MASSE A $25^\circ C$ DE LA MAGNETITE (BARALE-2006).....	156
FIGURE 6 - 1 : EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA DU ZIRCALOY 4 VIEILLI EN AUTOCLAVE EN FONCTION DU PH ($10^{-3} M$ EN $NaNO_3$).....	157
FIGURE 6 - 2 : EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA DE L'ACIER INOXYDABLE 304L NON VIEILLI EN FONCTION DU PH ($10^{-3} M$ EN $NaNO_3$).....	157
FIGURE 7 - 1 : OBSERVATIONS MEB DE L'INCONEL 690 APRES MISE EN CONTACT AVEC LES PARTICULES DE LATEX (AMIDINE) (A-B : VIEILLI, C-D : NON VIEILLI, A-C : PH 3,3, B-D : PH 5,5).....	158
FIGURE 7 - 2 : OBSERVATIONS MEB DU ZIRCALOY 4 VIEILLI APRES MISE EN CONTACT AVEC LES PARTICULES DE LATEX (A-B : PH 3,3, C-D : PH 5,5, A-C : CARBOXYLE, B-D : AMIDINE).....	159
FIGURE 7 - 3 : OBSERVATIONS MEB DE L'ACIER INOXYDABLE 304L VIEILLI APRES MISE EN CONTACT AVEC LES PARTICULES DE LATEX (A-B : PH 5,5, C-D : PH 3,3, A-C : AMIDINE, B- D : CARBOXYLE)	160
FIGURE 7 - 4 : OBSERVATIONS MEB DE L'ACIER INOXYDABLE 304L NON VIEILLI APRES MISE EN CONTACT AVEC LES PARTICULES DE LATEX (A-B : PH 5,5, C-D : PH 3,3, A-C : AMIDINE, B- D : CARBOXYLE)	161
FIGURE 8 - 1 : EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA ET PIE DU ZIRCALOY 4 APRES VIEILLISSEMENT ($[NaNO_3] = 10^{-3} M$) EN AUTOCLAVE ET DU FERRITE DE COBALT ($[KCl] = 10^{-4} M$) EN PRESENCE DE CHLORURE DE NICKEL EN FONCTION DU PH ($[CoFe_2O_4] = 0,4 g.L^{-1}$, $[NiCl_2]$ $= 0 M$ ET $10^{-4} M$, $25^\circ C$)	162
FIGURE 8 - 2 : EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA ET PIE DU ZIRCALOY 4 APRES VIEILLISSEMENT ($[NaNO_3] = 10^{-3} M$) EN AUTOCLAVE ET DU FERRITE DE NICKEL ($[KCl] = 10^{-4} M$) EN PRESENCE DE CHLORURE DE COBALT EN FONCTION DU PH ($[NiFe_2O_4] = 0,4 g.L^{-1}$, $[CoCl_2]$ $= 0 M$ ET $10^{-4} M$, $25^\circ C$)	162
FIGURE 8 - 3 : EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA ET PIE DU ZIRCALOY 4 APRES VIEILLISSEMENT ($[NaNO_3] = 10^{-3} M$) EN AUTOCLAVE ET DE LA MAGNETITE ($[KCl] = 10^{-4} M$) EN PRESENCE DE CHLORURE DE NICKEL OU DE COBALT EN FONCTION DU PH ($[Fe_3O_4] = 0,4 g.L^{-1}$, $[NiCl_2]$ ET $[CoCl_2] = 0 M$ ET $10^{-4} M$, $25^\circ C$).....	163
FIGURE 8 - 4 : EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA ET PIE DE L'ACIER INOXYDABLE 304L AVANT VIEILLISSEMENT ($[NaNO_3] = 10^{-3} M$) EN AUTOCLAVE ET DU FERRITE DE COBALT ($[KCl] =$ $10^{-4} M$) EN PRESENCE DE CHLORURE DE NICKEL EN FONCTION DU PH ($[CoFe_2O_4] = 0,4 g.L^{-1}$ 1 , $[NiCl_2] = 0 M$ ET $10^{-4} M$, $25^\circ C$).....	163
FIGURE 8 - 5 : EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA ET PIE DE L'ACIER INOXYDABLE 304L AVANT VIEILLISSEMENT ($[NaNO_3] = 10^{-3} M$) EN AUTOCLAVE ET DU FERRITE DE NICKEL ($[KCl] =$	

10 ⁻⁴ M) EN PRESENCE DE CHLORURE DE COBALT EN FONCTION DU PH ([NiFe ₂ O ₄] = 0,4 g.L ⁻¹ , [CoCl ₂] = 0 M ET 10 ⁻⁴ M, 25°C).....	164
FIGURE 8 - 6 : EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA ET PIE DE L'ACIER INOXYDABLE 304L AVANT VIEILLISSEMENT ([NaNO ₃] = 10 ⁻³ M) EN AUTOCLAVE ET DE LA MAGNETITE ([KCl] = 10 ⁻⁴ M) EN PRESENCE DE CHLORURE DE NICKEL OU DE COBALT EN FONCTION DU PH ([Fe ₃ O ₄] = 0,4 g.L ⁻¹ , [NiCl ₂] ET [CoCl ₂] = 0 M ET 10 ⁻⁴ M, 25°C).....	164

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU II - 1 : CARACTERISTIQUES DU FLUIDE PRIMAIRE LORS DES DIFFERENTES PHASES DE FONCTIONNEMENT.....	15
TABLEAU II - 2 : COMPOSITION DES MATERIAUX METALLIQUES CONSTITUTIFS DU CIRCUIT PRIMAIRE (% MASSIQUE).....	16
TABLEAU II - 3 : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU CIRCUIT PRIMAIRE ET SURFACE DES MATERIAUX METALLIQUES POUR DES CENTRALES DE 900 ET 1300 MWe	16
TABLEAU II - 4 : CALCULS DES OXYDES THERMODYNAMIQUEMENT STABLES EN MILIEU PRIMAIRE SUR DIFFERENTS TYPES DE SURFACE – CODE PHREEQC (BACHET-2008)	19
TABLEAU II - 5 : CONCENTRATIONS DES PRODUITS DE CORROSION INSOLUBLES EN FONCTION DE LEUR DIAMETRE (STRASSER-1996).....	20
TABLEAU II - 6 : CONCENTRATIONS DES PRODUITS DE CORROSION SOLUBLES OU DES PARTICULES DONT LE DIAMETRE EST INFERIEUR A 10 NM (STRASSER-1996).....	20
TABLEAU II - 7 : PRINCIPAUX RADIONUCLEIDES PRESENTS DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE	22
TABLEAU III - 1 : PARAMETRES NECESSAIRES POUR L'UTILISATION DES DIFFERENTS MODELES ELECTROSTATIQUES (MODELE 2-PK MONOSITE).....	43
TABLEAU III - 2 : RESUME DES CONSTANTES DE SORPTION DE Ni^{2+} SUR LA MAGNETITE CALCULEES AVEC DIFFERENTS MODELES (MARMIER-1999)	54
TABLEAU III - 3 : PARAMETRES UTILISES POUR LA MODELISATION DES COURBES DE SORPTION AVEC LE MODELE TLM (KOSMULSKI-1997)	54
TABLEAU III - 4 : POINTS ISOELECTRIQUES DE DIVERS MATERIAUX A 25°C ET 235°C.....	58
TABLEAU IV - 1 : SURFACES SPECIFIQUES DES FERRITES DE COBALT ET DE NICKEL ET DE LA MAGNETITE (BARALE-2006)	66
TABLEAU IV - 2 : TABLEAU RECAPITULATIF DU DIAMETRE (NM) DES TROIS PARTICULES ETUDIEES, DETERMINE PAR DIFFERENTES METHODES (LES RESULTATS BET ET DRX SONT ISSUS DE BARALE-2006, NC : EXPERIENCE NON REALISEE)	71
TABLEAU IV - 3 : IMPURETES PRINCIPALES (% MASSIQUE) PRESENTES DANS LES POUDRES	73
TABLEAU IV - 4 : PZC DES FERRITES DE COBALT ET DE NICKEL ET DE LA MAGNETITE AVANT ET APRES LAVAGE	74
TABLEAU IV - 5 : PARAMETRES UTILES A LA MODELISATION ET DONNEES ACIDO-BASIQUES DETERMINEES A PARTIR DU CODE FITEQL (HERBELIN-1999) AVEC LE MODELE 2PK/BSM	80
TABLEAU IV - 6 : ENERGIES CARACTERISTIQUES DES ESPECES ETUDIEES - (A) : GROSVENOR-2006, (B) : GALTAYRIES-1999, (C) : KIM-1998, (D) : MCINTYRE-1975	84
TABLEAU V - 1 : LOGARITHME DES CONSTANTES DE COMPLEXATION ET DE SOLUBILITE, DETERMINEES A L'AIDE DU LOGICIEL ECOSAT (2-PK/BSM) POUR LE SYSTEME NICKEL / FERRITE DE COBALT.....	97
TABLEAU V - 2 : LOGARITHME DES CONSTANTES DE COMPLEXATION ET DE SOLUBILITE, DETERMINEES A L'AIDE DU LOGICIEL ECOSAT (2-PK/BSM) POUR LE SYSTEME COBALT / FERRITE DE NICKEL.....	104

TABLEAU V - 3 : LOGARITHME DES CONSTANTES DE COMPLEXATION ET DE SOLUBILITE, DETERMINEES A L'AIDE DU LOGICIEL ECOSAT (2-pK/BSM) POUR LES DIFFERENTS SYSTEMES.....	114
TABLEAU V - 4 : PZC DU FERRITE DE COBALT EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (MILIEU KCL 10^{-2} M) (BARALE-2008).....	116
TABLEAU V - 5 : PZC DU FERRITE DE NICKEL EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (MILIEU KCL 10^{-2} M) (BARALE-2008).....	118
TABLEAU V - 6 : VALEURS DE PZC DE LA MAGNETITE A DIFFERENTES TEMPERATURES (MANSOUR-2007)	120
TABLEAU V - 7 : LOGARITHME MOYEN DES CONSTANTES DE COMPLEXATION ET DE SOLUBILITE, DETERMINEES A L'AIDE DU LOGICIEL ECOSAT (2-pK/BSM) POUR LES DIFFERENTS SYSTEMES.....	122
TABLEAU VI - 1 : COMPOSITION DES ACIERS INOXYDABLES ETUDIES PAR BOULANGE-PETERMANN ET AL. (POURCENTAGE MASSIQUE)	131
TABLEAU VI - 2 : POINTS ISOELECTRIQUES DE METAUX OBTENUS PAR MESURE DE LA VITESSE D'ADHESION DE PARTICULES DE LATEX A 20°C (CONCENTRATION EN PARTICULES DE LATEX : 8,8 MG.L ⁻¹ , 10^{-3} M EN NAOH, R _{AMIDINE} = 38 NM, R _{CARBOXYLE} = 148 NM) (KALLAY-1991).....	133
TABLEAU VI - 3 : PIE DE L'INCONEL 690, DU ZIRCALOY 4 ET DE L'ACIER INOXYDABLE 304L AVANT ET APRES VIEILLISSEMENT EN AUTOCLAVE, OBTENUS PAR ZETAMETRIE.....	135
TABLEAU VI - 4 : RECAPITULATIF DES PIE DES MATERIAUX METALLIQUES (INCONEL 690, ZIRCALOY 4, ACIER INOXYDABLE 304L) DETERMINES DANS LA THESE.....	138
TABLEAU VI - 5 : RECAPITULATIF DES PIE DES PRODUITS DE CORROSION DETERMINES DANS LA THESE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN IONS NICKEL OU COBALT EN SOLUTION	138
TABLEAU VI - 6 : PARAMETRES CHOISIS POUR REALISER LES CALCULS AVEC LE MODULE LAGRANGIEN ET TAUX DE DEPOT NORMALISES EN RESULTANT (TOUS LES RESULTATS POUR LES CHARGES DE MEME SIGNE SONT DONNES POUR DES POTENTIELS (ϕ_i) NEGATIFS, CEPENDANT POUR LES VALEURS POSITIVES, LES TAUX DE DEPOT SONT IDENTIQUES)	139
TABLEAU VI - 7 : DETERMINATION DES GAMMES DE pH POUR LESQUELLES LE DEPOT DE PARTICULES DE FERRITE DE COBALT, AVANT OU APRES SORPTION DE CHLORURE DE NICKEL (0 M ET 10^{-4} M), SUR L'INCONEL 690 VIEILLI (V) OU NON (NV) EN AUTOCLAVE, A LIEU (DIAMETRE DE LA PARTICULE : 50 NM). O SIGNIFIE QUE LE DEPOT EST FAVORISE, N QUE NON (ND (NON DEFINI) : DEPEND DE LA CONTINUTE DES COURBES)	142
TABLEAU VI - 8 : DETERMINATION DES GAMMES DE pH POUR LESQUELLES LE DEPOT DE PARTICULES DE FERRITE DE NICKEL, AVANT OU APRES SORPTION DE CHLORURE DE COBALT (0 M ET 10^{-4} M), SUR L'INCONEL 690 VIEILLI (V) OU NON (NV) EN AUTOCLAVE, A LIEU (DIAMETRE DE LA PARTICULE : 50 NM). O SIGNIFIE QUE LE DEPOT EST FAVORISE, N QUE NON (ND (NON DEFINI) : DEPEND DE LA CONTINUTE DES COURBES)	144
TABLEAU VI - 9 : DETERMINATION DES GAMMES DE pH POUR LESQUELLES LE DEPOT DE PARTICULES DE MAGNETITE, AVANT OU APRES SORPTION DE CHLORURE DE COBALT OU DE NICKEL (0 M ET 10^{-4} M), SUR L'INCONEL 690 VIEILLI (V) OU NON (NV) EN AUTOCLAVE, A LIEU (DIAMETRE DE LA PARTICULE : 50 NM). O SIGNIFIE QUE LE DEPOT EST FAVORISE, N QUE NON (ND (NON DEFINI) : DEPEND DE LA CONTINUTE DES COURBES)	145

TABLEAU VII - 1 : LOGARITHMES DES CONSTANTES MOYENNES DE COMPLEXATION ET DE SOLUBILITE, DETERMINEES A L' AIDE DU LOGICIEL ECOSAT (2-pK/BSM) POUR LA SORPTION DU COBALT ET DU NICKEL SUR LES TROIS PRODUITS DE CORROSION ETUDIES (25°C).....	148
TABLEAU 4 - 1 : LD ET LQ DU COBALT ET DU NICKEL LORS DES ANALYSES PAR ICP-AES ET ICP-MS.....	154