



Rôle des espèces sulfures sur le comportement d'un acier non allié en milieu de stockage des déchets radioactifs de type C : interaction sulfures / produits de corrosion

Jacques-André Bourdoiseau

► To cite this version:

Jacques-André Bourdoiseau. Rôle des espèces sulfures sur le comportement d'un acier non allié en milieu de stockage des déchets radioactifs de type C : interaction sulfures / produits de corrosion. Autre. Université de La Rochelle, 2011. Français. NNT : 2011LAROS328 . tel-00688136

HAL Id: tel-00688136

<https://theses.hal.science/tel-00688136>

Submitted on 16 Apr 2012

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.



UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE



ÉCOLE DOCTORALE Gay Lussac
Sciences pour l'environnement

Laboratoire d'Études des Matériaux en Milieux Agressifs (LEMMA)

THÈSE

présentée par :

Jacques-André BOURDOISEAU

soutenue le 7 juin 2011
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Discipline : Sciences des Matériaux

**Rôle des espèces sulfures sur le comportement d'un acier non
allié en milieu de stockage des déchets radioactifs de type C :
interaction sulfures / produits de corrosion.**

JURY :

Christian RUBY
Damien FERON
Bernard HUMBERT
Didier CRUSSET
Marc JEANNIN
Philippe REFAIT

Professeur, Nancy Université
Directeur de Recherche CEA, Professeur INSTN
Professeur, Université de Nantes
Ingénieur de Recherche, Andra
Maître de Conférence (HDR), Université de La Rochelle
Professeur, Université de La Rochelle

*Rapporteur
Rapporteur*

Directeur de thèse

Résumé

Ce travail de doctorat concerne le stockage des déchets radioactifs à vie longue et haute activité en site géologique profond. Dans le concept actuellement retenu par l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs), c'est une enveloppe en acier non allié, appelée « surconteneur », qui sera au contact de l'environnement. Dans les conditions anoxiques où se retrouvera l'acier après une période initiale relativement courte, des vitesses de corrosion très faibles sont attendues, ce qui garantirait l'intégrité du surconteneur pour des millénaires. Cependant, il n'est pas exclu que des bactéries sulfurogènes puissent se développer à proximité ou au contact du surconteneur et modifier localement la cinétique de la corrosion via les espèces sulfures produites par leur métabolisme. L'objectif de cette thèse consistait à améliorer notre compréhension du système de corrosion constitué de l'acier, de sa couche de rouille essentiellement composée de sidérite FeCO_3 et d'un électrolyte sulfuré.

Pour ce faire, il a été nécessaire dans un premier temps de caractériser par micro-spectroscopie Raman les sulfures de fer impliqués dans les processus de corrosion et d'étudier les mécanismes de leur formation et de leur transformation dans différentes conditions de concentration en Fe(II) et S(-II) , de pH, de température et d'oxygénation. Il a pu être démontré que le spectre Raman de la mackinawite FeS , composé qui précipite à partir de Fe(II) et S(-II) dissous dans toutes les conditions considérées ici, évoluait avec la cristallinité et l'oxydation du composé. Par ailleurs, les mécanismes de l'oxydation à 80°C en milieu acide anoxique de la mackinawite en greigite Fe_3S_4 ont pu être décrits. Cette étude a permis de démontrer que les sulfures de fer souvent présents sur les objets archéologiques ferreux issus de milieux anoxiques sont soit de la mackinawite, soit étroitement apparentés à la mackinawite.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la formation de produits de corrosion carbonatés par polarisation anodique d'électrodes d'acier à température ambiante dans des électrolytes désaérés à base de NaHCO_3 . Les conditions expérimentales permettant d'obtenir la sidérite ont été reprecisées et utilisées pour synthétiser des couches modèles de FeCO_3 sur acier. Par ailleurs, il a été observé que la rouille verte carbonatée était le principal produit se formant aux faibles concentrations en espèces carbonates ($0,003$ et $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ par exemple), la sidérite se formant aux fortes concentrations ($0,5$ et 1 mol L^{-1}). Les conditions permettant la formation de la chukanovite, l'hydroxycarbonate de Fe(II) de formule $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, n'ont pas pu être explicitées, même si cette phase a été obtenue dans un électrolyte contenant à la fois des ions SO_4^{2-} et HCO_3^- à la concentration de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$.

Enfin, les interactions entre sulfures et produits de corrosion ont été étudiées. La sidérite, la lépidocrocite et la goethite sont toutes réactives vis-à-vis des sulfures. Ainsi, il apparaît clairement que les espèces sulfures produites par les BSR devraient interagir avec la couche de produits de corrosion avant d'interagir avec le métal sous-jacent. Les tests effectués sur des analogues archéologiques du 16^{ème} siècle, immergés deux mois dans des solutions sulfurées en conditions anoxiques ont permis de le démontrer. Le principal effet de cette immersion a été la formation de sulfures de fer à l'interface entre la couche dense de produits de corrosion, essentiellement constituée de sidérite, et le milieu transformé, zone où s'entremêlent les minéraux propres au sol et ceux produits par la corrosion du fer. Les espèces sulfures n'ont pas été détectées au voisinage immédiat de la surface du métal.

Mots-clefs : Corrosion du fer, sulfures de fer, micro-spectroscopie Raman, analogues archéologiques, milieu anoxique.

Abstract

This PhD work deals with the nuclear waste disposal. In France, it is envisaged by Andra (French national radioactive waste management agency) that high-level radioactive wastes will be confined in a glass matrix, stored in a stainless steel canister, itself placed in a carbon steel overpack. The wastes will then be stored at a depth of ~500 m in a deep geological repository, drilled in a very stiff (indurated) clay (argillite) formation. The kinetics of corrosion expected for the overpack in this disposal concept are low and will stay low if the somehow protective rust layer that will develop initially on the steel surface remains undamaged. Local changes of the physico-chemical conditions may however degrade this layer and induce accelerated kinetics of corrosion. In particular, the growth of sulphate reducing bacteria (SRB) close to the steel overpack cannot be excluded and the sulphide species these micro-organisms produce may modify the corrosion process. The aim of this work was then to achieve a better understanding of the corrosion system constituted with steel, its rust layer mainly made of siderite FeCO_3 , and a sulphide-containing electrolyte.

First, it proved necessary to characterise the iron sulphides involved in the corrosion processes by Raman micro-spectroscopy so as to study their formation and transformation mechanisms in various conditions of Fe(II) and S(-II) concentration, pH, temperature and aeration. It could be demonstrated that the Raman spectrum of mackinawite FeS , the compound that precipitated in any case from dissolved Fe(II) and S(-II) species with the experimental conditions considered here, depended on the crystallinity and oxidation state. Moreover, the mechanisms of the oxidation of mackinawite into greigite Fe_3S_4 in acidic anoxic solutions at 80°C could be described. Finally, iron sulphides, often present on archaeological artefacts, could be identified using Raman micro-spectroscopy. The compounds present were mainly mackinawite and greigite.

Secondly, to investigate the nature and properties of carbonated rust layers, carbon steel electrodes were polarised anodically in NaHCO_3 electrolytes continuously de-aerated by an argon flow. The experiments were performed at room temperature. The carbonated green rust was observed to form at 0.003 and 0.1 mol L^{-1} NaHCO_3 whereas FeCO_3 was obtained at the largest concentrations (0.5 and 1 mol L^{-1}). Additional experiments were performed similarly in solutions of NaHCO_3 and Na_2SO_4 . Chukanovite, the Fe(II) hydroxycarbonate with formula $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, could be obtained in solutions containing 0.03 mol L^{-1} of each salt.

Finally, interactions between sulphide species and corrosion products were studied. Siderite, goethite and lepidocrocite proved to be reactive towards sulphide. So, it seems clear that sulphide species produced by SRB should interact with the rust layer before to reach the metal underneath. Tests were performed with ferrous archaeological artefacts immersed 2 months in anoxic sulphide-containing electrolytes to demonstrate it. The main effect of the immersion was the formation of iron sulphide at the interface between the dense corrosion products layer, mainly constitute of siderite, and the transformed medium, where minerals of the soil are mixed with corrosion products. Sulphide species were not detected at the vicinity of the iron surface.

Keywords: iron corrosion, iron sulphide, Raman micro-spectroscopy, archaeological analogues, anoxic media.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Rappels sur la problématique d'enfouissement des déchets radioactifs en France et synthèse bibliographique	5
<i>I.1 Contexte de l'étude : la problématique de l'Andra</i>	5
<i>I.1.1 Stockage des déchets radioactifs français en couche géologique profonde</i>	5
<i>I.1.2 Evolution du système acier (surconteneur et chemisage) / environnement : prévisions</i>	10
<i>I.2 Les bactéries sulfato-réductrices</i>	13
<i>I.3 Corrosion des aciers en milieu anaérobie</i>	14
<i>I.3.1 Corrosion généralisée</i>	14
<i>I.3.2 Corrosion localisée</i>	16
<i>I.3.3 Corrosion liée à la présence de bactéries sulfato-réductrices (BSR)</i>	16
<i>I.4 Les sulfures de fer</i>	19
<i>I.4.1 Les espèces du soufre</i>	20
<i>I.4.2 Les complexes fer-sulfure</i>	21
<i>I.4.3 La mackinawite FeS_m</i>	22
<i>I.4.4 La greigite Fe_3S_4</i>	26
<i>I.4.5 La pyrite FeS_2</i>	28
<i>I.5 La méthodologie adoptée</i>	29
<i>I.6 Références du chapitre I</i>	32

Chapitre II : Matériels et méthodes	37
<i>II.1 Synthèse par voies chimiques des sulfures de fer (mackinawite et greigite)</i>	37
<i>II.2 Formation de couches de rouille modèle sur aciers</i>	39
<i>II.3 Utilisation d'analogues archéologiques : les clous de Glinet</i>	40
<i>II.4 Techniques électrochimiques</i>	41
<i>II.5 Techniques de caractérisation des produits de corrosion</i>	42
<i>II.5.1 Diffraction des rayons X</i>	42
<i>II.5.2 Microscopie Electronique à Balayage couplé avec une sonde EDS</i>	44
<i>II.5.3 Micro-spectroscopie Raman</i>	47
<i>II.6 Références du chapitre II</i>	55
Chapitre III : Mécanismes de formation et de transformation des sulfures de fer impliqués dans les processus de corrosion induits par les bactéries sulfurogènes	57
<i>III.1 Précipités initiaux</i>	58
<i>III.1.1 Précipitation à température ambiante</i>	58
<i>III.1.2 Précipitation à 80°C</i>	59
<i>III.2 Influence du rapport $R = \text{Fe/S}$ sur la cristallisation du précipité initial</i>	62
<i>III.2.1 Cas des rapports $R \geq 1$</i>	62
<i>III.2.2 Cas du rapport $R = \frac{1}{2}$</i>	65
<i>III.3 Evolution de la mackinawite nanocristalline lors du séchage sous Argon</i>	67
<i>III.4 Oxydation de la mackinawite à température ambiante en présence d'oxygène</i>	69
<i>III.5 Oxydation de la mackinawite en milieu acide à 80°C ; la greigite Fe_3S_4</i>	71
<i>III.5.1 Préambule</i>	71
<i>III.5.2 Evolution de la mackinawite en milieu acide au rapport $\text{Fe/S} = \frac{3}{4}$</i>	73

<i>III.5.3 Evolution de la mackinawite en milieu acide au rapport Fe/S = 1/2</i>	79
<i>III.5.4 Oxydation de la mackinawite en greigite à température ambiante en présence d'oxygène</i>	81
<i>III.5.5 Mécanismes d'oxydation de la mackinawite</i>	82
<i>III.6 Conclusion : les analogues archéologiques</i>	86
<i>III.7 Références du chapitre III</i>	87
Chapitre IV : Synthèse de produits de corrosion sur acier en milieu carbonaté	89
<i>IV.1 Contexte</i>	89
<i>IV.2 Matériels et méthodes</i>	93
<i>IV.2.1 Matériau d'étude</i>	93
<i>IV.2.2 Electrolytes utilisés</i>	93
<i>IV.2.3 Le montage expérimental</i>	94
<i>IV.2.4 La procédure expérimentale</i>	94
<i>IV.3 Influence de la concentration en espèces carbonates</i>	95
<i>IV.3.1 Mesures du potentiel d'abandon</i>	96
<i>IV.3.2 Courbes de polarisation</i>	96
<i>IV.3.3 Synthèse des couches de rouille et chronoampérométrie</i>	98
<i>IV.4 Synthèse de couche de produits de corrosion dans des électrolytes contenant des ions hydrogénocarbonates et des ions sulfates</i>	105
<i>IV.5 Optimisation de la synthèse de sidérite sur acier</i>	112
<i>IV.6 Conclusions</i>	115
<i>IV.7 Références du chapitre IV</i>	117

Chapitre V : Interaction entre les produits de corrosion de l'acier et les espèces sulfures	119
<i>V.1 Dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe(III)</i>	119
<i>V.1.1 Suspension de lépidocrocite avec excès de sulfure</i>	119
<i>V.1.2 Suspension de Goethite avec défaut de sulfures</i>	121
<i>V.2 Interactions sidérite / sulfures</i>	124
<i>V.2.1 Données thermodynamiques</i>	124
<i>V.2.2 Suspension de sidérite en présence de sulfures</i>	125
<i>V.2.3 Comportement d'une électrode d'acier recouverte de sidérite en présence d'ions sulfures</i>	126
<i>V.3 Etude du comportement d'analogues archéologiques en présence d'espèces sulfures</i>	131
<i>V.3.1 Description des objets archéologiques utilisés</i>	132
<i>V.3.2 Préparation des échantillons</i>	137
<i>V.3.3 Evolution des potentiels d'abandon au cours des deux mois d'immersion</i>	140
<i>V.3.4 Analyse des échantillons après deux mois d'immersion dans l'électrolyte sans sulfures</i>	141
<i>V.3.5 Analyse des échantillons après deux mois d'immersion dans l'électrolyte à basse concentration en sulfures</i>	146
<i>V.3.6 Analyse de l'échantillon H2 après deux mois d'immersion dans l'électrolyte à haute concentration en sulfures</i>	153
<i>V.4 Discussion</i>	156
<i>V.5 Références du chapitre V</i>	160
Conclusions et perspectives	163

Introduction générale

Introduction générale

Dans le cadre de la loi du 30 décembre 1991, l'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets RadioActifs (Andra) a préparé pour le gouvernement français un dossier sur l'étude des possibilités de stockage de déchets radioactifs de haute activité et à vie longue en formation géologique profonde. Ce dossier, remis en 2005 et relatif au milieu argileux, a apporté les éléments scientifiques et techniques sur la faisabilité d'un stockage réversible dans la formation géologique des argilites du Callovo-Oxfordien, sur le site de Meuse/Haute-Marne. En effet, il est prévu que les déchets de type C (haute activité et vie longue : HAVL) soient maintenus dans une enveloppe en verre (on dit qu'ils sont vitrifiés), placée dans un conteneur en acier inoxydable lui-même entouré d'un surconteneur cylindrique de 6 cm d'épaisseur. Ce surconteneur, fait d'un acier non allié, doit résister à la corrosion pendant au moins 4000 ans enfin d'assurer l'étanchéité vis-à-vis des déchets vitrifiés. En effet, si l'eau arrive trop tôt au contact du verre, alors les éléments radioactifs contenus dans celui-ci pourraient diffuser « rapidement » jusqu'à la surface terrestre. Ce que l'on veut bien sûr éviter. Le calcul de vitesse de dissolution du surconteneur est basé sur une corrosion généralisée de l'acier en conditions anoxiques (absence d'oxygène), estimée à quelques micromètres par an. A cette vitesse là, la tenue du surconteneur ne devrait pas poser de problème.

Cependant, il a été largement décrit, notamment dans le domaine pétrolier et dans celui de la corrosion marine des aciers, des phénomènes de corrosion localisée très rapides associés à la présence et à l'activité métabolique de bactéries sulfato-réductrices (BSR). Or les conditions de stockage des déchets en milieu argileux pourraient permettre le développement de telles bactéries. Le métabolisme de ces BSR produit différentes substances et en particulier des sulfures. Ces sulfures sont capables d'altérer et de modifier les phénomènes de corrosion de l'acier et seraient au cœur des mécanismes conduisant à l'accélération locale de la corrosion induite par les BSR. Enfin, différentes études d'analogues archéologiques ont permis de révéler des phénomènes de corrosion influencée par les BSR sur des objets enterrés depuis des siècles [1-3].

Dès lors, l'Andra a été amenée à formuler les questions suivantes :

- Quelles sont les conséquences d'un éventuel développement de bactéries (sulfurogènes) sur les matériaux et leurs propriétés, en particulier en ce qui concerne les risques de corrosion microbienne ?
- Quels sont les risques de corrosion localisée en milieu anoxique au contact de l'argilite (rôle des sulfures) ?

L'objectif de cette thèse était donc de comprendre comment le développement de bactéries sulfato-réductrices et la production de sulfures qui en découle pourraient induire des phénomènes de corrosion localisée. Cette compréhension permettra ensuite d'évaluer les risques d'accélération de la dégradation associés à ces phénomènes.

Les BSR se développant en condition anaérobie, nous nous sommes intéressés à l'action qu'aurait une source de sulfures sur un acier non allié placé en conditions anoxiques dans des milieux similaires à ceux du site de Bure envisagé pour le stockage des déchets HAVL. La thèse ne comporte donc pas de volet microbiologique à proprement parler. Les sulfures ont été dans tous les cas introduits dans le système par voie chimique. Ce n'est en effet qu'après avoir analysé les mécanismes associés spécifiquement aux sulfures que l'influence des BSR elles-mêmes pourra être comprise. Enfin, notons que le développement de BSR n'est pas attendu dans les premiers temps du stockage, ce qui implique que l'acier serait déjà recouvert d'une couche de produits de corrosion si un tel phénomène se manifestait. C'est donc sur l'étude d'un système complet acier/rouille/électrolyte/sulfures que nous nous sommes focalisés.

La première partie de ce travail de thèse a été consacrée à la synthèse et à l'identification des sulfures de fer. En effet, leur caractérisation par spectroscopie Raman n'avait pas encore ou peu été faite. Or cette technique d'analyse est indispensable à la détermination de phases mal cristallisées et susceptibles d'être présentes localement, en des zones d'une surface de quelques micromètres carrés telle que celle analysée par une micro-sonde Raman. Des sulfures de fer ont ainsi été synthétisés par précipitation à partir de solutions de sels ferreux et de sulfure de sodium. Leur évolution dans le temps dans

différentes conditions de température, de pH, de concentration et d'oxygénation a été ensuite étudiée. Les solides ont été caractérisés par diffraction des rayons X et par micro spectroscopie Raman. Cette première partie, correspondant au chapitre III, a permis de lever un verrou scientifique qui bloquait la poursuite de l'étude.

La seconde partie de la thèse a été consacrée quant à elle à la synthèse de couches de rouille similaires à celles attendues lors la phase anaérobie de stockage. Les essais au laboratoire souterrain du site de Bure ont indiqué que la couche de corrosion formée en l'absence de sulfure serait essentiellement constituée de sidérite calciée $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$. Cette phase est un carbonate de Fe(II) contenant un peu d'ions calcium, considérée comme protectrice dans la mesure où sa formation conduit à une diminution de la vitesse de corrosion de l'acier. Cependant, au cours de notre thèse, la possibilité qu'une autre phase se forme conjointement ou à la place de la sidérite est apparue de plus en plus probable. Cette phase est un hydroxycarbonate de Fe(II), la chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Une étude plus détaillée qu'initialement prévu, relative à la formation des produits de corrosion carbonatés, a donc été entreprise. Elle fait largement appel à l'électrochimie. Le chapitre IV est consacré à la description de ce volet de la thèse. Il en a été conclu que la sidérite FeCO_3 restait le composé le plus pertinent pour l'étude envisagée.

Enfin la troisième partie de la thèse (chapitre V) a été consacrée à l'étude du système complet, c'est à dire un acier recouvert préalablement d'une couche de produits de corrosion et immergé dans un électrolyte contenant des sulfures. Des expériences préalables ont été menées avec différents constituants de la rouille, lépidocrocite, goethite et sidérite, pour confirmer la réactivité de ces phases vis-à-vis des sulfures. Un système modèle acier/sidérite préparé en laboratoire a été abordé dans un second temps. Cependant, il est apparu plus réaliste d'utiliser comme modèle des « analogues archéologiques ». Nous avons ainsi essentiellement étudié le comportement de clous du 16^{ème} siècle (site de Glinet), recouverts d'une couche biphasée chukanovite/sidérite, dans différents électrolytes contenant ou non des sulfures. L'évolution des couches de rouille a été suivie via des analyses par micro-spectroscopie Raman et microscopie électronique à balayage.

Références :

- [1] Delphine Neff, *Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols*, Thèse, Université de Technologie de Compiègne (2003).
- [2] V. Fell, *Fiskerton: Scientific analysis of corrosion layers on archaeological iron artefacts and from experimental iron samples buried for up to 18 months*, English Heritage Centre for Archaeology Report 65/2005, Portsmouth: English Heritage.
- [3] V. Fell, *Fiskerton, Lincolnshire: Corrosion rates for modern experimental iron samples buried close to the Iron Age causeway*, English Heritage Research Department Report Series 61/2006, Portsmouth: English Heritage.

Chapitre I

Rappels sur la problématique d'enfouissement des déchets radioactifs en France et synthèse bibliographique

<i>I.1 Contexte de l'étude : la problématique de l'Andra</i>	5
<i>I.1.1 Stockage des déchets radioactifs français en couche géologique profonde</i>	5
<i>I.1.2 Evolution du système acier (surconteneur et chemisage) / environnement : prévisions</i>	10
<i>I.2 Les bactéries sulfato-réductrices</i>	13
<i>I.3 Corrosion des aciers en milieu anaérobie</i>	14
<i>I.3.1 Corrosion généralisée</i>	14
<i>I.3.2 Corrosion localisée</i>	16
<i>I.3.3 Corrosion liée à la présence de bactéries sulfato-réductrices (BSR)</i>	16
<i>I.4 Les sulfures de fer</i>	19
<i>I.4.1 Les espèces du soufre</i>	20
<i>I.4.2 Les complexes fer-sulfure</i>	21
<i>I.4.3 La mackinawite FeS_m</i>	22
<i>I.4.4 La greigite Fe_3S_4</i>	26
<i>I.4.5 La pyrite FeS_2</i>	28
<i>I.5 La méthodologie adoptée</i>	29
<i>I.6 Références du chapitre I</i>	32

Chapitre I : Rappels sur la problématique d'enfouissement des déchets radioactifs en France et synthèse bibliographique

I.1 Contexte de l'étude : la problématique de l'Andra [1]

I.1.1 Stockage des déchets radioactifs français en couche géologique profonde

I.1.1.a Le contexte législatif et politique : la loi du 30 décembre 1991

En France, la loi du 30 décembre 1991 sur la gestion des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue (HAVL), reprise dans l'article L.542 du Code de l'environnement, a été à l'Andra, Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, la mission d'évaluer la possibilité d'un stockage des déchets en formation géologique profonde, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains (axe 2 de la loi). Par la suite, le gouvernement a demandé à l'Andra d'inscrire ses travaux dans une logique de réversibilité. De son côté, le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) pilote les travaux relatifs à la séparation et à la transmutation des déchets HAVL (axe 1 de la loi) ainsi qu'à leur entreposage et à leur conditionnement (axe 3).

Le cadre législatif introduit par la loi Bataille a été profondément rénové en juin 2006, à l'issue de la période de 15 ans maximum prévue par la loi Bataille pour rendre compte de l'évaluation des recherches sur la gestion des déchets radioactifs. Ainsi, ont été adoptées :

- la loi n°2006-686 du 13 juin 2006 relative à la transparence et à la sécurité en matière nucléaire, qui établit notamment le régime des installations nucléaires de base.
- la loi n°2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs.

I.1.1.b Introduction au stockage

Des déchets radioactifs ont été et sont actuellement produits dans différents pays. La gestion de ces différents types de déchets repose sur leurs caractéristiques propres : niveau d'activité et période de décroissance. L'objectif visé est d'isoler les déchets de la biosphère

jusqu'à ce que la radioactivité résiduelle soit inoffensive. Des modes de gestion différenciés (stockage en subsurface, entreposage, stockage profond, etc...) sont utilisés selon les différents types de déchets.

En particuliers, les déchets de haute activité et à vie longue (HAVL) et de moyenne activité et à vie longue (MAVL) émettent pendant des durées pluri-séculaires ou pluri-millénaires des rayonnements ionisants, évidemment dangereux pour l'environnement et pour la santé. Le mode de gestion de ces déchets doit donc permettre de les isoler de la biosphère pendant la durée nécessaire à leur décroissance. L'un des modes de gestion à long terme proposé (voire retenu) dans certains pays est le stockage en couche géologique profonde.

Le stockage géologique est donc conçu pour retarder le relâchement et la migration des radioéléments sur une échelle de temps compatible avec leur période de décroissance. Il repose sur une conception multi-barrières dont le niveau le plus élevé est la formation géologique en elle-même. Les autres barrières mises en place sont le colis de déchets en lui-même (vitrifiés), le colis de stockage (en métal) ainsi que d'éventuels dispositifs de confinement et de mise en place pour l'exploitation (chemisages, bouchons en béton pour fermer les alvéoles, etc.). Actuellement, différentes formations hôtes sont étudiées ou utilisées dans le monde : tuf, granite, sel, argile, etc. Le comportement de ces différents matériaux vis-à-vis des contraintes du stockage (température, humidités, contraintes mécaniques, etc.) détermine la nature des barrières mises en place.

I.1.1.c Schéma du site de Bure

En France, des études de faisabilité de stockage de déchets radioactifs en couche géologique profonde sont faites depuis plusieurs années dans un laboratoire souterrain situé à Bure, entre la Meuse et la Haute-Marne (figure I.1). La couche géologique étudiée est une argile dénommée Callovo-Oxfordien située entre 400 et 500 mètres de profondeur sous la surface. En plus de l'étude de la faisabilité mécanique (forage des tunnels qui accueilleront les futurs colis), de l'étude de la sureté de la roche à long terme (risques de fissuration, séismes, etc.), et de l'étude de la logistique qui permettrait d'exploiter une telle roche mère, des études physico-chimiques sur la tenue de la roche à la radioactivité et à la température ont été faites. Il en ressort que l'argilite se dégrade rapidement au dessus de certaines températures. Or les

déchets radioactifs, de par leur nature, sont exothermiques et peuvent dégager une grande quantité de chaleur. Pour remédier à cela, il convient d'éviter le contact direct de la roche avec les radioéléments. Ainsi, et pour faciliter également leur manutention, les déchets radioactifs seront isolés du milieu extérieur par une couche d'acier non allié, constituée par ce que l'on appelle le surconteneur.

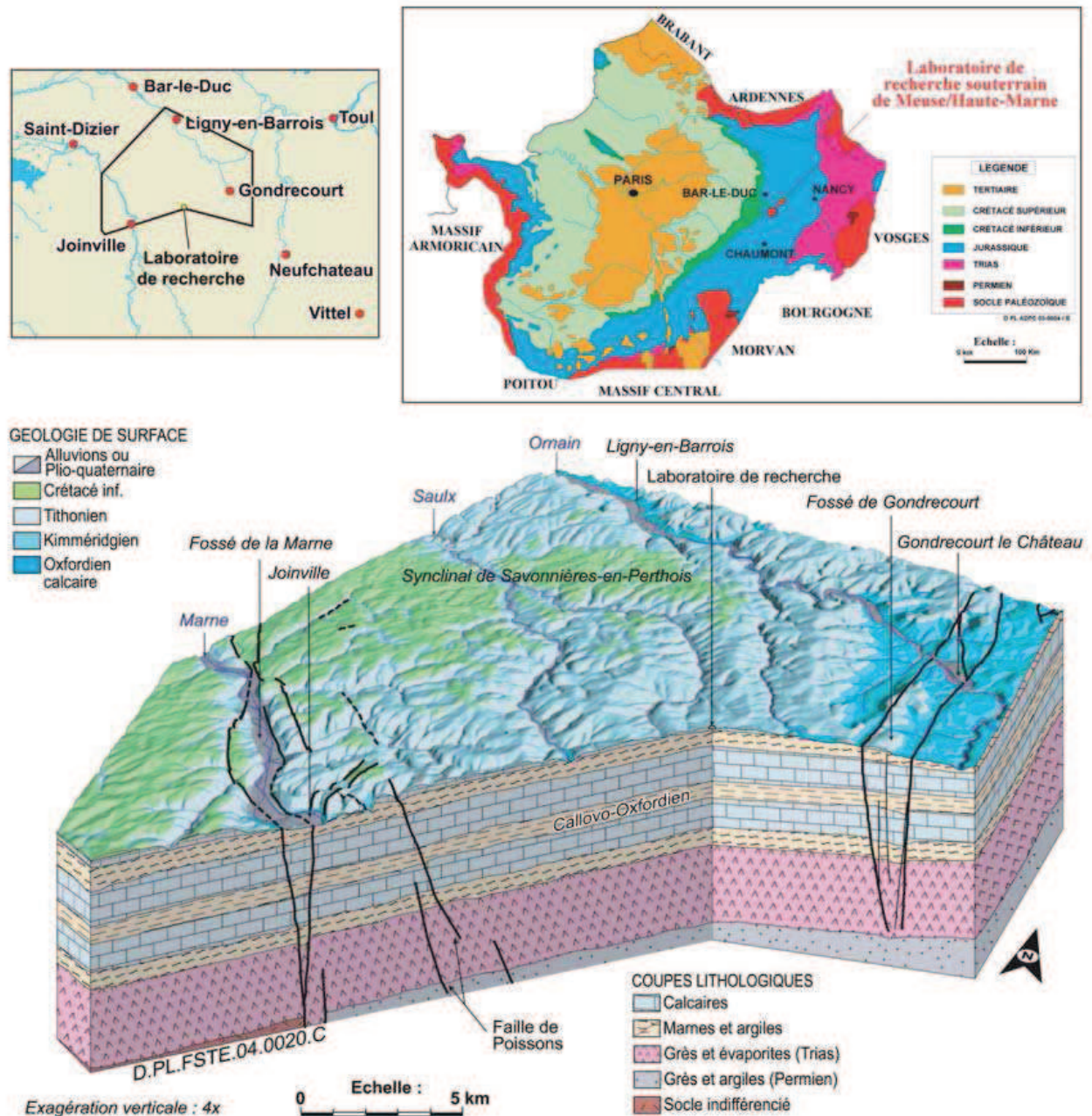


Figure I.1 : Coupe du site géologique de Bure [1]

1.1.1.d Les colis de déchets : cas des déchets de type C

Les déchets de type C représentent 1% en volume des déchets radioactifs et correspondent aux matières non valorisables contenues dans les solutions issues du traitement des combustibles usés dans les usines de COGEMA : produits de fission, actinides mineurs, produits d'activation. Leur haute activité induit un dégagement thermique important qui diminue dans le temps, principalement avec la décroissance radioactive des produits de fission à période moyenne (césium 137, strontium 90). Ils sont aujourd'hui incorporés dans une matrice en verre borosilicaté (verre R7T7) dont la capacité de confinement est particulièrement élevée et durable (plusieurs centaines de milliers d'années) lorsqu'elle se trouve dans des conditions d'environnement physico-chimiques favorables. Les radionucléides se trouvent ainsi répartis de manière homogène dans la matrice vitreuse. Ces déchets vitrifiés sont coulés dans des fûts en inox pour constituer les colis primaires de déchets vitrifiés C.

Les radionucléides contenus dans les déchets émettent des rayonnements qui sont partiellement ou totalement ralentis au sein des déchets et/ou de leurs matrices de conditionnement, en particulier le verre. De ce fait, ils perdent tout ou partie de leur énergie cinétique qui est alors transformée en chaleur.

La quantité de chaleur dégagée par les déchets et colis de déchets au cours du temps dépend donc principalement de la nature et de la quantité des radionucléides qu'ils contiennent, et elle décroît proportionnellement à l'activité des radionucléides.

Ainsi, le caractère exothermique des déchets C induit une augmentation de la température dans le stockage qui est susceptible de :

- augmenter l'altérabilité du verre (où sont piégés les radionucléides) dont les constituants, notamment la silice, se dissolvent progressivement au contact de l'eau ou dont la forme chimique évolue pour former un gel à la surface du verre, ce qui conduit à un relâchement de radionucléides.
- modifier le comportement des radionucléides qui seraient relâchés dans l'eau après altération du verre par l'eau. Une température supérieure à 50 °C accroît les incertitudes sur le comportement des radionucléides en solution et accélère la vitesse de diffusion des espèces chimiques.

L'Andra a choisi en conséquence d'interdire l'arrivée d'eau sur le verre, sur une durée de plusieurs milliers d'années, par l'ajout d'un surconteneur au colis primaire de déchets C (figure I.2) pour :

- éviter le risque d'un percement par corrosion au contact de l'eau du conteneur primaire en acier inoxydable, qui pourrait intervenir à l'échelle de quelques dizaines d'années, et d'une dissémination de radionucléides qui rendraient plus délicate une récupération des colis (gestion réversible),
- empêcher une altération précoce du verre, accélérée par la température, qui serait accompagnée d'un relâchement de radionucléides (sûreté).

La durée d'étanchéité du surconteneur doit donc être supérieure à celle de la phase thermique des déchets C, c'est-à-dire la période suivant la mise en stockage des déchets pendant laquelle la température au cœur du verre est supérieure à 50 °C.

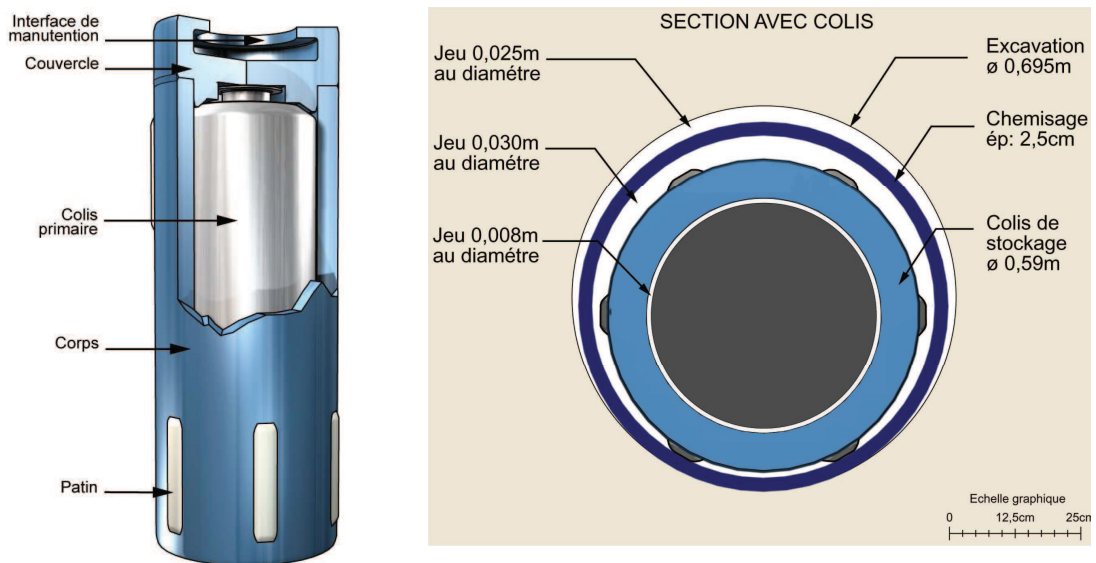


Figure I.2 : Schéma d'un colis des déchets de type C et vue en coupe d'un tunnel de stockage
[1]

Enfin, pour assurer la réversibilité du stockage sur une période de 400 ans, un chemisage cylindrique en acier non allié sera placé le long du tunnel de stockage.

I.1.2 Evolution du système acier (surconteneur et chemisage) / environnement : prévisions

Un profil temporel de l'ensemble du système de stockage, prenant en compte l'ensemble des paramètres a été alors prévu (figure I.3). Notons que de nombreuses informations sur le comportement à très long terme des aciers non alliés ont été obtenues via l'étude d'objets archéologiques ferreux. Cette démarche, qui consiste à déduire des lois phénoménologiques et éventuellement des lois cinétiques de l'analyse détaillée « d'analogues archéologiques », sera plus particulièrement développée dans le chapitre V de notre manuscrit. Nous ferons néanmoins référence dans ce qui suit à certains résultats issus de cette méthodologie.

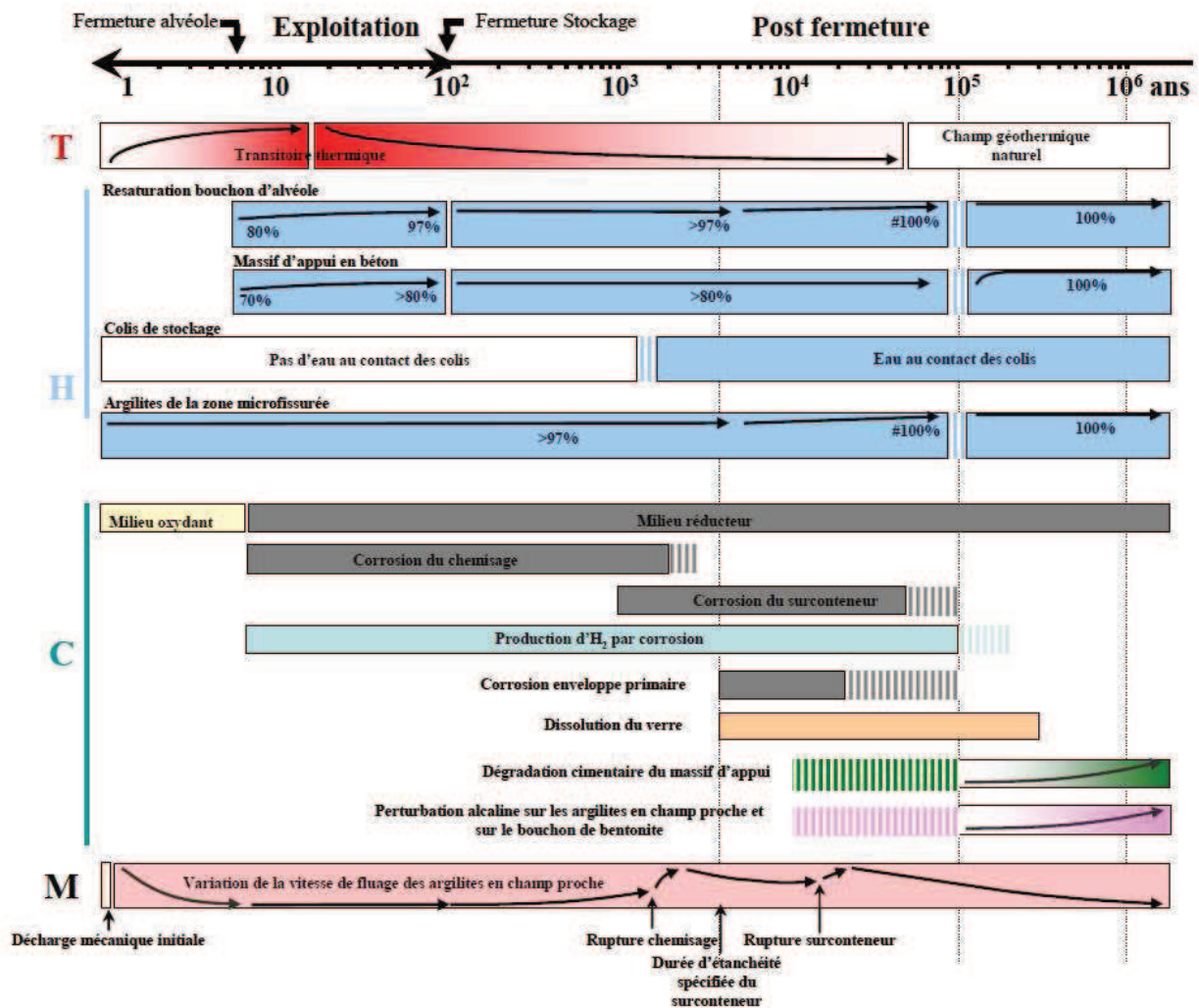


Figure I.3 : Profil temporel du stockage (T : température, H : humidité, C : corrosion, M : mécanique) [1]

I.1.2.a L'oxygène

Pendant la phase initiale du stockage, les composants métalliques présents dans l'alvéole (colis, chemisage) seront soumis à des conditions oxydantes avec une humidité croissante au fur et à mesure de la resaturation de l'argile. Dans un premier temps, ils seront exposés à l'atmosphère, mais sans cycles d'humidification – séchage, puis à un environnement en voie de resaturation, en présence ou non d'argile selon les surfaces concernées (extérieur du chemisage, intérieur de l'alvéole). L'espèce oxydante prépondérante pendant cette phase sera l'oxygène dissous dans l'eau. Le renouvellement de l'oxygène sera limité par la conception de l'alvéole de stockage. Cette situation durera jusqu'à consommation complète de l'oxygène introduit dans le stockage avant fermeture de l'alvéole, soit par la corrosion elle-même, soit par d'autres processus chimiques. Cette phase, dite aérée, sera de durée relativement courte (quelques années). De fait, le surconteneur et le chemisage passent rapidement (à l'échelle géologique) d'un milieu oxydant à un milieu anoxique en passant par une période mixte (aéré/anoxique). La période mixte entre un système aéré et un système anoxique est jugée la plus dangereuse d'un point de vue de la corrosion. En effet, on peut s'attendre à des piles d'aération différentielle ainsi qu'à l'action conjuguée de consortia de bactéries aérobies et anaérobies. Cependant, la durée la plus longue du stockage se fera dans des conditions anoxiques (on dit également que le milieu est de type réducteur).

I.1.2.b La température

La phase aérée étant de durée relativement courte, la période anoxique démarre donc pendant la phase thermique du stockage, dans un système qui ne sera pas encore complètement resaturé. La mise en place des colis induit donc une augmentation de température progressive au sein des zones de stockage (jusqu'à 100°C). Puis suite à la décroissance de la chaleur émise, la température diminue jusqu'au retour des températures géothermales naturelles (30°C). Les températures d'étude à considérer sont donc comprises entre 30 et 90°C.

1.1.2.c La pression de H_2 et les sollicitations mécaniques

Pendant la phase anoxique, la principale forme de corrosion attendue est la corrosion généralisée. L'hydrogène produit par la réaction cathodique va s'accumuler entre la paroi externe du chemisage et la roche environnante. Cette surpression en H_2 combinée avec la pression de la roche (le stockage a lieu à plusieurs centaines de mètres de profondeur) peut induire des problèmes au niveau du comportement mécanique de l'argile et de l'acier et donc de l'étanchéité du chemisage vis à vis des eaux d'infiltration. Néanmoins la surpression en H_2 attendue ne modifiera en rien le processus électrochimique de la réaction cathodique. En effet, seul un blocage de la surface par H_2 pourrait modifier la cinétique de cette réaction et pour cela il faudrait des pressions considérables.

1.1.2.d Les eaux d'infiltration

Bien que le site de stockage ait été notamment choisi en raison de la perméabilité remarquable de l'argilite composant le Callovo-Oxfordien, les eaux interstitielles de la roche seront inévitablement en contact avec l'acier constituant le chemisage et le surconteneur. De plus, le surconteneur est de diamètre légèrement inférieur à celui du chemisage, ce qui laisse un espace vide pouvant éventuellement se remplir d'eau. On peut donc s'attendre à une corrosion du type aqueuse de la surface externe du surconteneur comme de la surface interne du chemisage. La composition de ces eaux a été déterminée lors de mesures dans le laboratoire souterrain. Cette eau, dite de Bure, contient entre autres des chlorures, des sulfates, des carbonates et de la matière organique. La quantité de matière organique n'est à l'heure actuelle pas très bien connue. Cette matière organique est indispensable pour le développement de micro-organismes.

1.1.2.e Les micro-organismes sulfurogènes

Le retour d'expériences du laboratoire souterrain montre que des bactéries sulfato-réductrices (BSR) sont présentes sur le site. Cette présence des micro-organismes peut s'expliquer par l'existence de BSR datant du jurassique (les bactéries sont endormies dans l'argile en attendant que les conditions leurs soient plus favorables) ou par la contamination du site de stockage lors de la mise en place des colis. Sur le site, une augmentation du taux de

sulfure et une diminution du taux de sulfate ont été remarquées. Seule une réduction des sulfates permet une telle augmentation. Cette réduction est impossible en dessous de 120°C sans l'action des bactéries.

Il est à noter que la plupart des bactéries et des micro-organismes habituellement impliqués dans les phénomènes de biocorrosion peuvent survivre sur une plage de température comprise entre 10 et 75°C [2,3], mais les valeurs extrêmes sont -12°C et 115°C [1]. La croissance des bactéries sulfato-réductrices est optimale entre 25 et 40°C environ. Cependant, deux espèces de BSR capables de supporter des températures allant jusqu'à 70°C ont été identifiées dans l'eau du site de Bure [4].

Notons enfin qu'il n'existe pas de facteur seuil de dose d'irradiation conduisant à une destruction de l'activité bactérienne. Par exemple, des activités bactériennes ont été mesurées en présence de débits de dose de 100 à 200 Gy/h [1].

1.2 Les bactéries sulfato-réductrices [5,6]

La caractéristique principale des bactéries sulfato-réductrices (BSR) est qu'elles produisent des sulfures. Par ailleurs, il s'agit de micro-organismes anaéobies, qui se développent en l'absence d'oxygène ou dans des milieux très pauvres en oxygène. Leur développement à la surface de l'acier suppose donc que des conditions anoxiques y soient établies. Dès lors, cette famille de micro-organismes utilise les sulfates comme accepteurs d'électrons (les biologistes utilisent le terme d'accepteur d'électrons alors que les physico-chimistes utilisent le terme d'oxydant). Un des produits du métabolisme de la respiration des bactéries est donc la forme réduite des composés soufrés. Quelque soit la forme des composés soufrés utilisés (sulfates, thiosulfates, sulfite...) le métabolite final est l'hydrogène sulfuré H_2S_{aq} . Comme tout processus électrochimique, la réduction s'accompagne d'une oxydation. Les bactéries utilisent les composés carbonés comme donneurs d'électrons (c'est-à-dire comme réducteur). Les COD (Carbone Organique Dissous) sont « dégradés » en chaînes carbonées plus petites. Dans certains cas, l'oxydation des COD conduit jusqu'au carbone organique ultime, c'est-à-dire le CO_2 . De plus, l'oxydation des COD contenus dans le milieu environnant les bactéries permet à ces dernières de synthétiser et d'assimiler le carbone. Selon le type de bactéries, les sources de carbone peuvent varier du lactate à l'acétate en passant par

le formiate. De plus, certaines bactéries sont capables s'assimiler directement le CO₂ dissous. D'autres sont capables d'utiliser le dihydrogène H₂ comme donneur d'électrons dans le cycle de la respiration [7].

Toutes ces réactions, réduction des sulfates et oxydation des chaînes carbonées, sont rendues possibles grâce aux actions catalytiques des nombreuses enzymes que synthétisent les bactéries. D'ailleurs, on s'assure de la présence de BSR lorsque l'on observe, en milieu anaérobie, une augmentation du taux de sulfure accompagnée d'une diminution du taux de sulfate. En effet, la rupture de la liaison S-O de la molécule de sulfate est impossible pour des températures inférieures à 120°C sans l'aide d'enzymes. Les différentes enzymes synthétisées par les BSR peuvent être intracellulaires ou extracellulaires. Dans tous les cas, la plupart de ces réactions d'oxydoréduction s'accompagnent d'une modification de pH. En effet les bactéries tendent à stabiliser leur pH intracellulaire autour d'un pH optimal de croissance (pH auquel les réactions catalysées fournissent le plus d'énergie, un peu comme le corps humain qui est maintenu autour des 37°C, cependant la comparaison s'arrête là puisqu'une même bactérie est capable de « s'adapter » à une large gamme de pH).

1.3 Corrosion des aciers en milieu anaérobie

1.3.1 Corrosion généralisée

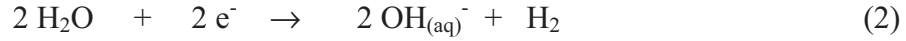
Le fer en milieu aqueux tend à se dissoudre selon la réaction anodique suivante :



Rappelons que cette réaction correspond à une demi-équation électrochimique (présence d'échange d'électrons) et ne correspond donc pas à un équilibre. La loi de Le Chatelier ne s'applique donc pas : la consommation des cations Fe²⁺ n'induit pas une augmentation de cette réaction.

Par contre, les électrons produits par (1) doivent être consommés. La réaction anodique doit donc être accompagnée, à la surface du métal, par une réaction cathodique consommatrice d'électrons. En milieu anaérobie, du fait de l'absence d'oxygène, c'est la réduction de l'eau et/ou des protons qui a lieu.

- en milieu neutre et alcalin



- en milieu acide



Remarque : pour simplifier on note $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ les ions hydroniums $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$.

De même, l'accumulation dans le milieu du gaz H_2 n'induit pas un blocage de la réaction cathodique. Elle peut néanmoins induire des contraintes mécaniques.

Ces deux demi-équations (réactions anodique et cathodique) donnent une réaction globale de corrosion qui s'écrit donc :



L'équation ci-dessus, bien qu'exacte, n'est pas représentative des phénomènes se produisant à la surface de l'acier. En effet, les réactions anodique et cathodique n'ont pas nécessairement lieu simultanément au même endroit de la surface, en raison notamment du problème d'encombrement de la surface par les espèces consommées et produites. Le métal étant conducteur d'électrons, les réactions cathodique et anodique peuvent même avoir lieu en des régions très éloignées. C'est ce qui caractérise notamment les piles galvaniques, les cellules d'aération différentielles, etc. On note par ailleurs que la production de cations $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ s'accompagne de celle d'ions OH^- , ce qui permet la formation de différents hydroxydes, hydroxysels et oxyhydroxydes, composés constituant à la surface du métal ce qui est communément appelé la « rouille ». La nature de ces composés dépend fortement du milieu environnant. Par exemple, en milieu anoxique et carbonaté, différents produits de corrosion carbonatés peuvent précipiter à la surface de l'acier, suivant les valeurs de la température, du pH et des concentrations en carbonate et en Fe^{2+} . Les composés susceptibles de se former en l'absence d'oxygène sont en l'occurrence la sidérite FeCO_3 [8-12], la rouille verte carbonatée, $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [13-15], et la chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ [16-18]. Une discussion plus approfondie sur les conditions de formation de ces composés et sur leur caractère bloquant ou non sera menée dans le chapitre IV de ce manuscrit.

La vitesse de corrosion d'un métal est limitée par la réaction la plus lente entre la réaction cathodique et anodique. Selon les milieux (aqueux, aéré, pH, composition chimique, nature des couches de rouilles recouvrant le métal...) la vitesse de corrosion est contrôlée soit cathodiquement, soit anodiquement. Les micro-organismes, par leur présence, vont modifier la composition du milieu, vont apporter de nouvelles réactions catalysées le plus souvent par des enzymes (réduction des sulfates par les BSR) et vont modifier l'état de surface de l'acier (ex : la rugosité...). Par ce fait, la réaction limitante lors de la corrosion de l'acier peut être changée, et la vitesse de corrosion se verra modifiée.

I.3.2 Corrosion localisée

Une vitesse de corrosion généralisée, qu'elle soit mesurée ou calculée, ne correspond qu'à un phénomène global. Dans certain cas, le caractère local des processus électrochimiques prédomine lorsque des zones du métal restent cathodiques ou anodiques. On observe alors des phénomènes de corrosion localisée. Le terme «corrosion localisée » désigne une « corrosion se concentrant préférentiellement sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un milieu corrosif » [19].

Dans le cas de la corrosion bactérienne, les processus d'amorçage des piqûres (dissolution localisée du fer formant des trous dans les aciers) ne sont pas très bien connus. Lorsque la corrosion bactérienne est accompagnée de la formation d'un biofilm, il est admis que les hétérogénéités de surface induites par l'adsorption de substances exopolymères (EPS) peuvent être à l'origine de piles d'aération différentielle, de piles de concentration et en général de toutes sortes de piles de corrosion.

I.3.3 Corrosion liée à la présence de bactéries sulfato-réductrice (BSR)

Il faut tout d'abord garder à l'esprit que la corrosion bactérienne n'est pas une nouvelle forme de corrosion, qui elle reste de nature électrochimique. C'est pourquoi on préfère employer le terme de corrosion influencée par les bactéries.

La présence de colonies bactériennes, bien souvent sous la forme d'un biofilm, sur les aciers au carbone et inoxydables peut être accompagnée de l'augmentation du potentiel de corrosion du métal [20]. Les mesures de corrosion généralisée sur des aciers au carbone, en présence de bactéries sulfato-réductrices (BSR), montrent une augmentation de la vitesse de

dissolution du métal d'un facteur 2 à 5 selon les milieux. Malgré cela, en condition anaérobie les vitesses de corrosion restent faibles : quelques dizaines de micromètres par an.

Cependant la présence de BSR en milieu désaéré peut s'accompagner, dans certains cas, de corrosions localisées beaucoup plus sévères [21]. Par exemple, des percements de canalisations ont conduit les compagnies pétrolières à investir dans la recherche de biocides. Les circuits de refroidissement contenant de l'eau désaérée connaissent des problèmes dus à la présence de BSR [22]. Les tuyauteries enterrées ne sont pas exemptes d'attaques localisées, qui conduisent parfois jusqu'à leur percement. La corrosion marine des aciers est également très fortement influencée par les BSR. Nous allons développer ci-après les principales caractéristiques de ce phénomène.

En principe, le processus de corrosion des aciers dans l'eau de mer est généralisé. Sa cinétique est connue, ce qui permet le dimensionnement des structures portuaires. Mais des cas de corrosion localisée accélérée conduisant à des dégradations catastrophiques sont parfois observés [23,24]. Ils sont souvent associés au développement de BSR. Les derniers travaux relatifs à la corrosion des aciers en milieu marin [25,26] se sont focalisés sur la caractérisation physico-chimique et biologique des couches de rouille. Des échantillons d'acier au carbone ont été placés sur différents sites portuaires, à différentes profondeurs et les produits de corrosion ont été analysés après 6 et 12 mois d'immersion. Cette étude détaillée a nécessité le couplage d'analyses chimiques (MEB/EDS et ICP/AES), de caractérisation du solide par des sondes globales et locales (Diffraction X et micro-spectroscopie Raman) ainsi que des techniques de biologie moléculaire. Ainsi, la détection du gène codant pour la sulfite-réductase dissimilatrice (*dsrAB*), une enzyme impliquée dans la réduction des sulfates, a été appliquée pour la première fois à une couche de produits de corrosion.

La conclusion est la suivante : dans tous les cas, le processus est le même, et la corrosion est de type généralisée. Sous une couche externe d'oxyhydroxydes ferriques est observée une couche centrale de d'hydroxysulfate ferreux de type rouille verte, $RV(SO_4^{2-})$. Au contact de la surface métallique se trouve enfin une couche de sulfure de fer (FeS). D'autres composés sont parfois observés, notamment la magnétite Fe_3O_4 et l'akaganéite $\beta-FeO_{1-2x}(OH)_{1+x}Cl_x$. Les BSR sont essentiellement détectées dans la partie interne de la couche, au même niveau que $RV(SO_4^{2-})$ et FeS . Le mécanisme général de la corrosion marine

des aciers est donc, par essence même, un processus influencé par les bactéries. Il reste cependant relativement uniforme dans la plupart des cas et conduit à une dégradation généralisée du matériau.

En tout état de cause, l'exemple de la corrosion marine montre que la présence de BSR et la production de sulfures qui lui est associée n'explique pas par elle-même les phénomènes très accélérés de corrosion localisée. A l'heure actuelle, l'origine des cas de corrosion localisée catastrophiques en milieu marin n'est donc pas totalement éclaircie. La principale hypothèse reste la création accidentelle d'hétérogénéités (chocs et abrasion mécanique, notamment) à partir desquelles la corrosion localisée pourrait se développer et s'amplifier. Une autre piste pourrait être liée à la présence d'un consortia de bactéries de différentes souches (associations de bactéries sulfo-oxydantes et sulfato-réductrice par exemple) agissant en symbiose et provoquant une accélération locale du processus de corrosion.

Enfin, les différentes études d'analogues archéologiques ont permis de révéler des phénomènes de corrosion influencée par les BSR sur des objets enterrés depuis des siècles. Les travaux du laboratoire archéomatériaux et prévision de l'altération (LAPA – CNRS/CEA Saclay) [27-36] sur l'analyse de clous archéologiques provenant du site de Glinet (Seine Maritime) ont clairement mis en évidence la présence de sulfures de fer dans la couche de produits de corrosion. De même, les travaux de V. Fell [37-39], aussi bien sur des objets archéologiques datant de l'âge du fer (III^{ème} – IV^{ème} siècle avant JC) provenant d'un site archéologique anaérobie que sur des coupons d'acier contemporain enterrés dans ce même site pendant une période allant de 6 à 18 mois, montrent que les BSR ont bien une influence sur les processus de corrosion. On observe ainsi de nouveau que, malgré une activité bactérienne productrice d'espèces sulfures, des objets ont pu séjourner des siècles dans l'environnement sans que la cinétique de corrosion en paraisse fortement aggravée. De même, une étude récente de lingots gallo-romains ayant séjourné 2000 ans dans la mer Méditerranée [40] a permis de conclure à une influence mineure des BSR.

En conclusion, les phénomènes de corrosion influencés par les BSR ne se traduisent pas forcément par une accélération locale de la corrosion. Les phénomènes de corrosion accélérée par de tels micro-organismes impliquent des causes multiples et des effets de synergie qui ne sont pas encore clairement compris.

1.4 Les sulfures de fer

Lorsqu'un acier non allié est placé dans un milieu aqueux il se recouvre d'une couche minérale de couleur caractéristique appelée « rouille ». Cette rouille est un mélange de différentes phases et sa composition varie selon le milieu et le matériau considérés. Les constituants principaux de la rouille sont les oxyhydroxydes ferriques (FeOOH) qui lui confèrent cette coloration si caractéristique, mais la rouille peut aussi contenir des composés incluant d'autres éléments chimiques que le fer, l'oxygène et l'hydrogène. Dans les milieux carbonatés, la sidérite FeCO_3 pourra ainsi se former, dans les milieux chlorurés, l'hydroxychlorure de fer $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ pourra être observé, et ainsi de suite. D'autre part, deux états de valence différents, Fe(II) et Fe(III), sont impliqués. Les composés de Fe(II) et les composés à valence mixte Fe(II-III) sont les précurseurs transitoires à partir desquels se forment les composés de Fe(III).

La colonisation de l'environnement immédiat de l'acier par des BSR, de par la production de sulfures qui lui est associée, va ainsi se traduire en premier lieu par la formation de sulfures de fer au sein de la couche de rouille. Dans des milieux où les sulfures ne peuvent être qu'issus du métabolisme des BSR, la présence de ces sulfures de fer constitue donc un bon indicateur de l'influence des BSR sur le phénomène de corrosion. Les études d'analogues archéologiques évoquées plus haut ont rarement mises en jeu des analyses microbiologiques. C'est à partir de la détection de sulfures de fer que l'influence des BSR a été évoquée. Notons qu'une étude récente a confirmé la présence de BSR dans les couches de rouille d'objets archéologiques issus du site de Glinet [41].

Autrement dit, les sulfures de fer sont les composés associés à la corrosion influencée par les BSR. Les pages suivantes leur sont donc consacrées.

Les sulfures de fer constituent un groupe varié de solides dont plusieurs jouent un rôle dans les systèmes marins. C'est pourquoi ils sont souvent étudiés par les sciences de la Terre. A température ambiante, on ne retrouve pas moins de sept composés dont la plupart sont métastables (voir tableau I.1 page suivante.).

Matériaux	Composition	Structure	Propriétés	Abondance naturelle
Mackinawite	FeS_m	Tetragonale $P4/nmm$	Composé métastable ; constituant principal des solides précipités en solution aqueuse.	Le plus répandu dans les environnements aqueux à basse température
FeS cubique	FeS_c	Cubique $F43m$	Fortement instable ; se formant avant FeS_m	Pas observé naturellement
Troilite	FeS_t	Hexagonale $P62c$	Composé stœchiométrique de la fin du groupe des pyrrhotites Fe_{1-x}S	Principalement retrouvé dans les météorites
Pyrrhotite	Fe_{1-x}S	Monoclinique ($A2/a$ par exemple) ; hexagonale $P6/mmc$	Composés non stœchiométrique $x > 0.2$; la structure monoclinique est approximativement Fe_7S_8 ; la structure hexagonale est approximativement $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$	Sulfure de fer le plus abondant sur terre et dans le système solaire ; rare en milieu marin
Smythite	$\text{Fe}_9\text{S}_{11s}$	Hexagonale $R3m$	Phase métastable du groupe des Fe_{1-x}S	Composé rare principalement retrouvé dans les systèmes hydrothermaux, souvent associé à des carbonates
Greigite	Fe_3S_{4g}	Cubique $Fd3m$	Sulfure de Fe^{II} et Fe^{III} métastable ; thiospinelle du fer	Minéral répandu particulièrement dans les systèmes d'eau douce
Pyrite	FeS_{2p}	Cubique $Pa3$	Disulfure de Fe(II) stable	Minéral le plus abondant à la surface de la terre
Marcasite	FeS_{2m}	Orthorhombique $Pnmm$	Disulfure de Fe(II) métastable	Souvent retrouvé dans les systèmes hydrothermaux et les roches sédimentaires

Tableau I.1 : Les phases solides du système Fe-S [42]

Dans la suite de ce chapitre, nous allons décrire plus en détail ces différents sulfures de fer, mais nous nous limiterons aux composés susceptibles d'être rencontrés dans notre problématique. Les composés comme la smythite ou la marcasite retrouvés dans des systèmes hydrothermaux, la troilite observée dans des météorites ou la Pyrrhotite rare en milieu marin ne seront pas présentés.

I.4.1 Les espèces du soufre

La figure I.4 présente le diagramme d'équilibre potentiel – pH des espèces du soufre, tracé à 25°C pour une activité totale en soufre de 10^{-3} . On note que les sulfures constituent l'état stable aux potentiels bas, le sulfate l'état stable aux potentiels élevés. Le soufre S(0) n'est stable qu'en milieu acide dans un domaine de potentiel très peu étendu.

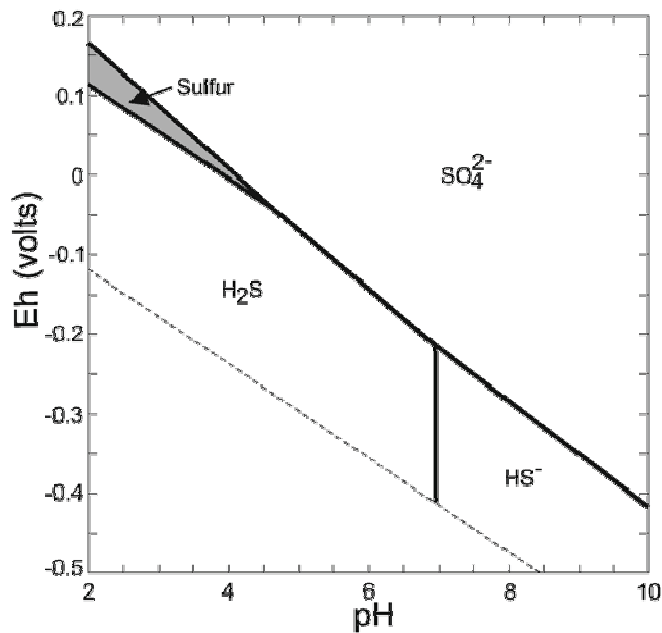


Figure I.4 : Diagramme d'équilibre Eh-pH des espèces sulfurées en solution aqueuse (25°C, pression totale 1 bar, $\Sigma\{S\} = 10^{-3}$) [42]

Pour ce qui est des sulfures, on note que H_2S prédomine aux pH acides, HS^- aux pH alcalins. A 25°C, le pK du couple H_2S/HS^- est d'ailleurs rigoureusement égal à 7. L'ion S^{2-} ne devient prédominant qu'à des pH très élevés, le pK du couple HS^-/S^{2-} valant environ 17.

I.4.2 Les complexes fer-sulfure

Il existe de nombreux complexes à base de sulfure et de fer qui jouent potentiellement un rôle dans la formation des sulfures de fer solides et particulièrement dans la formation de la pyrite, le sulfure de fer le plus abondant sur terre. Comme le montre la figure I.5, c'est le complexe $FeSH^+$ qui se forme majoritairement en milieu acide. Il est ensuite remplacé progressivement lors de l'élévation de pH par le complexe FeS^0 .

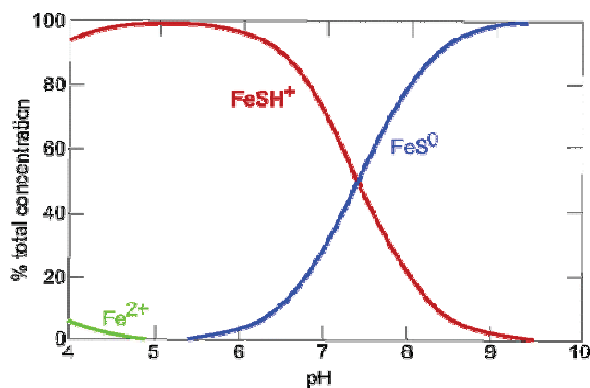


Figure I.5 : Distribution entre $FeSH^+$ et FeS^0 [42]

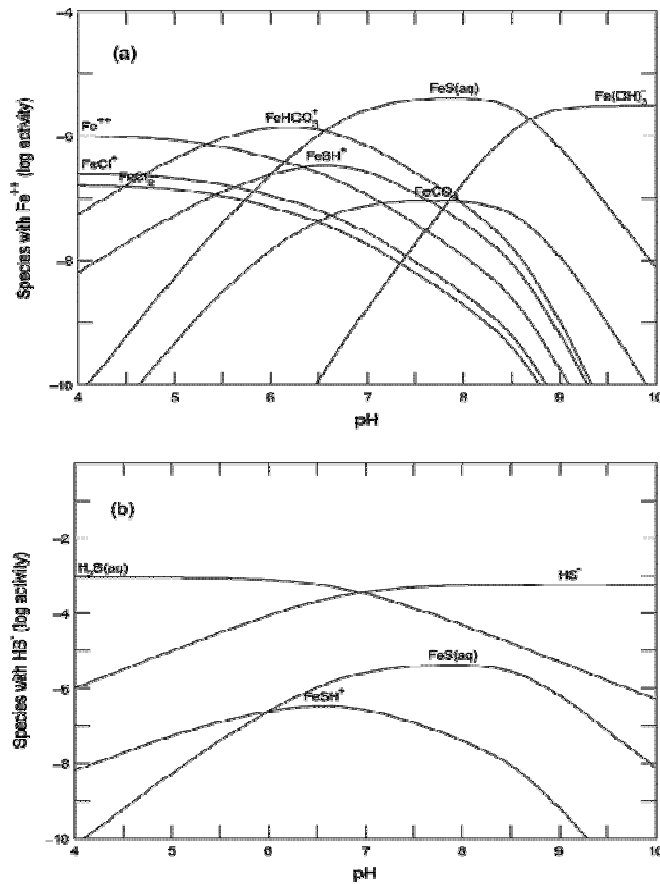


Figure I.6 : Distribution des espèces en eau de mer artificielle, pour des conditions telles que $\Sigma\{\text{Fe(II)}\}=10^{-6}$ et $\Sigma\{\text{S(-II)}\}=10^{-3}$ [42]

La distribution des complexes dans l'eau de mer est illustrée figure I.6. Dans ce système à forte activité en S(-II), que l'on peut rencontrer par exemple à proximité de colonies de bactéries sulfurogènes, on remarque que $\text{FeS}_{(\text{aq})}$ ($= \text{FeS}^0$) est l'espèce dominante pour des pH situés entre 6,5 à 8,5. A pH plus élevé, le complexe Fe(OH)_3^- prédomine. Par contre à plus bas pH, FeHCO_3^+ devient prépondérant par rapport à Fe^{2+} et FeSH^+ . Ceci est intéressant puisque certaines bactéries sulfato-réductrices qui produisent les sulfures dans de tels systèmes, produisent également des carbonates (2 carbonates pour un sulfure). Donc une concentration significative en HCO_3^- avec pour conséquence une complexation du fer sous forme de FeHCO_3^+ , peut être observée.

I.4.3 La mackinawite FeS_m

Ce composé possède une structure et une composition bien définies. Le rapport Fe/S de la mackinawite synthétique est rigoureusement égal à 1 [43]. La formule FeS qui sert à le décrire est donc bien stœchiométrique contrairement à ce que l'on peut trouver dans la

littérature sous la formule Fe_{1+x}S . Les atomes de fer sont placés au centre de tétraèdres formés par les atomes de soufre (voir figure I.7) avec pour paramètres de maille $a = b = 0,36735 \text{ nm}$ et $c = 0,50329 \text{ nm}$ [42,44-46].

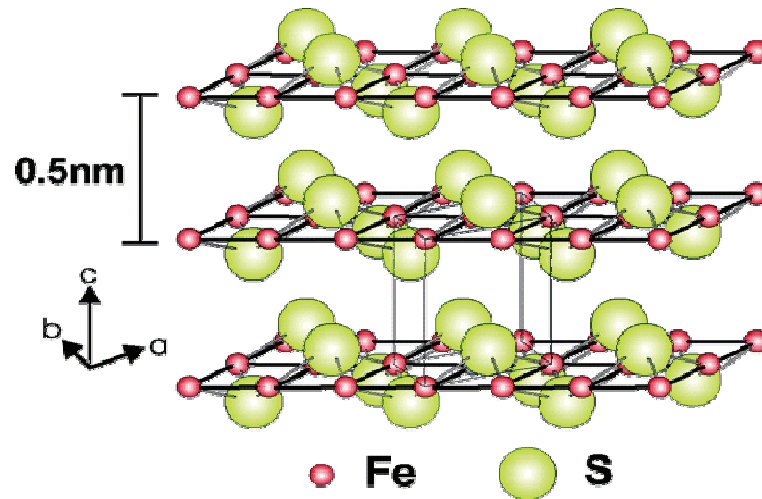


Figure I.7 : Structure de la mackinawite

La distance de 0,5 nanomètre séparant les plans d'atomes de fer est responsable du principal pic de diffraction et correspond à la distance inter-réticulaire d_{001} (figure I.8).

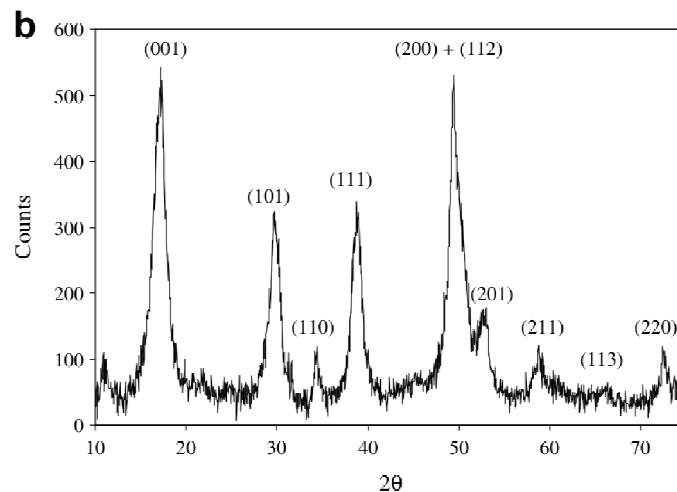


Figure I.8 : Diffractogramme de rayons X d'une mackinawite bien cristallisée d'après [47]
Longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$.

La mackinawite est communément obtenue par précipitation à partir de S(-II) et Fe(II) dissous en milieu aqueux aux températures ambiantes. Cependant, le précipité initial a longtemps été considéré comme une phase amorphe. De fait, la faible dimension des domaines de cohérence rend difficile l'identification de ce précipité initial par diffraction des rayons X (voir figure I.9).

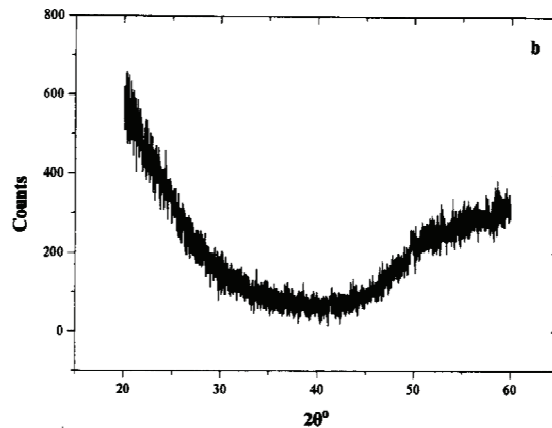


Figure I.9. : Diffractogramme de rayons X d'un précipité de sulfure de fer d'après [48]

Dès lors, ce stade initial, objet de nombreuses études, a été désigné sous de nombreux noms dont les plus répandus sont « FeS amorphe », « mackinawite désordonnée » ou encore « hydrotroilite » un ancien terme pour désigner les sulfures de fer noirs présent dans les sédiments.

Une étude paru en 2006 [49] a finalement démontré que le premier précipité était formé de nanoparticules de mackinawite allongées le long de l'axe c et dont la taille n'excédait pas la dizaine de nanomètres. Cette démonstration se base notamment sur des observations en microscopie électronique à transmission haute résolution comme celle présentée sur la figure I.10. Le précipité initial n'est donc autre qu'une forme nanocristalline de la mackinawite FeS.

Cependant, la distance inter-réticulaire d_{001} , qui correspond à la distance entre deux plans d'atomes de fer consécutifs, a été mesuré à 0,519 nm, une valeur supérieure à celle caractéristique du matériau bien cristallisé, où $d_{001} = 0,50329$ nm. D'autres études faites par

diffraction des rayons X aux petits angles [45] avaient montré que les particules étaient de taille nanométrique (diamètre de $2,2 \pm 1,7$ nm), avec des paramètres de maille $a = b = 0,4$ nm et $c = 6,7$ nm supérieures à ceux attendus. Selon ces auteurs, cette dilatation des paramètres de maille serait due à l'intercalation de molécules d'eau entre les couches formées par les tétraèdres de soufre. Une étude combinant la résonance magnétique nucléaire (RMN) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) a cependant démontré qu'il n'y avait pas d'eau dans la structure de la mackinawite [44]. Certains points restent donc à éclaircir.

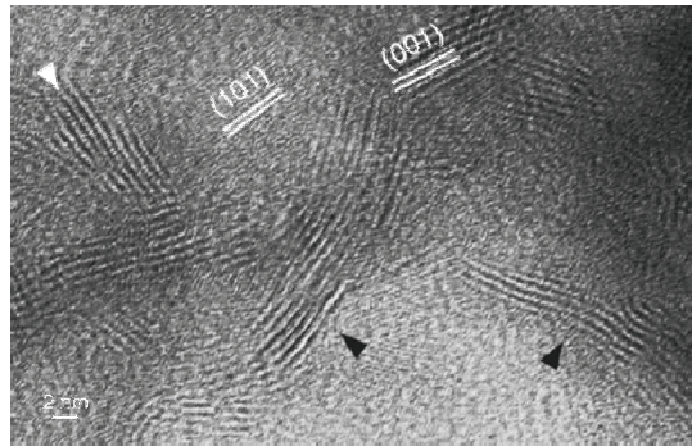


Figure I.10 : Nanoparticules de mackinawite observées au microscope électronique à transmission haute résolution [49]

A l'inverse de la diffraction X, la spectroscopie Raman permet de caractériser clairement le précipité initial. Le spectre correspondant, généralement attribué à FeS « amorphe » présente deux bandes de vibrations à 208 et 281 cm^{-1} (spectre (a) figure I.11). Il a été observé par Hanson et coll. [50] comme produit de corrosion d'un acier dans une solution de $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$. Boughriet et coll. [51] ont également observé ce produit dans des sédiments anoxiques. Ce composé a aussi été observé et identifié via son spectre Raman, à l'interface métal-produit de corrosion sur des coupons d'acier au carbone immergés durant 6 et 12 mois dans différents ports Français [25,26].

Cependant, et curieusement, le spectre Raman de la mackinawite (bien) cristallisée n'avait jamais été reporté. En outre, le spectre décrit ci-dessus et présenté sur la figure I.11 avait toujours été attribué à la variété amorphe de FeS et non à la mackinawite nanocristalline, de sorte qu'au début de notre thèse, aucune donnée Raman n'était rattachée à la mackinawite.

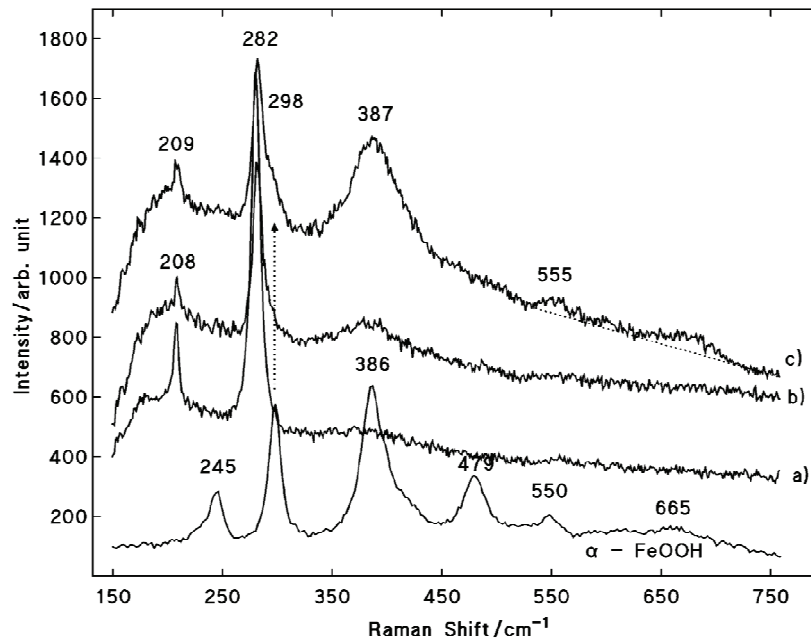


Figure I.11 : Spectre Raman d'une électrode de fer pur à 99,99% exposée à un milieu anoxique composé de 0,12 M de NaHCO_3 et de $3,5 \times 10^{-5}$ M de Na_2S . (a) 5 minutes après l'injection de Na_2S , (b) 7 jours après l'injection, (c) 17 jours après, et (d) spectre Raman de référence de $\alpha\text{-FeOOH}$ [50]

I.4.4 La greigite Fe_3S_4

La greigite est l'une des phases produites par l'oxydation de la mackinawite et sa formule chimique Fe_3S_4 peut aussi s'écrire $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{S}_4$. Sa structure de type spinelle est identique à celle de la magnétite Fe_3O_4 , c'est-à-dire basée sur un empilement compact cubique à faces centrées d'atomes de soufre où les cations du fer occupent pour 1/3 des sites tétraédriques et pour 2/3 des sites octaédriques. Cet empilement présente une similitude forte avec celui qui constitue la base de la structure de la mackinawite [42,52], comme l'illustre la figure I.12.

Cette similitude explique d'ailleurs pourquoi l'oxydation de la mackinawite en greigite s'effectue, à température ambiante en atmosphère sèche sous l'effet d'oxydants tels que O_2 ou $\text{S}(0)$, via une transformation à l'état solide [42,52-55]. Cette transformation ne nécessite en

effet qu'un ré-arrangement des cations du fer au sein du réseau cubique à faces centrées d'atomes de soufre.

Nous reviendrons au chapitre III sur les mécanismes de l'oxydation de la mackinawite en greigite, que nous avons étudiés grâce à la spectroscopie Raman.

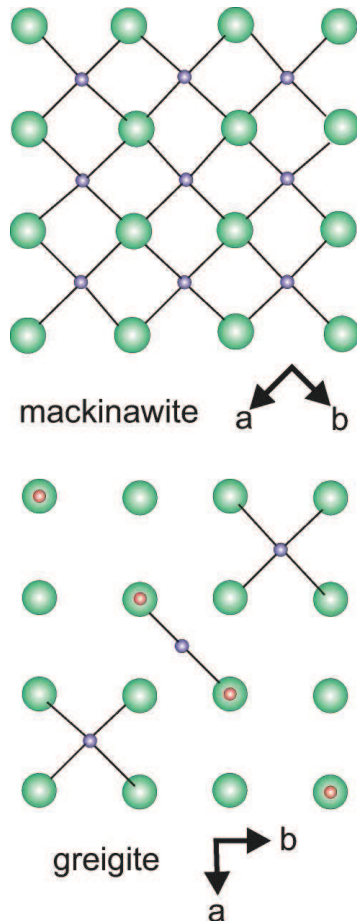


Figure I.12 : Homologie des structures de la mackinawite et de la greigite [42]. La figure présente les projections de chaque structure sur le plan (001) et met en évidence la similitude des empilements cubique à face centrés formés par les ions sulfures dans chaque cas : en vert, les ions S^{2-} , en bleu, les ions Fe^{2+} , en rouge les ions Fe^{3+}

Enfin, signalons pour terminer que nous n'avons pas, comme pour la mackinawite, trouvé de références mentionnant une quelconque caractérisation par spectroscopie Raman de la greigite. Ainsi, cette méthode d'analyse n'avait pas, jusqu'à présent, été utilisée pour la caractérisation de ces deux sulfures de fer et pour la compréhension des mécanismes de leur formation et de leur transformation.

I.4.5 La pyrite FeS_2

La pyrite est, comme la greigite, un produit de l'oxydation de la mackinawite. Il s'agit d'un disulfure de fer surnommé, à cause de son aspect, « l'or des fous ». C'est le minéral sulfuré le plus abondant à la surface terrestre. La structure de la pyrite est assez bien connue, sa composition également. La pyrite pure est de formule chimique FeS_2 avec une structure cubique de type NaCl (voir tableau I.1). Les ions S_2^{2-} sont placés au centre du cube et au milieu des arêtes du cube, et les cations Fe(II) sont localisés aux coins et aux centres des faces. L'arrangement des ions disulfures S_2^{2-} est telle que la structure, bien que cubique, a une symétrie relativement pauvre du groupe d'espace $\text{Pa}\bar{3}$ (voir figure I.13).

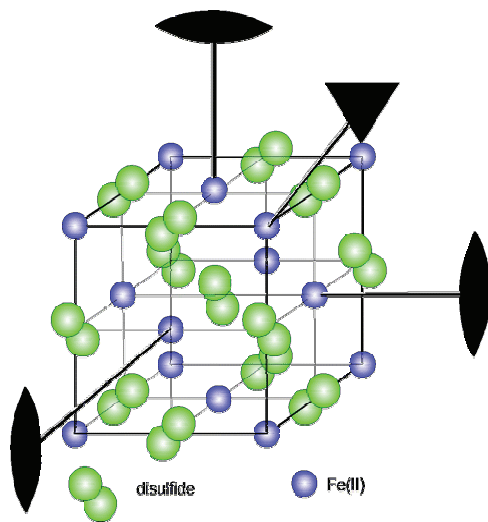


Figure I.13 : Structure de la pyrite [42]

Sa caractérisation par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman est également bien établie puisqu'on retrouve ces données dans la base RRUFF [56] dont sont issus les diagrammes de la figure I.14 ci-dessous.

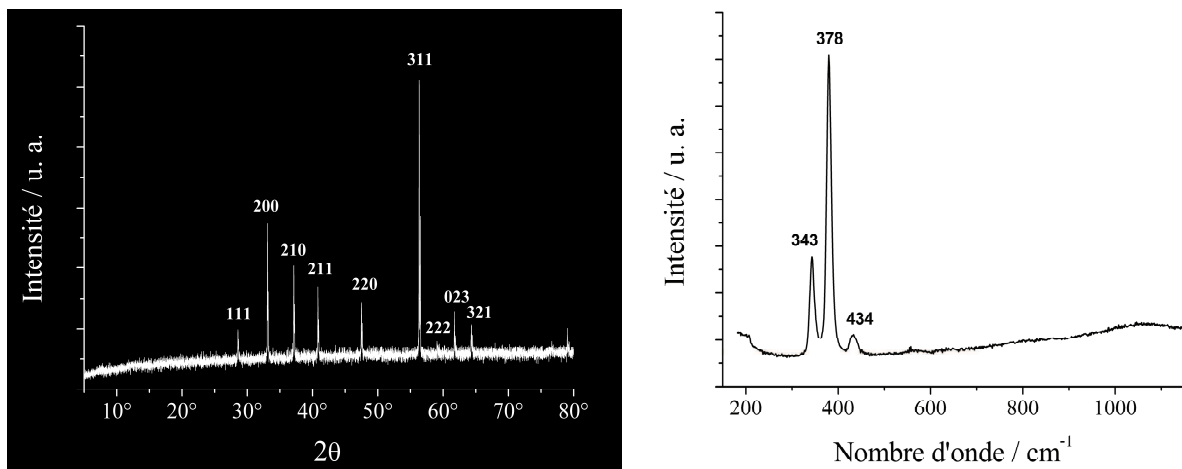


Figure I.14 : Diffractogramme X (gauche) et spectre Raman (droite) de la pyrite [56]

La formation de la pyrite par oxydation de la mackinawite a été abondamment étudiée [par ex. 57-61]. Deux voies semblent conduire de la mackinawite à la pyrite. La première implique la greigite comme composé intermédiaire. Pour la plupart des auteurs, ce processus nécessite un agent oxydant autre que l'eau, par exemple O_2 , $S(0)$ ou des polysulfures. Néanmoins, de rares articles mentionnent que l'oxydation de la mackinawite en greigite serait possible en solution acide à des températures supérieures à $70^\circ C$ en l'absence d'autres oxydants que l'eau et le proton [42,62]. Les mécanismes et la cinétique de ce processus n'ont pas été étudiés. Notons qu'il s'agit de conditions de température correspondant à notre problématique et que des pH acides peuvent être rencontrés dans des cas de corrosion localisée.

Le second processus conduit de la mackinawite à la pyrite par un mécanisme de dissolution-reprécipitation qui implique le complexe FeS^0 [57]. Il est prépondérant en milieu anoxique où H_2S_{aq} est le principal agent oxydant, aux pH légèrement acides, $\sim 6-6,5$, où le complexe FeS^0 est l'espèce prédominante du $Fe(II)$ dissous. Cette réaction est accélérée par une augmentation de la température. La constante cinétique de la réaction est multipliée par 30 entre 25 et $125^\circ C$.

La pyrite est rarement mentionnée comme produit de corrosion car, bien que moins stable thermodynamiquement, c'est la mackinawite qui se forme préférentiellement. Néanmoins, aux températures concernées par notre problématique et notamment en cas de corrosion localisée entraînant une acidification locale du milieu, la formation de pyrite pourrait se produire.

1.5 La méthodologie adoptée

Les difficultés opératoires inhérentes à la complexité de la biologie microbienne ont poussé les physico-chimistes à simuler indirectement l'action des bactéries sur les processus de corrosion quels qu'ils soient. Il s'avère que l'influence des bactéries peut être relativement bien simulée par l'ajout d'enzymes dans le milieu lorsqu'il s'agit de corrosion aérobie [63]. En milieu anaérobie, des espèces sulfures introduites par voie chimique peuvent permettre de simuler l'action des BSR. En effet, l'ajout d' H_2S augmente le potentiel de corrosion de manière similaire à l'effet produit par les bactéries sulfurogènes [64]. Selon les concentrations

utilisés et les milieux considérés (présence ou non de carbonate notamment), l'ajout d' H_2S peut provoquer la rupture du film passif conduisant à l'apparition de piqûres [65,66] telles que celles induites par les bactéries.

Dès le début de cette thèse, qui constitue une première approche de la problématique, il a été décidé de simuler dans un premier temps l'influence des BSR par addition au milieu d'espèces sulfures (solutions de Na_2S en l'occurrence). **De ce fait, ce travail de thèse ne comprend pas de volet microbiologique proprement dit.**

Les nombreux travaux réalisés dans le cadre de la corrosion marine des aciers ou dans celui des analogues archéologiques ferreux a montré combien la micro-spectroscopie Raman était indispensable à la caractérisation des systèmes de corrosion, et notamment en cas de processus localisés. Ce constat est d'autant plus vrai pour les mécanismes associés aux sulfures que certains d'entre eux, et notamment la mackinawite, sont difficilement identifiables par diffraction des rayons X en raison de leur faible cristallinité. **De ce fait, vu l'absence de données spectroscopiques Raman relatives à certains sulfures de fer d'intérêt, à savoir la mackinawite et la greigite, il était nécessaire en premier lieu d'effectuer une étude approfondie de ces composés par spectroscopie Raman.** Le système ainsi étudié s'étant avéré particulièrement riche et complexe, c'est en fait un bon tiers de notre travail, décrit au chapitre III, qui a dû être consacré à la compréhension des mécanismes de formation et de transformation de la mackinawite et de la greigite. La spectroscopie Raman a permis d'apporter de nouvelles informations en dépit des nombreuses études déjà réalisées, via d'autres techniques, sur ce sujet.

Il apparaît clairement que le développement de BSR, qui nécessite des conditions proches de l'anoxie, ne surviendra pas immédiatement, lors de la période aérée, mais soit dans la période de transition, soit dans la période anoxique. En tout état de cause, ceci implique que la surface de l'acier sera déjà recouverte d'une couche de produits de corrosion lorsque des sulfures seront susceptibles d'être produits. **Pour cette raison, nous nous sommes focalisés sur l'étude d'un système de corrosion constitué de l'acier, de sa couche de rouille et d'un milieu environnant sulfuré.** Il nous est alors apparu logique de nous intéresser d'abord à ce qui pouvait se produire lors de la période anoxique, a priori plus simple. En effet, comprendre

le fonctionnement du système en conditions mixtes aéré/anoxique implique au préalable de décrire ce qui se produit en l'absence et en la présence d'oxygène.

Dans la période anoxique, l'acier se recouvrira probablement d'une couche essentiellement constituée de sidérite. C'est en tout cas ce qui était admis lorsque la thèse a démarré. Nous reviendrons sur ce point au chapitre IV, qui porte sur la synthèse de produits de corrosion carbonatés sur acier en conditions anoxiques. Cet aspect de l'étude, relatif à la nature et aux propriétés de la couche de produits de corrosion recouvrant l'acier du surconteneur, constituait en effet un préambule nécessaire à la description du comportement du système de corrosion en présence d'espèces sulfures.

Enfin, **nous avons fait appel aux « analogues archéologiques » pour simuler le surconteneur revêtu de sa couche de produits de corrosion.** En effet, les objets ferreux issus de sols anoxiques présentent des caractéristiques similaires à celles attendues pour l'acier du surconteneur. Ils sont recouverts d'une couche dense de produits de corrosion, essentiellement constituée de composés carbonatés, sidérite et chukanovite en l'occurrence [35,36,41]. Dans le chapitre V, ces objets, ainsi que leur comportement en présence d'ions sulfures, seront décrits. Les résultats seront aussi comparés avec ceux d'expérience réalisées sur des produits de synthèse, utilisés sous forme de solide en suspension aqueuse ou sous forme de couche électrodéposée sur acier.

1.6 Références du chapitre I

- [1] Andra, Dossier 2005, Référentiel de comportement des colis de déchets à haute activité et à vie longue & Référentiel des matériaux d'un stockage des déchets à haute activité et à vie longue.
- [2] S.B. Axelsen, T. Rogne, SINTEF Materials Technology, « Do micro-organisms eat metal ? ». Microbiologically influenced corrosion of industrial materials, Contract N° BRRT-CT98-5084.
- [3] D.H. Pope, D.J. Duquette, A.H. Johanes, P.C. Wayner, Corrosion-83, Paper N°247, (1983).
- [4] H. El Hajj, Influence des microorganismes sur la corrosion d'un acier non allié dans le contexte du stockage géologique profond des déchets radioactifs, Thèse, Université de Nantes (2010).
- [5] W. Dilling, H. Cypionka, FEMS Microbiol. Lett. 71 (1990) 123-128.
- [6] F. Widdel, F. Bak, Gram negative mesophilic sulfate-reducing bacteria. *The prokaryotes*, 2nd Ed., (1992) 3354-3378.
- [7] T.A. Hansen, Ant. Van. Leeuw. 66 (1994) 165-185.
- [8] C. Rémazeilles, Ph. Refait, Polyhedron, 28 (2009) 749-756.
- [9] H. Matthiesen, L.R. Hilbert, D.J. Gregory, Studies in Conservation 48 (2003) 183-194.
- [10] D. Neff, P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, G. Beranger, Corrosion Science 47 (2005) 515-535.
- [11] Z. Tang, S. Hong, W. Xiao, J. Taylor, Corrosion Science 48 (2006) 322-342.
- [12] G. Palombarini, M. Carbuicchio, Hyperfine Interactions 167 (2006) 791-796.
- [13] L. Legrand, S. Savoye, A. Chausse, R. Messina, Electrochimica Acta 46 (2000) 111-117.
- [14] S. Savoye, L. Legrand, G. Sagon, S. Lecomte, A. Chausse, R. Messina, P. Toulhoat, Corrosion Science 43 (2001) 2049 – 2064.
- [15] L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Géhin, A. Chaussé, J.-M.R. Génin, Electrochimica Acta 46 (2001) 1815-1822.
- [16] M. Saheb, D. Neff, Ph. Dillmann, H. Matthiesen, E. Foy, J. Nuclear Materials (2008) 118-123.
- [17] M. Saheb, D. Neff, Ph. Dillmann, H. Matthiesen, “Long-term corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils” in Metal07, Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metal WG, Amsterdam, September 2007, vol. 2, p.69-75.

- [18] M. Schlegel, C. Bataillon, C. Blanc, D. Pret, E. Foy, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 1503-1508.
- [19] ISO (1999) Corrosion des métaux et alliages – Termes principaux et définitions, ISO 8044.
- [20] C. Marconnet, C. Dagbert, M. Roy, D. Féron, Matériaux & Techniques 93 (2005) 83-90.
- [21] R. Marchal, Oil & Gas Science and Technology 54 (1999) 649-659.
- [22] T.S. Rao, T.N. Sairam, B. Viswanathan, K.V.K. Nair, Corrosion Science 42 (2000) 1417-1431.
- [23] P.F. Sanders, W.A. Hamilton, “Biological and corrosion activities of sulphate-reducing bacteria in industrial process plant”, *Biologically Induced Corrosion*, S.C. Dexter, éditeur, National Association of Corrosion Engineers, 1986.
- [24] C.A.C. Sequeira, A.K. Tiller, eds., *Microbial Corrosion*, European Federation of Corrosion publications N°8, The Institute of Materials, Londres, 1992.
- [25] S. Pineau, Thèse, Université de Technologie de Compiègne, 2006.
- [26] S. Pineau, R. Sabot, L. Quillet, M. Jeannin, Ch. Caplat, I. Dupont-Morral, Ph. Refait, Corrosion Science 50 (2008) 1099-1111.
- [27] D. Neff, Thèse, Université de Technologie de Compiègne, 2003.
- [28] E. Véga, Thèse, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2004.
- [29] S. Reguer, Thèse, Université de Technologie de Compiègne, 2005.
- [30] M. Saheb, Thèse, Université de Technologie de Compiègne, 2009.
- [31] D. Neff, P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, G. Géranger, Corros. Sci. 47 (2005) 515-535.
- [32] S. Reguer, P. Dillmann, F. Mirambet, L. Bellot-Gurlet, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 240 (2005) 500-504.
- [33] D. Neff, P. Dillmann, M. Descotes, G. Béranger, Corros. Sci. 48 (2006) 2947-2970.
- [34] S. Reguer, P. Dillmann, F. Mirambet, Corros. Sci. 49 (2007) 2726-2744.
- [35] D. Neff, M. Saheb, J. Monnier, S. Perrin, M. Descotes, V. L’Hostis, D. Crusset, A. Millard, P. Dillmann, J. Nucl. Mater 402 (2010) 196-205.
- [36] M. Saheb, D. Neff, J. Demory, E. Foy, P. Dillmann, Corros. Eng. Sci. Technol. 45 (2010) 381-387.
- [37] V. Fel, M. Ward: Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metal WG, Draguignan, 1998, 111-115.
- [38] V. Fell, J. Williams: Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metal WG, Canberra, 2004, 17-27.

- [39] V. Fell: English Heritage Centre for Archaeology report 65/2005, 2005.
- [40] C. Rémazeilles, D. Neff, F. Kergourlay, E. Foy, E. Conforto, E. Guilminot, S. Reguer, Ph. Refait, Ph. Dillmann, Corrosion Science 51 (2009) 2932-2941.
- [41] C. Rémazeilles, A. Dheilily, S. Sablé, I. Lanneluc, D. Neff, Ph. Refait, Corros. Eng. Sci. Technol. 45 (2010) 388-394.
- [42] D. Rickard, G.W. Luther III, Chemical Review 107 (2007) 514-562.
- [43] D. Rickard, A. Griffith, A. Oldroyd, I.B. Butler, E. Lopez-Capel, D.A.C. Manning, D.C. Apperley, Chemical Geology 235 (2006) 286-298.
- [44] A.R. Lennie, S.A.T. Redfern, P.F. Schofield, D.J. Vaughn, Synthesis and Rietveld crystal structure refinement of mackinawite, tetragonal FeS, Miner. Mag. 69 (1995) 677-683.
- [45] M. Wolthers, S.J. Van der Gaast, D. Rickard, Amer. Min. 88 (2003) 2007-2015.
- [46] M. Mullet, S. Boursiquot, M. Abdelmoula, J.-M. Génin, J.-J. Ehrhardt, Geochim. Cosmochim. Acta 66 (2002) 829-836.
- [47] H.Y. Jeong, J.H. Lee, K.F. Hayes, Geochim. Cosmochim. Acta 72 (2008) 493-505.
- [48] N.G. Harmandas, P.G. Koutsoukos, Journal of Crystal Growth 167 (1999) 719-724.
- [49] H. Ohfuji, D. Rickard, Earth and Planetary Science Letters 241 (2006) 227-233.
- [50] E.B. Hansson, M.S. Odziemkowski, R.W. Gillham, Corrosion Science 48 (2006) 3767-3783.
- [51] A. Boughriet, R.S. Figueiredo, J. Laureyns, P. Recourt, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93 (1997) 3209-3215.
- [52] A.R. Lennie, S.A.T. Redfern, P.E. Champness, C.P. Stoddart, P.F. Schofield, D.J. Vaughan, American Mineralogist 82 (1997) 302-309.
- [53] M. Posfai, P.R. Busek, D.A. Bazylinski, R.B. Frankel, American Mineralogist 83 (1998) 1469.
- [54] S. Horiuchi, H. Wada, T. Mouri, Journal of Crystal Growth 25 (1974) 624.
- [55] M. Mullet, S. Boursiquot, M. Abdelmoula, J.-M. Génin, J.-J. Ehrhardt, Geochim. Cosmochim. Acta 66 (2002) 829-836.
- [56] R.T. Downs, The ruff project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. 19th General Meeting of the International Mineralogical Association Kobe, Japan, 2006.
- [57] D. Rickard, G.W. Luther III, Geochim. Cosmochim. Acta 61 (1997) 135-147.
- [58] D. Rickard, Geochim. Cosmochim. Acta 61 (1997) 115-134.

- [59] R.T. Wilkin, H.L. Barnes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (1997) 323-339.
- [60] I.B. Butler, D. Rickard, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2000) 2665-2672.
- [61] S. Hunger, L.G. Benning, *Geochemical transactions* 8 (2007) 1-20.
- [62] S. Yamaguchi, H. Wada, *J. Colloid Interface Sci.* 40 (1972) 477.
- [63] J. Landoulsi, C. Dagbert, C. Richard, R. Sabot, M. Jeannin, K. El Kirat , S. Pulvin, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 7401-7406.
- [64] Programme européen CREVCORR (Development of new method to characterize the durability of stainless steels to crevice attack in natural and treated seawaters), résultats d'Alfonso Mollica et coll. (2000).
- [65] J. Vera, S. Kapusta, N. Hackerman, *Journal of Electrochemical Society*, 133 (1986) 461-467.
- [66] A.S. Hamdy, A.G. Sa'eh, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7068-7074.

Chapitre II

Matériels et méthodes

<i>II.1 Synthèse par voies chimiques des sulfures de fer (mackinawite et greigite)</i>	37
<i>II.2 Formation de couches de rouille modèle sur aciers</i>	39
<i>II.3 Utilisation d'analogues archéologiques : les clous de Glinet</i>	40
<i>II.4 Techniques électrochimiques</i>	41
<i>II.5 Techniques de caractérisation des produits de corrosion</i>	42
<i>II.5.1 Diffraction des rayons X</i>	42
<i>II.5.2 Microscopie Electronique à Balayage couplé avec une sonde EDS</i>	44
<i>II.5.3 Micro-spectroscopie Raman</i>	47
<i>II.6 Références du chapitre II</i>	55

Chapitre II : Matériels et méthodes

Ce chapitre est divisé en cinq parties. Les trois premières sont consacrées à une très courte description des protocoles expérimentaux utilisés dans chacun des trois chapitres (3 à 5) présentant les résultats de cette thèse. Chacun de ces chapitres ayant trait à un aspect particulier de nos travaux, nous avons choisi de détailler chaque protocole expérimental dans le chapitre concerné. Ceci devrait éviter au lecteur des va-et-vient fastidieux entre ce chapitre 2 et chaque chapitre de résultats. Nous avons donc essentiellement détaillé ici les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées dans notre thèse.

Les échantillons, que se soit des suspensions ou des produits de corrosion du fer, ont en effet été caractérisés par les mêmes méthodes, qui apportent chacune des informations complémentaires, à savoir la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la micro-spectroscopie Raman.

II.1 Synthèse par voies chimiques des sulfures de fer (mackinawite et greigite)

Dans la première partie de la thèse nous avons étudié les sulfures de fer en dehors de tout système de corrosion. Pour cela nous nous sommes intéressés à la mackinawite et aux différents produits de son évolution en présence ou non d'agents oxydants. Un des objectifs était de caractériser par spectroscopie Raman les différents sulfures de fer susceptibles de se former dans nos systèmes de corrosion. Rappelons en effet le manque de références constaté lors de l'étude bibliographique.

Les sulfures de fer naturel, bien connu des géoscientifiques, posent le problème de leur composition, puisqu'on y trouve souvent d'autres métaux que le fer, tel que le nickel ou le magnésium, et de leur historique, pas nécessairement connu avec précision. C'est pourquoi, afin de contrôler les différents paramètres pouvant influencer sur la formation et la transformation des sulfures de fer, il a été effectué des synthèses en laboratoire, par précipitation à partir d'un sel ferreux et de sulfure de sodium. La figure *II.1* schématise le principe très simple de ces expériences, en précisant les valeurs des différents paramètres.

Les sels ferreux utilisés, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ont une pureté minimum de 98%. Le sulfure de sodium hydraté présente une teneur en eau variable (7-9 H_2O) qui induit donc une certaine incertitude sur la concentration en sulfures. La concentration en Fe(II) ayant été définitivement fixée à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, la concentration en sulfures a été exprimée via le rapport des concentrations initiales des réactifs $R = \text{Fe/S} = [\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{init}} / [\text{S}^{\text{II}}]_{\text{init}}$. La précipitation a été effectuée à température ambiante ou à 80°C .

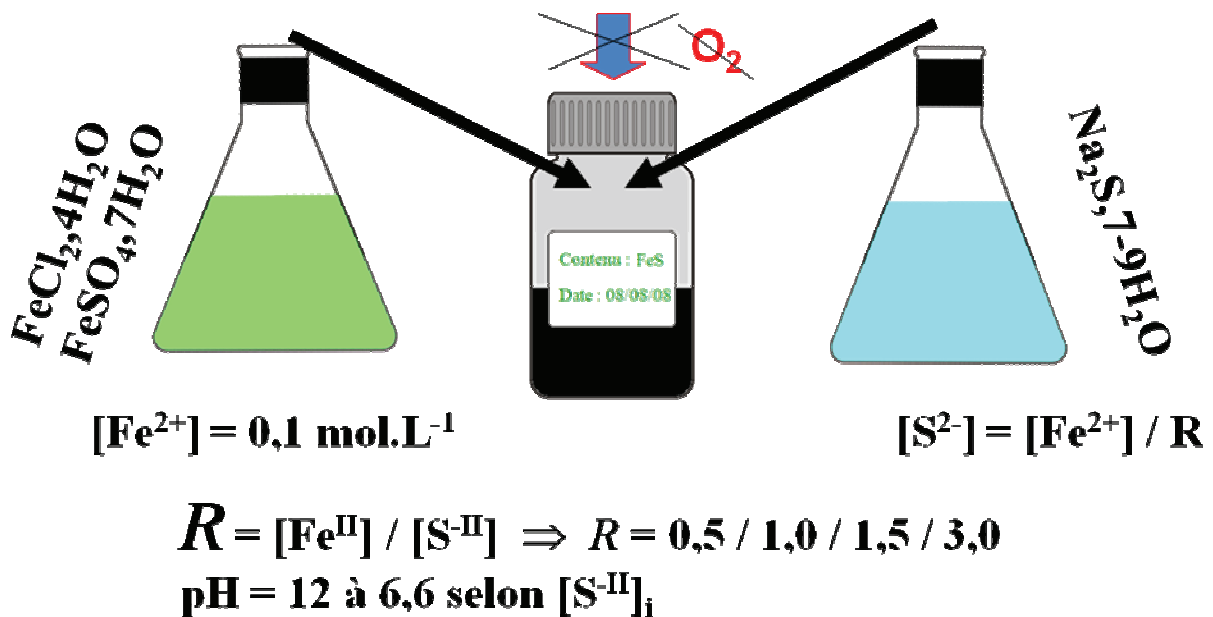


Figure II.1 : Schéma de principe des expériences de synthèse de sulfure de fer par précipitation

Le vieillissement des suspensions a été effectué dans des flacons complètement remplis, et soigneusement fermés, afin d'éviter la présence d'air. De la graisse silicone a été utilisée pour empêcher toute infiltration d'air par les interstices séparant le flacon de son couvercle. Les échantillons vieillis à 80°C ou 96°C ont été positionnés dans une étuve Memmert UM100.

Toutes les précautions nécessaires ont été prises pour limiter le contact des sulfures de fer avec l'air, en raison de leur forte réactivité vis-à-vis de l'oxygène. Les mesures prises à cet effet étant différentes selon la méthode d'analyse utilisée, elles sont détaillées dans les sections correspondantes.

II.2 Formation de couches de rouille modèle sur aciers

La thèse s'est focalisée sur les interactions entre des espèces sulfures et un acier déjà recouvert d'une couche protectrice de produits de corrosion. Il a donc été nécessaire de développer une méthodologie permettant d'étudier la formation de couches de produits de corrosion sur acier dans des milieux carbonatés. Ce volet de mes travaux est décrit par le chapitre IV.

Le matériau choisi est un acier de construction courant E24 (ancienne norme NF A 35-501) ou S235 (norme NF EN 10025). C'est un acier faiblement allié qui possède des propriétés mécaniques intéressantes (tableau II.1). Bon marché, il est largement utilisé dans la construction (grosse chaudronnerie, charpentes métalliques, chantiers navals, coques de bateaux...). Sa composition chimique, déterminée par spectrométrie d'étincelle [1], est également résumée dans le tableau II.1. Cet acier diffère légèrement de celui envisagé par l'ANDRA pour le stockage des déchets radioactifs. Cette différence doit en principe n'avoir aucun impact sur les résultats des expériences envisagées dans cette thèse.

Propriétés mécaniques									
Contraintes à la rupture (MPa)				Limite élastique (MPa)			Module d'Young E (Gpa)		
340				275			190		
Composition chimique									
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Fe
0.122	0.206	0.641	0.016	0.131	0.118	0.02	0.105	0.451	Complément

Tableau II.1 : Quelques propriétés de l'acier E24 utilisé

Des échantillons cylindriques de surface de base $S = 2,0 \text{ cm}^2$ et d'une hauteur d'environ un demi centimètre ont été découpés à partir d'un barreau d'acier E24. Un contact électrique a été assuré par soudure d'un fil conducteur sur l'une des surfaces de base, puis les échantillons ont été enrobés dans une résine de type époxy permettant d'isoler complètement du milieu étudié cette surface et la surface latérale.

Les échantillons ont ensuite été polis au papier abrasif de carbure de silicium de grade 320 au grade 600, c'est-à-dire de granulométrie variant de 46 à 26 μm . Un bain dans une cuve à ultrasons a permis de supprimer les impuretés liées au polissage, notamment les grains de SiC. Les échantillons ont enfin été rincés soigneusement à l'eau milliQ (résistivité de 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) puis séchés sous argon. L'état de surface a été contrôlé à la loupe binoculaire.

Tous les sels utilisés pour la préparation des électrolytes, c'est-à-dire NaCl, $\text{NaHCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et Na_2SO_4 avaient une pureté de 98% minimum.

II.3 Utilisation d'analogues archéologiques : les clous de Glinet

Finalement, pour corroborer les tests effectués en laboratoire sur des durées de corrosion relativement courtes par rapport aux durées qui intéressent l'ANDRA, une série expérience a été réalisée au moyen de clous archéologiques datant de plus de 400 ans.

Cette idée a largement été inspirée de l'approche développée depuis de nombreuses années au CEA de Saclay par l'équipe de Philippe Dillmann (LAPA – Laboratoire Archéomatériaux et Prévision de l'Altération). En particulier, nous avons profité des nombreux travaux effectués sur les objets ferreux, clous notamment, du site archéologique de Glinet (Seine Maritime) [2-12]. De ce fait, le système de corrosion constitué par ces clous, leurs produits de corrosion et leur environnement, avait été décrit de façon exhaustive, nous permettant de l'utiliser comme modèle « d'analogue » pouvant décrire beaucoup plus fidèlement l'état des surconteneurs après des décennies d'enfouissement qu'une électrode polarisée pendant quelques heures. Cette partie de mes travaux sera développée au chapitre 5.

Par ailleurs, différents objets archéologiques ont été analysés au LEMMA tout au long de ma thèse, permettant de confronter les spectres issus de mes travaux fondamentaux à des spectres issus de système de corrosion réels. Outre des clous du site de Glinet [12,14], des lingots gallo-romains [13,14] et des bois provenant d'épaves diverses [14] ont été étudiés.

II.4 Techniques électrochimiques

L'électrochimie a été utilisée essentiellement pour la synthèse de couches modèles sur acier. Elle a aussi été utilisée pour suivre le comportement des clous archéologiques en milieu sulfuré.

Deux potentiostats ont été employés pour les différents essais, un potentiostat VoltaLab 21 (PGP201 & VoltaMaster 4) ou un potentiostat VSP Multi-Channel Potentiostat / Galvanostat / FRA. Dans les deux cas, un montage à trois électrodes a été réalisé, l'échantillon d'acier en position d'électrode de travail, une grille de platine en tant que contre-électrode, et une électrode au calomel saturée (ECS) en guise de référence. Le contrôle et l'acquisition des données sont pilotés par un ordinateur.

Une cellule à double paroi, reliée à un cryothermostat de marque Fisher Bioblock Scientific, a été employée avec le potentiostat VSP pour les expériences réalisées à 80°C.

L'étude électrochimique a compris les différentes mesures suivantes : mesure du potentiel d'abandon, voltamétrie et chronoampérométrie :

- La mesure du potentiel d'abandon E_{ab} permet de suivre l'évolution de la surface de l'électrode après immersion. Le potentiel d'abandon a été mesuré pendant 15 minutes avant chaque expérience.
- La voltamétrie consiste à établir une courbe présentant les variations de l'intensité en fonction du potentiel, dite « courbe de polarisation ». Elle a permis d'étudier le comportement électrochimique de l'acier E24 dans différents électrolytes. Le potentiel a été varié dans le sens croissant avec une vitesse de balayage dE/dt de 1 mV/s. L'examen des courbes de polarisation permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement d'une électrode plongée dans un réactif donné, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou encore à la corrosion par piqûre. Les courbes de polarisation sont tracées en densité de courant i en fonction de E , ou en $\log|i|$ en fonction de E , représentation ayant pour but de mettre en évidence les droites de Tafel.
- L'électrodéposition de couches de rouille modèles par polarisation anodique a été suivie par la méthode chronoampérométrique. Le principe consiste à appliquer à l'électrode d'acier un potentiel supérieur au potentiel d'abandon de façon à accélérer la formation des

couches de rouille. Dans tous les cas, nous avons effectué une polarisation anodique à un potentiel E_{imp} voisin de $E_{\text{ab}} + 150$ mV. La chronoampérométrie consiste à mesurer l'évolution au cours du temps de la densité de courant i qui résulte du potentiel imposé E . Elle permet donc de suivre les effets de la couche de rouille sur la cinétique de la dissolution anodique.

II.5 Techniques de caractérisation des produits de corrosion

II.5.1 Diffraction des rayons X [15]

La diffraction des rayons X est une technique de base largement utilisée pour la caractérisation des matériaux cristallins. Lorsqu'un atome de l'échantillon est frappé par un rayonnement X, il vibre et émet à son tour un rayonnement. Ce phénomène est répété sur l'ensemble des atomes constituant l'échantillon. Lorsque les ondes générées par les différents atomes de l'échantillon sont en phases, une diffraction peut avoir lieu, diffraction régie par des conditions géométriques strictes. En effet, W.L. Bragg proposa dès 1913 une explication simple des angles observés pour les faisceaux diffractés. Si l'on suppose que les plans parallèles d'atomes, distants de d_{hkl} , agissent comme des surfaces réfléchissantes, alors on n'obtient des rayons diffractés que lorsque les rayons réfléchis par ces plans parallèles interfèrent de façon additive (voir figure II.2).

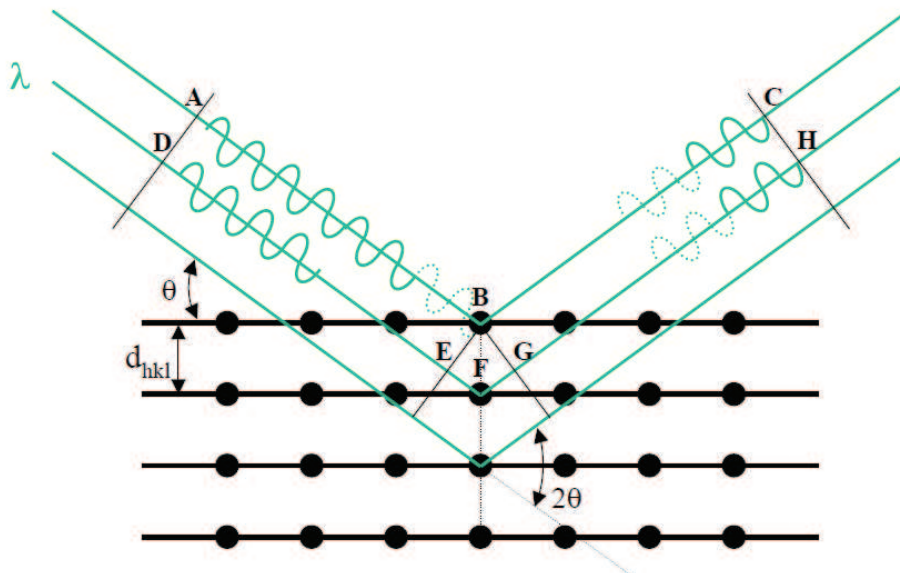


Figure II.2 : Diffraction des rayons X et loi de Bragg

La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs vaut $2d_{hkl} \cdot \sin\theta$. L'interférence est additive lorsque la différence de marche est un multiple de la longueur d'onde λ soit :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{loi de Bragg})$$

Avec :

θ : angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.

d_{hkl} : distance interréticulaire entre les plans (hkl) du réseau cristallin.

λ : longueur d'onde du rayonnement X incident.

n : nombre entier caractérisant l'ordre de diffraction, généralement égal à 1.

La diffraction X est donc une méthode de caractérisation des solides cristallins. Nous verrons au chapitre III les difficultés d'interprétation que cela peut entraîner, notamment pour la caractérisation de phases nanocristallines.

Le diffractomètre utilisé est un appareil Bruker-AXS D8 Advance équipé d'une source à rayons X avec anticathode en cuivre ($\lambda_{Cu} = 0,15406$ nm), opérant à 40 kV et 40 mA. Le porte-échantillon possède un mouvement de rotation qui permet de fixer l'angle d'incidence. Le détecteur est un scintillateur au NaI. Le diffractomètre est muni d'un monochromateur arrière qui supprime l'émission K_{β} de l'anticathode de cuivre et la fluorescence du fer. L'acquisition des données est réalisée à l'aide du logiciel Diffrac+.

Dans un souci d'optimisation du signal et pour observer en volume les échantillons, les acquisitions sont faites en mode symétrique (θ - 2θ) de Bragg-Brentano. En effet, dans la méthode des poudres permettant la caractérisation d'un matériau polycristallin, il est supposé que le faisceau incident sonde une quantité de matière suffisante pour que, quelque soit la famille de plans (hkl) considérée, il y ait toujours suffisamment de cristaux dont les plans hkl font un angle θ avec le faisceau incident. De ce fait, l'analyse est globale contrairement, et nous le verrons par la suite, à la spectroscopie micro-Raman qui elle permet une analyse très locale de la matière (de l'ordre du micromètre cube).

Les diffractogrammes donnant l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ sont enregistrés suivant différentes conditions. Les conditions, plage angulaire et durée d'acquisition à chaque angle, sont ajustées en fonction de la nature des composés et notamment de leur aptitude à l'évaporation et à l'oxydation à l'air. Les difficultés sont essentiellement posées par les précipités filtrés présentant un aspect pâteux. Selon un protocole précédemment testé au laboratoire, les composés de Fe(II) sensibles à l'oxygène de l'air sont préalablement recouverts d'une fine couche de glycérol, qui ralentit leur oxydation. Cependant, les temps d'acquisition pouvant être particulièrement long (vis-à-vis de la réactivité des échantillons à l'air), il a été fait des compromis entre optimisation du signal et « intégrité » de l'échantillon. Typiquement, nos durées d'acquisition d'un diffractogramme se sont situées entre 1h20 et 2h. Notons que les pics de diffraction les plus caractéristiques, pour nos composés, se situent aux petits angles et sont donc obtenus durant la première demi-heure.

L'identification des phases a été faite à l'aide des diffractogrammes de références, issus soit de la base de données J.C.P.D.S (Joint Committee for Powder Diffraction Standard) soit de différents articles publiés ces dernières années.

II.5.2 Microscopie Electronique à Balayage couplé avec une sonde EDS [16]

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Basé sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet différentes particules. Ces particules sont analysées par des détecteurs adaptés qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon (figure II.3). En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide et ceci afin que le faisceau d'électron ne soit pas trop dispersé par les molécules contenues dans l'air.

Un microscope électronique à balayage peut avoir plusieurs modes de fonctionnement suivant les particules analysées. Dans le cas qui nous intéresse, la surface des échantillons est analysée avec les 2 modes les plus communs, à savoir la détection des électrons secondaires et la détection des électrons rétrodiffusés. Le premier mode renseigne essentiellement sur le contraste topographique, alors que le second est plus sensible au contraste chimique.

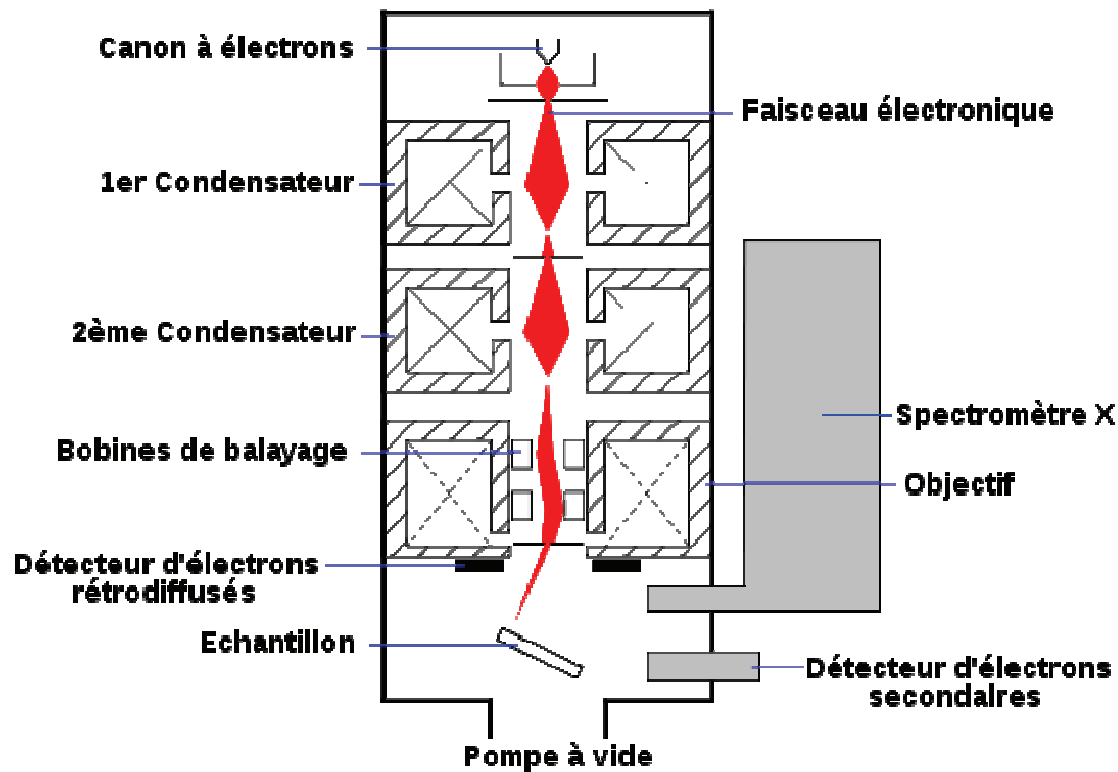


Figure II.3 : Schéma d'un MEB équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie

La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface. Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume étroit (environ 10 nm). De fait, la zone de réémission fait à peu près le même diamètre que le faisceau. La résolution du microscope est donc le diamètre du faisceau, soit environ 10 nm. Une grille placée devant le détecteur d'électrons, polarisée positivement (200-400 V), attire les électrons. De cette manière, la majorité des électrons secondaires sont détectés alors que les électrons rétrodiffusés, qui ont une énergie plus élevée, ne sont quasiment pas déviés par le champ électrique produit par la grille du collecteur. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface : plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est

grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante, d'où un effet de contraste topographique (une pente apparaît plus « lumineuse » qu'un plat). Cet effet est renforcé par le fait que le détecteur est situé sur le côté ; les électrons provenant des faces situées « dos » au détecteur sont réfléchis par la surface et arrivent donc en plus petite quantité au détecteur, créant un effet d'ombre.

Les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume plus important ; le volume d'émission fait donc plusieurs fois la taille du faisceau. La résolution spatiale du microscope en électrons rétrodiffusés est d'environ 100 nm. Les électrons rétrodiffusés traversent une épaisseur importante de matière avant de ressortir (de l'ordre de 450 nm). La quantité d'électrons capturés par les atomes rencontrés et donc la quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent dépend de la nature chimique des couches traversées. Le taux d'émission électronique augmente avec le numéro atomique. On obtient donc un contraste chimique, les zones contenant des atomes légers (faible numéro atomique) apparaissant en plus sombre.

Enfin un dernier capteur, un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) permet de faire une analyse chimique élémentaire et ponctuelle. Le fonctionnement est basé sur l'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes. Or l'énergie de ces photons dépend du numéro atomique des atomes et non pas de leur environnement chimique (ce sont les raies caractéristiques liées à l'interaction électromagnétique entre le noyau et les électrons de cœur des atomes). En analysant le spectre des rayons X, on peut effectuer une analyse élémentaire, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents. Le faisceau balayant l'écran, il est également possible d'établir une cartographie chimique, avec toutefois une résolution très inférieure à l'image en électrons secondaires (de l'ordre de 3 μm).

Dans ce travail, l'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage de marque PHILIPS FEI Quanta 200F, travaillant sous un vide partiel afin de limiter l'oxydation des échantillons. Il est équipé d'un système d'analyse par dispersion d'énergie X « EDAX GENESIS » préalablement calibré par une analyse d'un échantillon de cobalt pur. La tension a été réglée à 20 kV.

L'appareil a été utilisé pour observer la morphologie de couches de rouille et les images présentées ont été obtenues avec les électrons secondaires. L'analyse EDS a

essentiellement été utilisée pour quantifier les éléments fer, soufre, carbone et oxygène. Les échantillons ont été transportés (5 minutes) du laboratoire jusqu'au MEB, situé au centre commun d'analyse (CCA) de l'université, dans des sacs en plastique remplis d'argon.

II.5.3 Micro-spectroscopie Raman [17]

II.5.3.a Principe

Au cours de ce travail nous avons particulièrement utilisé la spectrométrie de diffusion Raman, que nous allons donc présenter plus en détail. Cette technique apporte des informations sur les propriétés dynamiques (vibrationnelles) d'un système moléculaire. Les spectres obtenus représentent alors les vibrations des atomes du système soumis à une radiation électromagnétique. Les modes de vibration actifs en spectrométrie Raman correspondent aux mouvements de vibration qui entraînent une variation de la polarisabilité du système.

L'effet Raman est un phénomène physique de diffusion de la lumière, laquelle comporte en outre les effets Tyndall, Rayleigh et Brillouin, du nom de leur découvreur respectif. Cet effet fut expérimentalement mis en évidence par le physicien indien C.V. Raman en 1928, lauréat du prix Nobel de physique en 1930 pour cette découverte. A la suite de ces premiers travaux, les bases théoriques furent rapidement posées. Les caractères essentiels de l'effet Raman se sont alors dégagés : la diffusion d'une radiation monochromatique par des systèmes polyatomiques entraîne l'apparition de radiations de très faibles intensités dont les fréquences sont différentes, dans le cas de l'effet Raman, de celle de la radiation incidente. Les changements de fréquence observés lors de l'excitation d'un échantillon sont essentiellement liés aux vibrations atomiques. Cependant, l'effet Raman reste un phénomène de très faible intensité car seul un photon sur un million sera diffusé contre un pour dix mille pour l'effet Rayleigh.

Toutefois, la difficulté des réglages en raison de la sensibilité médiocre de l'appareillage fit que la spectrométrie Raman rencontra peu de faveurs jusqu'au début des années 1970, notamment au profit de la spectrométrie infrarouge qui s'avérait plus simple à mettre en œuvre. Il fallut attendre une évolution des techniques au début des années 1970 et

plus particulièrement les grands progrès réalisés dans le domaine des lasers, pour que la spectrométrie Raman connaisse un regain d'intérêt certain. Les sources lasers présentent en effet des qualités idéalement adaptées aux mesures de diffusion de la lumière (monochromaticité, très faible divergence, intensité élevée, polarisation connue...) qui permettent par exemple l'analyse d'échantillons microscopiques de manière non destructive avec des temps de mesure très courts. De plus, l'introduction relativement récente de nouveaux systèmes de détection (détecteurs CCD) permet à la spectrométrie Raman d'être très performantes dans de nombreux domaines et d'étudier toutes sortes de matériaux (matériaux minéraux, inorganiques, organiques ou biologiques).

Nous allons maintenant situer la diffusion Raman dans le diagramme énergétique issu de la théorie atomique quantique. Cette théorie fait appel à un niveau virtuel pour rappeler que le phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction photon-molécule hors des conditions physique de résonance. Les niveaux d'énergie vibrationnels E_v d'un système moléculaire sont donnés dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique par :

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

où $v = 0, 1, 2...$ est le nombre quantique vibrationnel et ω la pulsation classique de vibration qui peut s'écrire :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où k et μ sont respectivement la constante de force d'une vibration et la masse réduite associée. Cependant, les niveaux énergétiques s'écrivent aussi comme suit :

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \tilde{\nu} c$$

où $\tilde{\nu}$ est le nombre d'onde vibrationnel.

Lors de la diffusion, un photon du faisceau incident placera le système moléculaire dans un état virtuel (E), qui ne correspond pas à un des états propres, quantifiés, de ce système. Il s'agit simplement d'un choc entre la molécule et un photon d'énergie $h\nu_0$.

$$(E) = E_i + h\nu_0$$

où E_i est le niveau énergétique initial.

Depuis ce niveau énergétique fictif, le système atomique va ensuite relaxer vers un niveau énergétique permis E_f . Cette relaxation s'accompagne de l'émission d'un quantum énergétique associé à une fréquence ν_A telle que :

$$E_f = (E) - h\nu_A$$

soit, en se référant au niveau énergétique initial :

$$E_f = E_i + h(\nu_0 - \nu_A)$$

$$\text{ou encore : } \Delta E = E_f - E_i = h(\nu_0 - \nu_A)$$

où ΔE représente la variation d'énergie du système atomique sous l'effet du faisceau incident.

En fonction de ΔE , nous pouvons alors distinguer trois situations (voir figure II.4). Soit le système moléculaire retrouve son niveau énergétique initial ($E_f = E_i$ et $\Delta E = 0$) avec l'émission d'un photon d'énergie $h\nu_0$ ($\nu_A = \nu_0$). La diffusion est alors élastique, c'est l'effet Rayleigh. Soit le système atomique ne retrouve pas le niveau énergétique initial et la diffusion est inélastique. Dans ce cas de figure deux possibilités s'offrent au système. Il peut tout d'abord se retrouver sur un niveau énergétique supérieur au niveau énergétique initial ($\Delta E = h(\nu_0 - \nu_A) > 0$) ; le photon perd alors de l'énergie qui est absorbée par le système moléculaire. Cette diffusion est nommée Raman Stokes. A l'inverse, le système peut se trouver sur un niveau énergétique inférieur au niveau énergétique initial ($\Delta E = h(\nu_0 - \nu_A) < 0$). Dans ce cas il perd de l'énergie au profit du photon. Cette diffusion est dite Raman anti-Stokes.

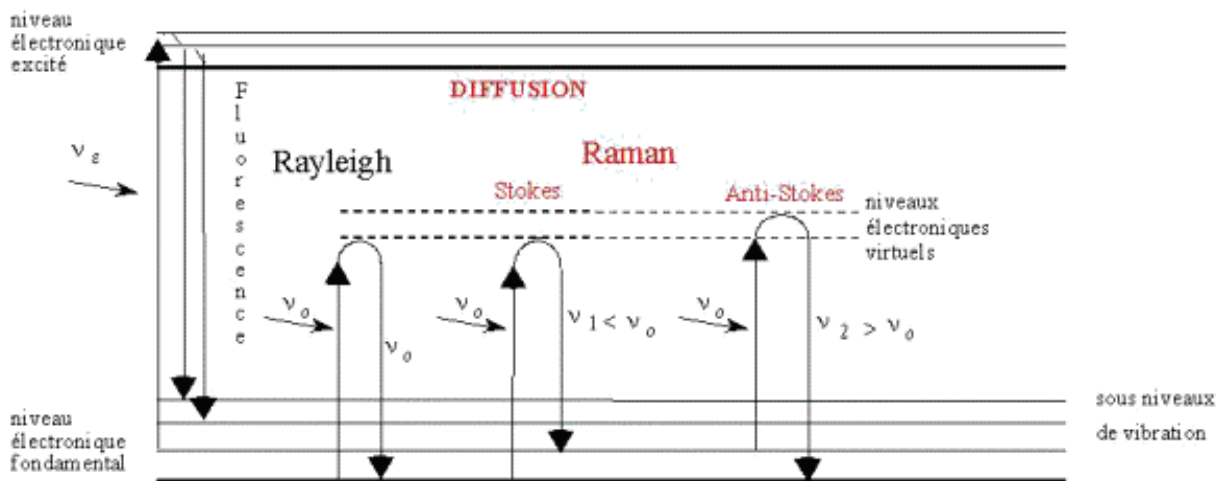


Figure II.4 : Description du principe de la diffusion Raman en fonction des niveaux énergétiques quantifiés de la molécule

L'intensité des raies Raman Stokes est plus élevée que celle des raies anti-Stokes. En effet, l'intensité de la transition est proportionnelle à la population N_i du niveau de départ i dont l'énergie est E_i . Or les niveaux énergétiques de départ des diffusions Raman Stokes et anti-Stokes sont différents.

Le nombre d'atomes possédant à chaque instant les énergies $E_0, E_1, \dots$, peut être calculé lorsque l'on suppose le système en équilibre thermique à partir de la loi de distribution de Boltzmann. On trouve ainsi que les populations du niveau de départ, N_i , et du niveau d'arrivée, N_f , sont reliées par l'expression :

$$\frac{N_i}{N_f} = \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

où k_B est la constante de Boltzmann. Cette expression signifie que le niveau inférieur est le plus peuplé et que la population décroît de façon exponentielle en fonction de l'énergie du niveau considéré. La probabilité d'observation de transitions anti-Stokes, partant de niveaux supérieurs, donc moins peuplés, est ainsi bien moindre que la probabilité d'observation de transitions Stokes.

Maintenant, en écrivant que les intensités sont dans le rapport des populations des niveaux énergétiques et en tenant compte de la loi sur les intensités diffusées (en λ^{-4}), nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{I_{Stokes}(-\Delta\nu)}{I_{anti-Stokes}(\Delta\nu)} = \left(\frac{\nu_0 - \Delta\nu}{\nu_0 + \Delta\nu}\right)^4 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

qui donne le rapport des intensités des deux composantes émises par l'oscillateur (la molécule) pour un mode normal de vibration dont le déplacement en fréquence est $\Delta\nu$.

II.5.3.b Dispositif expérimental

Un spectromètre micro-Raman est constitué de quatre parties principales :

- *Une source excitatrice monochromatique :*

Nous avons utilisé une source excitatrice laser hélium-néon de longueur d'onde $\lambda_0 = 632,8$ nm. Cependant, comme le rayonnement émis par les lasers à gaz n'est pas strictement monochromatique, le faisceau incident doit être filtré au moyen d'un filtre interférentiel spécifique de la longueur d'onde de travail.

Dans ce travail, la puissance du laser a été réglée entre 1,94 et 0,07 mW pour éviter un échauffement susceptible de provoquer une transformation du composé du fer étudié en hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Le temps nécessaire à l'obtention d'un spectre a été dans ces conditions de l'ordre de une à deux minutes, c'est-à-dire faible par comparaison au temps relatif à l'obtention d'un diffractogramme X.

- *Un système dispersif :*

Il a pour rôle de séparer les différentes composantes de la lumière diffusée par l'échantillon. Compte tenu du rapport très défavorable entre l'intensité du signal Raman utile à l'analyse et le signal diffusé à la longueur d'onde excitatrice (10^{-3} à 10^{-12}), il est primordial de réduire le taux de lumière parasite dans le dispositif d'analyse spectral. Pour cela, on fait appel à des dispositifs équipés de plusieurs monochromateurs en série. En général, l'installation comprend avant la fente d'entrée du spectrographe un filtre pour éliminer le signal à la longueur d'onde de la radiation excitatrice qui sinon masquerait les faibles raies Raman. Pour obtenir une coupure raide, on utilise en général un double monochromateur soustractif comportant une fente intermédiaire large destinée à supprimer la radiation excitatrice et qui isole dans le spectre Raman une bande spectrale plus ou moins large selon les caractéristiques du montage. Cette bande spectrale est ensuite dispersée par le spectrographe sur le détecteur. Dans le système LabRam HR de Horiba-Jobin Yvon que nous avons utilisé, un filtre optique appelé filtre edge, remplace le pré-monochromateur soustractif limitant l'observation aux raies Stokes.

- *Un détecteur CCD (Charge Coupled Device) :*

Un détecteur CCD est un détecteur multicanal permettant de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales concernant l'échantillon. Il est constitué d'une couche de silicium photosensible divisée en pixels par une grille d'électrodes. Chaque pixel, lors de l'application d'une tension sur une électrode forme un puits quantique qui peut piéger un photoélectron créé par un photon incident au cours de l'acquisition d'un spectre. Les charges ainsi créées sont transférées de pixel en pixel par modification des tensions appliquées sur la grille d'électrode jusqu'au registre de lecture. Le courant obtenu est proportionnel à la quantité de photons incidents et donc au temps d'acquisition durant lequel les photons créent des charges piégées. Un détecteur CCD mesure en sortie d'un spectrographe l'intensité d'un signal et sa longueur d'onde (par la position du signal sur la matrice photosensible et par sa position par rapport à la hauteur de la fente du spectrographe). Le détecteur utilisé est refroidi par effet Peltier.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide du logiciel LabSpec. La résolution est estimée à $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

- *Un Microscope confocal :*

Le développement des microscopes, appliqués à la spectroscopie Raman, représente une évolution importante quant à l'emploi de la diffusion Raman. La microscopie Raman utilise la configuration en rétrodiffusion : le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire de l'objectif puis la lumière Raman diffusée est collectée par ce même objectif dans le sens inverse du passage du faisceau incident (figure II.5 page suivante).

Le système confocal permet de mesurer l'intensité lumineuse réfléchie ou transmise par une toute petite partie de l'échantillon (la profondeur analysée est de l'ordre du micromètre). Ce type de microscopie n'a été adapté sur les systèmes Raman qu'au début des années 1990. La contribution au signal Raman provient essentiellement de la partie de l'échantillon située dans le plan focal. La lumière due aux régions situées en dehors du plan est fortement atténuée. Le volume analysé est alors de l'ordre du micromètre cube.

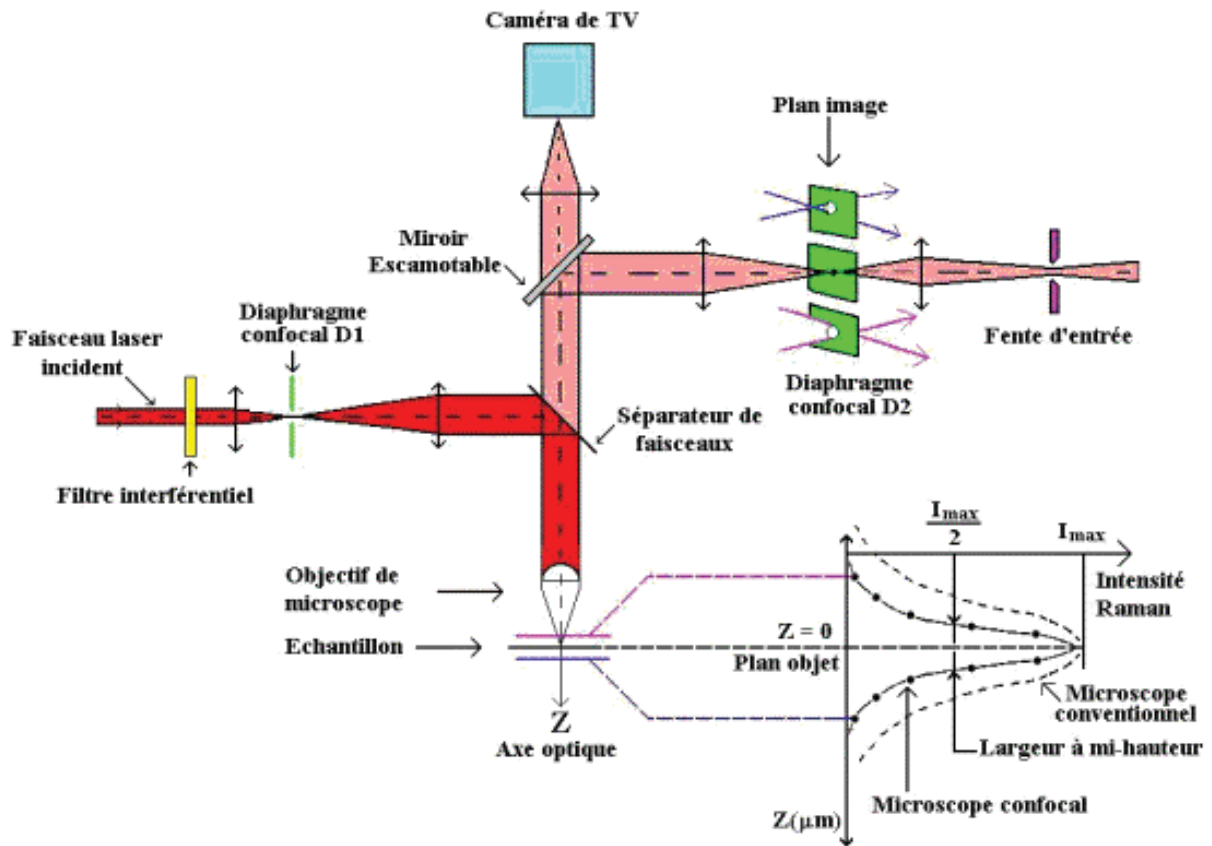


Figure II.5 : Description schématique d'un système Raman confocal

Le système confocal permet de mesurer l'intensité lumineuse réfléchie ou transmise par une toute petite partie de l'échantillon (la profondeur analysée est de l'ordre du micromètre). Ce type de microscopie n'a été adapté sur les systèmes Raman qu'au début des années 1990. La contribution au signal Raman provient essentiellement de la partie de l'échantillon située dans le plan focal. La lumière due aux régions situées en dehors du plan est fortement atténuée. Le volume analysé est alors de l'ordre du micromètre cube.

Le système Raman utilisé est équipé d'un microscope confocal Olympus BX 41 que nous avons utilisé avec un objectif $\times 50$. La surface analysée est alors d'environ $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$.

Les échantillons sensibles à l'action oxydante de l'air, et notamment les précipités de mackinawite ont été protégés tout au long des analyses. Les suspensions de mackinawite ont été placées dans une cellule de quartz parcourue d'un flux d'argon. Dans certains cas, les suspensions ont été plus simplement déposées sur une lame de verre et recouvertes d'une lamelle de verre qui les isolait de l'atmosphère. Les couches de rouille formées sur acier ont été analysées sans protection après séchage sous flux d'argon. L'oxydation à l'air de produits ainsi séchés est en effet plus lente : nous avons pu obtenir, par exemple, des diffractogrammes X de couche de rouille verte sulfatée ainsi séchée ne présentant pratiquement pas de traces d'oxydation.

En conclusion, l'analyse Raman est une analyse locale, rapide, et apte à caractériser des solides amorphes ou nanocristallins. Ces caractéristiques en faisaient un outil indispensable à la mise en œuvre de notre travail de thèse.

II.6 Références du chapitre II

- [1] J.B. Memet, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, (2000).
- [2] D. Neff, Thèse, Université de Technologie de Compiègne, 2003.
- [3] E. Véga, Thèse, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2004.
- [4] S. Reguer, Thèse, Université de Technologie de Compiègne, 2005.
- [5] M. Saheb, Thèse, Université de Technologie de Compiègne, 2009.
- [6] D. Neff, P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, G. Géranger, *Corros. Sci.* 47 (2005) 515-535.
- [7] S. Reguer, P. Dillmann, F. Mirambet, L. Bellot-Gurlet, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 240 (2005) 500-504.
- [8] D. Neff, P. Dillmann, M. Descotes, G. Béranger, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2947-2970.
- [9] S. Reguer, P. Dillmann, F. Mirambet, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2726-2744.
- [10] D. Neff, M. Saheb, J. Monnier, S. Perrin, M. Descotes, V. L'Hostis, D. Crusset, A. Millard, P. Dillmann, *J. Nucl. Mater* 402 (2010) 196-205.
- [11] M. Saheb, D. Neff, J. Demory, E. Foy, P. Dillmann, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 45 (2010) 381-387.
- [12] C. Rémazeilles, A. Dheilly, S. Sablé, I. Lanneluc, D. Neff, Ph. Refait, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 45 (2010) 388-394.
- [13] C. Rémazeilles, D. Neff, F. Kergourlay, E. Foy, E. Conforto, E. Guilminot, S. Reguer, Ph. Refait, Ph. Dillmann, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2932-2941.
- [14] C. Rémazeilles, M. Saheb, D. Neff, E. Guilminot, K. Tran, J.-A. Bourdoiseau, R. Sabot, M. Jeannin, H. Matthiesen, Ph. Dillmann, Ph. Refait, *J. of Raman Spectroscopy*, 41 (2010) 1135-1143.
- [15] H. Paqueton, J. Ruste, *Techniques de l'Ingénieur*, P865v2, P866.
- [16] N. Broll, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*, PE1080.
- [17] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhayé, P. Dhamelinourt, F. Fillaux, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*, P 2 865.

Chapitre III

Mécanismes de formation et de transformation des sulfures de fer impliqués dans les processus de corrosion induits par les bactéries sulfurogènes

<i>III.1 Précipités initiaux</i>	58
<i>III.1.1 Précipitation à température ambiante</i>	58
<i>III.1.2 Précipitation à 80°C</i>	59
<i>III.2 Influence du rapport $R = \text{Fe/S}$ sur la cristallisation du précipité initial</i>	62
<i>III.2.1 Cas des rapports $R \geq 1$</i>	62
<i>III.2.2 Cas du rapport $R = \frac{1}{2}$</i>	65
<i>III.3 Evolution de la mackinawite nanocristalline lors du séchage sous Argon</i>	67
<i>III.4 Oxydation de la mackinawite à température ambiante en présence d'oxygène</i>	69
<i>III.5 Oxydation de la mackinawite en milieu acide à 80°C ; la greigite Fe_3S_4</i>	71
<i>III.5.1 Préambule</i>	71
<i>III.5.2 Evolution de la mackinawite en milieu acide au rapport $\text{Fe/S} = \frac{3}{4}$</i>	73
<i>III.5.3 Evolution de la mackinawite en milieu acide au rapport $\text{Fe/S} = \frac{1}{2}$</i>	79
<i>III.5.4 Oxydation de la mackinawite en greigite à température ambiante en présence d'oxygène</i>	81
<i>III.5.5 Mécanismes d'oxydation de la mackinawite</i>	82
<i>III.6 Conclusion : les analogues archéologiques</i>	86
<i>III.7 Références du chapitre III</i>	87

Chapitre III

Mécanismes de formation et de transformation des sulfures de fer impliqués dans les processus de corrosion induits par les bactéries sulfurogènes

(Remarque : les travaux décrits dans ce chapitre ont fait l'objet de trois publications [1-3])

Introduction :

L'objectif initial de ce volet de la thèse était de caractériser par spectroscopie Raman les sulfures de fer susceptibles de se former sur des aciers en présence d'espèces sulfures provenant notamment de l'activité métabolique de bactéries sulfurogènes. Les informations obtenues via la spectroscopie Raman ont alors permis de préciser certains aspects des mécanismes de transformation et d'oxydation de la mackinawite, pourtant largement étudiés auparavant (voir chapitre I).

Nous avons étudié des précipités de sulfure de fer obtenus en mélangeant une solution contenant du fer(II) (sulfate de fer ou chlorure de fer) avec une solution contenant des ions sulfures (Na_2S). Cette méthodologie permet un contrôle optimal des quantités de réactifs ainsi que des conditions d'évolution et de transformation du précipité. Nous nous sommes essentiellement intéressés aux effets :

- Du rapport $R = \text{Fe/S}$, qui correspond au rapport des concentrations initiales en Fe(II) et S(-II). La concentration en Na_2S a été fixée à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et le rapport a varié via la concentration en sel ferreux.
- De la température de vieillissement du précipité en l'absence d'agent oxydant.
- De l'oxydation, dans différentes conditions de température et de pH, de la mackinawite FeS .

Rappelons que les précipités étudiés sont très sensibles à l'action oxydante de l'oxygène et que toutes les précautions ont été prises pour rendre minimale la durée d'exposition à l'air des échantillons analysés (cf. chapitre 2). L'identification des produits a été faite par micro-spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X (DRX).

En préambule, notons qu'aucune différence n'est apparue entre les échantillons préparés à partir du sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et ceux préparés à partir du chlorure ferreux $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

III.1 Précipités initiaux

III.1.1 Précipitation à température ambiante

Dans la suite on appelle précipité initial le produit obtenu pour une durée de synthèse et de prélèvement inférieure à 10 minutes pour la spectroscopie Raman et inférieure à 45 minutes pour la DRX (temps mis pour bien filtrer la suspension). Ce précipité s'est avéré indépendant du rapport $R = \text{Fe}/\text{S}$. Un diffractogramme X et un spectre Raman sont montrés sur la *figure III.1* à titre d'exemple.

Les analyses DRX des précipités initiaux ont conduit à des diffractogrammes plutôt caractéristiques d'un composé amorphe ou nanocristallin dans le sens où aucun pic 'fin' de diffraction n'apparaît.

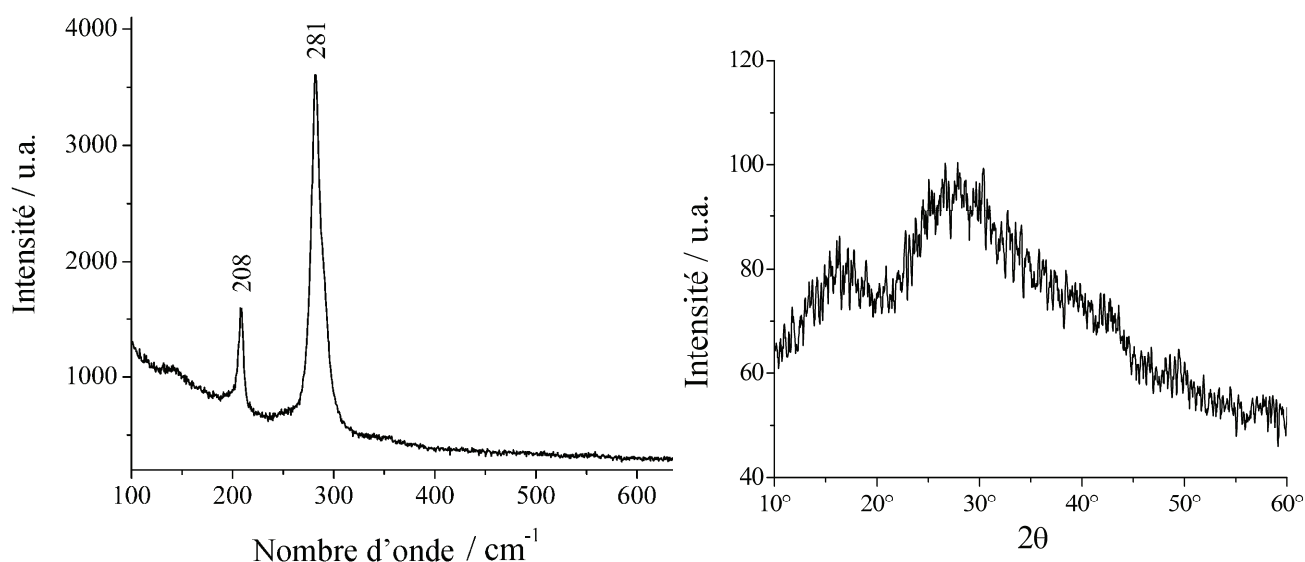


Figure III.1 : Spectre Raman (gauche) et diffractogramme ($\text{CuK}\alpha$) (droite) du précipité initial à $\text{Fe}/\text{S} = 3/2$ obtenu à température ambiante

Les spectres Raman correspondant se sont toujours avérés être composés de deux bandes bien définies à 208 et 281 cm^{-1} . Comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre I, ces deux bandes ont été parfois attribuées dans la littérature à du FeS amorphe [4,5] présent dans les produits de corrosion de l'acier non allié en présence d' H_2S ou dans les sédiments. Cependant des études récentes, utilisant notamment la microscopie électronique en transmission à haute résolution et la diffraction des rayons X aux petits angles, ont démontré que les précipités initiaux obtenus dès les premières secondes étaient de la mackinawite nanocristalline [6-8]. Le spectre Raman de la *figure III.1* peut donc être attribué sans ambiguïté à l'état nanocristallin de la mackinawite.

III.1.2 Précipitation à 80°C

Lorsque la précipitation est effectuée à 80°C, une influence du rapport R est mise en évidence. La *figure III.2* présente le spectre Raman et le diffractogramme X du précipité initial obtenu avec le rapport $R = 1$.

Le diffractogramme traduit toujours le caractère nanocristallin du composé. Il semble cependant que les « bosses » présentes sur le diffractogramme sont mieux définies que celles du diffractogramme du précipité à température ambiante.

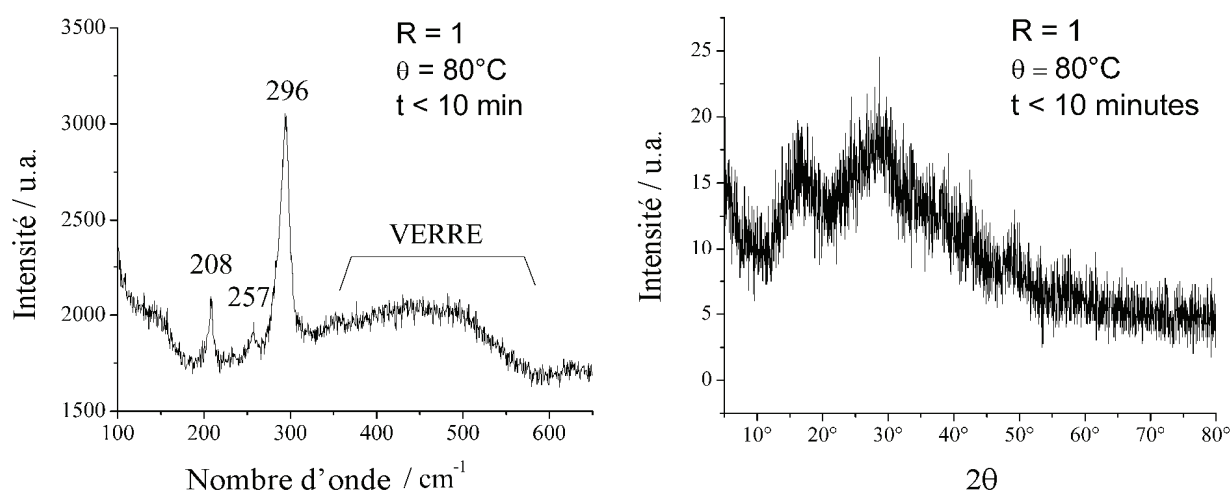


Figure III.2 : Spectre Raman (gauche) et diffractogramme ($\text{CuK}\alpha$) (droite) du précipité initial à $\text{Fe/S} = 1$ obtenu à une température de 80°C. La large bande de vibration s'étalant de 350 à 550 cm^{-1} est due à la lamelle de verre qui protégeait le précipité de l'oxydation

Le spectre Raman est par contre différent de celui obtenu à température ambiante. Il est constitué de trois pics, un pic principal à 296 cm^{-1} et deux pics annexes à 208 et 257 cm^{-1} . Comme nous le verrons plus loin, ce spectre est similaire à celui de la mackinawite bien cristallisée (voir par exemple *Figure. III.7*). Il semble donc que la température élevée a favorisé la cristallisation du précipité, même si cela ne se traduit pas de façon évidente sur le diffractogramme X. Nous confirmerons par la suite que le vieillissement du précipité à de telles températures favorise effectivement la cristallisation de la mackinawite pour les rapports $R \geq 1$.

Les résultats des analyses du précipité initial obtenu pour le rapport $R = 1/2$ sont présentés sur la *figure III.3*.

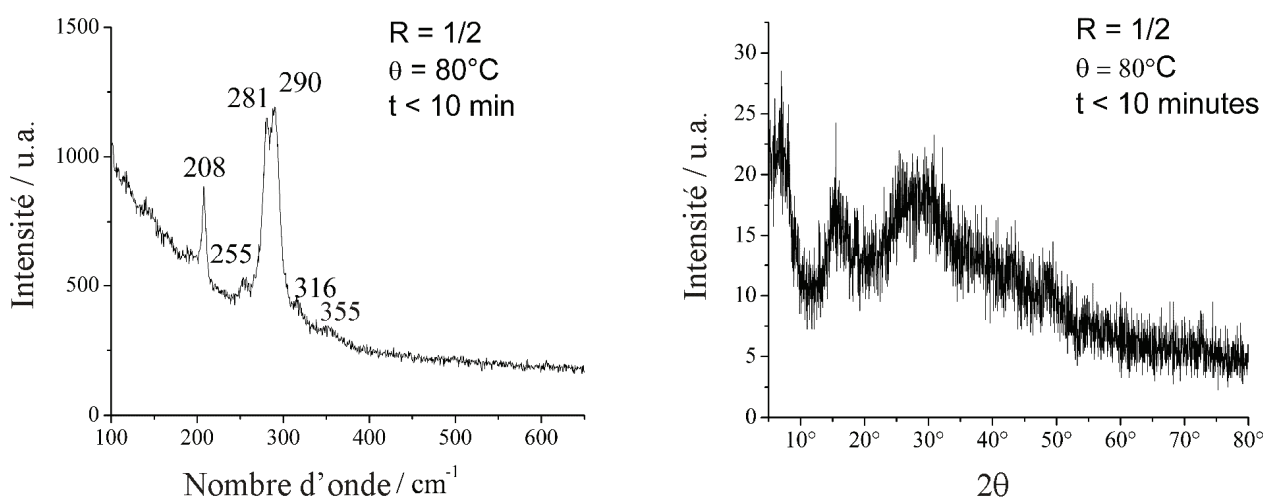


Figure III.3 : Spectre Raman (gauche) et diffractogramme ($\text{CuK}\alpha$) (droite) du précipité initial à $\text{Fe/S} = 1/2$ obtenu à une température de 80°C

Encore une fois, le diffractogramme traduit la très faible cristallinité du produit. En tout état de cause, on peut remarquer que les trois diffractogrammes (Fig. III.1, III.2 et III.3) sont similaires. Aux environs de 17° on peut observer le précurseur du pic principal de la mackinawite (pic 001 à $17,57^\circ$). La bosse autour des 30° pourrait être le précurseur du pic secondaire de la mackinawite (pic 101 à $30,07^\circ$).

Le spectre Raman de la *figure III.3* diffère par contre des deux précédents. On identifie cependant les 2 pics fins à 208 et 281 cm^{-1} caractéristiques de la mackinawite nanocristalline. Le petit pic à 255 cm^{-1} est quant à lui plutôt associé à la mackinawite cristallisée, comme mentionné ci-dessus. Le pic à 290 cm^{-1} occupe en fait une position intermédiaire entre celle du pic principal de la mackinawite nanocristalline, à 281 cm^{-1} , et celle du pic principal de la mackinawite cristallisée, à 298 cm^{-1} (voir plus loin). En somme, ce spectre Raman attesterait d'un début de cristallisation, cependant nettement moins avancé qu'au rapport $R = 1$. Il sera confirmé plus loin qu'en effet la cristallisation est très ralentie au rapport $R = \frac{1}{2}$.

Enfin, les pics de faibles intensités situés à 316 et 355 cm^{-1} signalent un début d'oxydation de Fe(II) en Fe(III) au sein de la mackinawite. Ce point sera abordé en détail à la fin de ce chapitre.

Remarque :

Une analyse approfondie de la position des pics a fait apparaître qu'une puissance laser excessive provoquait un décalage de quelques cm^{-1} des bandes de vibration de la mackinawite (voir *Figure III.4*). Tous les spectres présentés dans ce chapitre ont été obtenus avec les puissances les plus faibles, qui ne modifient pas par échauffement la position des pics du composé.

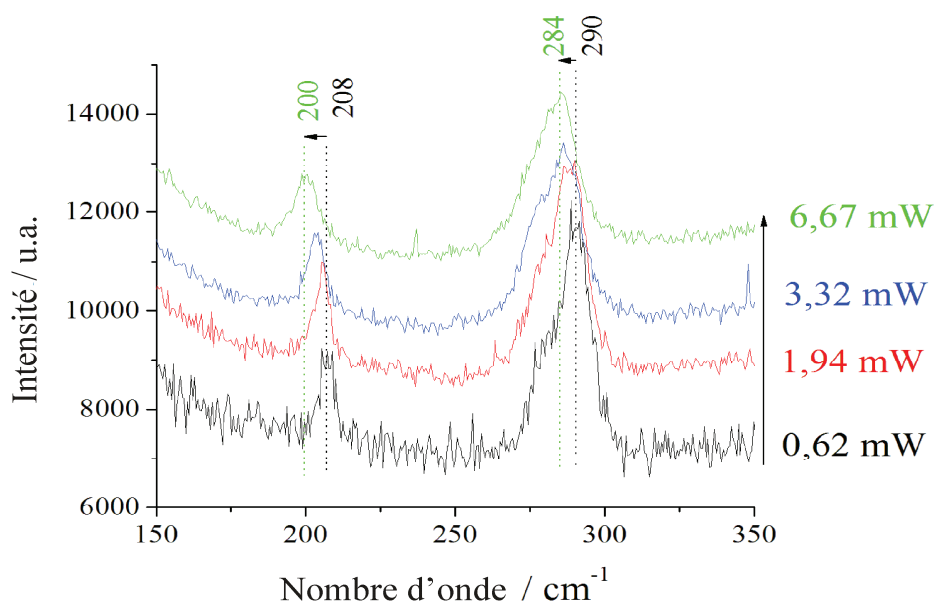


Figure III.4 : Influence de la puissance du faisceau laser sur la position des pics Raman de la mackinawite

III.2 Influence du rapport $R = \text{Fe/S}$ sur la cristallisation du précipité initial

Préambule :

Le rapport des concentrations molaires en fer et soufre, $R = \text{Fe/S}$, joue un rôle sur le pH initial des solutions. Pour $R = 1/2$, le pH est supérieur à 12, tandis que pour $R = 1$, il est voisin de 7. En effet, sachant que l'apport de sulfures provient du sel Na_2S , l'excès d'ions S^{2-} , correspondant aux rapports $R < 1$, entraîne une hausse du pH initial (rappelons que le pK du couple acido-basique $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ est voisin de 17). Au contraire, un excès d'ions ferreux ($R > 1$) entraîne une diminution du pH par rapport au mélange stœchiométrique $\text{Fe/S} = 1$ pour lequel le pH est proche de la neutralité. Ainsi, l'influence du rapport R est-elle partiellement liée à celle du pH.

III.2.1 Cas des rapports $R \geq 1$

Pour les rapports Fe/S supérieurs à 1, on observe une évolution continue du spectre Raman lors du vieillissement des précipités à température ambiante (voir *Figure. III.5 page suivante*). Le pic à 208 cm^{-1} reste inchangé alors que le pic à 283 cm^{-1} s'estompe au profit d'une bande à 290 cm^{-1} , bien visible sur le spectre du précipité vieilli 19 heures. Finalement cette dernière bande de vibration se décale jusqu'à une position de $298 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ pour ne plus évoluer par la suite. De plus on remarque également qu'une petite bande de vibration apparaît vers 256 cm^{-1} .

Le petit pic à 355 cm^{-1} sera discuté dans la suite et correspond à une oxydation de Fe(II) en Fe(III) . On notera qu'il est présent ou non et plus ou moins intense sans rapport avec la durée de vieillissement, ce qui corrobore l'hypothèse selon laquelle il serait dû à une légère oxydation accidentelle de l'échantillon.

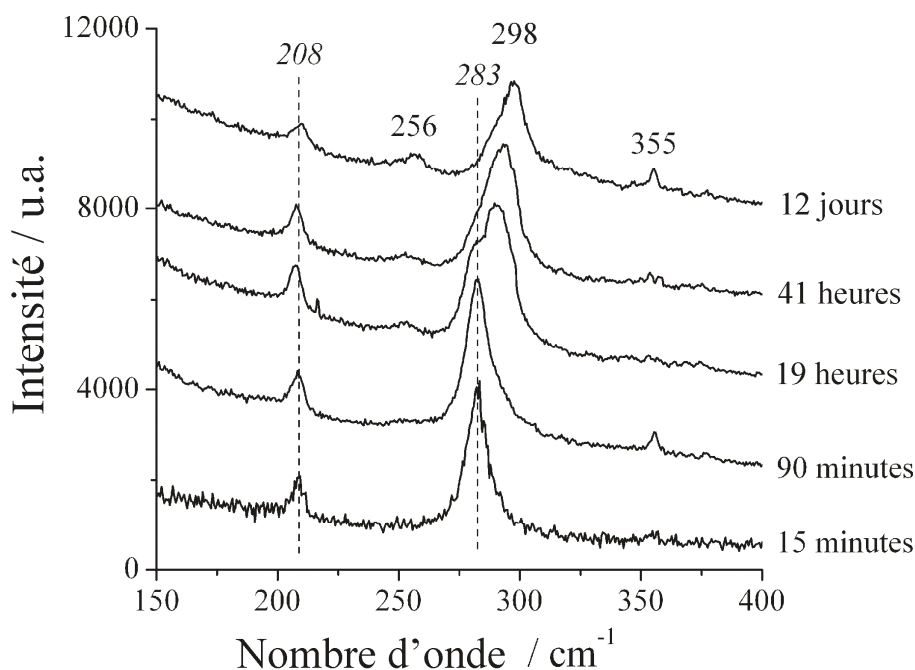


Figure III.5 : Evolution de la position des pics Raman de la mackinawite lors du vieillissement en suspension à température ambiante. $R = 1$

Les diffractogrammes des produits vieillis plusieurs semaines à température ambiante ou à 96°C sont présentés sur la *figure III.6* (page suivante). Ils sont tous les deux constitués de pics de diffraction relativement fins et caractéristiques de la mackinawite. Il a été possible de calculer les paramètres de maille à partir de la position des pics d_{001} et d_{200} : $a = b = 2d_{200} = 0,3678$ nm et $c = d_{001} = 0,5045$ nm. Ces valeurs sont cohérentes avec celles habituellement reportées pour la mackinawite FeS [6,9,10] (cf chap. I, §4.3).

On note que l'échantillon vieilli à 96°C présente des pics de diffraction nettement plus fins que le précipité vieilli à température ambiante. Pourtant, la durée de vieillissement est beaucoup plus faible. Ce résultat démontre que pour une mackinawite nanocristalline évoluant dans une solution de pH neutre, le seul effet d'une augmentation de la température de ~22°C à 96°C est une accélération des processus de cristallisation.

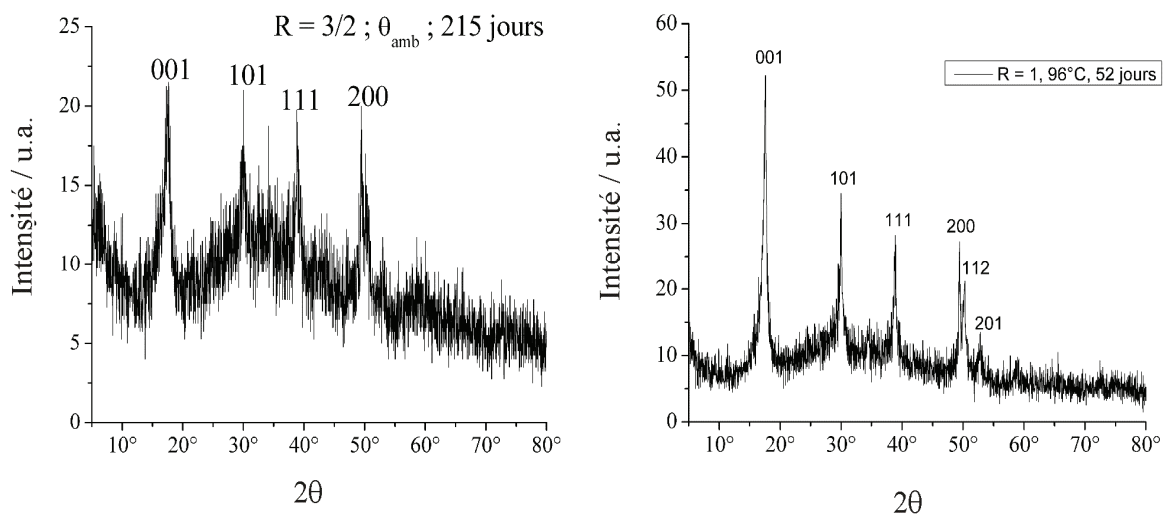


Figure III.6 : Diffractogramme (CuK α) d'un précipité obtenu à $R = 3/2$ et vieilli 215 jours à température ambiante (gauche) et d'un précipité obtenu à $R = 1$ et vieilli 52 jours à 96°C (droite)

Les spectres Raman obtenus via l'analyse d'échantillons de mackinawite cristallisée, c'est-à-dire donnant des diffractogrammes X où les quatre principaux pics sont clairement visibles, sont tous quasiment identiques. Un exemple typique est présenté sur la figure III.7.

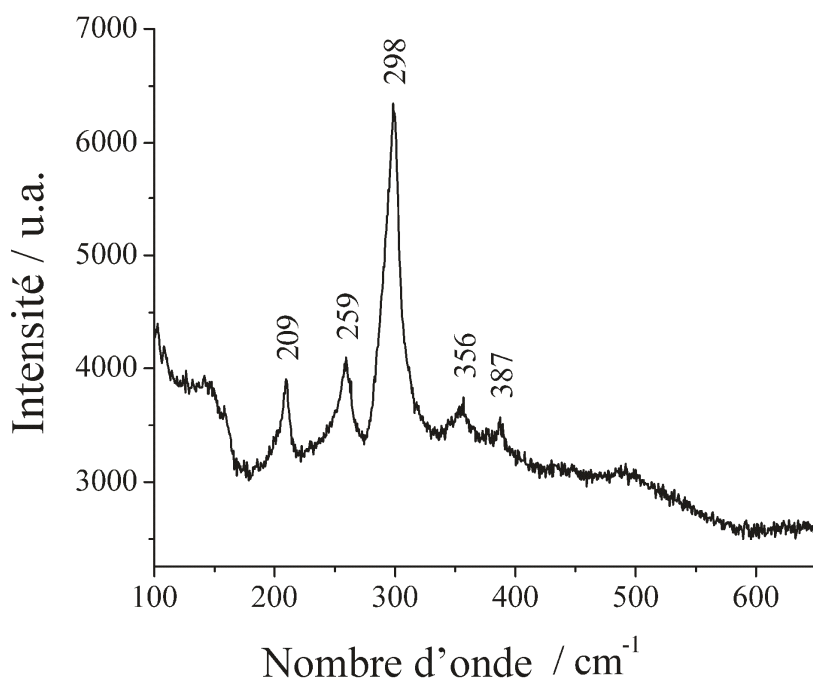


Figure III.7 : Spectre Raman du sulfure de fer obtenu pour $R = 3$ après 50 jours de vieillissement à température ambiante

Ce spectre Raman est donc celui qui caractérise la mackinawite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}$. Il n'avait jamais été reporté dans la littérature. On peut noter qu'il est composé d'un pic principal à 298 cm^{-1} et de deux pics secondaires à 209 et 259 cm^{-1} . Les 2 pics à 356 et 386 cm^{-1} sont dus à une oxydation partielle de la mackinawite, comme nous le verrons plus loin (voir *section III.4*).

Il apparaît clairement que les spectres Raman de la mackinawite cristallisée et de la mackinawite nanocristalline sont voisins. Les changements induits sur le spectre Raman sont en effet dus à la cristallisation et les spectres sont ceux d'une même phase dans deux états physiques différents. Le premier pic, à 208 cm^{-1} , pourrait être attribué à un mode de vibration de réseau. Le réseau étant le même, on peut donc concevoir que ce pic reste à la même position quelque soit le degré de cristallinité. Le pic principal, qui se décale de 281 à 298 cm^{-1} au cours de la cristallisation, pourrait être associé à un mode de vibration lié à l'élongation des liaisons Fe-S. Dans ce cas, l'augmentation du nombre d'onde associé, qui correspond à une augmentation de l'énergie de vibration, correspondrait à la diminution des distances interatomiques moyennes qui accompagne toujours un phénomène de cristallisation, et qui induirait un renforcement des liaisons Fe-S.

Il est clair que l'interprétation de ces spectres Raman demande une étude complémentaire détaillée qui n'entraîne pas dans le cadre de cette thèse.

III.2.2 Cas du rapport $R = 1/2$

Les analyses des précipités obtenus au rapport $\text{Fe/S} = 1/2$ et vieillis en suspension à température ambiante sont présentées sur la *figure III.8* (page suivante). La signature Raman n'a pas évolué. Après 70 jours, le spectre est toujours constitué de deux pics à 208 et 282 cm^{-1} caractéristiques de la mackinawite nanocristalline.

De fait, les diffractogrammes témoignent également que la cristallisation n'a que très peu progressé. Cependant, un certain amincissement des « bosses » de diffraction (A-D) est observé. Plus particulièrement, les bosses A et D sont situées dans des domaines angulaires voisins de ceux des pics de diffraction 001 et 200 de la mackinawite. On peut donc en conclure que les processus de cristallisation ont eu cours mais de façon beaucoup plus lente comparativement à ce qui s'est passé pour les rapports Fe/S supérieurs à 1.

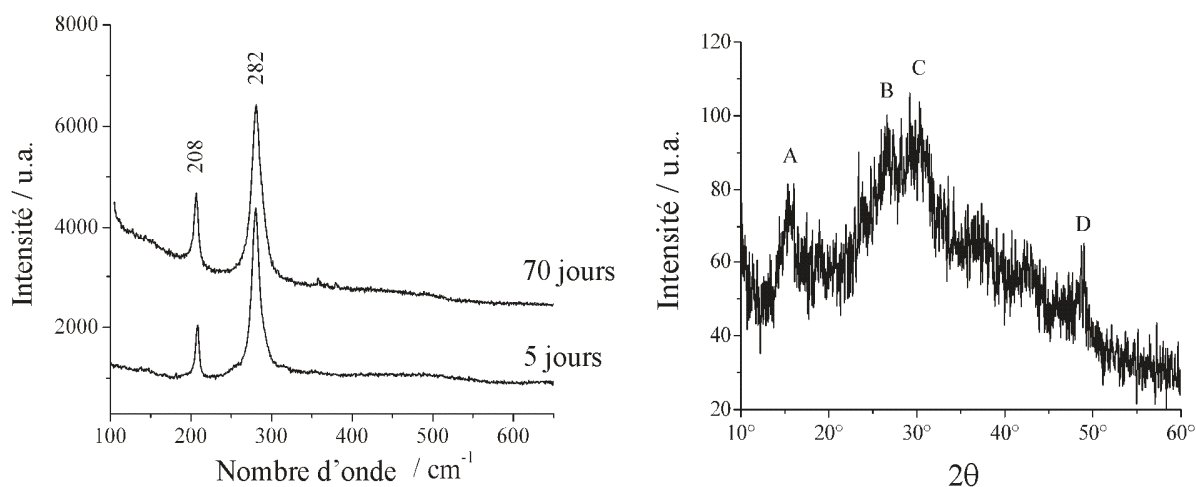


Figure III.8 : (gauche) Spectre Raman du précipité obtenu pour $R = 1/2$ après 5 et 70 jours de vieillissement et (droite) diffractogramme X du même composé après 14 jours de vieillissement

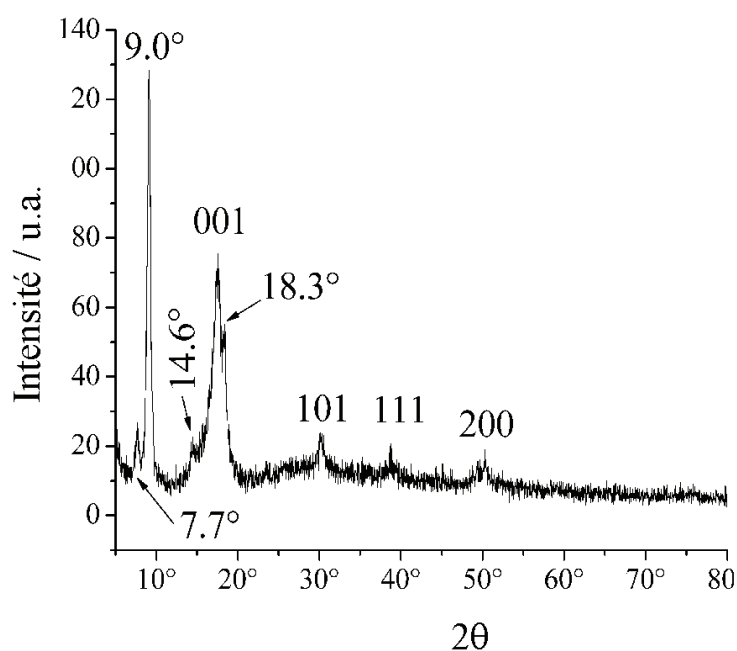


Figure III.9 : diffracto-gramme X du précipité ($R = 1/2$) vieilli 52 jours à 96°C. Les pics de diffraction de la mackinawite sont repérés par les indices de Miller correspondant

Le vieillissement à 96°C des précipités obtenus (à température ambiante) avec le rapport $\text{Fe/S} = \frac{1}{2}$ a conduit à des diffractogrammes qui témoignent de la formation de nouvelle(s) phase(s) (*Figure III.9*). Le précipité a néanmoins partiellement cristallisé sous forme de mackinawite avec une orientation préférentielle le long de la direction [001]. En effet, le pic de diffraction 001 présente une intensité relative particulièrement élevée. Ceci indique que la cristallisation a progressé, contrairement à ce qui se produit à température ambiante. Cependant, de nouveaux pics apparaissent à 7,7°, 9,0°, 14,6° et 18,3° quelque soit le sel ferreux utilisé comme réactif. Ceci indique qu'il ne s'agit pas d'un composé contenant des sulfates ou des chlorures. Ce composé reste à identifier. Il est probablement caractéristique des milieux très basiques. Notre sujet de thèse ayant surtout trait à des milieux neutres ou acides, nous n'avons poursuivi plus loin cette étude.

En conclusion, la cristallisation de la mackinawite est clairement inhibée au rapport $\text{Fe/S} = \frac{1}{2}$. Ce peut être dû soit à l'excès de sulfure, soit à la valeur élevée du pH. Des expériences complémentaires ont été menées au rapport $R = 1$. Nous avons ajouté, à l'issue de la précipitation de la mackinawite nanocristalline, de la soude à la suspension afin d'en augmenter le pH. La cristallisation a été inhibée. Ainsi, l'effet majeur est lié au pH et non à l'excès de sulfure. Il est probable que la cristallisation de la mackinawite implique des mécanismes de dissolution-reprécipitation. Nous pouvons supposer que la dissolution de la mackinawite nanocristalline est très lente à des pH élevés, peut-être à cause de l'adsorption d'ions OH^- ou S^{2-} à la surface des nanocristallites.

III.3 Evolution de la mackinawite nanocristalline lors du séchage sous Argon

Compte tenu que les précipités analysés précédemment se présentaient tous sous forme d'une pâte humide obtenues après filtration, nous nous sommes à l'influence des molécules d'eau sur la structure de la mackinawite nanocristalline. En effet, les diffractogrammes des précipités initiaux semblent indiquer une expansion des paramètres de maille par rapport à la mackinawite bien cristallisée. Le large pic A (voir figure III.8) observé sur les diffractogrammes de la mackinawite mal cristallisée correspond en fait à une distance inter-réticulaire $d_{001} = c = 0,57$ nm. Or le paramètre c de la mackinawite vaut normalement 0,50 nm [6,9,10]. Ce phénomène a d'ailleurs été déjà noté et a conduit à la notion, toujours

controversée, de « mackinawite désordonnée » [6]. Cette expansion du paramètre c de la maille de la mackinawite pourrait s'expliquer par l'intercalation de molécules d'eau entre les feuillets de tétraèdres et/ou par la relaxation de la maille due à la petite taille des cristaux. Plusieurs travaux montrent cependant qu'il n'y a pas de molécules d'eau dans la structure.

Nous avons donc réalisé une expérience consistant à sécher via un flux d'argon un précipité de mackinawite nanocristalline placé dans une cellule de quartz. Après ce séchage, le composé a été analysé par spectroscopie Raman (*Figure III.10*).

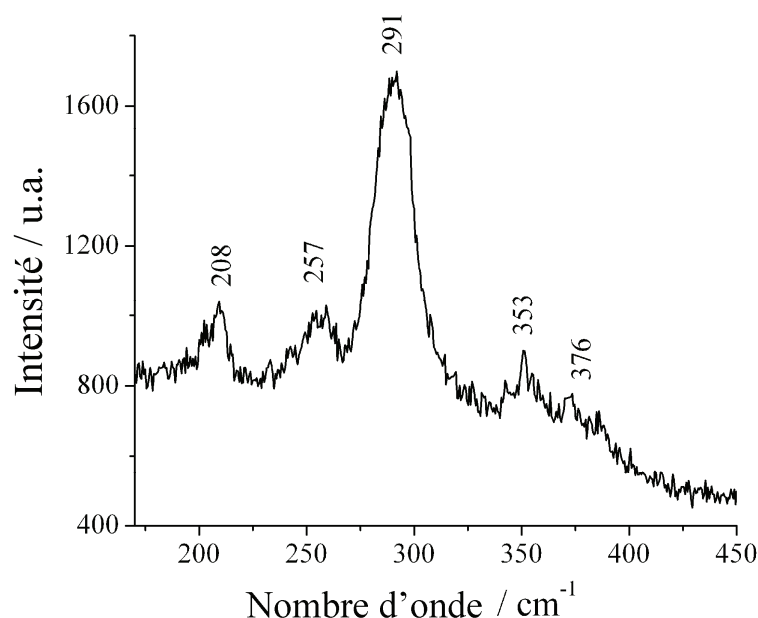


Figure III.10 : Evolution du spectre Raman du précipité initial obtenu à $R = 3$ après 1 heure de séchage via un flux d'argon

Le spectre obtenu présente une allure intermédiaire entre celui de la mackinawite nanocristalline (bandes à 208 et 280 cm^{-1}) et celui de la mackinawite bien cristallisée (bandes à 208, 259 et 298 cm^{-1}). En effet, le pic principal est localisé à une position de 290 cm^{-1} . Ce pic est d'ailleurs plutôt large et pourrait résulter d'un continuum allant de 281 à 298 cm^{-1} . Cette forme intermédiaire entre la mackinawite nanocristalline et la mackinawite bien cristallisée pourrait résulter d'une croissance des grains de mackinawite par coalescence. En effet, lors du séchage, l'eau comprise entre les particules et l'eau adsorbée à la surface des grains s'évacue, permettant une coalescence des nanoparticules et donc la formation de domaines de cohérence de plus grande dimension.

III.4 Oxydation de la mackinawite à température ambiante en présence d'oxygène

Différentes conditions d'oxydation des précipités ont été réalisées de manière à simuler les évolutions possibles des couches de sulfures de fer sur acier. Deux spectres Raman caractéristiques de différents produits d'oxydation sont présentés sur la *figure III.11*.

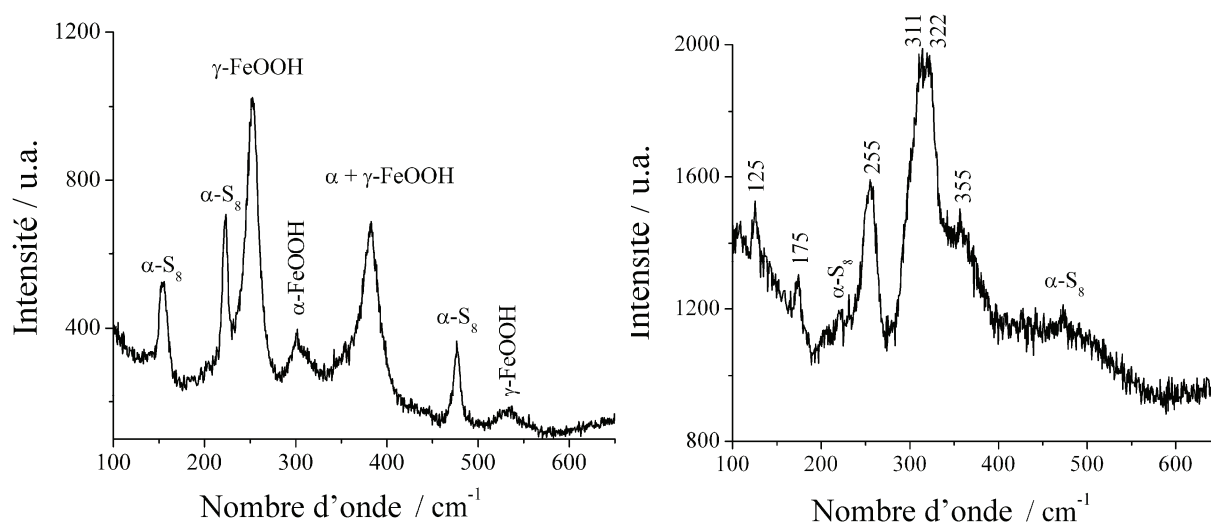


Figure III.11 : Oxydation de la mackinawite à température ambiante en présence d'oxygène :
(gauche) $R = 3$ vieilli 50 jours, filtré et séché à l'air, (droite) $R = 3/2$ vieilli 50 jours séché
sous lame de verre

Une exposition à l'air libre d'un prélèvement (pâte humide) du précipité en solution donne en quelques minutes du soufre et de la lépidocrocite, caractérisés à l'œil nu par le changement de couleur du précipité qui passe du noir au orange. Lors d'une telle oxydation, tout le sulfure de fer initial (ici la mackinawite) est dissocié pour donner le produit d'oxydation de l'ion sulfure, le soufre élémentaire orthorhombique $\alpha\text{-S}_8$, et pour donner le produit d'oxydation du fer, les oxyhydroxydes de fer(III) tels que la lépidocrocite et la goéthite. Cette situation est illustrée par le premier spectre Raman de la figure III.11 (à gauche). L'oxydation du précipité en suspension conduit d'ailleurs au bout de plusieurs heures aux mêmes produits, qui semblent donc constituer, dans les conditions expérimentales considérées (solutions neutres, température ambiante, flux d'oxygène important), les produits finaux de l'oxydation.

Une oxydation plus lente laisse apparaître un premier intermédiaire de réaction caractérisé par le second spectre Raman de la *figure III.11 (droite)*. Pour ralentir l'oxydation du précipité, la pâte humide a été déposée sur une lame de microscope puis recouverte d'une lamelle en verre. L'échantillon a ensuite été laissé dans cette configuration pendant 24 heures. L'analyse Raman montre que sous les bords de la lamelle de verre on retrouve essentiellement du soufre et de la lépidocrocite, mélange caractérisé par une couleur orangé (spectre non représenté). Mais au centre, où l'oxydation a été la plus lente, on trouve une nouvelle signature Raman caractérisée par les pics à 125, 175, 256, 312, 322 et 355 cm^{-1} . Ce spectre présente une parenté évidente avec celui de la mackinawite.

Nous avons retrouvé ce composé après avoir mélangé une solution de sulfates de fer (II) et de fer (III) avec une solution de sulfure de sodium (*Figure III.12* page suivante). Ceci laisse à penser que ce composé inconnu contient du fer (III).

Remarque : cette expérience a conduit à d'autres phases, également identifiées par spectroscopie Raman, à savoir la mackinawite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}$ et le soufre élémentaire $\alpha\text{-S}_8$. En effet, le fer trivalent est capable d'oxyder S(-II) en S(0). Ainsi, dans notre expérience, il n'a subsisté que peu de Fe(III), l'essentiel étant réduit en Fe(II) via la réaction avec les espèces sulfures.

Des études par spectrométrie Mössbauer ont par ailleurs démontré que la structure de la mackinawite pouvait supporter 20% de fer(III) [10]. En effet, dans cette étude, les diffractogrammes X ne montraient que les pics de la mackinawite tandis que les spectres Mössbauer révélaient la présence des deux degrés d'oxydation du fer, Fe(II) et Fe(III), dans des proportions voisines de 80% Fe(II) et 20% Fe(III). L'analyse par spectroscopie de photoélectrons X de la surface de ces échantillons a confirmé la présence de liaisons Fe(III)-S. Le composé inconnu pourrait donc être de la mackinawite partiellement oxydée, c'est-à-dire un composé ayant la même structure cristalline que la mackinawite, mais contenant une certaine proportion de Fe(III). Ceci signifie que les premiers stades de l'oxydation de la mackinawite impliquent une oxydation in situ, dans les sites tétraédriques du réseau d'anions S(-II) de la structure de la mackinawite, des cations Fe(II) en cations Fe(III). La parenté entre le spectre Raman de la mackinawite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}$ et celui du composé résultant de ce premier stade d'oxydation conforte cette hypothèse.

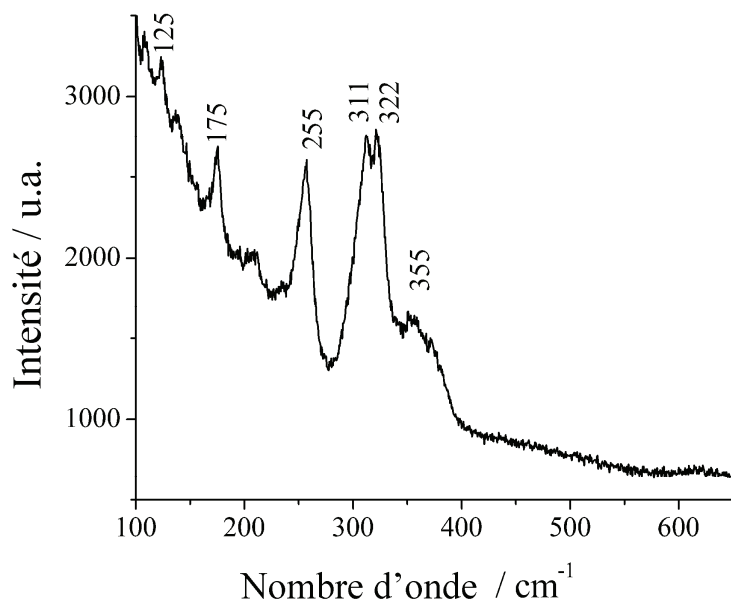


Figure III.12 : Spectre Raman d'une des phases présentes au sein du précipité obtenu suite au mélange de solutions contenant Fe(II), Fe(III) et S(-II)

En effet, le spectre Raman de la mackinawite partiellement oxydée conserve un des deux pics attribués aux vibrations de réseau, le pic situé à environ 255 cm^{-1} , qui voit en réalité son intensité relative augmenter, et le pic principal, attribué à l'élongation de la liaison Fe-S, qui se décale vers des nombres d'ondes plus élevés et se décompose en deux pics, à 311 et 322 cm^{-1} . Nous pouvons supposer que le pic principal est toujours associé aux vibrations des liaisons Fe(II)-S, perturbées par la présence des cations Fe(III). Dès lors, la large bande apparue autour de 355 cm^{-1} pourrait être associée à l'élongation de la liaison Fe(III)-S.

Notons pour finir que ce processus d'oxydation in-situ des cations Fe(II) en Fe(III) dans la structure de la mackinawite implique soit une expulsion de cations Fe(II), soit l'intégration au solide d'ions S(-II), afin que l'ensemble reste électriquement neutre. La formule chimique de la mackinawite partiellement oxydée s'écrit en effet : $\text{Fe}^{\text{II}}_{1-3x}\text{Fe}^{\text{III}}_{2x}\text{S}$.

III.5 Oxydation de la mackinawite en milieu acide à 80°C ; la greigite Fe_3S_4

III.5.1 Préambule

Des premiers volets de l'étude de la mackinawite, décrits dans les paragraphes précédents, il apparaît que l'évolution éventuelle de ce composé dépend de nombreux

facteurs, notamment la température, le rapport des concentrations en espèces dissoutes fer et sulfures et le pH de la solution. Nous n'avons pas poursuivi l'étude des milieux alcalins, trop éloignés du sujet mais, à l'inverse, nous avons étudié l'évolution de la mackinawite en milieu acide à 80°C. En effet, lorsqu'un phénomène de corrosion localisé se produit, les réactions anodique et cathodique ne se déroulent plus au même endroit. Le lieu où la corrosion s'accélère, siège de la réaction anodique, se trouve alors en contact avec un milieu différent de l'environnement moyen. En général, le pH de ce milieu local diminue, la concentration en espèces agressives augmente, de sorte que le processus est ainsi auto-catalytique. Dès lors, l'évolution de la mackinawite FeS en milieu acide, dans la plage de température 80-100°C, se retrouve au cœur du sujet de thèse.

L'oxydation de la mackinawite a largement été abordée dans la littérature [par ex. 11-22]. Elle peut conduire soit à la greigite Fe₃S₄, considéré généralement comme un composé intermédiaire transitoire, soit à la pyrite FeS₂, soit, plus rarement à la marcasite FeS₂. En milieu anoxique acide, la mackinawite peut évoluer vers la pyrite FeS₂ par des processus de dissolution-reprécipitation n'impliquant pas la greigite comme composé intermédiaire transitoire [17,18]. Cependant, il semble que la formation de la greigite Fe₃S₄ soit favorisée par des températures supérieures à 70°C et des valeurs de pH basses, de l'ordre de 3 [19]. Les mécanismes et la cinétique de la transformation de la mackinawite en greigite dans ces conditions n'ont cependant jamais été étudiés. En outre, l'outil spectroscopie Raman n'a jamais été appliqué à cette problématique. Or les résultats décrits plus hauts ont montré que cet outil apportait des informations uniques. D'autre part, la greigite Fe₃S₄, n'avait jamais été étudiée par cette méthode et son spectre Raman restait inconnu.

Dans les expériences décrites ci-après, la mackinawite nanocristalline a été précipitée par mélange d'une solution de FeSO₄ · 7H₂O (0,1 mol L⁻¹) avec une solution de Na₂S, pour un volume total de 200 mL de suspension. La concentration en Na₂S a été variée et comme précédemment elle sera exprimée via le rapport de concentrations $R = \text{Fe/S} = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{S}^{2-}]$. Pour des durées de vieillissement longues (semaines), la suspension a été versée dans un flacon hermétiquement clos, puis placée dans une étuve à la température souhaitée. Pour des durées plus courtes, la suspension a été placée dans une cellule thermostatée soigneusement fermée. Dans les deux cas, de faibles entrées d'air ont pu se produire. Cependant, eu égard aux quantités de FeS précipitées, les effets d'une oxydation par l'air ne sauraient être que

négligeables. D'ailleurs, la procédure a été validée par les vieillissements de mackinawite à 96°C en milieu neutre décrites précédemment (*section III.2.1*), où aucune oxydation n'a été observée.

Pour les expériences réalisées en milieu acide, de l'acide chlorhydrique a été ajoutée à l'issue de la précipitation, la suspension étant déjà à la température considérée (80°C). L'acide a été ajouté jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur comprise entre 3 et 3,5.

Nous avons déjà décrit ce qui se produit en milieu neutre et en milieu alcalin lors de vieillissements à des températures de 80-100°C (*sections III.2.1 et III.2.2*):

(i) pour des suspensions de mackinawite préparées au rapport Fe/S = 1, où le pH des suspensions, mesuré à température ambiante juste après la précipitation, est voisin de la neutralité (compris entre 6,5 et 7), le seul processus mis en évidence est une cristallisation accélérée de la mackinawite. Ceci démontre qu'aucune transformation, aucune oxydation, ne se sont produites.

(ii) Pour des suspensions de mackinawite précipitées au rapport Fe/S = 1/2, où le pH est alcalin (environ 12), la cristallisation de la mackinawite est gênée et d'autres phases cristallisées, encore non identifiées, apparaissent.

Examinons à présent les résultats obtenus en milieu acide.

III.5.2 Evolution de la mackinawite en milieu acide au rapport Fe/S = 3/4

Pour que la totalité du fer présent puisse se retrouver sous forme de greigite Fe₃S₄, il est nécessaire que le rapport Fe/S soit au moins inférieur ou égal à 3/4. Pour étudier la transformation de la mackinawite en greigite en milieu acide anoxique, nous avons donc choisi de travailler au rapport Fe/S = 3/4 correspondant à la formule chimique de la greigite. Lorsque les solutions de FeSO₄ · 7H₂O (0,1 mol L⁻¹) et de Na₂S sont mélangées à 80°C dans ces proportions, la mackinawite nanocristalline FeS précipite, laissant en excès des ions sulfures qui réagissent avec l'eau pour donner des ions HS⁻ et OH⁻. La solution est donc alcaline (pH = 10 dans ce cas). Le pH a été abaissé à environ 3,5 par ajout d'acide chlorhydrique. Le pK du couple H₂S/HS⁻ étant de l'ordre 6,6 à 80°C [23], la quasi-totalité des sulfures est, à pH = 3,5, sous forme de H₂S dissous.

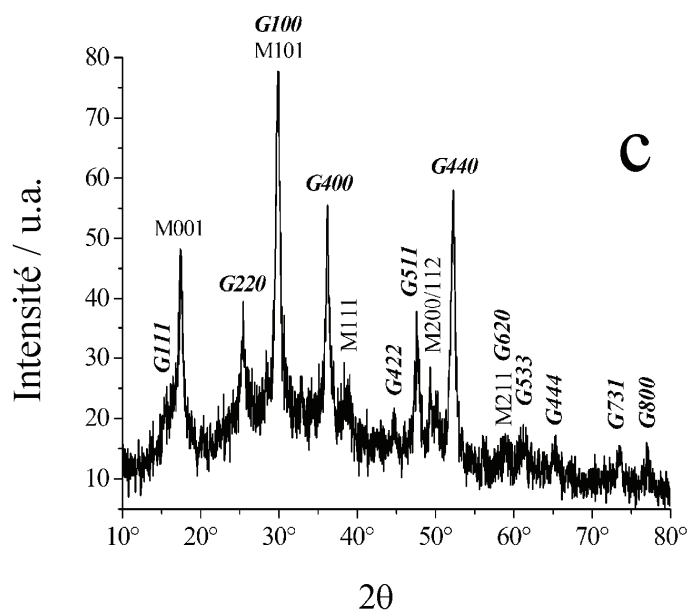
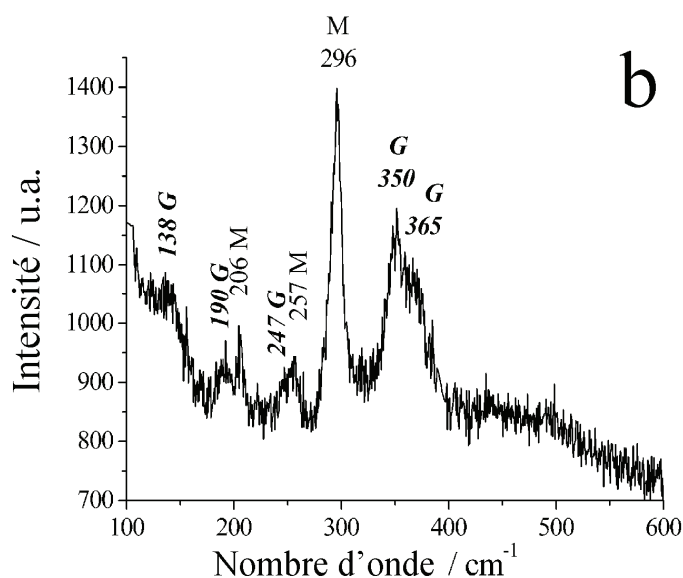
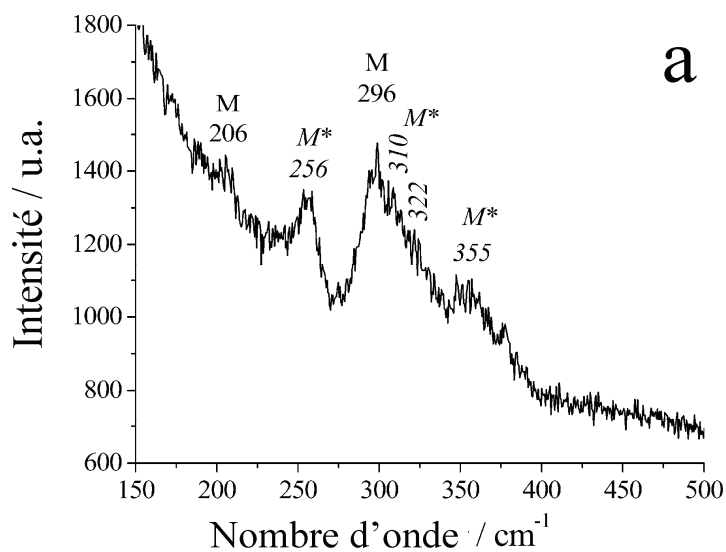


Figure III.13 :
Analyse des produits obtenus
suite à l'acidification (pH~4)
d'une suspension de
mackinawite obtenue à 80°C
au rapport Fe/S = 3/4

(a) Spectre Raman du
précipité quelques minutes
après l'ajout d'acide,

(b) spectre Raman et
(c) diffractogramme X du
précipité 4 jours plus tard

M = mackinawite,
M* = mackinawite
partiellement oxydée et
G = greigite

La suspension a ensuite été maintenue 4 jours à 80°C, à l'abri de l'air. Les analyses par DRX et micro-spectroscopie Raman sont présentées sur la *figure III.13*.

Le premier spectre (*III.13a*) est celui du précipité analysé quelques minutes après la fin de l'ajout d'acide. On note que ce spectre n'est déjà plus celui de la mackinawite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}$. Certes, la mackinawite est toujours présente, comme en témoigne le pic Raman à 296 cm^{-1} , mais d'autres bandes de vibration sont apparues, à 310 , 322 et 355 cm^{-1} . D'autre part, l'intensité du pic à 256 cm^{-1} a fortement augmenté. Ces caractéristiques spectrales sont celles de la mackinawite partiellement oxydée. Ce résultat montre que l'oxydation de la mackinawite en milieu acide anoxique débute comme sous l'effet de l'oxygène à température ambiante par une oxydation des cations Fe^{2+} au sein de la structure de la mackinawite.

Le second spectre (*III.13b*) et le diffractogramme X correspondant (*III.13c*) résultent de l'analyse du précipité après 4 jours de maintien à 80°C. Le diffractogramme indique que deux phases sont présentes, la mackinawite FeS et la greigite Fe_3S_4 . Sur le spectre Raman, on retrouve les pics caractéristiques de la mackinawite non oxydée $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}$, à 206 , 257 et 296 cm^{-1} . Les autres pics, à environ 138 , 190 , 247 , 350 et 365 cm^{-1} sont donc attribuables à la greigite.

La transformation de la mackinawite en greigite n'a été que partielle. Des analyses ont été effectuées sur des temps plus courts parallèlement à un suivi du pH de la suspension. La courbe (1) de la figure III.14 présente l'évolution du pH typiquement observé lors de la transformation de la mackinawite en greigite. On note que le pH augmente de sa valeur initialement basse (environ 3-3,5) à une valeur proche de la neutralité ($\sim 6,6$) en environ 2 heures. L'analyse Raman effectuée en parallèle (non présentée) montre que la transformation de la mackinawite en greigite ne s'opère que pendant ces trois premières heures. Autrement dit, la transformation s'arrête lorsque la suspension se retrouve proche de la neutralité. Ceci n'est pas surprenant si l'on considère que l'agent oxydant est le proton H^+ ou la forme acide des sulfures H_2S . La réaction globale s'écrit donc :



De l'acide étant consommé, le pH augmente. En parfaite cohérence avec les résultats exposés à la section III.2.1, la mackinawite ne se transforme plus lorsque le pH atteint une valeur proche de la neutralité.

Les mécanismes d'oxydation et de transformation de la mackinawite seront discutés en détail dans la section III.5.6.

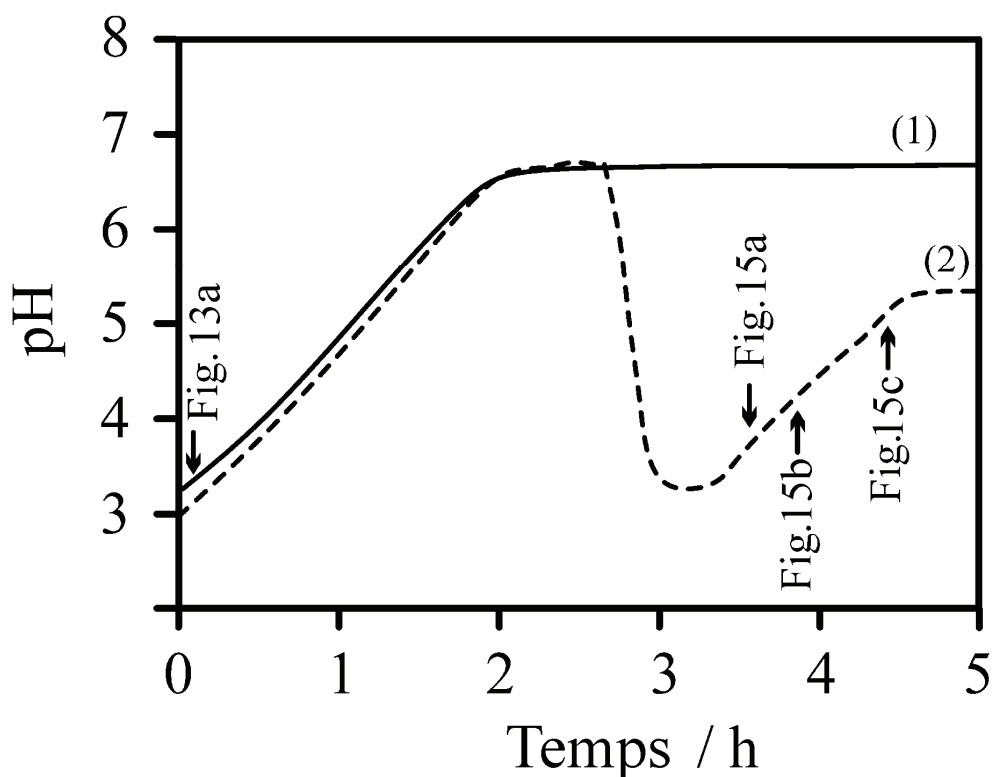


Figure III.14 : Evolution du pH lors de la transformation de la mackinawite en greigite.

Courbe (1) obtenue à l'issue d'une seule acidification ; courbe (2) obtenue avec deux acidifications. Les flèches mentionnent les temps de prélèvements et les figures correspondantes à suivre

La seconde courbe décrit une expérience similaire. Mais ici, une fois le pH stabilisé à ~6,6, de l'acide chlorhydrique a été ajouté une seconde fois, afin que le pH diminue de nouveau vers des valeurs situées entre 3 et 3,5. On note sur la courbe (2) que le pH augmente de nouveau avant de se stabiliser à environ 5,2 après environ 1,25 h. L'évolution du précipité a de nouveau été suivie par spectroscopie Raman. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure III.15. On observe clairement sur ces spectres la disparition progressive des composantes spectrales de la mackinawite. Au bout d'une heure, le pic principal situé à environ 298 cm^{-1} ne se distingue que difficilement. La stabilisation correspondante du pH sur la courbe (2) de la figure III.14 confirme d'ailleurs que la transformation est terminée. L'expérience a donc été arrêtée une fois la stabilisation du pH clairement établie, soit 3 heures après la ré-acidification.

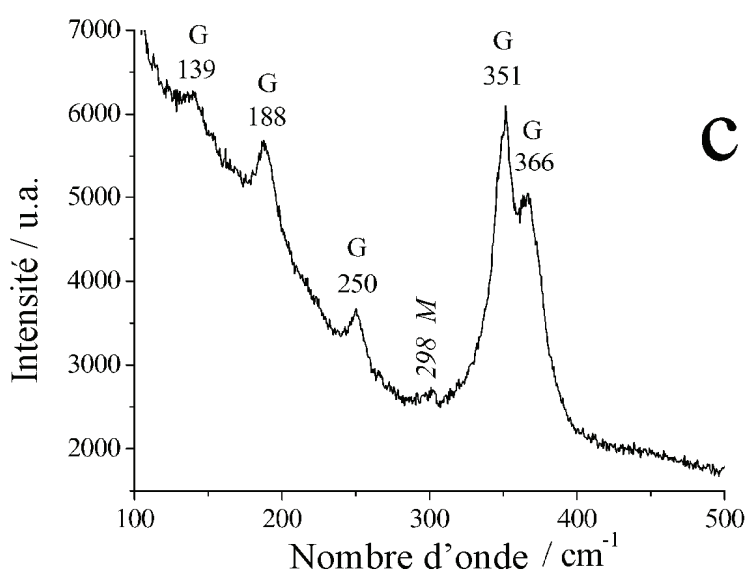
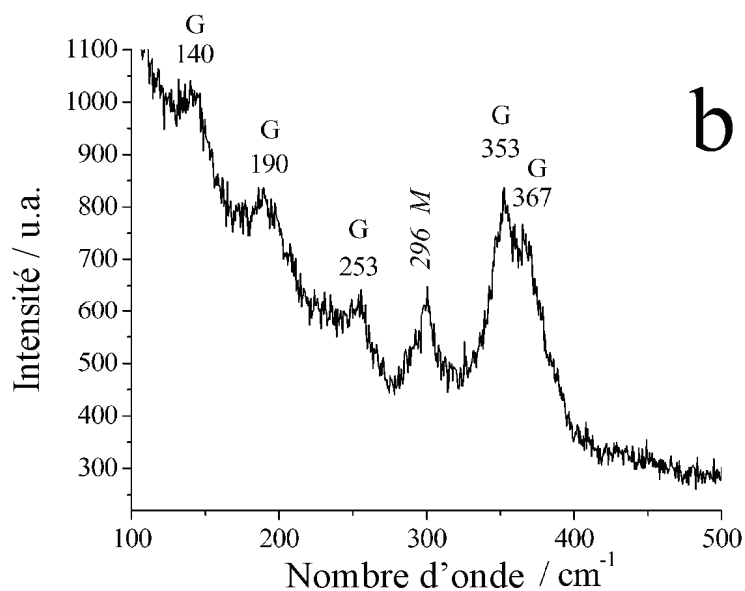
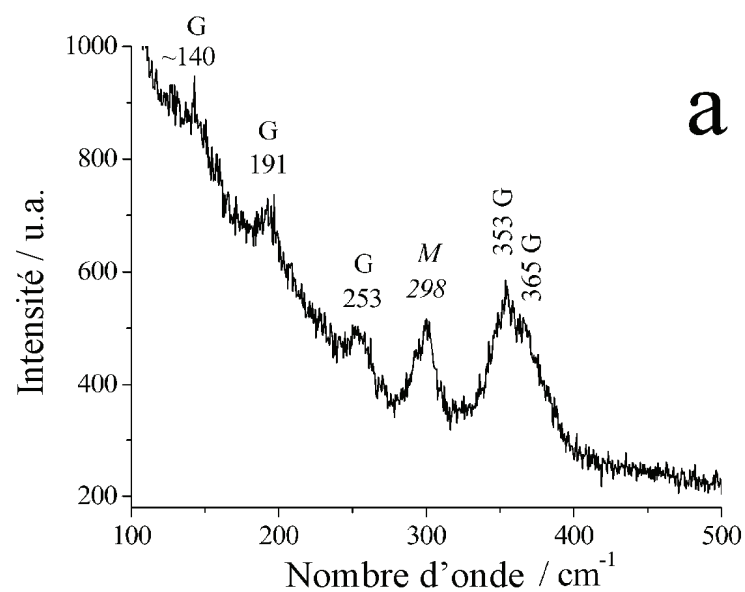


Figure III.15 : Analyse des produits obtenus suite à la seconde acidification (cf. figure III.14) d'une suspension de mackinawite obtenue à 80°C au rapport $\text{Fe/S} = \frac{3}{4}$.

Spectres Raman du précipité obtenus

15 minutes (a),

30 minutes (b)

et 60 minutes (c)

après l'ajout d'acide

Une analyse par diffraction X du précipité final a été effectuée (Figure III.16). Le diffractogramme est pour l'essentiel constitué des pics de diffraction de la greigite, notés Ghkl. On y observe en outre les pics principaux de la pyrite Phkl et le pic principal * de la magnétite. La formation de ces deux composés résulte probablement de l'exposition à l'air de la greigite lors de l'acquisition du diffractogramme (~3 h), selon la réaction :

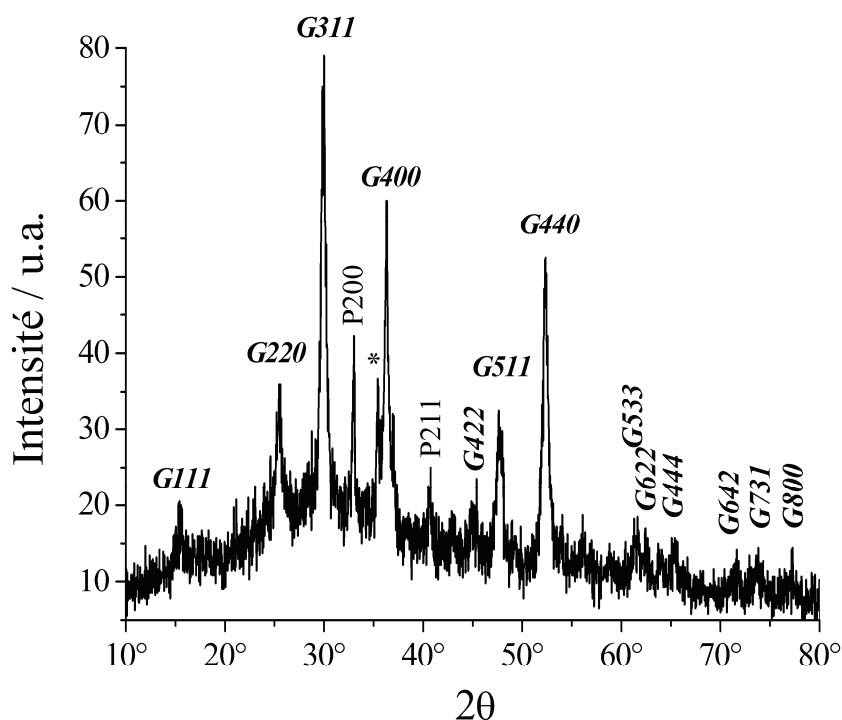
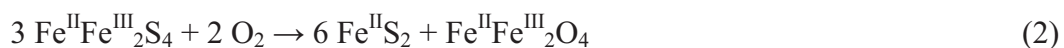


Figure III.16 : Analyse des produits obtenus suite à la seconde acidification (cf. figure III.14) d'une suspension de mackinawite obtenue à 80°C au rapport Fe/S = 3/4. Diffractogramme X du précipité final

Ceci permet d'établir sans ambiguïté que le spectre Raman de la figure III.15c est celui de la greigite. On note que ses deux principaux pics sont situés à 350 et 366 cm⁻¹. Nous avons supposé plus haut que la large bande située à 355 cm⁻¹ sur le spectre de la mackinawite partiellement oxydée pouvait correspondre à des modes vibratoires associés à l'élongation de la liaison Fe(III)-S. La même hypothèse peut donc être faite pour les deux pics principaux de la greigite, composé où les cations Fe(III) sont majoritaires. Les trois autres bandes plus faibles, à 139, 188 et 250 cm⁻¹ sont probablement dues à des modes de vibration de réseau.

III.5.3 Evolution de la mackinawite en milieu acide au rapport $Fe/S = 1/2$

La transformation de la mackinawite en milieu acide peut conduire à la pyrite, notamment par des mécanismes de dissolution-reprécipitation [17,18]. Dans le paragraphe précédent, la transformation en milieu anoxique conduit à la greigite par défaut de sulfures. Au rapport $Fe/S = 3/4$, il ne subsiste en effet pratiquement pas d'espèces sulfures en solution à l'issue de l'obtention de la greigite. Il en va différemment si la mackinawite est obtenue au rapport $Fe/S = 1/2$, qui correspond cette fois à la stœchiométrie de la pyrite FeS_2 .

La *figure III.17 (page suivante)* présente les analyses Raman et DRX du précipité obtenu au bout de 4 jours de maintien à 80°C d'une suspension de mackinawite préparée à $Fe/S = 1/2$ préalablement acidifiée (pH initial ~4).

Le diffractogramme X de la *figure III.17b* ne présente, à une exception près (désignée par le pic ∇), que les pics de diffraction de la pyrite et de la greigite. Le spectre Raman confirme la présence de ces deux phases. Notons que la pyrite se caractérise par un spectre constitué de deux pics intenses à 344 et 380 cm^{-1} , et d'une bande plus faible à 430 cm^{-1} (voir également *figure I.14 du chapitre I* page 28). Le pic de diffraction supplémentaire pourrait correspondre à de la marcasite, autre variété de FeS_2 .

En conclusion, il nous a été possible de préciser les conditions dans lesquelles la mackinawite FeS , première phase à précipiter à partir de $Fe(II)$ et $S(-II)$ dissous, se transformera ou non en milieu anoxique, et quel sera le résultat de cette transformation. Une telle connaissance détaillée, couplée à l'obtention des spectres Raman de ces composés, inconnus jusqu'à lors à l'exception de celui de la pyrite, peut permettre un diagnostic fin lors de l'étude des processus de corrosion d'un acier en présence de sulfures. En effet, l'évolution de la mackinawite est tributaire du pH et du rapport des concentrations Fe/S du milieu. L'observation de tel ou tel composé associé à des phénomènes de corrosion localisée pourrait donc être corrélée à et des concentrations en sulfures et à des pH locaux, ce qui devrait permettre de diagnostiquer l'ampleur et la gravité du phénomène.

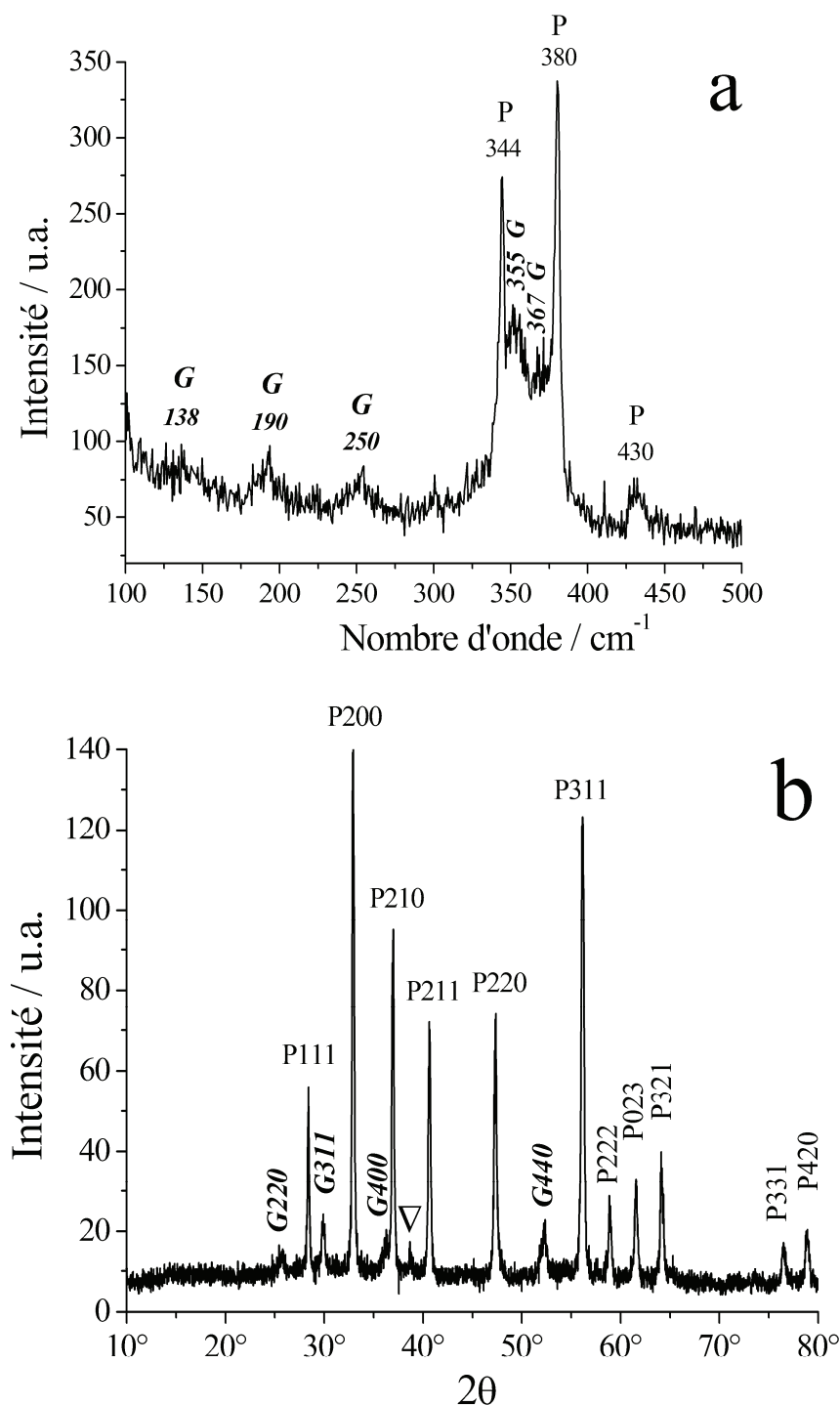


Figure III.17: Analyse des produits obtenus suite à l'acidification (pH~4) d'une suspension de mackinawite obtenue à 80°C au rapport Fe/S = ½

(a) Spectre Raman et (b) diffractogramme X du précipité 4 jours plus tard

III.5.4 Oxydation de la mackinawite en greigite à température ambiante en présence d'oxygène

La greigite peut être également produite de façon transitoire lors de l'oxydation sèche de la mackinawite par l'air [20]. Dans de telles conditions d'oxydation sèche, il est généralement admis que la greigite se forme à partir de la mackinawite via une transformation à l'état solide qui ne met en jeu qu'un réarrangement des cations Fe dans le réseau cubique à faces centrées des anions S^{2-} [15].

Rappelons que le processus d'oxydation de la mackinawite par l'oxygène conduit finalement aux oxyhydroxydes ferriques et au soufre. Par conséquent, la greigite ne peut constituer ici qu'un état intermédiaire.

De fait, lorsque des précipités de mackinawite ont été filtrés et exposés toujours humides à l'atmosphère, nous avons pu observer, ici et là, au cours du processus d'oxydation, de la greigite. Le phénomène est en effet inhomogène. Le spectre de la *figure III.18* a été obtenu en focalisant l'échantillon sur une zone sombre située au cœur d'une zone plus claire où prédominaient les oxyhydroxydes ferriques.

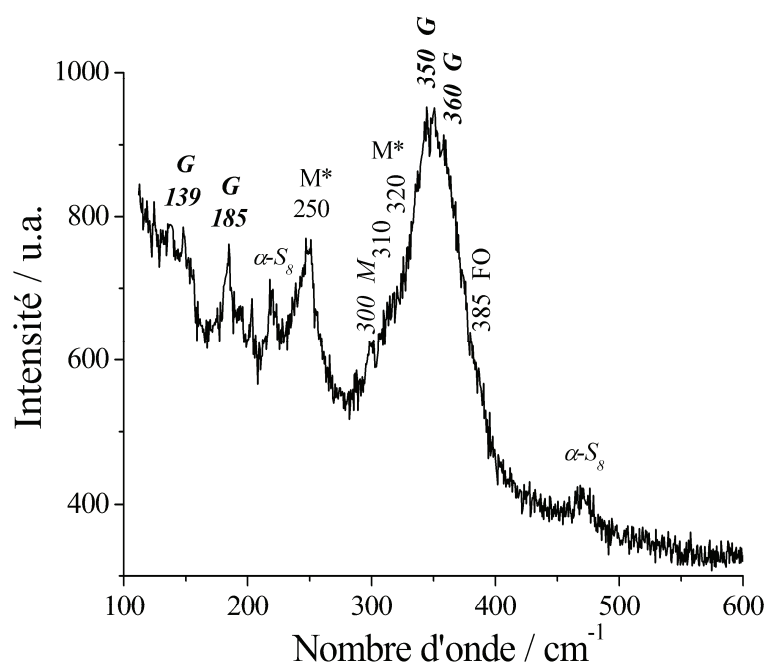


Figure III.18 : Spectre Raman de greigite obtenue par oxydation à l'air d'un précipité de mackinawite
 G = greigite,
 M = mackinawite,
 M^* = mackinawite partiellement oxydée et
 FO = oxyhydroxyde ferrique

Ce spectre est essentiellement constitué des bandes de vibration de la greigite, à 139, 185, 250, 350 et 360 cm^{-1} . Le pic à 250 cm^{-1} est inhabituellement important. En fait, la mackinawite partiellement oxydée et la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ donnent également lieu à des pics Raman à ce nombre d'onde. La mackinawite partiellement oxydée est identifiée par ailleurs par ses pics principaux à 310 et 320 cm^{-1} , la lépidocrocite par un pic à 385 cm^{-1} . Autrement dit, nous trouvons ici les trois étapes successives auxquelles conduit l'oxydation de la mackinawite dans ces conditions.

III.5.5 Mécanismes d'oxydation de la mackinawite

La greigite ne semble pouvoir se former qu'à partir d'un précurseur solide [15,20-22]. En particulier, en raison de similitudes structurales, la transformation de la greigite en mackinawite peut se faire à l'état solide sans impliquer de processus de dissolution - reprécipitation. L'oxydation sèche de la mackinawite en greigite a été ainsi beaucoup étudiée, à l'inverse du phénomène qui se produit en milieu acide à 80°C, et dont le mécanisme n'avait pas encore été élucidé [19].

III.5.5.a Oxydation à l'air de la mackinawite

La formation de la greigite lors de l'oxydation d'échantillons de mackinawite sous forme de pâte humide était attendue et le mécanisme en avait déjà été étudié [20]. Dans de telles conditions, le mécanisme de transformation solide-solide de la mackinawite en greigite est favorisé par rapport à des mécanismes de dissolution-reprécipitation. La greigite apparaît donc ici en tant que composé intermédiaire entre la mackinawite initiale et le mélange (oxyhydroxydes ferriques + soufre) final.

Mais la spectroscopie Raman nous a permis de démontrer que l'oxydation conduisait tout d'abord à la mackinawite partiellement oxydée, $\text{Fe}^{\text{II}}_{1-3x}\text{Fe}^{\text{III}}_{2x}\text{S}$. Ceci confirme que la première étape de l'oxydation, qui conduit à la greigite, implique effectivement une oxydation in situ des cations $\text{Fe}(\text{II})$ en $\text{Fe}(\text{III})$ dans la structure de la mackinawite. La transformation de la mackinawite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}$ en mackinawite partiellement oxydée $\text{Fe}^{\text{II}}_{1-3x}\text{Fe}^{\text{III}}_{2x}\text{S}$ implique cependant que des cations $\text{Fe}(\text{II})$ soient expulsés du solide et/ou que des anions $\text{S}(-\text{II})$ soient incorporés au solide. C'est également vrai pour la transformation de la mackinawite en greigite, puisque

la formule Fe_3S_4 peut aussi être écrite $\text{Fe}^{\text{II}}_{1/4}\text{Fe}^{\text{III}}_{1/2}\text{S}$, ce qui correspond à $x = 1/4$ dans la formule de la mackinawite partiellement oxydée. Dans l'étude détaillée [20] de l'oxydation sèche de la mackinawite, il a été observé que le processus produisait d'abord de la magnétite et du soufre élémentaire, avant que n'apparaisse la greigite. Il a alors été proposé que la formation de la greigite résulte d'interactions entre FeS et $\text{S}(0)$:

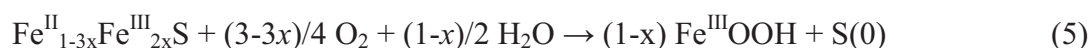


Cependant, l'oxydation produit avant toute chose la mackinawite partiellement oxydée. Le soufre élémentaire apparaît après ou conjointement (cf. figure III.11), et les autres phases, parmi lesquelles la greigite, apparaissent encore plus tard. Puisque la transformation se produit même en l'absence d'excès de sulfures ou de soufre, nous devons supposer qu'elle s'accompagne d'un rejet de cations $\text{Fe}(\text{II})$ du solide :



Nous n'avons détecté aucun composé associé aux ions Fe^{2+} et OH^- produits par cette réaction. Le phénomène restant limité ($x \leq 0.09$ selon [10]), il est probable que ces ions précipitent à la surface des cristaux de mackinawite pour y former un mince film d'oxyde difficilement détectable. Cette hypothèse est cohérente avec des études par spectroscopie de photoélectrons X de mackinawite dite « préoxydée », qui ont révélé la présence de liaisons Fe-O à la surface des particules [20].

La suite du processus d'oxydation conduit à la formation des oxyhydroxydes ferriques et du soufre élémentaire à partir de la mackinawite oxydée :



L'étape suivante est alors, comme proposé précédemment [20], la réaction (3) du soufre élémentaire avec la mackinawite qui conduit à la greigite. Enfin, la greigite est à son tour oxydée en oxyhydroxydes ferriques et en soufre $\alpha\text{-S}_8$.

III.5.5.b Oxydation de la mackinawite en conditions anoxiques en milieu acide à 80°C

Rappelons tout d'abord que ce phénomène d'oxydation ne se produit pas en milieu neutre au rapport $\text{Fe/S} = 1$. La mackinawite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}$ a persisté pendant 7 semaines à 96°C dans ces conditions, et même la mackinawite partiellement oxydée ne s'est pas formée. Ceci démontre qu'en l'absence d'autres oxydants que H^+ (H_2O) ou H_2S , un pH suffisamment bas est nécessaire pour que la mackinawite se transforme.

La transformation de la mackinawite via l'oxydation par H_2S peut se produire par un mécanisme de dissolution-reprécipitation [17,18]. Ce mécanisme prédomine dans des solutions dont le pH est voisin de 6, où l'espèce dissoute du fer majoritaire est le complexe FeS° [24]. A des pH plus bas, l'ion $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ prédomine et l'équilibre entre FeS et les espèces dissoutes s'écrit :



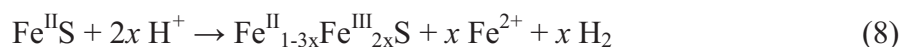
H_2S° désigne ici H_2S dissous. Les conditions d'équilibre sont données par :

$$\text{pK} = 2 \text{ pH} + \log([\text{Fe}^{2+}].[\text{H}_2\text{S}^\circ]) \quad (7)$$

La valeur de la constante pK est de 4,5 à 25°C [25]. On calcule donc qu'à $\text{pH} = 3,5$, l'équilibre est réalisé pour : $[\text{Fe}^{2+}] \sim [\text{H}_2\text{S}^\circ] \sim 0,056 \text{ mol L}^{-1}$. La concentration totale en fer est de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ce qui implique que 56% de la phase solide doit se dissoudre pour que l'équilibre soit atteint. Autrement dit, quand la solution est acidifiée jusqu'à $\text{pH} \sim 3,5$, la mackinawite tend à se dissoudre partiellement.

Cependant, à 80°C, une oxydation très rapide de la mackinawite a lieu. Elle conduit à la greigite via la mackinawite partiellement oxydée. Ce processus implique donc, comme l'oxydation sèche par l'oxygène, une oxydation in situ des cations Fe(II) en cations Fe(III) au sein de la structure de la mackinawite. La formation de la mackinawite partiellement oxydée (fig. III.11) l'atteste. Comme mentionné plus haut, cette transformation implique que des ions Fe^{2+} soient expulsés du solide ou que des ions S^{2-} soient incorporés au solide. Dans ces conditions acides la mackinawite tend à se dissoudre, ce qui doit plutôt favoriser le départ d'ions Fe^{2+} vers la solution.

En considérant que l'oxydant est le proton H^+ , la réaction s'écrit :

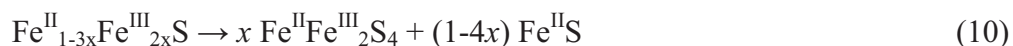


La mackinawite tend simultanément à se dissoudre :



La production d'ions S^{2-} tend à accroître le pH ($S^{2-} + H^+ \rightarrow HS^-$), comme observé expérimentalement. Cet accroissement du pH n'est pas extrêmement rapide (3 unités de pH en 2 heures), ce qui indique que la dissolution de la mackinawite (réaction 9) est plus lente que son oxydation (réaction 8).

Lorsque le pH augmente et que la solution tend à redevenir neutre, la cinétique de l'oxydation décroît rapidement. La transformation de la mackinawite reste alors incomplète. En outre, de la mackinawite re-précipite nécessairement à partir des espèces dissoutes. Notons au passage que lorsque cette transformation est incomplète, on obtient un mélange de greigite $Fe^{II}Fe^{III}_2S_4$ et de mackinawite $Fe^{II}S$. La mackinawite partiellement oxydée $Fe^{II}_{1-3x}Fe^{III}_{2x}S$ n'est plus présente. Il existe probablement une valeur limite de x au-dessus de laquelle ce composé n'est plus stable et se dismute en un mélange de mackinawite et de greigite suite à un réarrangement des cations Fe(III) au sein du réseau d'ions sulfures :



De même, après la ré-acidification de la solution, seule la mackinawite et la greigite sont observées. La mackinawite partiellement oxydée n'a pas pu être détectée. Deux hypothèses peuvent être avancées. La première consiste à admettre que la réaction est trop rapide pour que l'état intermédiaire constitué par la mackinawite partiellement oxydée puisse être détecté. La seconde hypothèse consiste à admettre que, lors des derniers stades de l'oxydation, la quantité de greigite augmente essentiellement via la croissance des cristaux existant. Autrement dit, la germination des cristaux de greigite impliquerait nécessairement le passage par un précurseur solide, c'est-à-dire la mackinawite partiellement oxydée, alors que la croissance des cristaux pourrait se faire via la solution.

Notons finalement que le rapport $\text{Fe/S} = \frac{3}{4}$ constitue un cas particulier. En effet, lorsque la mackinawite est intégralement oxydée en greigite, la réaction (1) a consommé l'ensemble des espèces sulfures et FeS_2 ne peut pas se former. Il n'en va pas de même, comme nous l'avons montré, au rapport $\text{Fe/S} = \frac{1}{2}$ où la quantité de sulfures est suffisante pour conduire jusqu'à la pyrite FeS_2 .

III.6 Conclusion : les analogues archéologiques

Dans un article récemment accepté, nous avons présenté un ensemble d'analyses, réalisées en collaboration avec l'équipe « archéomatériaux » du Laboratoire Pierre Süe (CEA Saclay), et focalisées sur les composés fer-soufre identifiés par micro-spectrométrie Raman sur des objets archéologiques de provenances, de natures et d'âges différents [26]. Dans la plupart des cas, les trois spectres Raman caractéristiques de la mackinawite (état nanocristallin, bien cristallisée, oxydée) ainsi que celui de la greigite ont été observés. Bien souvent, ce sont des spectres complexes, résultant de la superposition des composantes spectrales de différentes phases ou états caractéristiques de la mackinawite qui sont obtenus. De fait, sans le travail fondamental effectué pendant cette thèse, il aurait été impossible de comprendre la signification des données Raman relatives aux composés fer-soufre issus des analogues archéologiques. Globalement, ce qui est observé résulte de différents degrés de transformation de la mackinawite nanocristalline initiale.

Dans le cas de tels objets archéologiques, ces transformations résultent probablement pour l'essentiel d'une oxydation par l'oxygène de l'air, soit suite à des périodes d'exposition à l'oxygène de l'objet au cours de son histoire sur son lieu d'enfouissement, ou lors de son prélèvement et de sa manipulation ultérieure.

En conclusion, les effets d'une exposition à l'air d'échantillons de mackinawite synthétique permettent de rendre compte des différents spectres rencontrés lors de l'analyse d'objets archéologiques ferreux divers. Ceci démontre une fois de plus que la mackinawite et ses transformations éventuelles étaient réellement au cœur de la problématique acier/corrosion/bactéries sulfato-réductrices. L'étude complète décrite dans ce chapitre III va maintenant permettre d'aborder avec tous les éléments nécessaires le rôle des ions sulfures sur le comportement en milieu anoxique d'un acier déjà revêtu d'une couche protectrice de produits de corrosion carbonatés. Le chapitre 5 sera consacré à cette étude.

III.7 Références du chapitre III

- [1] J.A. Bourdoiseau, M. Jeannin, R. Sabot, C. Rémazeilles, Ph. Refait, *Corrosion Science* 50 (2008) 3247-3255.
- [2] Ph. Refait, J.A. Bourdoiseau, M. Jeannin, R. Sabot, C. Rémazeilles, *Interactions between sulphide species and components of rust*, in European Federation Corrosion Series n°59, The Institute of Materials, London, article sous press.
- [3] J.-A. Bourdoiseau, M. Jeannin, C. Rémazeilles, R. Sabot, Ph. Refait, *The transformation of mackinawite into greigite studied by Raman spectroscopy*, *Journal of Raman Spectroscopy*, sous presse.
- [4] E.B. Hansson, M.S. Odziemkowski, R.W. Gillham, *Corrosion Science* 48 (2006) 3767-3783.
- [5] S. Pineau, R. Sabot, L. Quillet, M. Jeannin, Ch. Caplat, I. Dupont-Morral, Ph. Refait, *Corrosion Science* 50 (2008) 1099-1111.
- [6] M. Wolthers, S.J. Van der Gaast, D. Rickard, *American Mineralogist* 88 (2003) 2007-2015.
- [7] H.Y. Jeong, J.H. Lee, K.F. Hayes, *Geochimica Cosmochimica Acta* 72 (2008) 493-505.
- [8] H. Ohfuji, D. Rickard, *Earth and Planetary Science Letters* 241 (2006) 227-233.
- [9] A.R. Lennie, S.A.T. Redfern, P.F. Schofield, D.J. Vaughn, *Mineralogical Magazine* 69 (1995) 677-683.
- [10] M. Mullet, S. Boursiquot, M. Abdelmoula, J.-M. Génin, J.-J. Ehrhardt, *Geochimica Cosmochimica Acta* 66 (2002) 829-836.
- [11] M.A.A Schoonen, H.L. Barnes, *Geochimica Cosmochimica Acta* 55 (1991) 1505-1514.
- [12] P. Taylor, T.E. Rummery, D.G. Owen, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 41 (1979) 1683-1687.
- [13] E. Drobner, H. Huber, G. Wächterhäuser, D. Rose, K.O. Stetter, *Nature* 346 (1990) 742-744.
- [14] M.A.A Schoonen, H.L. Barnes, *Geochimica Cosmochimica Acta* 55 (1991) 3491-3504.
- [15] A.R. Lennie, S.A.T. Redfern, P.E. Champness, C.P. Stoddart, P.F. Schofield, D.J. Vaughan, *American Mineralogist* 82 (1997) 302-309.

- [16] L.G. Benning, R.T. Wilkin, H.L. Barnes, *Chemical Geology* 167 (2000) 25-51.
- [17] D. Rickard, G.W. Luther III, *Geochimica Cosmochimica Acta* 61 (1997) 135-147.
- [18] D. Rickard, *Geochimica Cosmochimica Acta* 61 (1997) 115-134.
- [19] D. Rickard, G.W. Luther III, *Chemical Review* 107 (2007) 514-562.
- [20] S. Boursiquot, M. Mullet, M. Abdelmoula, J.-M. Génin, J.-J. Ehrhardt, *Physics and Chemistry of Minerals* 28 (2001) 600.
- [21] R.A. Berner, *J. Geology* 72 (1964) 293.
- [22] L.G. Benning, R.T. Wilkin, H.L. Barnes, *Chemical Geology* 167 (2000) 125.
- [23] J. Chivot, *Thermodynamique des produits de corrosion*, Collections Sciences et Techniques, Andra, (2004).
- [24] D. Rickard, *Geochimica Cosmochimica Acta* 70 (2006) 5779.
- [25] W. Davison, N. Phillips, B.J. Tabner, *Aquatic Science* 61 (1999) 23.
- [26] C. Rémazeilles, M. Saheb, D. Neff, E. Guilminot, K. Tran, J.-A. Bourdoiseau, R. Sabot, M. Jeannin, H. Matthiesen, Ph. Dillmann, Ph. Refait, *Journal of Raman Spectroscopy* 41 (2010) 1135-1143.

Chapitre IV

Synthèse de produits de corrosion sur acier en milieu carbonaté

<i>IV.1 Contexte</i>	89
<i>IV.2 Matériels et méthodes</i>	93
<i>IV.2.1 Matériau d'étude</i>	93
<i>IV.2.2 Electrolytes utilisés</i>	93
<i>IV.2.3 Le montage expérimental</i>	94
<i>IV.2.4 La procédure expérimentale</i>	94
<i>IV.3 Influence de la concentration en espèces carbonates</i>	95
<i>IV.3.1 Mesures du potentiel d'abandon</i>	96
<i>IV.3.2 Courbes de polarisation</i>	96
<i>IV.3.3 Synthèse des couches de rouille et chronoampérométrie</i>	98
<i>IV.4 Synthèse de couche de produits de corrosion dans des électrolytes contenant des ions hydrogénocarbonates et des ions sulfates</i>	105
<i>IV.5 Optimisation de la synthèse de sidérite sur acier</i>	112
<i>IV.6 Conclusions</i>	115
<i>IV.7 Références du chapitre IV</i>	117

Chapitre IV

Synthèse de produits de corrosion sur acier en milieu carbonaté

IV.1 Contexte

L'objectif de ce volet de l'étude consistait à développer et optimiser une méthodologie de synthèse de couches de sidérite. Pour ce faire, il est apparu indispensable de mieux comprendre les mécanismes associés à la formation des produits de corrosion carbonatés. Cette problématique n'est cependant pas nouvelle. En effet, même pour de faibles concentrations en espèces carbonatées, des composés spécifiques sont susceptibles de se former et les conditions favorables à la formation de ces composés ont déjà été spécifiées. Les deux principaux, susceptibles de se former en l'absence d'oxygène, sont :

- La sidérite FeCO_3 , très souvent observée sur les objets archéologiques prélevés dans les sols anoxiques [1-5]
- La rouille verte carbonatée, $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hydroxysel à valence mixte, observée en conditions anoxiques [6-8] comme en présence d'oxygène [9-11] dans les essais en laboratoire, mais jamais sur les analogues archéologiques.

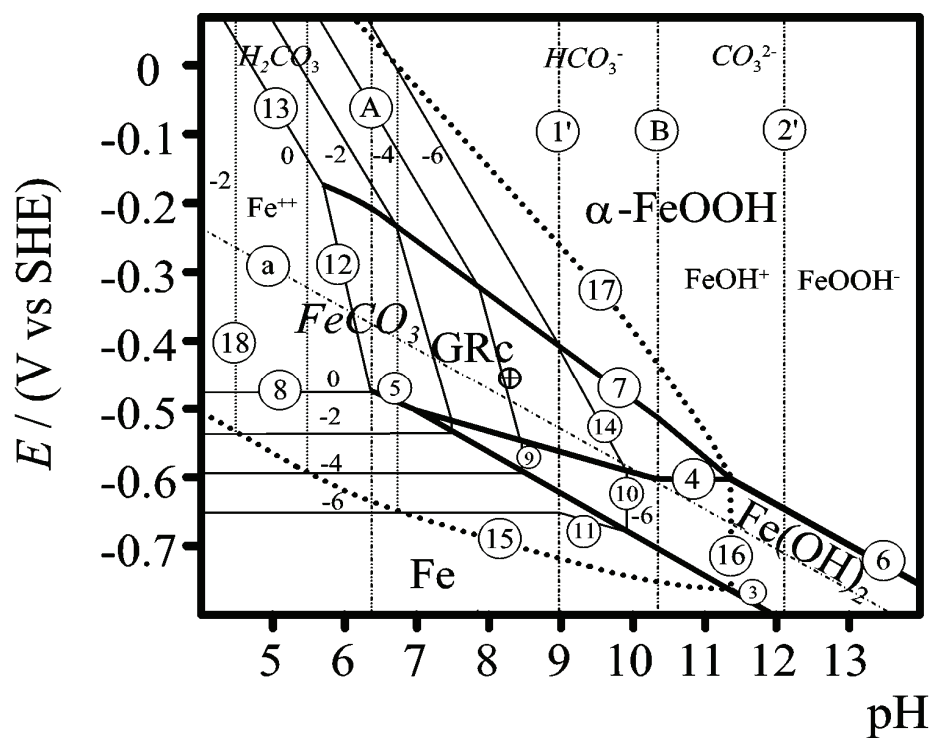
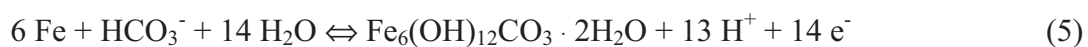


Figure IV.1 : Diagrammes d'équilibre tension-pH du fer en milieu carbonaté ($T = 25^\circ\text{C}$ et activité en espèces carbonatées = 0,1)

D'une manière générale, la thermodynamique montre que la rouille verte carbonatée est une phase métastable vis-à-vis de la sidérite. Sur la *figure IV.1*, extraite de la publication [11], sont superposés deux diagrammes d'équilibre tension-pH, tous deux tracés à 25°C pour une activité en espèces carbonates de 0,1. Le diagramme en traits pleins a été construit en considérant la rouille verte carbonatée (appelée ici GRc), le diagramme en pointillés a été construit en considérant la sidérite.

On note que le domaine de stabilité thermodynamique de la rouille verte carbonatée est situé intégralement à l'intérieur de celui de la sidérite. Ceci démontre la métastabilité de la rouille verte vis-à-vis de la sidérite. On notera en particulier que la ligne (15), correspondant à l'équilibre fer/sidérite, est situé ~200 mV sous la ligne (5) de l'équilibre fer/rouille verte. La sidérite est donc susceptible de se former à des potentiels notablement plus bas que la rouille verte carbonatée. Si l'on compare les deux équations correspondantes, on note que l'équilibre fer/sidérite varie plus rapidement avec l'activité en espèces carbonates que l'équilibre fer/rouille verte. Les équations s'écrivent en effet [10]:



$$E_h(5) = -0.12 - 0.0042 \log [\text{HCO}_3^-] - 0.0549 \text{ pH}$$



$$E_h(15) = -0.488 - 0.0296 \log [\text{HCO}_3^-] - 0.0296 \text{ pH}$$

A pH = 7, on calcule ainsi qu'il faudrait que l'activité en ions HCO_3^- soit proche de 10^{-8} pour que $E_h(5)$ soit plus faible que $E_h(15)$. A des concentrations en espèces carbonates aussi faibles il est peu probable que la rouille verte se forme. On tendrait plutôt à former un oxyde tel que Fe_3O_4 . Autrement dit, il est raisonnable de considérer que, pour des solutions neutres, la rouille verte est métastable vis-à-vis de la sidérite quelque soit la concentration en espèces carbonates.

Récemment, et tout au long de notre thèse, l'importance d'un autre produit corrosion carbonaté a été mise en évidence. Ce composé, un hydroxycarbonate ferreux de formule $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, appelé chukanovite, a été découvert sur certains analogues archéologiques [12,13]. Il a ensuite pu être observé sur un acier dans l'argile à 90°C [14]. Il est ainsi apparu indispensable de revisiter les travaux antérieurs.

Dans la publication [6], les effets de la concentration en bicarbonate, du pH et de la température sont étudiés. Une figure récapitulative est alors présentée (*Figure IV.2* page suivante). Trois composés sont observés selon les valeurs de ces trois paramètres :

- La sidérite
- La rouille verte carbonatée $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$
- Une phase FeOOH amorphe avec des carbonates adsorbés (FeOOH).

En réalité, cette dernière phase était la chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, comme confirmé par l'auteur principal de ces travaux [15]. Cette erreur est due au fait que cette phase n'avait à l'époque pas encore été découverte.

On note sur cette figure qu'à 25°C la chukanovite n'a pas été observée tandis que la rouille verte carbonatée est prédominante, pour tout pH au-dessus de 8, aux faibles concentrations en espèces carbonates, c'est-à-dire pour $[\text{HCO}_3^-] < 0,3 \text{ M}$. Ceci est en complet désaccord avec les analyses faites sur les objets archéologiques, où, dans des sols caractérisés par une concentration en carbonates bien plus faible, seules ont été observées la sidérite et la chukanovite [1-5,12,13]. Ce point est peut-être à relier à la métastabilité de la rouille verte : la rouille verte carbonatée semble se former plus facilement que la sidérite mais, étant métastable, elle est vouée à se transformer à plus ou moins longue échéance.

A l'inverse, à 90°C, la chukanovite devrait prédominer aux fortes concentrations en carbonates. Une publication ultérieure des mêmes auteurs [7] montre un résultat à cette même température et pour une concentration de 1 M en NaHCO_3 où la sidérite est le principal produit de corrosion. Il est confirmé dans ce même article que pour une telle concentration en carbonate, pour des teneurs en O_2 dissous comprises entre 0,1 et 1,5 ppm, la sidérite se forme, accompagnée de la magnétite Fe_3O_4 . La différence entre les travaux [6] et [7] est le procédé de synthèse des produits de corrosion. Dans le premier cas [6], une polarisation anodique de l'acier est réalisée, dans le second cas [7], l'électrode est au potentiel d'abandon.

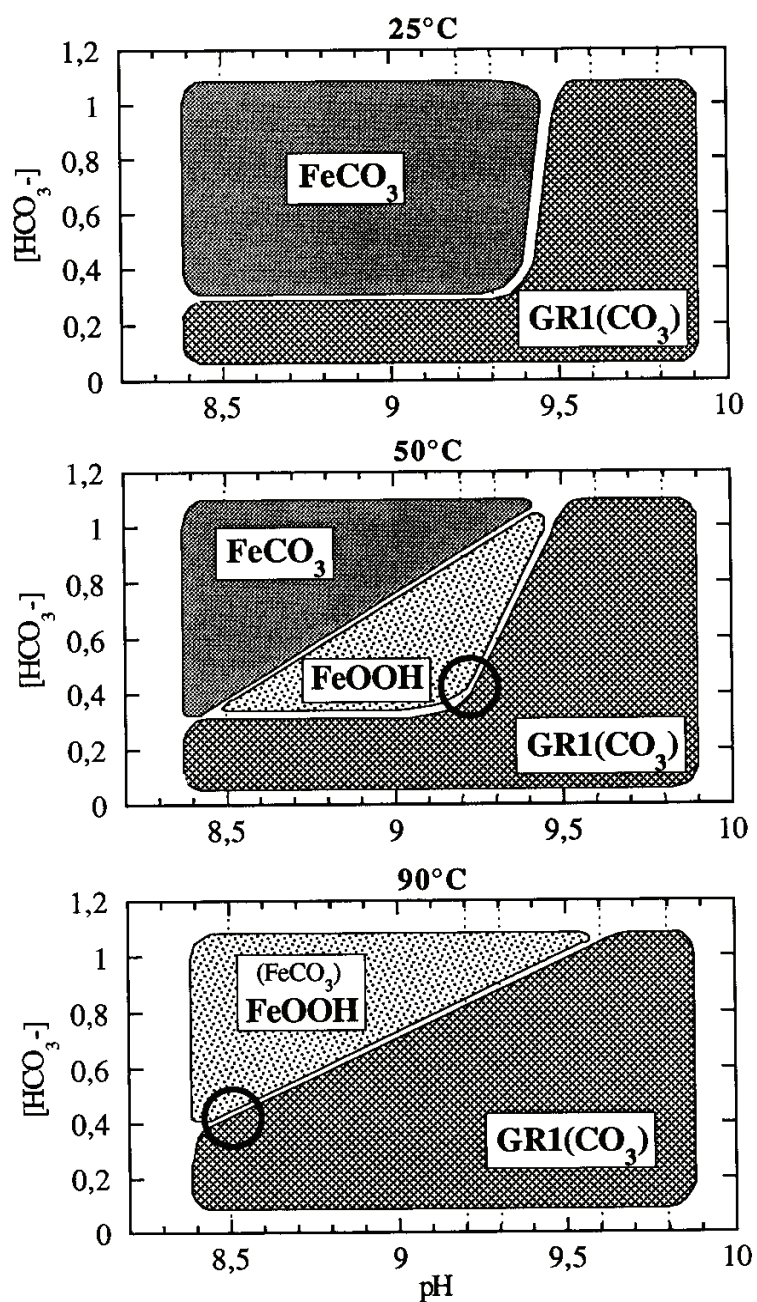


Figure IV.2 : Domaines de prédominance à différentes températures des produits de corrosion carbonatés en fonction du pH et de la concentration en ions hydrogénocarbonates [6]

En conclusion, il est apparu nécessaire de se pencher une nouvelle fois sur la nature des composés se formant sur acier dans les milieux carbonatés.

IV.2 Matériels et méthodes

IV.2.1 Matériau d'étude

L'objectif est ici de déterminer l'influence du milieu environnant sur la nature de la couche de produits de corrosion se formant sur un acier non allié contenant environ 0,10 % C. L'acier E24 a été utilisé à titre d'exemple (voir tableau II.1, chapitre II), sachant que l'on peut raisonnablement considérer que la nature de la couche de produits de corrosion sera la même pour des aciers similaires.

La préparation des électrodes a été décrite au chapitre II.

IV.2.2 Electrolytes utilisés

Les milieux utilisés pour les tests de corrosion sont des solutions aqueuses préparées avec de l'eau Milli-Q comme solvant. Les produits chimiques utilisés sont de grade « pur » (moins de 2% d'impuretés), de chez Sigma Aldrich. Nous nous sommes, dans la première partie de l'étude relative au rôle de la concentration en espèces carbonates, focalisés sur des solutions ne contenant que NaHCO_3 ou des mélanges de NaHCO_3 et Na_2SO_4 . Le tableau IV.1 présente les cinq solutions considérées.

Solutions	Concentration (mol/L)		pH (± 0.1)
	NaHCO_3	Na_2SO_4	
Bicarbonatées	0,003	-	8.4
	0,1	-	8.4
	1	-	8.4
Mélanges sulfates et bicarbonates	0,03	0,03	8.35
	0,003	0,03	8.3

Tableau IV.1 : Electrolytes utilisés et pH mesurés avant les expériences

IV.2.3 Le montage expérimental

Lorsque les tests de corrosion sont effectués dans une cellule à simple compartiment, il n'y a pas de contrôle de la température par thermostat. La température est dite « ambiante » (entre 20 et 25°C, mais les séries d'expérience se suivant de près dans le temps les variations de température sont minimales. La température aura été ainsi le plus souvent voisine de 22°C). Lorsque les tests sont effectués dans une cellule thermostatée, la température est contrôlée (dans notre cas, la température sera fixée à 80°C). Pour pouvoir suivre le comportement électrochimique de la surface, un montage classique à trois électrodes a été utilisé. Il inclut :

- Electrode de travail : échantillon d'acier, surface active tournée vers le haut (sauf indication contraire)
- Electrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS en français, $E = + 241$ mV/ESH), les interactions avec les chlorures libérés par ce type d'électrode de référence sont minimisées, le cas échéant, grâce à une allonge de Luggin
- Contre-électrode : grille de platine de grande surface par rapport à l'électrode de travail : les lignes de courant sont donc peu perturbées
- Potentiostat PGP 201 (Radiometer Analytical)
- Ordinateur sous windows 2000 et logiciel d'acquisition propre au LEMMA

IV.2.4 La procédure expérimentale

Pour les expériences en conditions anoxiques, deux procédures ont été utilisées :

- (i) Les solutions ont été désaérées au préalable via un flux d'argon pendant 30 minutes (pour 500 mL). Le flux d'argon a ensuite été maintenu pendant l'expérience soit en 'bullant' dans la solution, soit en maintenant une nappe d'argon au dessus de la solution ; en effet l'argon est plus lourd que l'air.
- (ii) Certaines expériences ont été effectuées en boîte à gants, à la valeur minimale de la teneur en O₂ (environ 1 ppm).

Remarque : Rappelons que la boîte à gants permet un contrôle optimal de la teneur en O₂, donc une maîtrise des conditions anoxiques du milieu, et ce sur le long terme, mais ne permet de travailler qu'à température ambiante. C'est pourquoi la procédure consistant à maintenir une cellule électrochimique sous flux d'argon, permettant de travailler à n'importe quelle température, a été développée en parallèle.

- La solution n'a pas été agitée, sauf par le flux d'argon le cas échéant.
- La température a été soit ambiante ($\sim 22^{\circ}\text{C}$), soit thermostatée à 80°C .
- Le potentiel d'abandon E_{ab} a été mesuré pendant un laps de temps défini (15 minutes jusqu'à plusieurs heures) juste après l'immersion de l'échantillon.
- Les courbes de polarisation ont été également tracées juste après l'immersion avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.
- L'électrodéposition de couches de rouille modèles a été effectuée par voie potentiostatique et le courant global traversant la surface active de l'électrode a été enregistré. La méthode chronoampérométrie ainsi utilisée permet de suivre l'évolution de la couche électrodéposée et ses effets sur la dissolution du métal. Le potentiel imposé a été choisi en fonction des courbes de polarisation et du potentiel d'abandon de l'échantillon. L'objectif était d'accélérer modérément la dissolution (anodique) de l'acier. En effet, pour former la sidérite et d'autres produits de corrosion typiques des milieux anoxiques, il faut éviter de former des ions Fe(III). A priori, il convient donc d'éviter d'appliquer des potentiels trop élevés.
- La durée de synthèse des couches de 'rouille' a été comprise entre 16 et 24 heures. A l'issue, un rinçage à l'eau MilliQ et un séchage sous Argon ont été effectués, ou alors une lamelle de verre (ou une couche de glycérol) a été apposée sur la surface humide pour la protéger d'une trop rapide oxydation à l'air libre le temps de faire les analyses de surface.
- L'analyse des dépôts formés a été effectuée à **l'œil nu**, au **microscope** optique (et loupe binoculaire), par **μ -spectroscopie Raman** (*spectromètre LabRAM HR JOBIN YVON, voir chapitre II*), par **diffraction des rayons X (DRX)** (*diffractomètre BRUKER-AXS D8 ADVANCE, voir chapitre II*), et **microscopie électronique à balayage (MEB)** (*de marque PHILIPS FEI Quanta 200F, voir chapitre II*)

IV.3 Influence de la concentration en espèces carbonates

L'objectif de cette première partie était de préciser la nature du produit obtenu à température ambiante, en milieu très pauvre en oxygène, en fonction de la concentration en NaHCO_3 . L'influence des ions sulfates, présents dans l'eau du site de stockage a également été abordée (voir *tableau IV.1*).

IV.3.1 Mesures du potentiel d'abandon

Dans les solutions considérées, la valeur du potentiel d'abandon a été mesurée entre -715 et -730 mV/ECS pour les deux solutions moins concentrées en NaHCO_3 et entre -770 et -775 mV/ECS pour la solution la plus concentrée (voir *Figure IV.3*). Ces valeurs, très basses dès l'immersion de l'acier, témoignent de la nature désaérée de l'électrolyte. Dans une solution aérée, le potentiel d'abandon initial est en général bien plus élevé en raison de la présence d'un film d'oxyde pré-existant formé à l'air. Il décroît rapidement alors que le film d'oxyde se dissout. La légère décroissance du potentiel observée ici à la suite de l'immersion de l'acier dans la solution pourrait également être due à la dissolution progressive du film d'oxyde pré-existant.

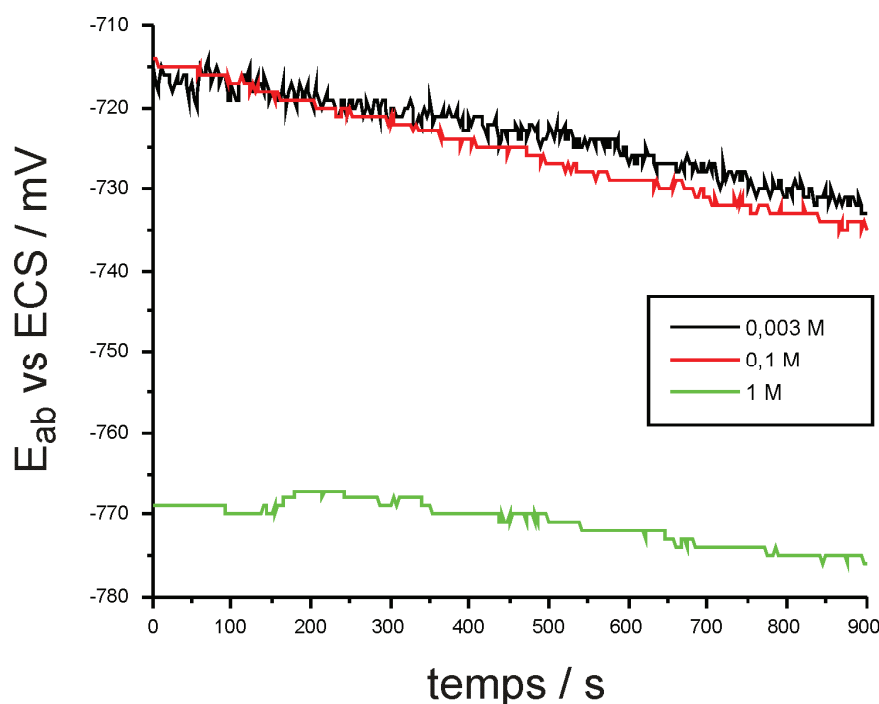


Figure IV.3 : Mesures de E_{ab} dans les trois solutions carbonatées considérées

IV.3.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation obtenues, où le logarithme de la densité de courant est représenté en fonction du potentiel, sont regroupées sur la *figure IV.4*. (page suivante) Nous pouvons observer que le comportement électrochimique du métal dépend de la concentration en NaHCO_3 . En effet, dans le domaine de potentiel exploré (de -1200 mV/ECS à -400 mV/ECS) et pour une forte concentration (1 M et 0,1 M), on observe sur les courbes (**b** et **c**)

une croissance de la densité de courant dans le domaine actif suivie d'une diminution correspondant à une relative passivation du métal et donc à une diminution de la vitesse de corrosion. Le maximum d'activité est situé à environ -600 mV/ECS. En revanche, pour la solution de concentration faible (0,003 M), la cinétique de corrosion du métal croît régulièrement avec le potentiel (courbe **a**).

Dans le domaine cathodique, le logarithme de la densité de courant varie linéairement avec le potentiel. La cinétique est donc contrôlée par le transfert de charges. En milieu anoxique, la seule réaction cathodique est en effet la réduction de l'eau (H_2O ou H^+). En présence d'oxygène, la réaction cathodique est souvent, au moins partiellement, contrôlée par la diffusion.

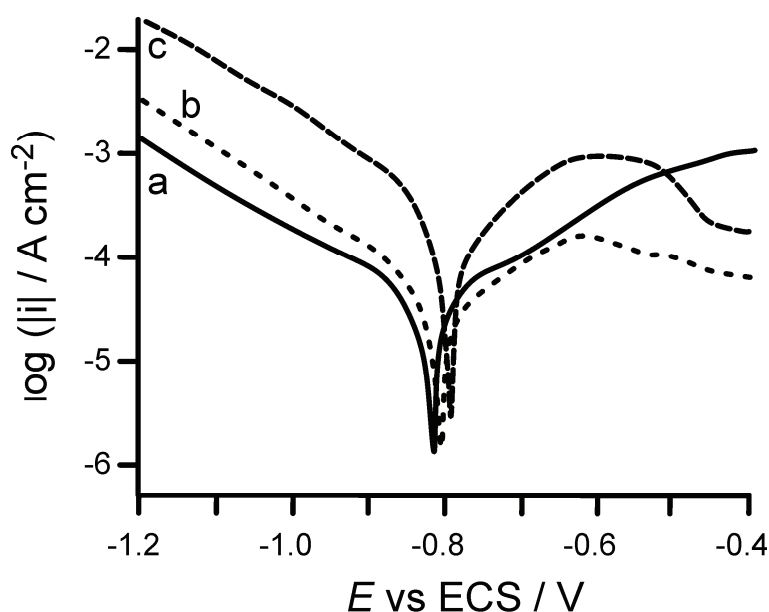


Figure IV.4 : Courbes de polarisation de l'acier E24, $dE/dt = 1 \text{ mV/s}$, dans les solutions bicarbonatées considérées, à température ambiante et sous flux d'argon. $[\text{NaHCO}_3] = 0,003\text{M}$ (a), $0,1 \text{ M}$ (b) et 1 M (c)

IV.3.3 Synthèse des couches de rouille et chronoampérométrie

Pour synthétiser des couches de produits de corrosion sur acier dans les milieux bicarbonatés, les polarisations anodiques ont été faites à des potentiels E_{imp} compris entre $E_{ab} + 100$ mV et $E_{ab} + 200$ mV. Cette plage de potentiel correspond, pour les deux concentrations les plus élevées en NaHCO_3 , à la fin du domaine actif, où la dissolution de l'acier est donc la plus rapide (voir figure IV.4).

Quelques courbes chronoampérométriques, où la densité de courant i est représentée en fonction du temps t , sont données à titre d'exemples sur la figure IV.5. On notera que l'ordre de grandeur de la densité de courant initiale, comprise entre 0,1 et 1 mA/cm², est cohérent avec la valeur correspondante lue sur les courbes de polarisation.

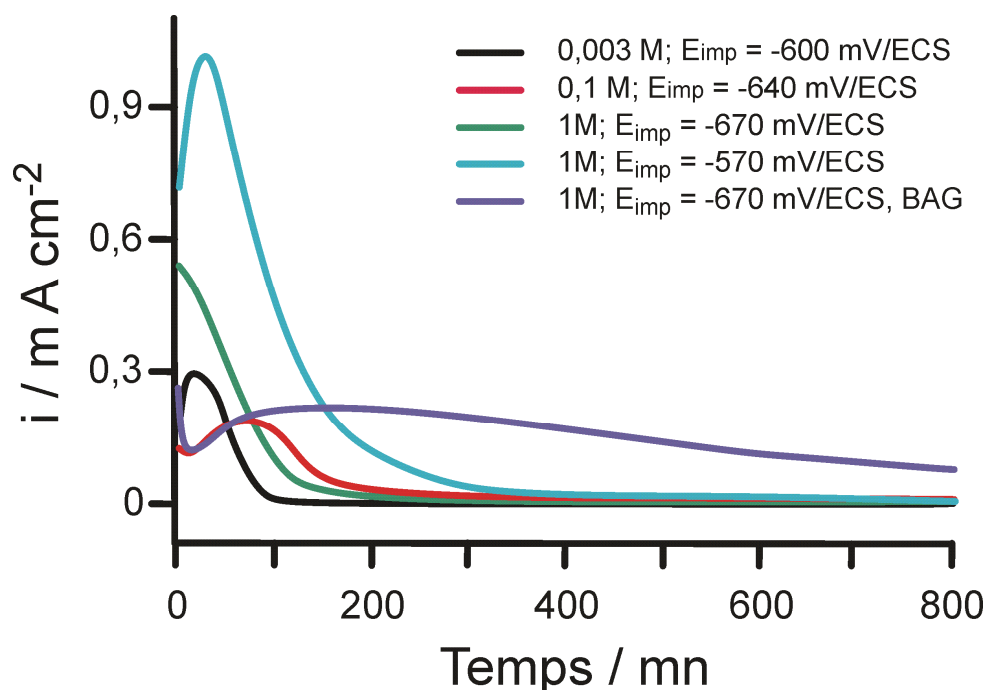


Figure IV.5 : Courbes chronoampérométriques obtenues par polarisation anodique d'électrodes d'acier dans des solutions de 0,003 M, 0,1 M et 1 M en NaHCO_3 . (BAG = boîte à gants)

En observant les courbes $i = f(t)$, on note que la densité de courant i baisse très rapidement et tend vers zéro, dans tous les cas sauf avec la solution 1 M NaHCO_3 dans la boîte à gants. Ces résultats impliquent que la surface d'acier est progressivement bloquée en raison de la précipitation des produits sur l'électrode et/ou de la formation conjointe d'un film d'oxyde passif. En réalité, on observe même des valeurs négatives du courant, signalant qu'au potentiel constant imposé, le courant est devenu globalement cathodique. Ceci correspond à un ennoblissement notable de l'électrode qui rend plausible la formation d'un film passif d'oxyde sous la couche de produits carbonatés.

Le courant décroît beaucoup plus lentement pour l'expérience effectuée dans la boîte à gants. D'où peut provenir cette différence ? A priori, le flux d'argon utilisé pour désaérer l'électrolyte hors de la boîte à gants, provoquant une agitation de celui-ci, doit favoriser le transport des espèces réactives vers l'interface acier / électrolyte. Ceci pourrait effectivement accélérer la formation des produits de corrosion sur la surface par rapport au système totalement statique réalisé dans la boîte à gants.

Enfin, pour le potentiel imposé $E_{\text{imp}} = -570 \text{ mV/ECS}$ à l'acier dans la solution 1 M NaHCO_3 , on note que la dissolution initiale est plus rapide, et donc que le blocage de l'électrode est retardé. Le phénomène reste cependant qualitativement identique à celui observé à -670 mV/ECS .

Les analyses des produits constituant la couche de rouille synthétisée via les expériences décrites ci-dessus pour la plus faible concentration en NaHCO_3 sont présentées sur les *figures IV.6 et IV.7* qui suivent.

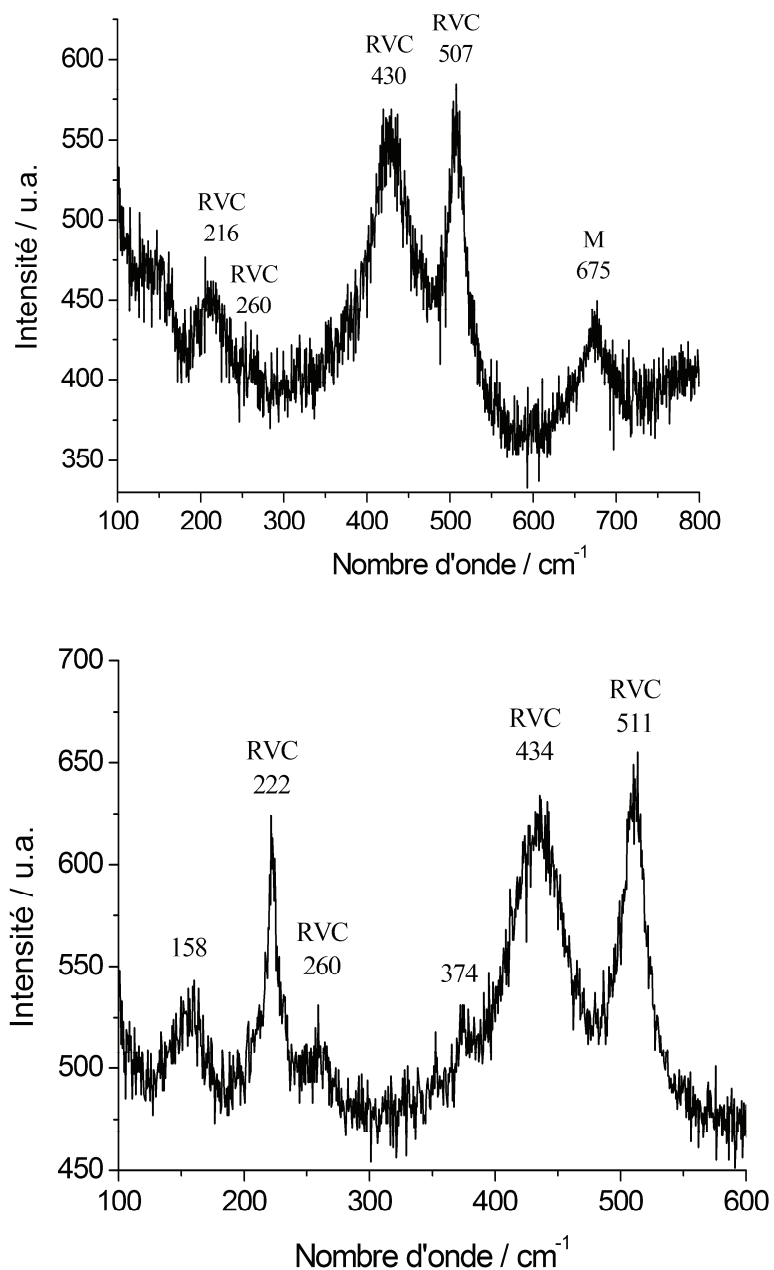


Figure IV.6 : Spectres Raman des produits obtenus après 20 heures de polarisation anodique à température ambiante en milieu anoxique sous flux d'argon pour la concentration la plus faible (0,003 M) en NaHCO_3 . RVC : pour rouille verte carbonatée et M : pour magnétite

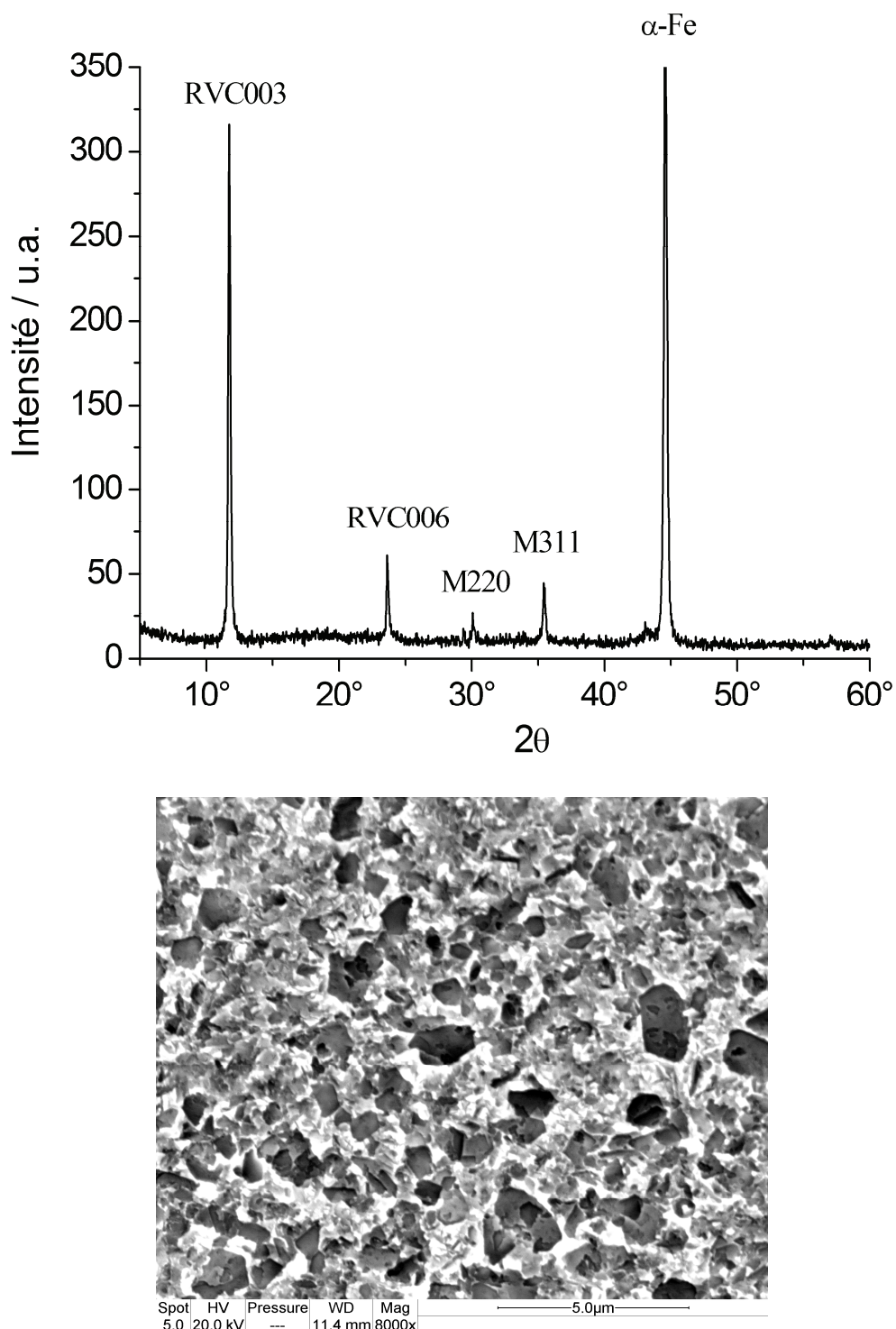


Figure IV.7 : Diffractogramme X et photographie MEB des produits obtenus après 20 heures polarisation anodique avec la solution 0,003 M NaHCO_3 sous flux d'argon. RVC : pour rouille verte carbonatée et M : pour magnétite (α -Fe étant la principale phase du substrat)

Pour la concentration la plus faible (0,003 M), le principal produit est la rouille verte carbonatée, c'est-à-dire l'hydroxycarbonate à valence mixte Fe(II-III). Elle est cependant accompagnée de la magnétite Fe_3O_4 . Bien entendu, la stabilité des composés carbonatés va en diminuant lorsque la concentration en espèces carbonates diminue. A la limite, c'est-à-dire en l'absence de carbonates, seule la magnétite devrait être obtenue. Notons que les analyses par DRX et spectroscopie Raman sont parfaitement cohérentes. De même l'image MEB de la *figure IV.7* montre essentiellement des plaquettes de forme plus ou moins hexagonales, correspondant à la rouille verte.

Pour la concentration moyenne (0,1 M), seule la rouille verte carbonatée se forme. Un spectre Raman typique est présenté sur la *figure IV.8* ci-dessous.

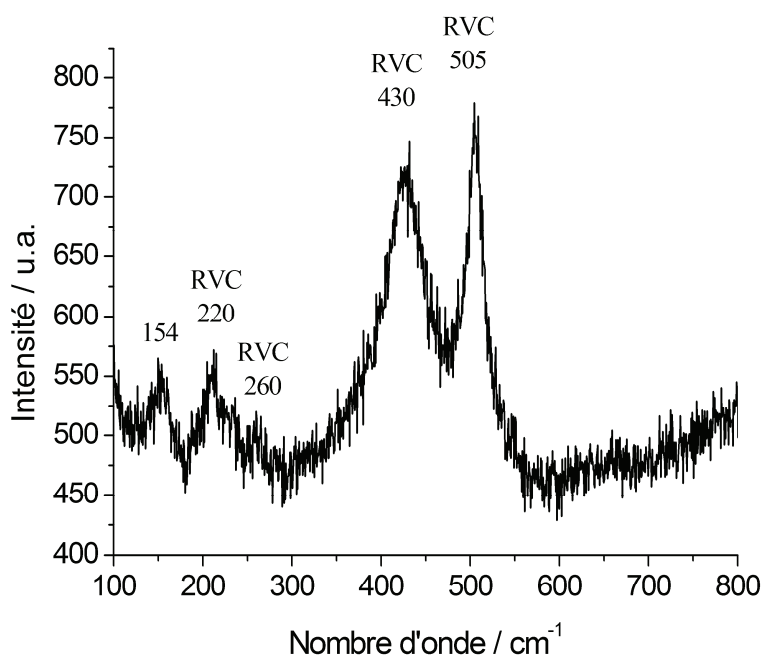


Figure IV.8 : Spectre Raman du produit obtenu après 20 heures de polarisation anodique à température ambiante en milieu anoxique sous flux d'argon pour une concentration de 0,1 M en NaHCO_3 . RVC : pour rouille verte carbonatée.

Enfin, comme le montre les analyses par spectroscopie Raman et diffraction X de la *figure IV.9*, le produit obtenu dans la solution 1 M NaHCO_3 est la sidérite FeCO_3 . Le résultat a été le même pour toutes les conditions expérimentales considérées, c'est-à-dire quelque soit le potentiel imposé et quelque soit la procédure utilisée pour la désaération (flux d'argon ou boîte à gants).

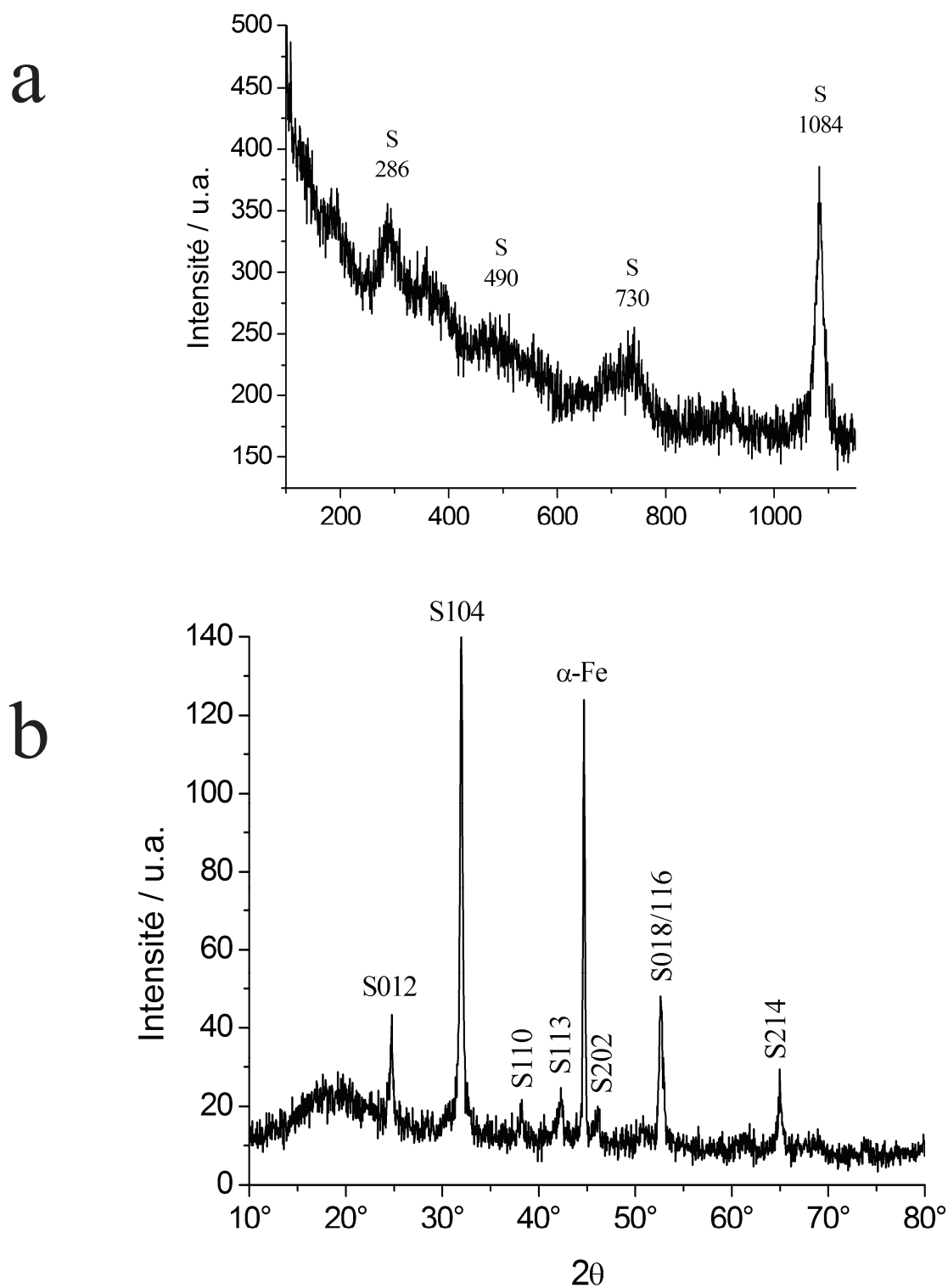


Figure IV.9 : Analyse par μ -spectroscopie Raman (a) et DRX (b) des produits de corrosion de l'acier E24 après 16 heures de polarisation anodique dans la solution 1 M NaHCO_3

En conclusion, nous trouvons ici des résultats cohérents avec ceux mentionnés dans la littérature pour une température de 25°C, pour des produits formés sous polarisation anodique. Dans la publication [6] (voir aussi figure IV.2), la rouille verte a été obtenue, dans des solutions de pH voisin de 8,5, pour des concentrations en espèces carbonates allant de 0,05 M à 0,2 M, tandis que la sidérite a été obtenue pour des concentrations allant de 0,4 M à 1 M. Notons que dans cette étude antérieure, toutes les solutions carbonatées contenaient en outre 0,1 M de NaCl afin d'éviter la passivation de l'électrode. Pour la mise au point de la méthodologie de synthèse de sidérite, décrite plus loin, nous utiliserons de même des solutions constituées de NaHCO₃ et NaCl, pour éviter les phénomènes de passivation observés dans les solutions ne contenant que NaHCO₃.

Les très faibles concentrations n'ont pas été étudiées dans la publication [6]. Néanmoins, les mêmes auteurs ont pu obtenir de la rouille verte sur un acier non polarisé à 90°C dans une solution de 0,001 M en espèces carbonates [7]. La rouille verte carbonatée était, comme observé ici avec la solution de 0,003 M en NaHCO₃, accompagnée d'oxydes et d'oxyhydroxydes, notamment la magnétite. Nos résultats confirment donc que la rouille verte se forme effectivement dans des solutions très faiblement concentrées en espèces carbonates, conjointement à la magnétite, la phase qui serait la seule à se former en l'absence de carbonates.

Enfin, signalons que nous n'avons pas non plus mis en évidence, dans les conditions expérimentales considérées, la formation de chukanovite.

IV.4 Synthèse de couche de produits de corrosion dans des électrolytes contenant des ions hydrogénocarbonates et des ions sulfates

La même procédure a été utilisée pour synthétiser des couches de produits de corrosion dans des électrolytes contenant à la fois espèces carbonates et sulfates. L'étude de tels milieux est inhérente au sujet de notre thèse : en effet, l'influence de bactéries sulfurogènes ne peut être envisagée que si le milieu contient des ions sulfates susceptibles d'alimenter le métabolisme des micro-organismes et donc de conduire à la bio-génération d'espèces sulfures. Il nous a donc semblé important d'au moins aborder l'étude du comportement de l'acier E24 dans des milieux carbonatés et sulfatés.

Dans un premier temps, nous avons utilisé une solution contenant 0,03 M de Na_2SO_4 et 0,003 M de NaHCO_3 . Le rapport $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ est donc ici égal à 10. Dans un deuxième temps, ce rapport a été porté à 1 en augmentant la concentration en carbonates. L'électrolyte concerné contient donc 0,03 M de Na_2SO_4 et 0,03 M de NaHCO_3 . La figure IV.10 présente les courbes de polarisation obtenues dans chacun de ces électrolytes.

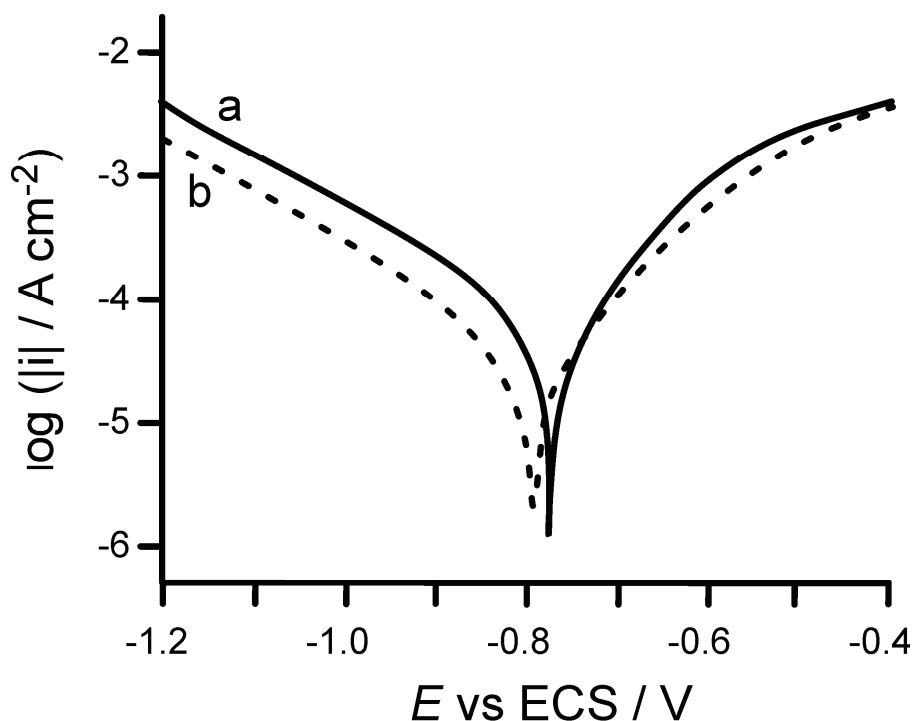


Figure IV.10 : Courbes de polarisation de l'acier E24, $dE/dt = 1 \text{ mV/s}$, dans les solutions bicarbonatées et sulfatées considérées, à température ambiante et sous flux d'argon.

$[\text{NaHCO}_3] = [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,03 \text{ M}$ (a), $[\text{NaHCO}_3] = [\text{Na}_2\text{SO}_4]/10 = 0,003 \text{ M}$ (b)

Les deux courbes sont similaires. Les parties cathodiques sont en outre similaires à celles des courbes de polarisation obtenues dans les solutions de NaHCO_3 (voir figure IV.4). On note aussi l'absence de phénomène de passivation. Dans la partie anodique des courbes, la densité de courant croît régulièrement avec le potentiel. Ce peut être dû au fait que dans les deux cas la concentration en espèces carbonates est faible. D'ailleurs, nous n'avons pas observé de domaine passif sur la courbe de polarisation obtenue dans la solution de 0,003 M NaHCO_3 . D'autre part, il est également possible que les ions sulfates gênent la passivation, notamment dans le cas de l'électrolyte plus concentré en carbonates (0,03 M de NaHCO_3).

Examinons les courbes chronoampérométriques obtenues dans ce dernier électrolyte ($[\text{NaHCO}_3] = [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,03 \text{ M}$), soit sous flux d'argon, soit en boîte à gants, avec des électrodes d'acier polarisées à $E_{\text{imp}} = -610 \text{ mV/ECS}$. Elles sont présentées sur la figure IV.11.

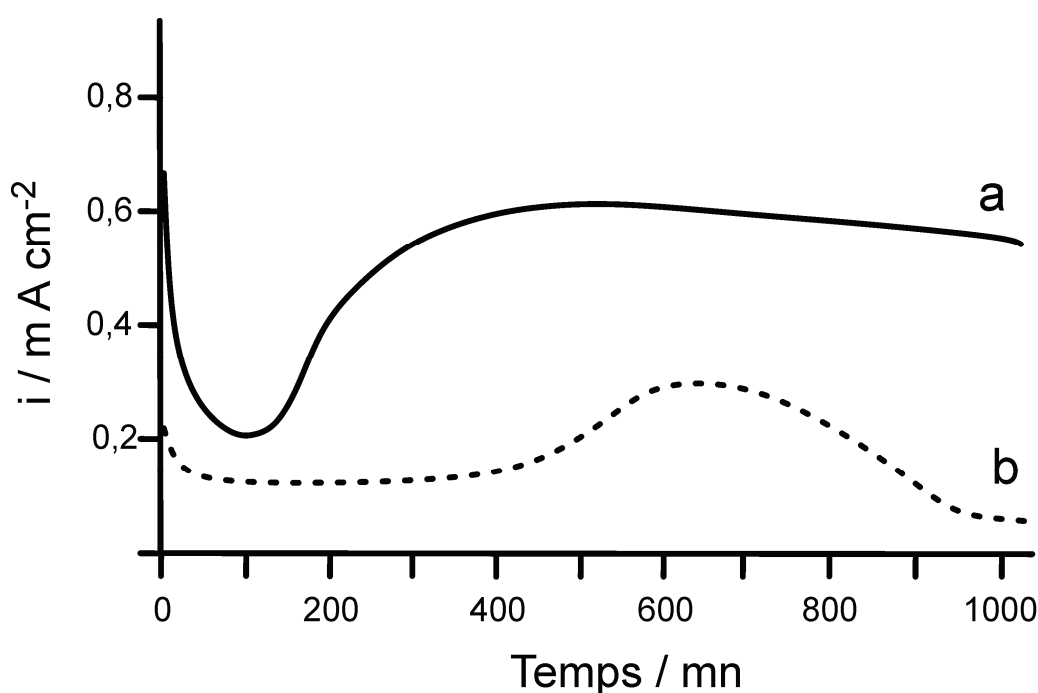


Figure IV.11 : Courbes chronoampérométriques obtenues par polarisation anodique d'électrodes d'acier dans la solution $[\text{NaHCO}_3] = [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,03 \text{ M}$, désaérée par flux d'argon (a) ou en boîte à gants (b). $E_{\text{imp}} = -610 \text{ mV/ECS}$

Au vu de la courbe de polarisation on attend des densités de courant voisines de 1 mA/cm^2 pour l'électrode placée dans un l'électrolyte désaéré par flux d'argon. C'est effectivement l'ordre de grandeur observé sur la courbe **a**.

On observe par ailleurs que le courant reste relativement élevé dans les deux cas, notamment avec l'électrolyte agité par le flux d'argon, et qu'il ne tend pas, du moins dans le laps de temps considéré, vers zéro. L'électrode n'a pas ici tendance à se passiver. Cet effet est imputable aux ions sulfates, puisque la densité de courant tendait à s'annuler même dans la solution de NaHCO_3 la plus faiblement concentrée (voir *figure IV.5 page 98*).

Le même phénomène (courbes non représentées) a été observé dans la solution où la concentration en sulfates est 10 fois supérieure à la concentration en carbonates. Les électrodes ont également été polarisées à -610 mV/ECS . La densité de courant est restée voisine de $0,2 \text{ mA/cm}^2$ même après 20 heures de polarisation.

Les produits couvrant les électrodes ont été analysés comme précédemment par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman. Pour la solution de rapport $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ égale à 10, les analyses par diffraction des rayons X d'une couche obtenue après 20 heures de polarisation ont donné le diffractogramme présenté sur la *figure IV.12*.

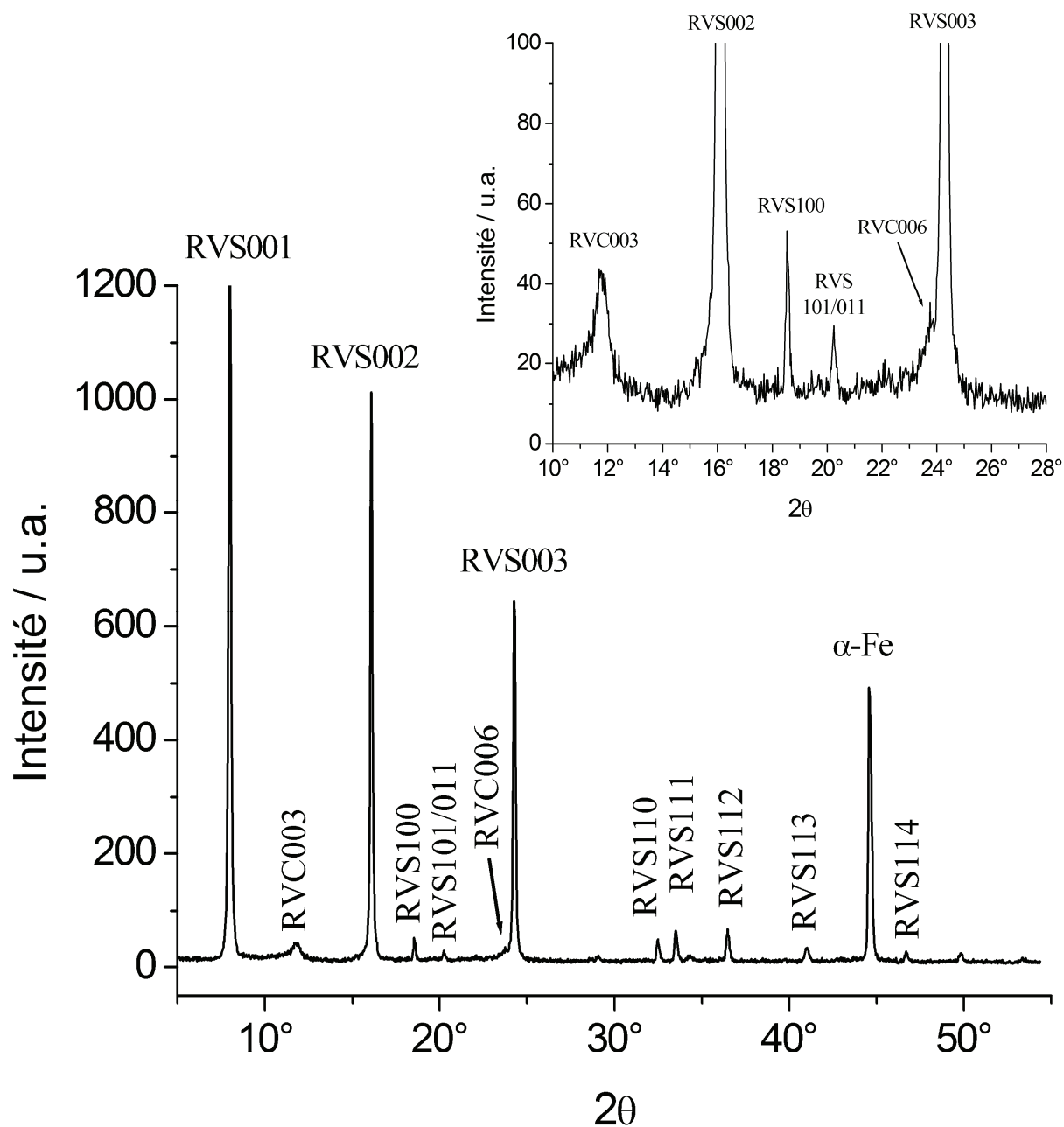


Figure IV.12 : Diffractogramme de rayons X des produits formés sur acier E24 après 20 h de polarisation anodique dans la solution telle que $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = 10$. En haut à droite, agrandissement montrant les pics de la rouille verte carbonatée. RVShkl = rouille verte sulfatée et RVChkl = rouille verte carbonatée

On constate que le principal produit formé est la rouille verte sulfatée, caractérisée ici par ces trois pics principaux RVS001, RVS002 et RVS003. Ceci montre que pour des concentrations très faibles et/ou des rapports de concentration $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ très élevés, la rouille verte sulfatée peut se former en lieu et place de la variété carbonatée. La rouille verte carbonatée est néanmoins présente, bien que très minoritaire. Ces deux pics principaux, RVC003 et RVC006, sont en effet clairement visibles, comme le montre l'encart de la figure IV.12.

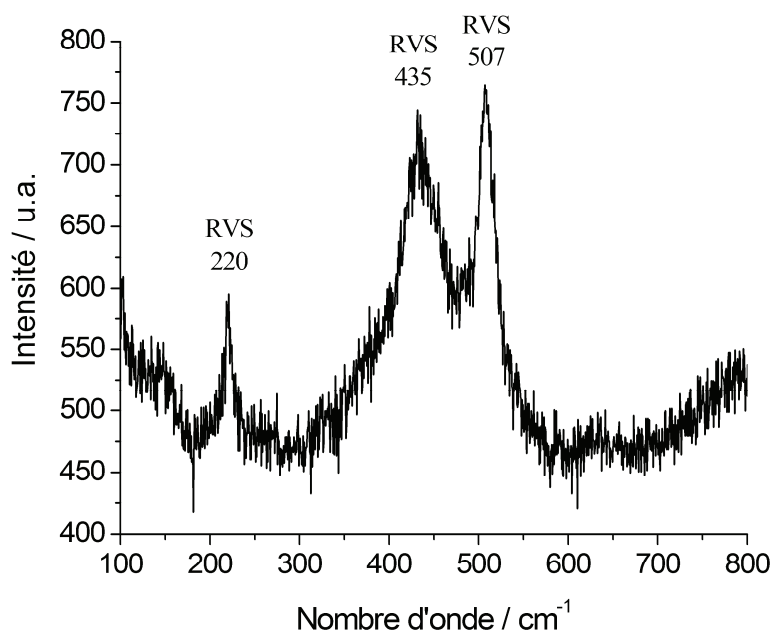


Figure IV.13 : Spectre Raman des produits obtenus après 20 h de polarisation anodique à température ambiante en milieu anoxique sous flux d'argon dans la solution telle que $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = 10$. RVS pour rouille verte sulfatée

Les analyses Raman ont confirmé que la couche de produits de corrosion était uniquement constituée de rouille verte. Le spectre de la figure IV.13 a été attribué à la variété sulfatée, très majoritaire au vu de l'analyse par DRX. Cependant les spectres Raman de $\text{RV}(\text{SO}_4^{2-})$ et de $\text{RV}(\text{CO}_3^{2-})$ sont très voisins, tous deux caractérisés par trois principaux pics à environ 220, 435 et 507 cm^{-1} [10,11,16,17], bien que le spectre de $\text{RV}(\text{CO}_3^{2-})$ semble se caractériser par un pic supplémentaire à environ 260 cm^{-1} [10,16].

En conclusion, les expériences conduites dans cet électrolyte très majoritaire en sulfates démontrent définitivement que les rouilles vertes en général, indépendamment de l'anion intercalé dans la structure, peuvent se former dans des milieux désaérés.

Pour la solution de rapport $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ égal à 1, les analyses par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X ont donné les résultats présentés sur les figures IV.14 et IV.15.

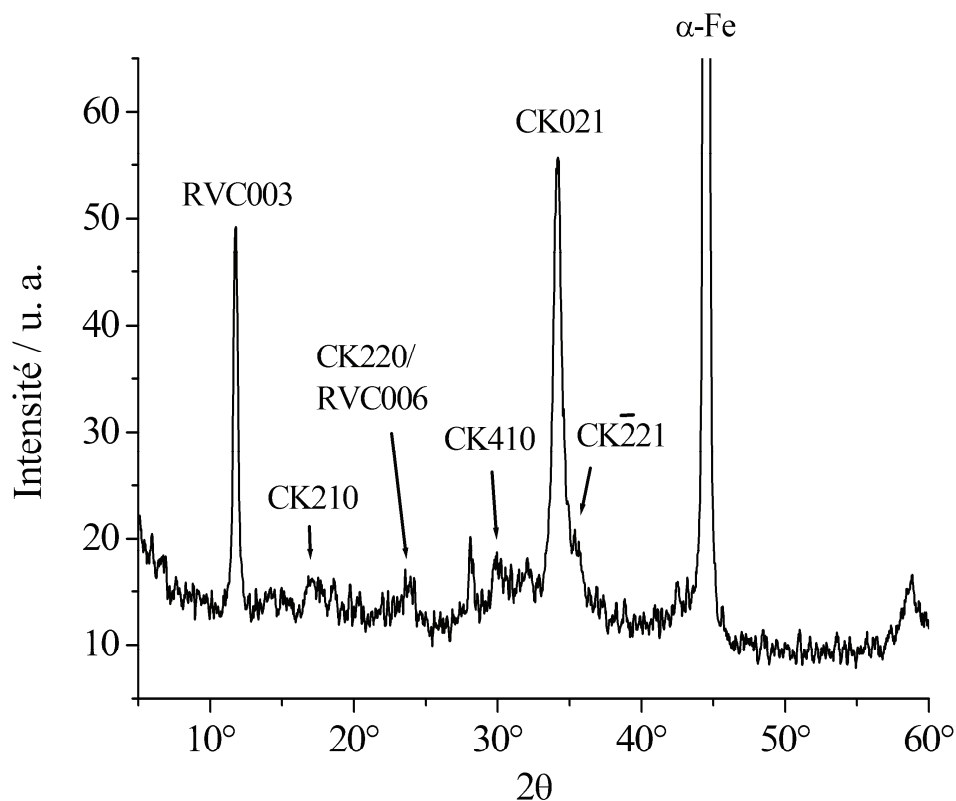


Figure IV.14 : Diffractogramme de rayons X des produits formés sur acier E24 après 24 heures de polarisation anodique dans la solution telle que $[SO_4^{2-}]/[HCO_3^-] = 1$. Dépôt obtenu en boîte à gants

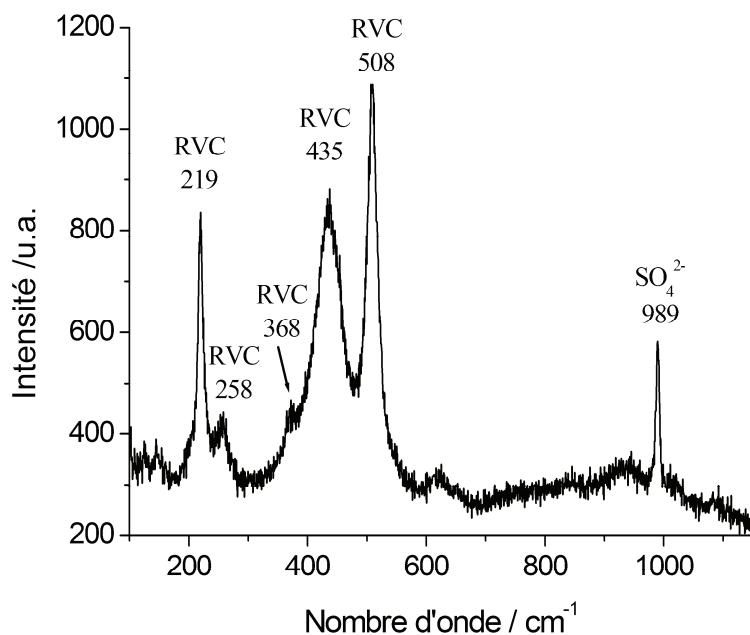


Figure IV.15 : Spectre Raman des produits obtenus après 24 h de polarisation anodique à température ambiante en milieu anoxique sous flux d'argon dans la solution telle que $[SO_4^{2-}]/[HCO_3^-] = 1$. RVC : pour rouille verte carbonatée.

Les résultats s'avèrent particulièrement intéressants. Notons que ces résultats sont identiques que le dépôt ait été obtenu dans l'électrolyte désaéré par flux d'argon ou dans une cellule placée dans la boîte à gants.

Tout d'abord, l'analyse par DRX démontre que la chukanovite a été obtenue. Sur le diffractogramme, l'hydroxycarbonate ferreux est clairement identifié par son pic principal CK021, accompagné de quatre pics annexes, CK210, CK220, CK410 et $\text{CK}\bar{2}21$. D'autre part, la chukanovite est accompagnée par la rouille verte carbonatée, essentiellement identifiée par son pic principal RVC003. L'analyse Raman a confirmé la présence de la rouille verte. On notera que le spectre obtenu (figure IV.15) est constitué des trois pics principaux communs aux spectres de $\text{RV}(\text{CO}_3^{2-})$ et $\text{RV}(\text{SO}_4^{2-})$ et de deux pics supplémentaires à 258 et 368 cm^{-1} . Si de tels pics ont parfois aussi été reportés pour $\text{RV}(\text{SO}_4^{2-})$, ils sont cependant beaucoup moins intenses [17]. Ce spectre peut donc être considéré comme caractéristique de $\text{RV}(\text{CO}_3^{2-})$, en plein accord avec la DRX. Il peut alors paraître étonnant de voir nettement un pic Raman à 989 cm^{-1} , correspondant à l'élongation symétrique de l'ion sulfate (en symétrie tétraédrique, groupe Td). Rappelons que sur les spectres Raman des rouilles vertes, le signal dû aux anions intercalés dans la structure est rarement visible [18]. Ceci est probablement lié à un phénomène de résonance entre les modes de vibration des feuillets d'hydroxyde et la longueur d'onde d'excitation utilisée (ici laser He-Ne), qui exalte l'intensité des bandes de vibration correspondantes. Le pic associé à l'élongation symétrique du tétraèdre SO_4^{2-} est, pour un ion sulfate libre en solution, positionné à environ 980 cm^{-1} [19]. Le décalage de 9 cm^{-1} observé ici indique qu'il pourrait s'agir d'ions sulfates adsorbés sur les cristaux de rouille verte carbonatée.

En conclusion, dans cette solution où la concentration en carbonates égale la concentration en sulfates, les deux produits formés par polarisation anodique de l'acier sont des produits carbonatés. En particulier, la rouille verte carbonatée se forme au détriment de la rouille verte sulfatée, bien que les concentrations en sulfate et carbonate soient identiques. Ceci est dû au fait que les ions carbonates sont ceux qui confèrent à la structure de type rouille verte la plus grande stabilité. En conséquence, $\text{RV}(\text{CO}_3^{2-})$ se forme de préférence à toute autre rouille verte [20]. Dans la solution précédente, la rouille verte sulfatée se forme certainement parce que le rapport des concentrations en sulfates et carbonates, égal à 10, est élevé.

La chukanovite, clairement détectée par DRX, n'a pas pu être détectée via la spectroscopie Raman. Ceci suggère une stratification de la couche de produits de corrosion, où une strate de rouille verte carbonatée recouvrirait une strate de chukanovite au contact du métal.

IV.5 Optimisation de la synthèse de sidérite sur acier

L'objectif principal étant d'étudier l'effet d'espèces sulfures sur un acier déjà recouvert d'une couche essentiellement constituée de sidérite, nous avons pour finir souhaité mettre en place une méthode de synthèse fiable, reproductible et maîtrisable de couches de sidérite sur acier. Nous avons choisi, en fonction des résultats du paragraphe précédent, d'utiliser des électrolytes de concentrations élevées en NaHCO_3 , comprises entre 0,5 et 1 M, et contenant du chlorure de sodium pour palier les problèmes de passivation. Notons d'ailleurs au passage que l'eau du site de Bure contient plus de chlorures que d'espèces carbonates. Ajouter des ions Cl^- nous rapproche donc de la situation réelle.

Le comportement de l'acier dans ces solutions, en présence de O_2 , a été préalablement étudié par voltamétrie cyclique (courbes non représentées). Les courbes sont similaires à celles obtenues en l'absence d'ions Cl^- , à l'exception d'un phénomène de piqûration qui se manifeste à potentiel élevé, par exemple 0,0 V/ECS pour une solution de 1 M NaHCO_3 et 0,1 M NaCl . Le pic d'activité est observé dans tous les cas aux alentours de -0,6 V/ECS, comme en l'absence de chlorures (voir *Figure IV.3*). Le potentiel de ce pic d'activité, -600 mV/ECS, a donc été retenu en vue de la formation par voie potentiostatique de couches homogènes de sidérite. La concentration en NaHCO_3 a également été fixée, en l'occurrence à la valeur de 0,5 M, et les premières expériences ont été réalisées avec une concentration modérée (0,05 M) en NaCl .

[NaHCO ₃]	[NaCl]	Température	Atmosphère	Agitation	Essai	Résultat
0,5 M	0,05 M	Ambiante	Air	Non	Polarisation à -600 mV/ECS	Sidérite
0,5 M	0,05 M	Ambiante	Air	Oui	Polarisation à -600 mV/ECS	Sidérite
0,5 M	0,5 M	80°C	Air	Non	Polarisation à -600 mV/ECS	Sidérite
0,5 M	0,5 M	80°C	Argon	Oui	Polarisation à -600 mV/ECS	Aucun dépôt visible
0,5 M	0,5 M	80°C	Argon	Non	Polarisation à -600 mV/ECS	Sidérite, dépôt non uniforme
0,5 M	0,5 M	Ambiante puis 80°	Argon	Non	Polarisation à -600 mV/ECS	Sidérite

Tableau IV.2 : Conditions expérimentales envisagées pour la synthèse de couches de sidérite

Comme le résume le *tableau IV.2*, différents essais ont été réalisés :

- Synthèse en milieu aéré à température ambiante.

La sidérite se forme bien comme attendue. On notera que le fait de travailler dans des solutions n'ayant pas été désaérées, et sans protection particulière vis-à-vis de l'oxygène de l'air, n'a pas modifié la nature du composé formé. Les courbes chronoampérométriques (non représentées) sont cependant similaires à celles obtenues dans les solutions de NaHCO₃ : un blocage de l'électrode intervient au bout de quelques heures.

- Synthèse en milieu aéré à 80°C.

Dans les mêmes conditions, mais à la température de 80°C, des dépôts très fins sont obtenus. Le composé ferreux d'origine est en outre rapidement oxydé, car l'analyse par spectroscopie Raman (non représenté) a montré la présence de sidérite et de ferrihydrite. Il semble donc que le métal se passive, ce qui empêche la croissance de la couche de sidérite. Pour éviter ce phénomène de passivation nous avons alors multiplié la concentration en NaCl par dix.

La polarisation de l'échantillon a cette fois conduit à la formation d'une couche homogène de sidérite, comme en témoigne le spectre Raman de la *figure IV.16*. Nous avons donc retenu pour la suite de l'étude cet électrolyte de composition $[\text{NaHCO}_3] = [\text{NaCl}] = 0,5 \text{ M}$.

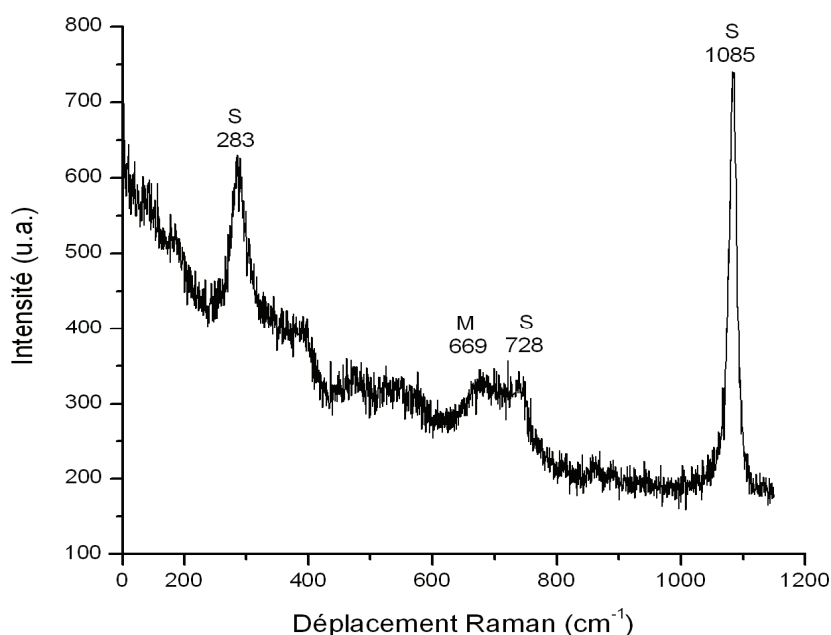


Figure IV.16 Spectre Raman du dépôt formé sur acier dans une solution aérée contenant 0,5 mol/L de NaHCO_3 et 0,5 mol/L de NaCl à 80°C, après polarisation à -600 mV/ECS

- Synthèse en milieu anoxique à 80°C.

La dernière étape consistait à essayer de préparer une couche de sidérite à 80°C dans un électrolyte désaéré en permanence via un flux d'argon. Mais il en a cette fois résulté la formation d'un très fin dépôt non uniforme conduisant à un blocage très rapide de la surface. Ce phénomène serait donc associé à une passivation de l'électrode. Ceci est suspect, car la passivation ne devrait pas être favorisée par la désaération. Nous n'avons pas pu, faute de temps, élucider ce problème.

En conclusion, la procédure suivante a été retenue pour l'étude des interactions sidérite/sulfures décrites au chapitre V :

Une couche de sidérite est synthétisée par polarisation anodique à -600 mV/ECS pendant 3 heures d'une électrode d'acier E24 immergée dans un électrolyte de composition $[\text{NaHCO}_3] = [\text{NaCl}] = 0,5 \text{ M}$, désaéré par un flux d'argon, à température ambiante. La

solution n'est pas agitée. La température est élevée jusqu'à 80°C, la polarisation étant maintenue.

Compte tenu du blocage rapide de l'électrode, les couches de sidérite obtenues sont néanmoins très fines. Cet aspect sera détaillé au *chapitre V*.

IV.6 Conclusions

L'étude de la formation des produits carbonatés par polarisation anodique (E_{imp} variant de $E_{\text{ab}} + 100$ mV à $E_{\text{ab}} + 200$ mV) d'électrodes d'acier en milieu désaéré à température ambiante a permis de confirmer ou démontrer les points suivants :

- Dans des solutions de NaHCO_3 seul, il se forme une couche de produits qui bloque rapidement (3-5 heures) et efficacement la surface de l'électrode. La formation des produits carbonatés est alors probablement associée à celle d'un film passif.
- Dans des solutions de NaHCO_3 seul, comme observé au préalable dans des solutions carbonatées et chlorurées [6,7], la sidérite est obtenue pour de fortes concentrations en NaHCO_3 (0,5 et 1 M par exemple), la rouille verte carbonatée pour des concentrations faibles et modérées (0,003 et 0,1 M par exemple).
- Aux concentrations très faibles (0,003 M par exemple) en NaHCO_3 , la magnétite se forme aux côtés de la rouille verte carbonatée. Bien entendu, en dessous d'un certain seuil, $\text{RV}(\text{CO}_3^{2-})$ n'est plus thermodynamiquement stable et la magnétite est alors la seule phase susceptible d'être obtenue.
- Dans des solutions de NaHCO_3 seul, la chukanovite n'a pas pu être observée.
- Dans des solutions contenant 0,03 M de Na_2SO_4 et 0,03 ou 0,003 M de NaHCO_3 , le blocage de l'électrode observé en solutions de NaHCO_3 n'est pas observé. Les ions sulfates inhibent la passivation de l'acier. Ce principe a été repris, avec des ions Cl^- jugés a priori plus efficaces que les sulfates, pour développer la méthodologie de synthèse de couches de sidérite qui sera utilisée au chapitre 5 qui suit.
- Dans la solution sulfatée et carbonatée telle que $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = 10$, la couche de produit générée par polarisation anodique est essentiellement constituée de rouille verte sulfatée. Ceci confirme que les rouilles vertes sont effectivement susceptibles

de se former en milieu désaérée. Les rouilles vertes contiennent du fer trivalent. On peut donc penser que la polarisation anodique, effectuée à un potentiel plus élevé que le potentiel d'abandon, a pu favoriser l'électro-oxydation de Fe(0) en Fe(III). Cependant, des expériences réalisées au potentiel d'abandon et en conditions anoxiques ont également conduit à la formation de rouille verte [7].

- Dans la solution sulfatée et carbonatée telle que $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = 1$, la couche de produit générée par polarisation anodique est constituée de rouille verte carbonatée et de chukanovite. Cet électrolyte est le seul, parmi ceux considérés ici, qui a permis l'obtention de l'hydroxycarbonate ferreux. Différentes raisons peuvent être invoquées :
 - La concentration en NaHCO_3 utilisée (0,03 M) est particulièrement favorable à la formation de la chukanovite.
 - Les ions sulfates, en concentration suffisante, favorisent la formation de chukanovite et/ou défavorise celle de la rouille verte carbonatée.
 - La cinétique différente, due à l'absence de blocage de l'électrode, favorise l'obtention de chukanovite.

Une publication récente [21], dont nous n'avons eu connaissance qu'à la fin de la rédaction de ce manuscrit, décrit des expériences très similaires à celles mentionnées ici. En effet, ces auteurs ont étudié les composés carbonatés résultant d'une polarisation anodique d'un acier non allié en solutions anoxiques de NaHCO_3 à 25°C. Ils ont étudié l'influence de la concentration en NaHCO_3 et celle du potentiel appliqué, pour des durées de polarisation de 7 jours. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux décrits dans ce chapitre. La sidérite est obtenue à 1 mol L⁻¹ en NaHCO_3 quelque soit le potentiel appliqué tandis que la rouille verte carbonatée se forme à 0,02 mol L⁻¹. Par contre, pour une concentration de 0,1 mol L⁻¹, un rôle important du potentiel appliqué est mis en évidence. La chukanovite se forme à des potentiels proches du potentiel d'abandon, la rouille verte carbonatée à des potentiels plus élevés.

Ainsi, le rôle du potentiel appliqué devra être reconsidéré à l'avenir. Ces questionnements relatifs à la formation de la chukanovite pourraient faire l'objet de travaux futurs.

IV.7 Références du chapitre IV

- [1] C. Rémazeilles, Ph. Refait, Polyhedron, 28 (2009) 749-756.
- [2] H. Matthiesen, L.R. Hilbert, D.J. Gregory, Studies in Conservation 48 (2003) 183-194.
- [3] D. Neff, P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, G. Beranger, Corrosion Science 47 (2005) 515-535.
- [4] Z. Tang, S. Hong, W. Xiao, J. Taylor, Corrosion Science 48 (2006) 322-342.
- [5] G. Palombarini, M. Carbucicchio, Hyperfine Interactions 167 (2006) 791-796.
- [6] L. Legrand, S. Savoye, A. Chausse, R. Messina, Electrochimica Acta 46 (2000) 111–117.
- [7] S. Savoye, L. Legrand, G. Sagon, S. Lecomte, A. Chausse, R. Messina, P. Toulhoat, Corrosion Science 43 (2001) 2049 – 2064.
- [8] L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Géhin, A. Chaussé, J.-M.R. Génin, Electrochimica Acta 46 (2001) 1815–1822.
- [9] M. Abdelmoula, Ph. Refait, S. H. Drissi, J. P. Mihe, J.-M.R. Génin, Corrosion Science 38 (1996) 623 – 633.
- [10] M. Reffass, R. Sabot, C. Savall, M. Jeannin, J. Creus, Ph. Refait, Corrosion Science 48 (2006) 709–726.
- [11] Ph. Refait, M. Abdelmoula, J.-M. Génin, R. Sabot, C.R. Geosciences 338 (2006) 476-487.
- [12] M. Saheb, D. Neff, Ph. Dillmann, H. Matthiesen, E. Foy, J. Nuclear Materials (2008) 118-123.
- [13] M. Saheb, D. Neff, Ph. Dillmann, H. Matthiesen, “Long-term corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils” in Metal07, Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metal WG, Amsterdam, September 2007, vol. 2, p.69-75.
- [14] M. Schlegel, C. Bataillon, C. Blanc, D. Pret, E. Foy, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 1503-1508.
- [15] L. Legrand, communication personnelle.
- [16] L. Legrand, G. Sagon, S. Lecomte, A. Chausse, R. Messina. Corrosion Science 43 (2001) 1739 – 1749.
- [17] R. Sabot, M. Jeannin, M. Gadouleau, Q. Guo, E. Sicre, Ph. Refait, Corrosion Science 49 (2007) 1610-1624.
- [18] Ph. Refait, M. Reffass, J. Landoulsi, R. Sabot, M. Jeannin, Colloids and Surfaces A 299 (2007) 29-37.
- [19] J. Gui, T.M. Devine, Corrosion Science 36 (1994) 441-462.

- [20] Ph. Refait, S. H. Drissi, J. Pytkiewicz, J.-M.R. Génin, Corrosion Science 39 (1997) 1699-1710.
- [21] T. Nishimura, J. Dong, Journal of Power and Energy Systems, 3 (2009) 23-30.

Chapitre V

Interaction entre les produits de corrosion de l'acier et les espèces sulfures

<i>V.1 Dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe(III)</i>	119
<i>V.1.1 Suspension de lépidocrocite avec excès de sulfure</i>	119
<i>V.1.2 Suspension de Goethite avec défaut de sulfures</i>	121
<i>V.2 Interactions sidérite / sulfures</i>	124
<i>V.2.1 Données thermodynamiques</i>	124
<i>V.2.2 Suspension de sidérite en présence de sulfures</i>	125
<i>V.2.3 Comportement d'une électrode d'acier recouverte de sidérite en présence d'ions sulfures</i>	126
<i>V.3 Etude du comportement d'analogues archéologiques en présence d'espèces sulfures</i>	131
<i>V.3.1 Description des objets archéologiques utilisés</i>	132
<i>V.3.2 Préparation des échantillons</i>	137
<i>V.3.3 Evolution des potentiels d'abandon au cours des deux mois d'immersion</i>	140
<i>V.3.4 Analyse des échantillons après deux mois d'immersion dans l'électrolyte sans sulfures</i>	141
<i>V.3.5 Analyse des échantillons après deux mois d'immersion dans l'électrolyte à basse concentration en sulfures</i>	146
<i>V.3.6 Analyse de l'échantillon H2 après deux mois d'immersion dans l'électrolyte à haute concentration en sulfures</i>	153
<i>V.4 Discussion</i>	156
<i>V.5 Références du chapitre V</i>	160

Chapitre V

Interaction entre les produits de corrosion de l'acier et les espèces sulfures

Cette partie de l'étude vise à comprendre le comportement du système de corrosion constitué par l'acier des surconteneurs protégeant les déchets radioactifs, sa couche de produits de corrosion formée dans des conditions essentiellement anoxiques et des espèces sulfures pouvant être générées notamment par des bactéries sulfurogènes telles que les bactéries sulfato-réductrices (BSR). En tout état de cause, l'acier sera déjà recouvert d'une couche de produits de corrosion lorsque les conditions anoxiques permettant le développement des BSR seront établies autour du surconteneur. Dans ces conditions anoxiques, les produits de corrosion attendus sont des composés carbonatés du fer(II), à savoir la sidérite et la chukanovite. Comme discuté dans le chapitre précédent, l'importance du rôle de la chukanovite a crû au cours de la thèse et reste encore à évaluer clairement. Nous sommes donc partis de l'hypothèse selon laquelle la surface l'acier serait essentiellement recouverte de sidérite FeCO_3 .

Cependant, lors de la phase oxydante du stockage, où se produira la réduction de l'oxygène piégé dans le système, la lépidocrocite et la goethite sont les principaux produits à base de Fe(III) susceptibles de se former. Il était donc aussi intéressant d'étudier quelles transformations pourraient induire les sulfures S(-II) sur ces deux phases. Les ions sulfures S(-II) sont susceptibles d'être oxydés en soufre élémentaire $\alpha\text{-S}_8$ (voir chapitre III) par les composés de Fe(III). Cette partie, que nous avons peu développée au profit des interactions sidérite/sulfures, est présentée en premier lieu dans la *section V.1* qui suit.

V.1 Dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe(III)

V.1.1 Suspension de lépidocrocite avec excès de sulfure

Lors de ces essais, nous avons synthétisé de la lépidocrocite par la méthode consistant à oxyder à l'air un précipité d'hydroxyde ferreux en suspension aqueuse chlorurée [1]. Le précipité obtenu a été ensuite filtré et lavé plusieurs fois à l'eau ultra-pure jusqu'à ce que l'eau

en équilibre avec le précipité soit de pH neutre. Ceci permet de s'affranchir des traces de différents sels ferreux et sels de sodium provenant des réactifs de départ dont la présence est inhérente au procédé. Ensuite la lépidocrocite, après séchage, a été réduite en poudre pour être pesée. Enfin 1,00 g de lépidocrocite (soit $11,3 \times 10^{-3}$ moles) a été mis dans une bouteille de 250 millilitres avec 1,94 g de sulfure de sodium (soit $8,7 \times 10^{-3}$ moles) complétée à ras bord avec de l'eau ultra-pure. Le rapport des concentrations en fer et soufre, Fe(III)/S(-II), était donc égal à 1,3.

La réaction entre la lépidocrocite et les sulfures a produit des effets immédiatement détectables. Les grains de lépidocrocite sont devenus verts instantanément (initialement la lépidocrocite est orange). Puis au bout de 24 heures, la solution dans la bouteille est devenue trouble et entièrement vert foncé. Aucune particule solide n'apparaît, la lépidocrocite semble totalement dissoute. L'étude en spectrométrie Raman de cette solution a donné le spectre présenté sur la figure V.1.

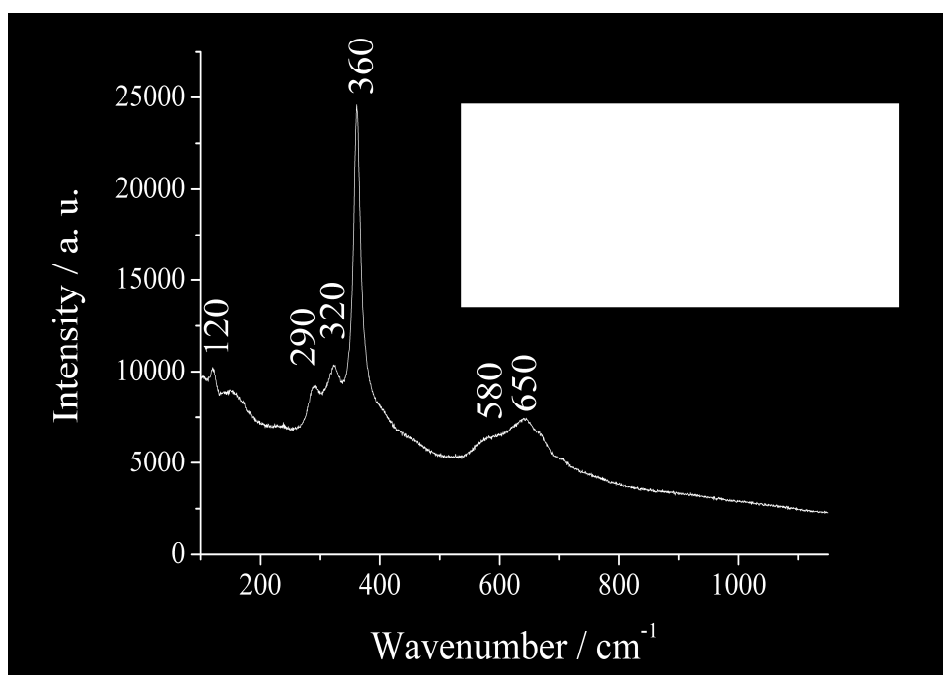


Figure V.1 : Spectre Raman de la solution verte obtenue 24 heures après le mélange d'une suspension de lépidocrocite avec une solution de Na_2S

Ce spectre Raman n'est référencé nulle part et ne correspond à aucun des sulfures de fer que nous avons étudié au chapitre III. Il correspond probablement à un complexe à base de fer et de soufre. Le soufre pourrait être présent sous forme de polysulfures S_x^{2-} susceptibles de se former lorsque les ions sulfures S^{2-} sont en présence de soufre S^0 :



La disparition de la phase solide indique une dissolution réductrice de la lépidocrocite par les sulfures selon la réaction suivante :



Au rapport Fe/S de 1,3 considéré pour cette expérience, il y avait suffisamment d'ions HS^- pour réduire la totalité du Fe(III) selon la réaction (2). Cette réaction produit par ailleurs des ions OH^- . Nous avons mesuré le pH en fin d'expérience pour constater qu'il avait effectivement augmenté et atteint la valeur de 11,9. Or le soufre est instable pour les pH supérieurs à 6 et tend à se dismuter en sulfate et sulfure. Mais cela n'explique pas la couleur que prend la solution, ni le spectre Raman obtenu avec la solution. D'autre part, nous n'avons pas détecté d'ions sulfate par spectroscopie Raman. Puisque la réaction (2), dans les conditions expérimentales considérées ici, laisse des espèces sulfures en excès, nous pouvons supposer que cet excès de sulfures a réagi avec le soufre élémentaire produit par la réaction (2) pour générer des ions polysulfures (réaction 1). La coloration verte de la solution pourrait alors être due à un complexe entre Fe(II), avec peut-être une certaine proportion de Fe(III), et les ions polysulfures.

V.1.2 Suspension de Goethite avec défaut de sulfures

L'expérience a été renouvelée avec un autre oxyhydroxyde de fer : la goethite, phase thermodynamiquement plus stable que la lépidocrocite. La goethite a également été préparée par oxydation de suspensions d'hydroxyde ferreux, selon une méthodologie développée au laboratoire [2]. Nous avons choisi cette fois de travailler avec un excès de fer par rapport à la réaction (2), et le rapport de concentration Fe(III)/S(-II), était égal à 3.

De même que pour la lépidocrocite, les grains de goethite en présence de sulfure deviennent verts en surface. Néanmoins, après quatre semaines, les grains de matière persistent. Il n'y a donc pas de dissolution totale de la goethite, comme attendu, puisque la quantité de sulfures présente était insuffisante au vu de la réaction 2. Le pH, mesuré à l'issue de l'expérience, a atteint la valeur de 9,5, ce qui concorde avec le fait que la dissolution réductrice de l'oxyhydroxyde ferrique, (réaction 2) productrice d'ions OH^- , n'a été que partielle.

Les analyses effectuées à l'issue de l'expérience sont présentées sur la *figure V.2* (page suivante). Sur le spectre Raman, on retrouve la même signature que sur la *figure V.1*, superposée à un spectre caractéristique de goethite. On distingue sans mal les pics à 290 et 320 cm^{-1} en plus des pics à 120, 360 et autour de 650 cm^{-1} . L'analyse par DRX montre seulement la présence de goethite, ce qui confirme qu'une seule phase solide est présente.

L'analyse Raman (non présentée) d'un prélèvement laissé à l'air libre montre que l'on retrouve de la goethite mélangée avec du soufre. L'oxydation du composé inconnu donne donc du soufre, ce qui permet de dire que le soufre du composé inconnu est de degré d'oxydation inférieur à 0. Ce résultat est compatible avec l'hypothèse de la formation d'un complexe à base de polysulfures.

En conclusion, il est clair qu'une source localisée d'ions sulfures peut conduire à une transformation locale des oxyhydroxydes ferriques et donc modifier la nature et les propriétés de la couche de rouille. Le scénario abordé ici, que nous n'avons pas développé par manque de temps, est celui susceptible de se dérouler dans la période de transition oxiq/anoxiq de l'environnement du surconteneur. A ce moment-là, un développement local de BSR en zone anoxiq pourrait entraîner une dissolution réductrice locale de la partie externe de la couche de rouille, probablement constituée d'oxyhydroxydes ferriques. Comme nous le verrons plus loin dans la section V.3, cette réactivité des produits de corrosion vis-à-vis des sulfures est probablement bénéfique, puisque susceptible de consommer et transformer les espèces sulfures avant que celles-ci n'atteignent la surface du métal et modifient le processus de corrosion.

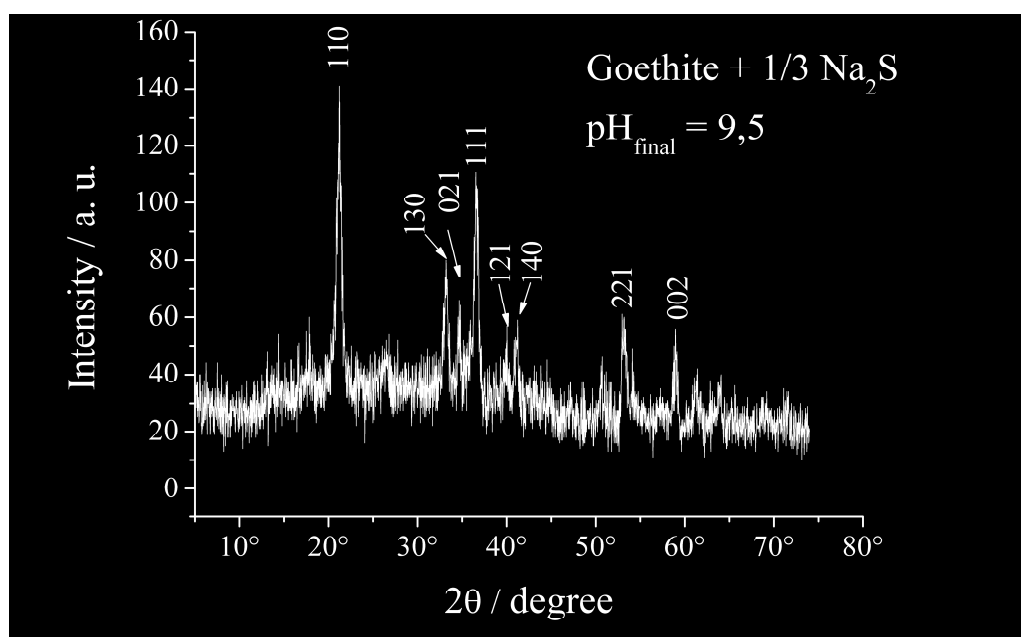
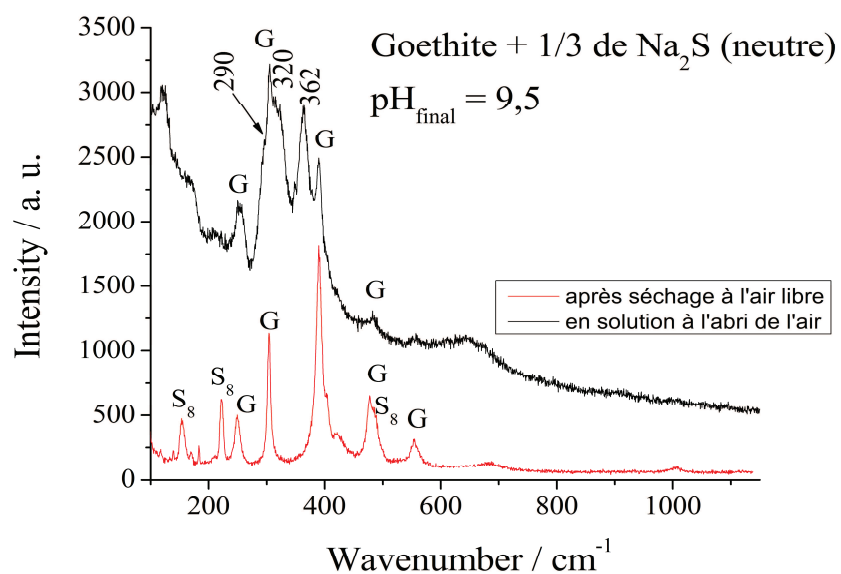


Figure V. 2 : Spectres Raman de la goethite avant et après immersion 4 semaines dans une solution de Na_2S (gauche) et diffractogramme obtenu à l'issue de l'expérience (droite)

V.2 Interactions sidérite / sulfures

V.2.1 Données thermodynamiques

La différence de solubilité entre FeCO_3 et FeS est importante. La réaction conduisant à la formation de la sidérite, pour des solutions de pH neutre où prédomine l'ion hydrogénocarbonate s'écrit :



A 25°C, les conditions d'équilibre sont données par [3]:

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+] = 10^{-0.47} \quad (4)$$

La réaction conduisant à la formation de la mackinawite s'écrit:



A 25°C, les conditions d'équilibre entre les espèces dissoutes et le FeS "amorphe", c'est-à-dire la mackinawite nanocristalline, sont données par [4]:

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{HS}^-]/[\text{H}^+] = 10^{-3.00} \quad (6)$$

Ceci montre que même sous forme nanocristalline, la mackinawite est moins soluble que la sidérite. A partir des équations d'équilibre (4) et (6), il est possible de calculer le rapport des concentrations en carbonate et sulfure à partir duquel la mackinawite précipitera préférentiellement à la sidérite, c'est-à-dire pour une concentration en Fe(II) plus faible. Ce rapport est celui pour lequel $[\text{Fe}^{2+}]$ à la même valeur dans (4) et (6) soit :

$$10^{-0.47} [\text{H}^+]/[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3.00} [\text{H}^+]/[\text{HS}^-]$$

et par conséquent :

$$[\text{HS}^-]/[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2.53} \sim 1/340$$

Ainsi, en théorie, dès que la concentration en espèces sulfures atteint environ $1/340^{\text{ème}}$ de la concentration en espèces carbonate, la mackinawite précipite à des valeurs $[\text{Fe}^{2+}]$ plus faibles que la sidérite. Si la sidérite est déjà formée, la mackinawite précipite alors à partir des espèces Fe(II) dissoutes en équilibre avec la sidérite, ce qui provoque une dissolution de la sidérite et donc, au bout du compte, la transformation de la sidérite en mackinawite selon l'équation suivante, qui s'applique aux solutions de pH voisin de la neutralité :



V.2.2 Suspension de sidérite en présence de sulfures

Une suspension de sidérite a été synthétisée en mélangeant à température ambiante une solution de sulfate de fer ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à $0,08 \text{ mol L}^{-1}$) avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3 à $0,08 \text{ mol L}^{-1}$). Le précipité obtenu est gris pâle. Pour éviter toute oxydation, le précipité a été laissé tel quel dans une bouteille fermée. Puis des cristaux de Na_2S ont été ajoutés de telle manière que $\text{Fe(II)/S(-II)} = 3$. Ainsi, nous n'avons pas introduit suffisamment de sulfures pour que la totalité de la sidérite soit transformée.

Après l'ajout de Na_2S , nous avons observé un changement de couleur rapide du précipité, qui a viré au noir. La suspension a été vieillie 7 jours à température ambiante avant analyse par spectroscopie Raman (voir *Figure V.3*).

Le spectre (a) enregistré avant l'ajout de sulfures confirme que la sidérite est le seul solide présent en suspension. Rappelons que le pic principal de la sidérite se situe à 1087 cm^{-1} . On retrouve également le pic caractéristique des ions sulfates en solution à 984 cm^{-1} .

Le spectre (b) a été obtenu après ajout de Na_2S et vieillissement de 7 jours. Il confirme que la couleur noire du précipité est bien due à la formation de mackinawite FeS . Plus précisément, on identifie, via ses 3 pics à 210 , 259 et 298 cm^{-1} , la mackinawite cristallisée. Curieusement, alors que la quantité de Na_2S était insuffisante pour transformer la totalité de la sidérite, nous n'avons pas pu détecter cette phase par spectroscopie Raman. Seule la DRX (diffractogramme non représenté) l'a permis. Ceci semble indiquer que la mackinawite, formée par dissolution des cristaux de sidérite, se forme à la surface de ceux-ci et les englobe complètement, empêchant toute interaction entre le faisceau laser incident et ces cristaux.

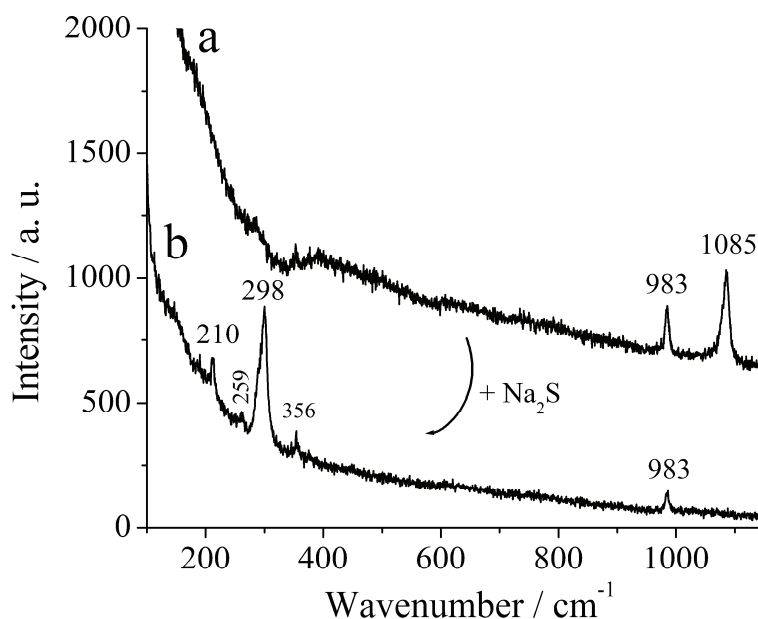


Figure V.3 : Spectres Raman d'un échantillon de sidérite avant (a) et après (b) ajout d'une solution de Na_2S

En conclusion, il est apparu clairement que les ions sulfures conduisaient très rapidement à une dissolution de la sidérite et à une reprécipitation du Fe(II) sous forme de mackinawite. Il était alors logique de poursuivre cette approche en étudiant le comportement en présence de sulfures d'une électrode d'acier E24 préalablement recouverte de sidérite.

V.2.3 Comportement d'une électrode d'acier recouverte de sidérite en présence d'ions sulfures

V.2.3.a Procédure

Rappelons qu'à l'issue de l'étude de la synthèse de produits de corrosion carbonatés par polarisation anodique (*chapitre IV*), nous avons retenu la procédure suivante :

1. Une couche de sidérite est synthétisée par polarisation anodique à -600 mV/ECS d'une électrode d'acier E24 immergée dans un électrolyte de composition $[\text{NaHCO}_3] = [\text{NaCl}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, désaéré par un flux d'argon, à température ambiante. La solution n'est pas agitée.

2. La température est élevée jusqu'à 80°C.

3. Une faible quantité de solution concentrée de Na_2S est injectée dans le réacteur de sorte que la concentration en sulfures dans l'électrolyte soit égale à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Le rapport $[\text{HS}^-]/[\text{HCO}_3^-]$ sera égal à 1/50, donc largement supérieur à la valeur de 1/340 permettant la transformation de la sidérite en mackinawite selon l'équation (7).

La polarisation de l'électrode est maintenue tout au long de l'expérience.

V.2.3.b Résultats

La figure V.4 ci-dessous présente un diffractogramme X d'une électrode d'acier sur laquelle une couche de sidérite a été préparée selon l'étape 1 et maintenue 5 jours à 80°C. On note que les seuls pics présents sont effectivement ceux de FeCO_3 , notés Shkl, accompagnés du pic principal du substrat, $\alpha\text{-Fe}$. Le pic du substrat est très intense, ce qui indique que la couche de sidérite est (i) fine et/ou (ii) ne recouvre pas complètement la surface de l'acier.

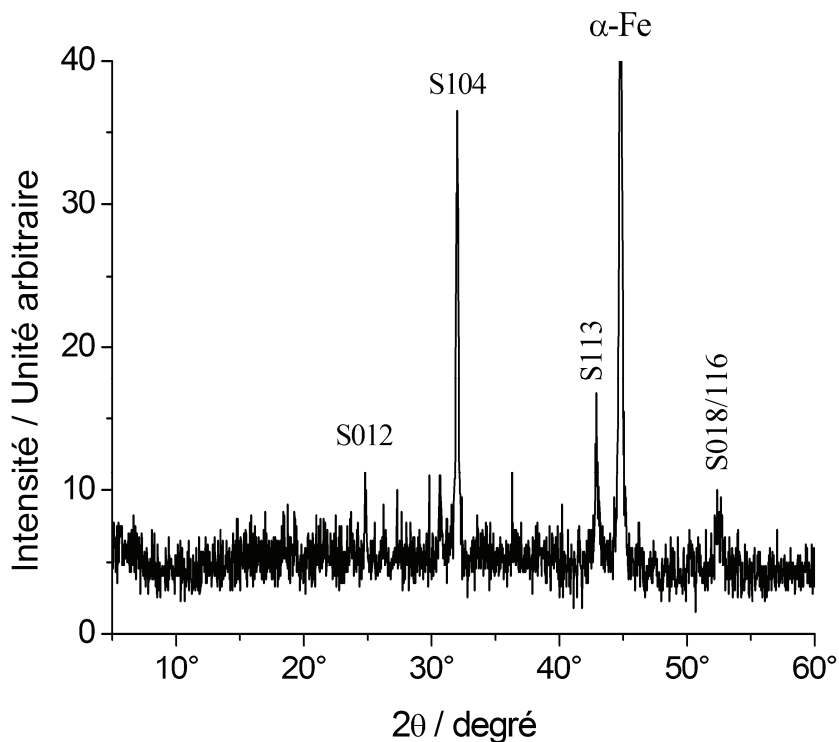


Figure V.4 : Diffractogramme X d'une électrode recouverte d'une couche de sidérite préparée selon la procédure retenue ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15406 \text{ nm}$)

Un exemple de courbe chronoampérométrique enregistrée lors de la synthèse d'une telle couche de sidérite, puis lors de la montée en température à 80°C, est présenté sur la figure V.5. On observe qu'au bout de 6 heures, le courant, après être passé par un maximum voisin de 0,5 mA, devient pratiquement égal à zéro (fig. V.5a). Le détail de la courbe I(t) juste avant la montée en température (fig. V.5b) montre qu'en réalité le courant global est même négatif. L'électrode, toujours polarisée à $E = -600$ mV/ECS, a donc un comportement globalement cathodique. Autrement dit, son potentiel de corrosion est à présent supérieur à -600 mV. Or le potentiel d'abandon de l'acier dans cet électrolyte en conditions anoxiques est initialement voisin de -750 mV. L'anoblissement constaté de l'acier pourrait signaler un phénomène de passivation, c'est-à-dire la formation d'une très fine (~1 nm typiquement) couche d'oxyde sous la couche de sidérite ou sur les zones non recouvertes de sidérite. Quoiqu'il en soit, ce blocage de l'électrode limite l'épaisseur de la couche de sidérite synthétisée. La quantité de charges correspondant au pic de courant ayant conduit à la formation de la sidérite correspond à une épaisseur de métal dissoute d'environ 0,5 μm , donc à une couche de sidérite d'une épaisseur de l'ordre du micromètre (970 nm maximum de sidérite formée), en admettant que toute la surface ait été recouverte.

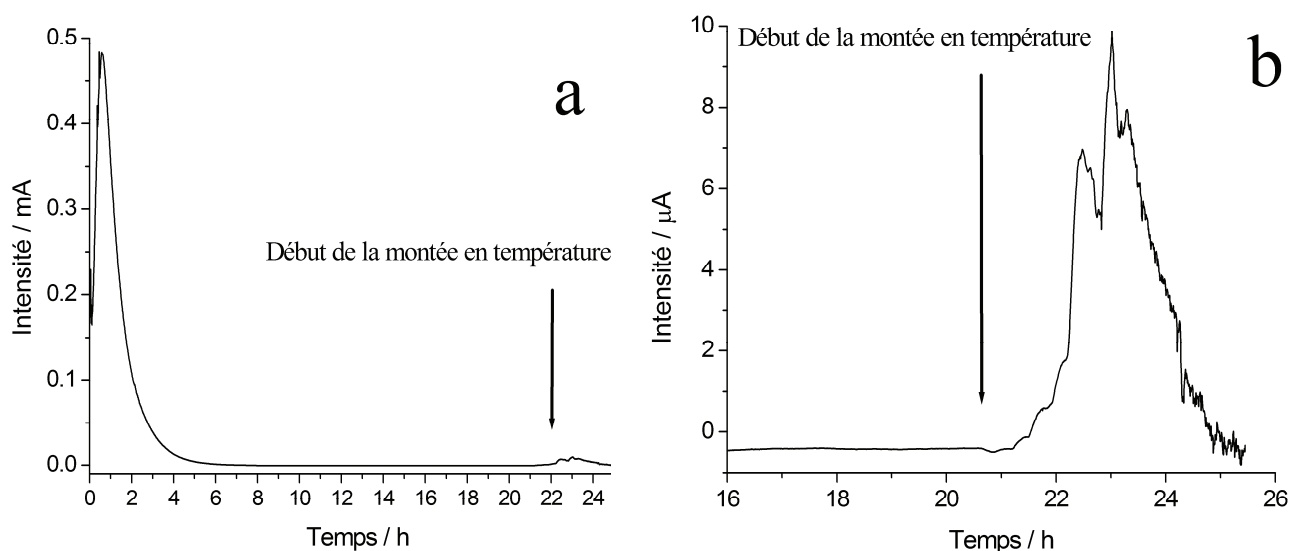


Figure V.5 : Courbe chronoampérométrique enregistrée durant les étapes 1 et 2 de la procédure retenue.

On note enfin que la montée en température conduit à des perturbations du système et engendre une augmentation du courant jusqu'à un maximum d'environ 10 μA . Cette valeur est sans rapport avec l'intensité initiale (0,5 mA) est traduit probablement une variation du potentiel de corrosion avec la température. Un fois la température de 80°C atteinte, le système atteint un nouvel état stationnaire et le courant retrouve sa valeur antérieure. La solution de Na_2S a été ajoutée à ce moment là. La courbe chronoampérométrique obtenue, comparée à la précédente, est présentée sur la figure V.6. On observe que l'ajout de la solution de Na_2S provoque une brutale augmentation de l'intensité. Les effets de cette perturbation du système s'effacent très rapidement et le courant se stabilise de nouveau à des valeurs très faibles. Cependant, le courant est à présent globalement anodique, ce qui traduit une perte de la passivité. Au bout de 3 jours, l'intensité reste voisine de 1 μA . Traduit en vitesse de corrosion, ce courant, pour une électrode dont la surface est de 2 cm^2 , correspond à $V_{\text{cor}} \sim 6 \mu\text{m} / \text{an}$. Un tel phénomène de corrosion se traduit donc, sur une échelle de temps de 3 jours, par une perte d'épaisseur d'acier de moins de 50 nm. Autrement dit, ce phénomène ne peut avoir conduit qu'à une quantité négligeable de produits de corrosion, bien inférieure à la quantité de sidérite produite, qui correspondrait à une couche de l'ordre de 1 μm d'épaisseur.

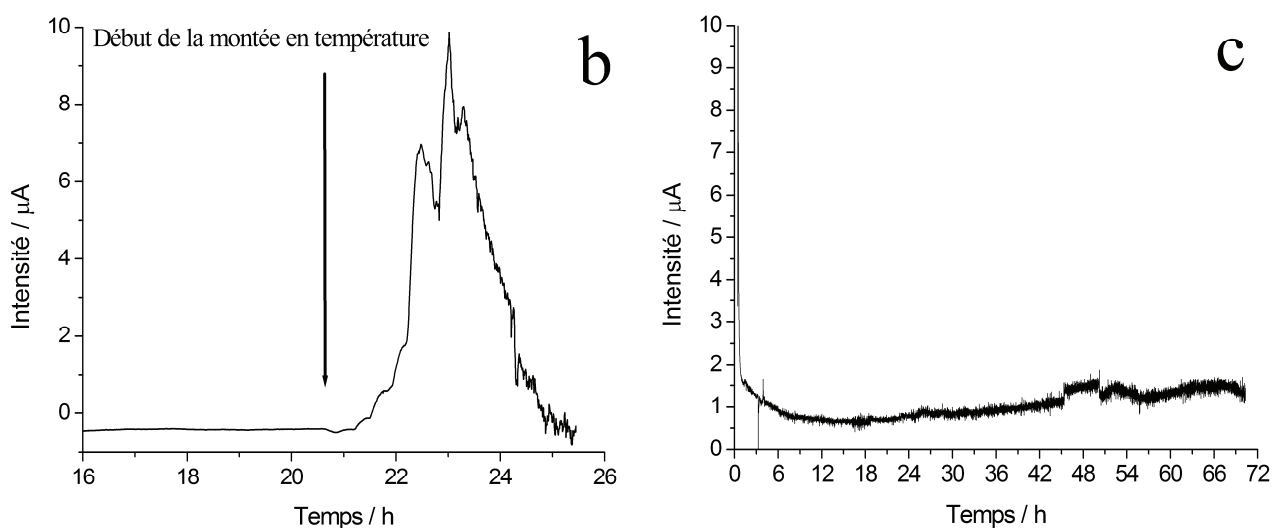


Figure V. 6 : Courbe chronoampérométrique (c) enregistrée durant l'étape 3 de la procédure retenue, comparée avec la fin de la courbe précédente (b) (fin de l'étape 1 et étape 2)

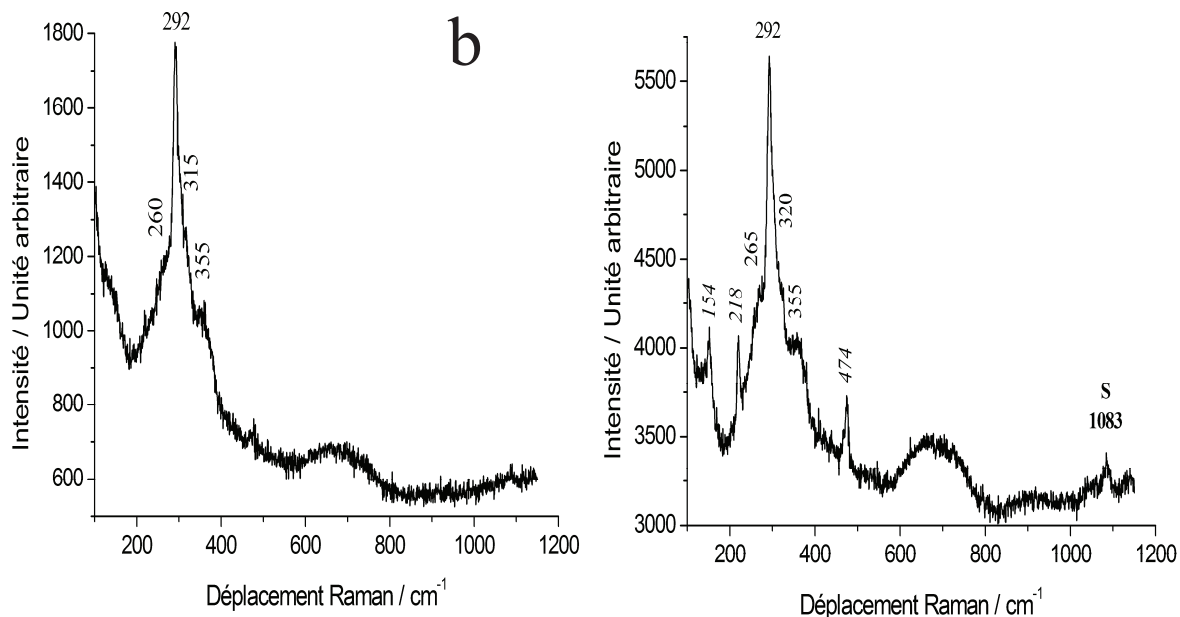


Figure V.7 : Synthèse de l'analyse Raman effectuée sur la surface de l'électrode d'acier à l'issue de la procédure retenue (synthèse d'une couche de sidérite puis immersion de 3 jours en solution sulfurée)

L'analyse de la surface de l'électrode à l'issue de l'expérience peut être résumée comme suit : tout d'abord, cette surface apparaît homogène, d'une couleur noire, via le microscope couplé au spectromètre. Seuls quelques grains brillants apparaissaient ici et là. Ces grains se sont avérés correspondre à de la magnétite (spectres Raman non présentés). Les spectres Raman obtenus sur le reste de la surface sont similaires à ceux de la figure V.7, qui ne diffèrent d'ailleurs eux-mêmes que par quelques détails.

Sur ces deux spectres apparaît le pic principal de la mackinawite, à 292 cm^{-1} . Cette position est intermédiaire entre celle caractéristique du pic principal de la mackinawite nanocristalline, à 282 cm^{-1} , et celle du pic principal de la mackinawite cristallisée, à 298 cm^{-1} [5]. Les épaulements à ~ 260 , ~ 315 et 355 cm^{-1} sont dus à un début d'oxydation de la mackinawite par l'oxygène de l'air [5,6]. La large bande de vibration observée entre 600 et 800 cm^{-1} pourrait correspondre à la magnétite.

Sur le spectre de la figure *V.7b* des pics supplémentaires apparaissent. Les pics fins à 154, 218 et 474 cm^{-1} sont attribuables au soufre élémentaire $\alpha\text{-S}_8$. Ce composé résulte également de l'oxydation de la mackinawite par l'oxygène de l'air. Enfin, un petit pic est détecté à 1083 cm^{-1} . Il correspond au pic principal de la sidérite.

En conclusion, la surface de l'acier est à présent essentiellement recouverte de mackinawite. Conformément à l'équation (7), cette mackinawite résulte principalement de la transformation de la sidérite initiale. Des restes de sidérite ont néanmoins pu être mis en évidence. Ils traduisent qu'au moins une partie de la couche initiale subsiste, probablement sous une couche externe de mackinawite, qui masque fortement le signal Raman de la sidérite et empêche totalement son observation en microscopie optique.

Ces résultats confirment ceux obtenus avec la sidérite en suspension aqueuse.

V.3 Etude du comportement d'analogues archéologiques en présence d'espèces sulfures

Les résultats décrits dans la section V.2 qui précède montrent les difficultés inhérentes au problème posé. Comment en effet disposer, dans le court temps que dure une thèse de Doctorat, de couches de rouille représentatives de celles qui se formeront après des années, des décennies ou des siècles sur les surconteneurs en acier au carbone envisagés pour le stockage des déchets radioactifs ? L'approche développée depuis de nombreuses années au CEA de Saclay par l'équipe de Philippe Dillmann (LAPA – Laboratoire Archéomatériaux et Prévision de l'Altération) a inspiré l'étude décrite ici.

Le site archéologique de Glinet (Seine Maritime) est riche en objets ferreux, clous notamment, et a permis des études détaillées du comportement de ces objets [7-17]. De ce fait, le système de corrosion constitué par ces clous, leurs produits de corrosion et leur environnement, avait été décrit de façon exhaustive, nous permettant de l'utiliser comme modèle « d'analogie » pouvant décrire beaucoup plus fidèlement l'état des surconteneurs après des décennies d'enfouissement qu'une électrode polarisée pendant quelques heures. Des clous de Glinet issus de la fouille de 2007 nous ont été fournis dans le cadre du programme ANR « ARCOR » pour une étude des phénomènes de biocorrosion [17]. Une partie d'entre eux a été utilisée pour la présente étude.

Cette étude avait pour objectif de caractériser une série d'objets archéologiques du site de Glinet après immersion pendant 2 mois dans différentes solutions contenant ou non des espèces sulfures.

V.3.1 Description des objets archéologiques utilisés

Le site de Glinet est une ancienne industrie sidérurgique en activité au cours du 16^{ème} siècle. Les prélèvements d'éléments métalliques ferreux pour la présente étude ont été effectués le 17/07/07 dans la zone du bief du haut-fourneau (voir figure V.8). Une vue générale de la zone de prélèvement est présentée sur la figure V.9. On peut voir une couche de terre supérieure rouge présente au-dessus d'une couche de terre inférieure gris-bleu fraîchement décapée. La couche rouge a été décapée lors de fouilles précédentes. Elle était alors de couleur gris-bleu à l'ouverture, ce qui signifie que le fer présent dans le sol a subi depuis lors une augmentation de degré d'oxydation lors de la remise à l'air.



Figure V.8 : Plan général du site de Glinet, cercle rouge : zone de prélèvement du bief du haut fourneau, carré rouge : fosse du billot du marteau hydraulique (rapport de fouille 2006).

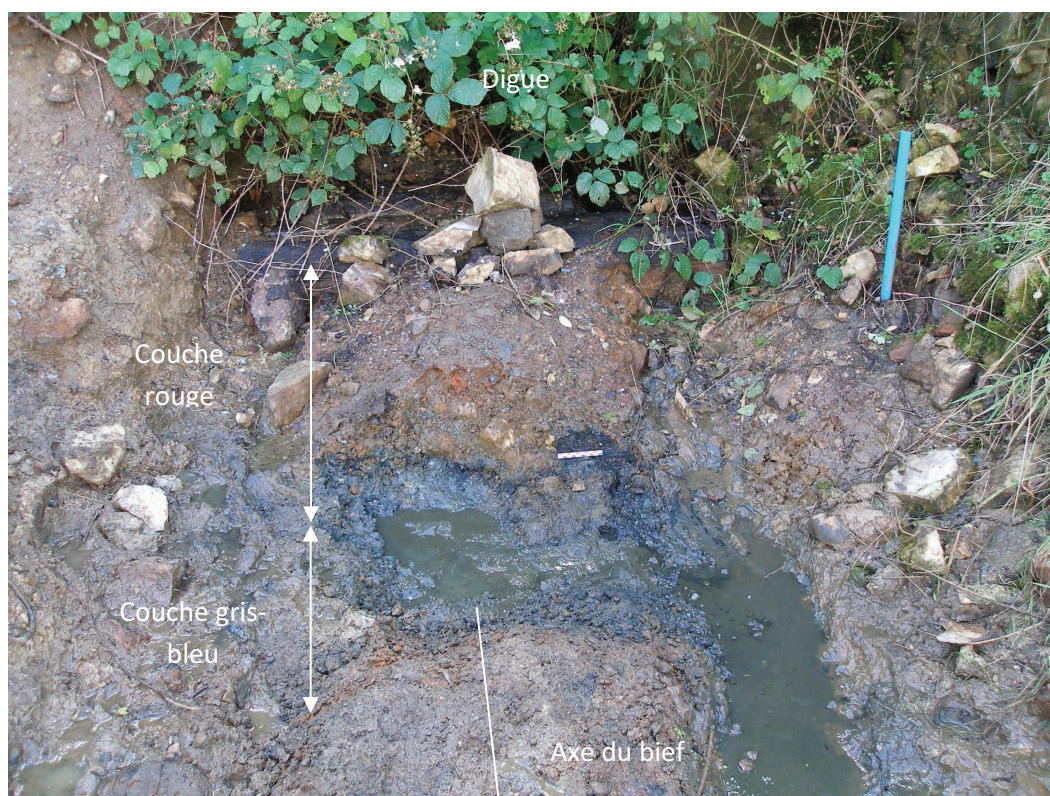
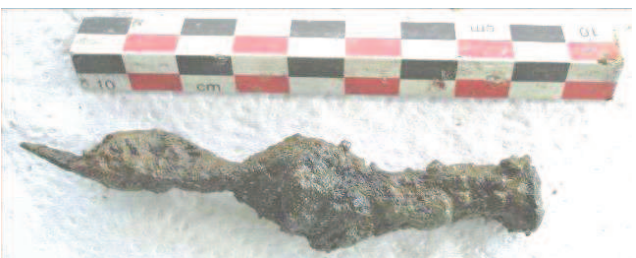
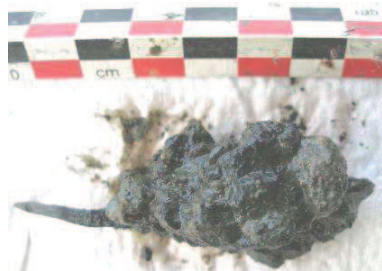


Figure V. 9 : Vue générale de la zone de prélèvement (Crédit photo : D. Neff, LAPA)

Deux échantillons sortis de cette zone (GL 0753 et GL 0758) ont été utilisés. Un échantillon (GL 0750) a également été prélevé dans la fosse du billot du marteau hydraulique, zone de couleur gris-bleu. Le *tableau V.1* récapitule les données de prélèvements afférentes.

GL 0750	Sol gris-bleu	
Fosse du billot du marteau hydraulique	Clou partiellement en motte	
GL 0753	Couche gris-bleu	
Bief du haut fourneau	Pointe partiellement en motte	
GL 0758	Couche gris-bleu	
Bief du haut fourneau	Clou partiellement en motte	

*Tableau V.1 : Récapitulatif des références et des zones de prélèvements des échantillons
(Crédit photo : D. Neff, LAPA).*

Tous les échantillons utilisés ont été prélevés dans des couches de sol de couleur gris-bleu correspondant à des conditions anaérobies. Les travaux antérieurs [11,15-17] ont en effet montré que les clous prélevés dans ces zones désaérées étaient recouverts de couches essentiellement constituées de sidérite et de chukanovite. Ces deux phases semblent d'ailleurs caractéristiques des sols anoxiques [11,18,19]. Ce sont ces mêmes phases qui sont attendues à la surface des surconteneurs une fois que l'oxygène initialement présent aura été consommé. Afin d'empêcher toute évolution du système de corrosion, les clous ont été conservés dans un congélateur à une température de -80°C.

Bien que les clous de Glinet aient été abondamment décrits, un des clous extraits en même temps que ceux présentés ci-dessus a fait l'objet d'une analyse détaillée incluant un volet microbiologique. Ces analyses, faites pour l'essentiel par Céline Rémazeilles, Maître de Conférences au LEMMA, ont été publiées par ailleurs [18,20] et sont résumées ci-après.

La *figure V.10* ci-dessous synthétise les analyses effectuées sur la « couche de produits denses » (CPD), c'est-à-dire la couche minérale adhérente au métal et exclusivement constituée de produits de corrosion [17-19].

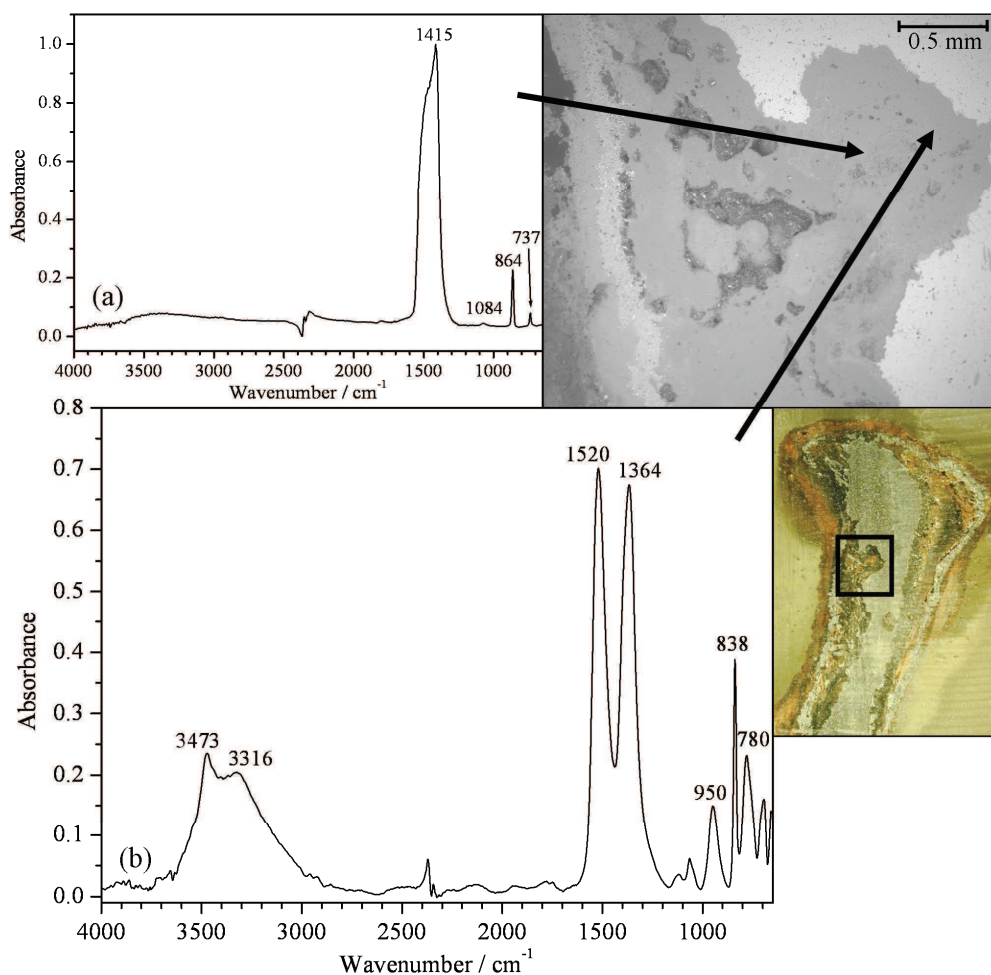


Figure V.10 : Analyse de la CPD des clous de Glinet. Photographie, image MEB et spectres infrarouge [20]

Cette analyse a été principalement effectuée en micro-spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (μ IRTF) via un microscope Continuum couplé à un spectromètre Nexus (Thermo-Nicolet). Le clou a été découpé en deux moitiés dans le sens de la longueur. Un carré noir sur la photo d'une de ces sections montre la zone observée au microscope électronique à balayage. Sur l'image MEB, le métal est situé à droite. La CPD semble constituée de deux strates. La première, côté métal, apparaît un ton plus clair que la seconde. L'épaisseur de chacune des ces strates atteint plusieurs centaines de micromètres. Le spectre IRTF obtenu sur la zone la plus claire au contact du métal est celui de la chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. La seconde strate est constituée de sidérite FeCO_3 comme le montre le spectre IRTF correspondant. La spectroscopie IRTF a été adoptée ici car elle permet une discrimination aisée de ces deux phases. FeCO_3 et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ se caractérisent en effet par des bandes infrarouges typiques des ions carbonates intenses et différentes. Elles sont situées autour de 1415 cm^{-1} pour FeCO_3 et à 1364 et 1520 cm^{-1} pour $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. En outre, le deux spectres se distinguent très nettement dans la zone associée aux vibrations de valence de la liaison O-H, entre 3000 et 3600 cm^{-1} . Dépourvue d'ions OH^- ou de molécules d'eau, FeCO_3 donne une spectre qui ne comporte aucune bande dans cette zone, tandis que celui de la chukanovite présente deux bandes intenses à 3316 et 3473 cm^{-1} dues aux ions OH^- de la structure.

Sur ce clou précis, très peu de sulfures de fer ont pu être détectés. Dans les rares zones où des sulfures apparaissaient, ils étaient localisés à l'interface entre la CPD et le sol environnant [17]. Cette zone intermédiaire où produits issus de la corrosion de l'objet métallique et minéraux issus du sol se mêlent a été qualifiée de « milieu transformé » (MT) [7-19], terminologie que nous adopterons ici.

En conclusion, ces analyses sont concordantes avec les travaux antérieurs :

- La CPD est essentiellement constituée d'une strate interne de chukanovite et d'une strate externe de sidérite [7,11,15,16].
- Les sulfures de fer sont présents ici et là, dans des zones particulières où ils sont essentiellement localisés à l'interface CPD/MT [7,11].

V.3.2 Préparation des échantillons

Les 3 clous de Glinet ont été préparés immédiatement après leur sortie du congélateur. Chaque clou a été découpé en deux parties, afin que la section métallique du clou soit mise à nu. En raison de la morphologie particulière des objets (voir photographies du *tableau V.1*), les deux moitiés sont très différentes. La moitié correspondant à la pointe du clou est uniquement recouverte d'une couche dense de produits de corrosion tandis que la moitié correspondant à la tête du clou a conservé sa gangue de terre. Un fil de cuivre a été soudé sur chaque section afin de constituer une électrode avec chacune des 6 moitiés de clou. Ces deux opérations ont été effectuées aussi rapidement que possible afin que la durée d'exposition à l'air des objets soit minimisée. Elle n'a ainsi dans aucun cas dépassé 10 minutes.

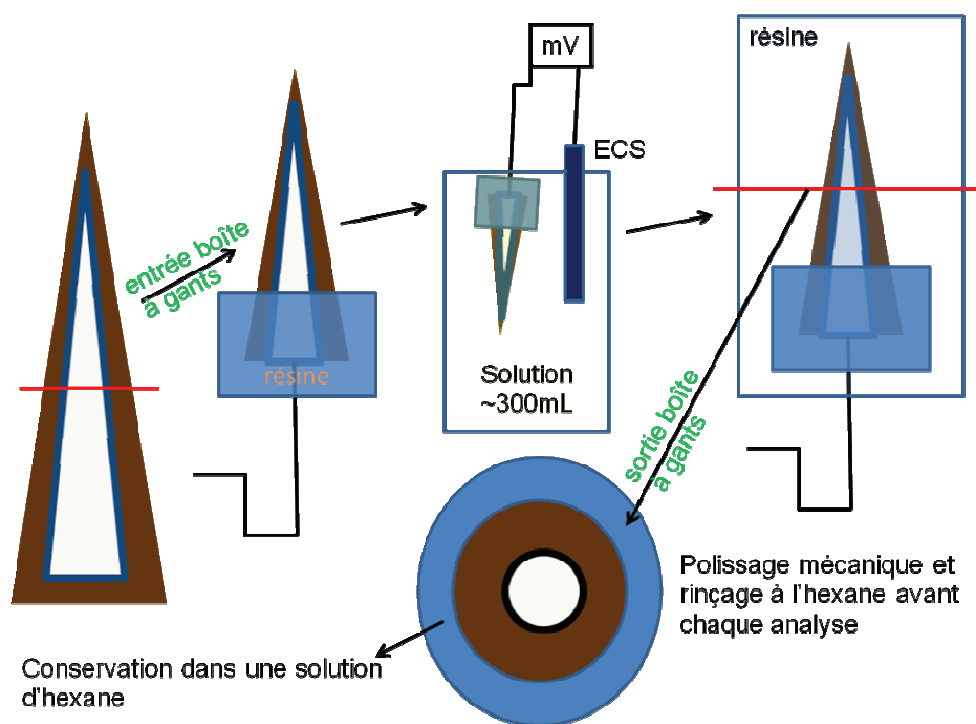


Figure V.11 : Schéma résumant la méthodologie utilisée

La suite de la préparation a été intégralement réalisée dans une boîte à gants (Jacomex P[box]-T4) remplie d'argon contenant 1 ppm d'oxygène résiduel. Les 6 moitiés de clou ont été utilisées. Les parties comprenant la section métallique mise à nue et la soudure au fil de cuivre ont été enrobées de résine. Après polymérisation de la résine, les 6 échantillons ont été placés dans différentes solutions. La présence de la résine garantit que l'électrolyte ne peut atteindre le métal qu'en traversant la couche de produits de corrosion et la gangue de terre

recouvrant éventuellement l'échantillon. Le potentiel d'abandon des échantillons a été mesuré régulièrement tout au long des 2 mois d'immersion. La *figure V.11* ci-dessus schématise l'ensemble de la procédure.

Malheureusement, il s'est avéré qu'une des connections électriques n'était pas établie. Il est probable que la soudure a cédé lors de la manipulation de l'échantillon requise par l'opération d'enrobage. Nous nous focaliserons donc plus spécifiquement sur les 5 échantillons pour lesquels nous disposons de mesures électrochimiques.

A l'issue des deux mois d'immersion, les échantillons ont été extraits de la boîte à gants et analysés un par un par micro-spectroscopie Raman et via un microscope électronique à balayage (MEB) couplé à un système d'analyse élémentaire (spectroscopie à dispersion d'énergie – SDE). L'analyse ayant pour objectif de déterminer la progression des espèces sulfures au sein de la couche de rouille recouvrant le métal, chacun des 6 échantillons a été tronçonné afin que des analyses en coupe puissent être faites. Les sections obtenues ont ensuite été polies mécaniquement avant analyse. Ces opérations ont été réalisées en utilisant de l'hexane et non de l'eau comme fluide de refroidissement. De même, les sections ainsi préparées ont été conservées dans l'hexane jusqu'au moment de l'analyse.

Trois électrolytes ont été considérés. Ils ne diffèrent que par leur concentration en sulfures. L'électrolyte de base considéré est une solution de $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl et de $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 . Après avoir hésité entre une solution proche de l'eau du site de Bure ou une eau représentative du site de Glinet, nous avons opté pour un électrolyte simple faiblement concentré en ions Cl^- et encore plus faiblement concentré en espèces carbonates. La stratégie a été de considérer que cet électrolyte, qui n'a d'autre but que d'être comparé aux solutions contenant des sulfures, se devait d'être le plus simple possible. La concentration en Cl^- est intermédiaire entre celle du site de Bure et celle du site de Glinet, tandis que la concentration en carbonate adoptée est environ dix fois plus faible que la concentration en carbone totale du site de Glinet [15]. Ce dernier choix implique que les phases carbonatées pourraient avoir tendance à se transformer même en l'absence de sulfures. La couche relativement protectrice de produits de corrosion carbonatés est donc placée dans des conditions plutôt « défavorables ».

R1	R2	B1	B2	H2
GL 0758	GL 0750	GL 0750	GL 0753	GL 0753
[S(-II)]=0 mol/L	[S(-II)]=0 mol/L	[S(-II)]= 10^{-4} mol/L	[S(-II)]= 10^{-4} mol/L	[S(-II)]= 10^{-3} mol/L

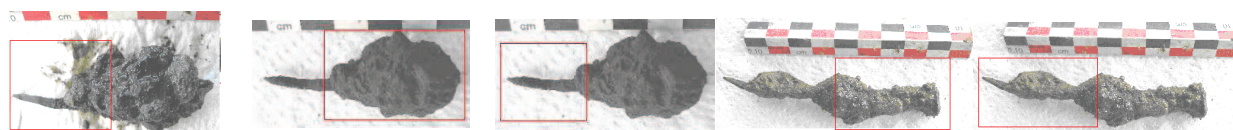


Tableau V.2 : Répartition des 5 échantillons non défectueux dans les 3 électrolytes considérés

Aux deux autres électrolytes ont été ajoutés du sulfure de sodium Na_2S , pour des concentrations finales en sulfures de 10^{-3} et 10^{-4} mol L^{-1} . Par conséquent le rapport $[\text{HS}^-]/[\text{HCO}_3^-]$ de ces électrolytes valait respectivement 1/2 et 1/20. Ces rapports sont élevés par rapport à la valeur limite de 1/340 mais nous souhaitons évidemment nous placer dans une situation franchement propice à la formation de la mackinawite afin de provoquer des évolutions susceptibles d'être observées au bout d'un laps de temps assez court (2 mois d'immersion). Le pH a été ajusté à 7 par ajout d'acide chlorhydrique. Les 3 électrolytes seront référencés R (référence), B (basse concentration en sulfures) et H (haute concentration en sulfures). Dans chacun des électrolytes a été placé une moitié de clou côté « pointe » et une moitié de clous côté « tête ». Le tableau V.2 présente la répartition des échantillons dans les différents électrolytes. L'échantillon défectueux (H1) a été omis. On notera que les échantillons R1, B1 et H2 correspondent aux pointes de clous, les échantillons R2 et B2 aux têtes de clous recouvertes de leur épaisse gangue de terre.

V.3.3 Evolution des potentiels d'abandon au cours des deux mois d'immersion

La figure V.12 ci-dessous présente l'évolution du potentiel d'abandon de chaque demi-clou de Glinet.

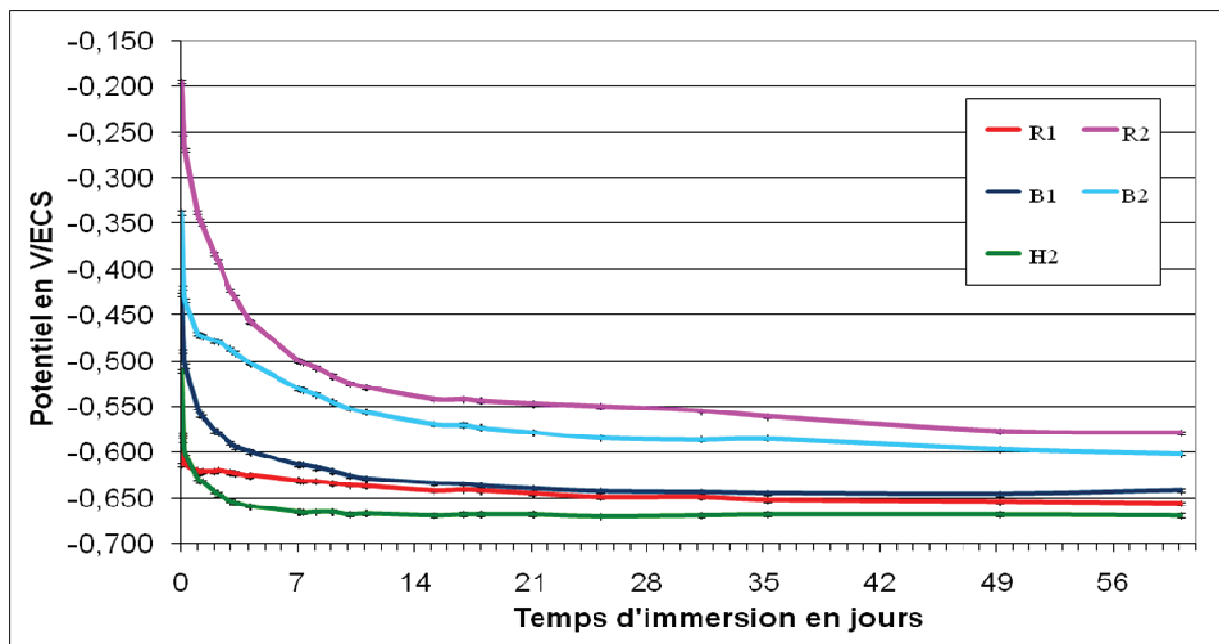


Figure V.12 : Evolution des potentiels d'abandon.

On observe tout d'abord que les 5 courbes sont similaires. Le potentiel d'abandon décroît rapidement avant de se stabiliser. On note ensuite deux familles de courbes. La première correspond aux 3 courbes des échantillons R1, B1 et H2. Il s'agit donc des pointes de clous. Ici, la décroissance du potentiel d'abandon est plus rapide et la valeur finale atteinte est plus faible. Les deux autres courbes sont celles des échantillons R2 et B2, c'est-à-dire des têtes de clou. Autrement dit, l'essentiel des différences observées est principalement dû à l'épaisseur de la couche qui recouvre le clou. Logiquement, l'électrolyte parvient plus difficilement à atteindre le métal lorsque celui-ci est recouvert d'une épaisse couche minérale.

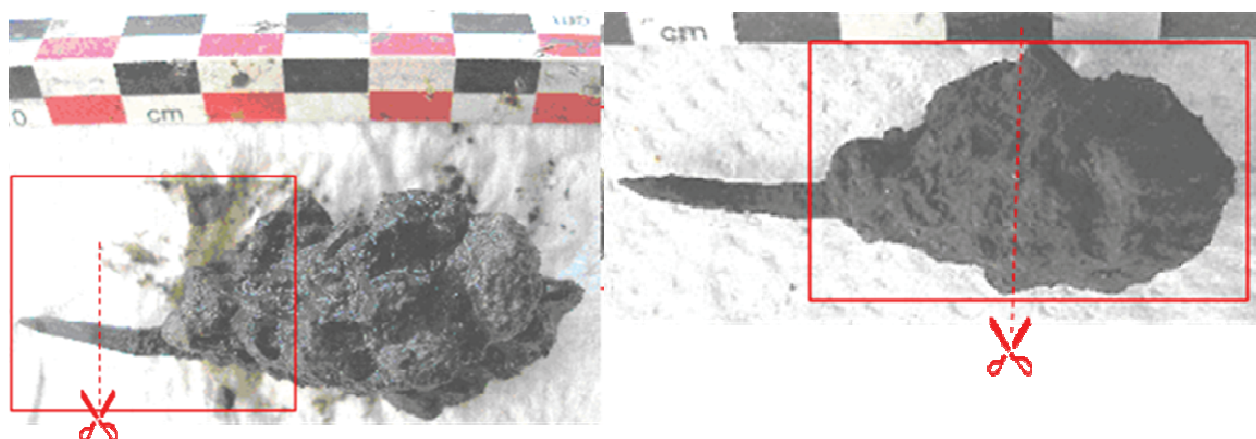
Il est donc délicat de commenter le rôle des sulfures. On notera cependant que dans chaque famille de courbes, la valeur finale du potentiel la plus basse est atteinte pour la plus forte concentration en sulfures : B2 pour les têtes de clou, H2 pour les pointes de clou.

Le clou H2 est par ailleurs particulier. Nous avons observé, dès le début de l'immersion, une mince coulée noire s'échappant d'une zone particulière située sur la pointe du clou. Elle témoigne de la formation localisée de sulfures de fer. Il est donc clair que la

couche de produits de corrosion recouvrant le clou était endommagée et que le métal s'est retrouvé localement en contact direct avec l'électrolyte. Il en a résulté une corrosion localisée très active du métal.

V.3.4 Analyse des échantillons après deux mois d'immersion dans l'électrolyte sans sulfures

Nous allons d'abord décrire les résultats obtenus avec les échantillons R1 et R2 ayant séjourné dans l'électrolyte servant de référence. La figure V.13 indique l'endroit où chacun des deux échantillons a été tronçonné en vue de l'analyse en coupe. Pour l'échantillon R1, la coupe s'est faite environ au milieu de la partie du clou émergeant de la gangue. Pour l'échantillon R2, la coupe s'est faite aussi à peu près au milieu, là où la gangue était la plus épaisse.



*Figure V. 13 : Localisation des sections analysées sur les échantillons
R1 (gauche) et R2 (droite)*

Le premier point important est que les résultats obtenus avec ces deux échantillons, issus de clous différents et de morphologies différentes, sont identiques. Nous ne présenterons pas l'ensemble des spectres, images et photographies effectuées mais simplement une synthèse de ces résultats illustrée par des exemples caractéristiques. La figure V.14 regroupe ainsi la photographie MEB d'une des zones analysées sur une section de l'échantillon R1 et trois spectres SDE obtenus en 3 lieux distincts de cette zone, indiqués par des flèches.

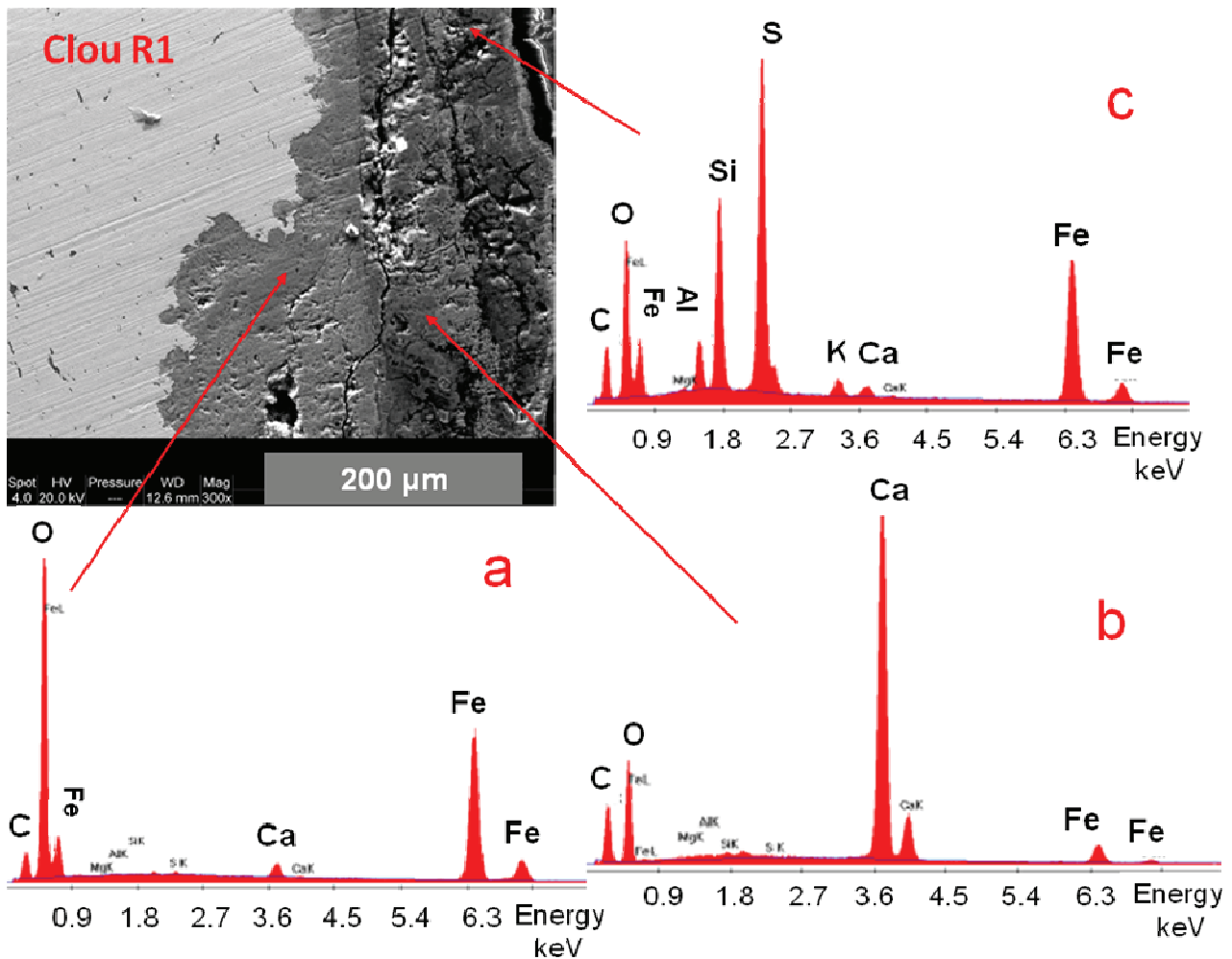


Figure V.14 : Exemple typique des observations au MEB/SDE effectuées sur l'échantillon R1.

Sur la photographie MEB de la *figure V.14*, le métal apparaît en clair. On observe d'abord, au contact du métal, une couche gris clair compacte et adhérente au métal. Elle est suivie d'une couche un ton plus sombre, puis d'une dernière zone encore plus sombre. Les spectres SDE ont révélé que la couche gris clair était essentiellement constituée des éléments fer, carbone et oxygène. Du spectre SDE (a) présenté sur la *figure V.14*, on déduit les proportions atomiques suivantes : 17% Fe, 23% C et 59% O. Ces analyses semi-quantitatives sont cohérentes avec les résultats attendus [11,15-17], à savoir une couche de produits denses essentiellement constituée de sidérite FeCO_3 , qui correspondrait exactement, sur la base de 17% en fer, à 17% de carbone et 51% d'oxygène. Dans la couche un peu plus sombre le calcium devient l'élément métallique prépondérant (spectre b). La phase majoritaire est ici la calcite CaCO_3 . Enfin, dans la couche la plus externe, ce sont le silicium et l'aluminium qui

prédominant. Nous trouvons donc ici les minéraux présents dans le sol de Glinet. Dans certains cas, des zones localement riches en soufre ont pu être mises en évidence, comme le montre le spectre SDE (c) de la figure V.14. Elles sont cependant très rares et localisées en partie externe de la couche de produits de corrosion, conformément aux résultats antérieurs [11,17]. Le soufre y est associé au fer sous forme de sulfures de fer. Ces sulfures résultent de la présence locale de bactéries sulfato-réductrices, clairement mises en évidence lors de l'étude microbiologique consacrée aux clous de Glinet [17].

L'analyse par micro-spectroscopie Raman a permis d'identifier sans ambiguïté les phases présentes. La figure V.15 synthétise les résultats obtenus sur une zone typique d'une section du clou R2. Rappelons que le même faciès a été observé sur l'ensemble des zones analysés des sections des clous R1 et R2.

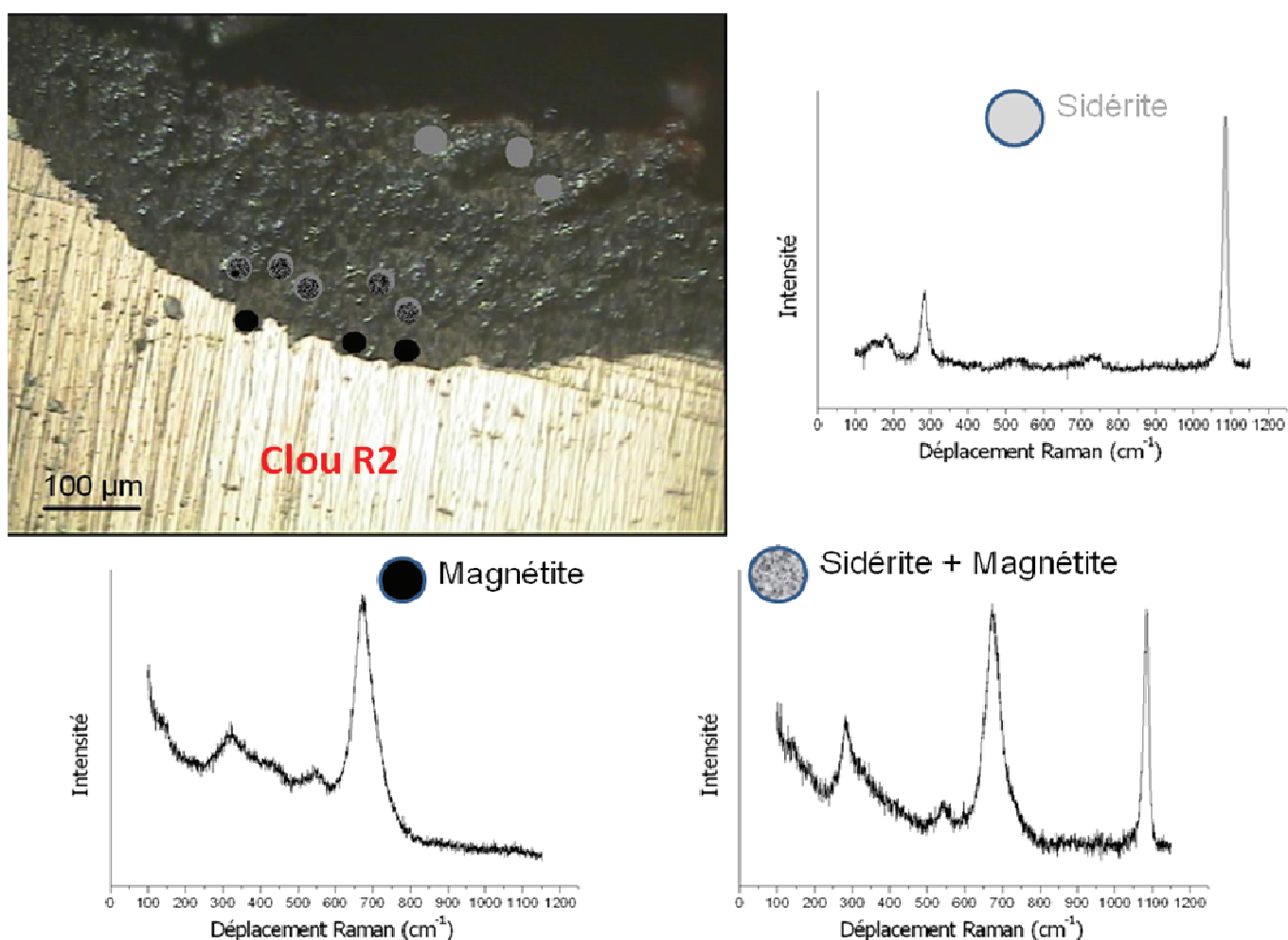


Figure V.15 : Photographie de l'une des zones du clou R2 analysées par spectroscopie Raman et exemples de spectres obtenus. La taille des points indiquant les zones analysées est sans rapport avec l'étendue de la surface analysée

La couche dense de produits de corrosion, épaisse ici d'environ 300 μm , se révèle effectivement majoritairement constituée de sidérite. Cette phase est clairement identifiée par deux principaux pics, le plus intense associé directement aux ions carbonates se trouvant à $\sim 1085\text{ cm}^{-1}$, le second, correspondant à des vibrations de réseaux, se trouvant à $\sim 285\text{ cm}^{-1}$ [18-22]. Dans la majeure partie de la couche, seule la sidérite est identifiée (points gris sur la photographie de la *figure V.15*). Lorsque l'on s'approche de la surface de l'acier, la magnétite apparaît. Les spectres obtenus à environ 100 μm de la surface (points gris et noirs) sont caractéristiques d'un mélange de magnétite et de sidérite. Le spectre Raman de la magnétite est essentiellement constitué d'une bande relativement large autour de 670 cm^{-1} . Deux autres bandes de vibration plus faibles ont visibles à environ 300 et 540 cm^{-1} [11,23]. Enfin, au plus proche de la surface (points noirs), seule la magnétite a été identifiée.

Si la présence de sidérite est conforme à ce qui était attendue, celle de la magnétite est surprenante. En effet, les travaux antérieurs montrent la présence d'un fin liseré de magnétite, situé dans la couche de sidérite mais loin de la surface de l'acier, pouvant correspondre à la surface originelle de l'objet [11]. Le produit de corrosion se trouvant au contact de l'acier est en principe la chukanovite, c'est-à-dire l'hydroxycarbonate $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ [15-17,20].

La première hypothèse envisageable est que cette couche interne de magnétite est due à la reprise de la corrosion du clou dans l'électrolyte considéré, qui, comme nous l'avons signalé, est très faiblement concentré en espèces carbonates. Cependant, la magnétite a été détectée jusqu'à une centaine de microns de la surface d'acier. Or la durée d'immersion des objets n'a été que de deux mois, une durée insuffisante pour provoquer la formation d'une telle quantité de magnétite. Nous devons donc invoquer un autre phénomène. Comme la chukanovite n'a pas été détectée, nous pouvons supposer que la magnétite observée résulte essentiellement d'une transformation de la chukanovite. Cette transformation est à relier à la faible concentration en carbonate, qui pourrait avoir conduit la chukanovite, hors d'équilibre, à se dissoudre. La magnétite se serait alors formée à partir des espèces dissoutes du fer. Quoiqu'il en soit, la présence de cette couche de magnétite sur la totalité de la surface métallique des échantillons indique que la couche de produits de corrosion les ayant recouverts était poreuse, puisque l'électrolyte a pu la traverser de façon plus ou moins homogène.

Enfin, notons que les phases de type FeOOH , telles que goethite, lépidocrocite ou ferrihydrite, n'ont été détectées que très exceptionnellement. Ces phases se forment en présence d'oxygène par oxydation de la sidérite ou de la chukanovite. Leur absence indique donc que les échantillons n'ont pas, ou très peu, subi de modification lors de leurs très courts séjours à l'atmosphère.

La figure V.16 présente une photographie où une zone rougeâtre apparaît. Le spectre Raman obtenu (non présenté) a permis d'identifier le composé correspondant ; il s'agit de la goethite $\alpha\text{-FeOOH}$. Il semble probable que ces inclusions d'oxyhydroxydes ferriques soient antérieures à l'excavation du clou de son sol. Elles se sont probablement formées dans des régions localement aérées, par exemple aux extrémités de larges fissures du sol où l'air peut s'engouffrer.

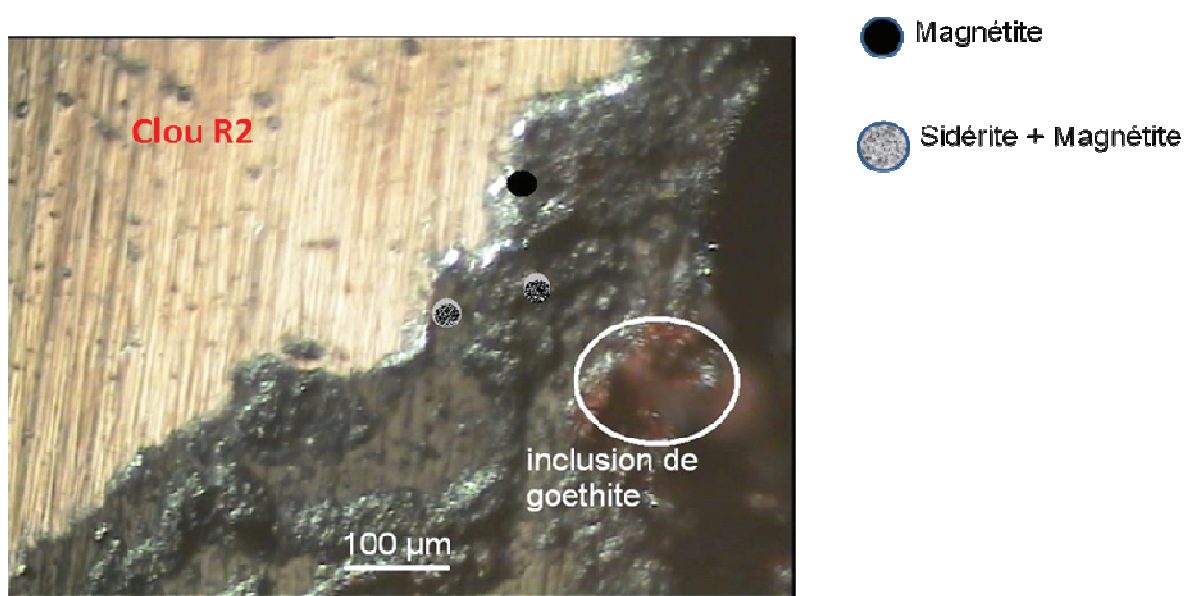
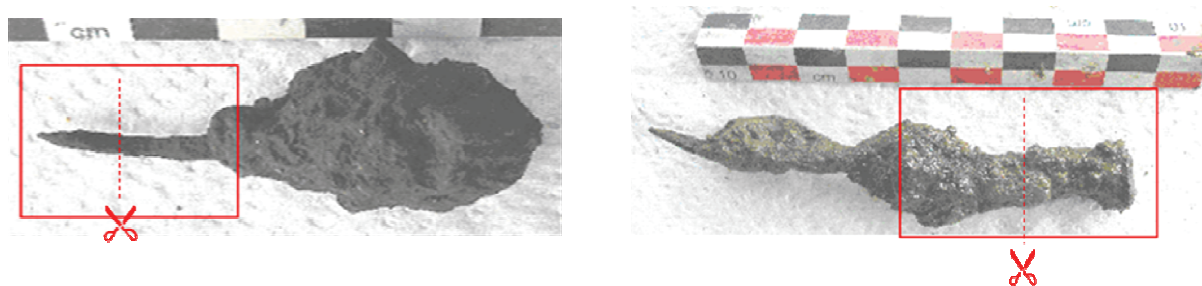


Figure V.16 : Photographie de l'une des rares zones du clou R2 analysées par spectroscopie Raman où des zones rougeâtres apparaissaient (spectres Raman correspondant non présentés). La taille des points indiquant les zones analysées est sans rapport avec l'étendue de la surface analysée

V.3.5 Analyse des échantillons après deux mois d'immersion dans l'électrolyte à basse concentration en sulfures

Nous allons maintenant décrire de manière similaire les résultats obtenus avec les échantillons B1 et B2 ayant séjourné dans l'électrolyte de concentration faible en sulfures ($[S(-II)] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). La figure V.17 indique l'endroit où chacun des deux échantillons a été tronçonné en vue de l'analyse en coupe. Pour l'échantillon B1, la coupe s'est faite environ au milieu de la partie du clou émergeant de la gangue. Pour l'échantillon B2, la coupe s'est faite aussi à peu près au milieu, dans une zone où la gangue était relativement peu épaisse.



*Figure V.17 : Localisation des sections analysées sur les échantillons
B1 (gauche) et B2 (droite)*

Nous commencerons par présenter les résultats relatifs à l'échantillon B2, plus représentatifs de l'ensemble de ceux obtenus dans les solutions sulfurées. La figure V.18 (page suivante) illustre la situation la plus fréquemment rencontrée.

La photographie MEB de la zone analysée montre en bas à droite le métal, en blanc, et sur la moitié supérieure gauche la gangue de terre où alternent des zones diverses allant du blanc au noir. Entre les deux se retrouve la couche dense de produits de corrosion, en gris clair. On note ici une caractéristique nouvelle, à savoir l'accumulation de zones claires, formant comme un liseré autour de la couche de produits denses. Le spectre SDE (a) de la couche de produits dense confirme la prédominance des éléments Fe, C et O. Du calcium est également présent. Les proportions étant approximativement 17% Fe, 1% Ca, 26% C et 56% O, la zone localement analysée doit être essentiellement constituée de sidérite calcifiée $\text{Fe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CO}_3$. Le spectre SDE (b) correspondant aux zones claires accumulées en surface de la couche de rouille montre une grande quantité de soufre. Les proportions en soufre et en fer étant voisines, les deux éléments pourraient s'y trouver sous forme de sulfures de fer, FeS .

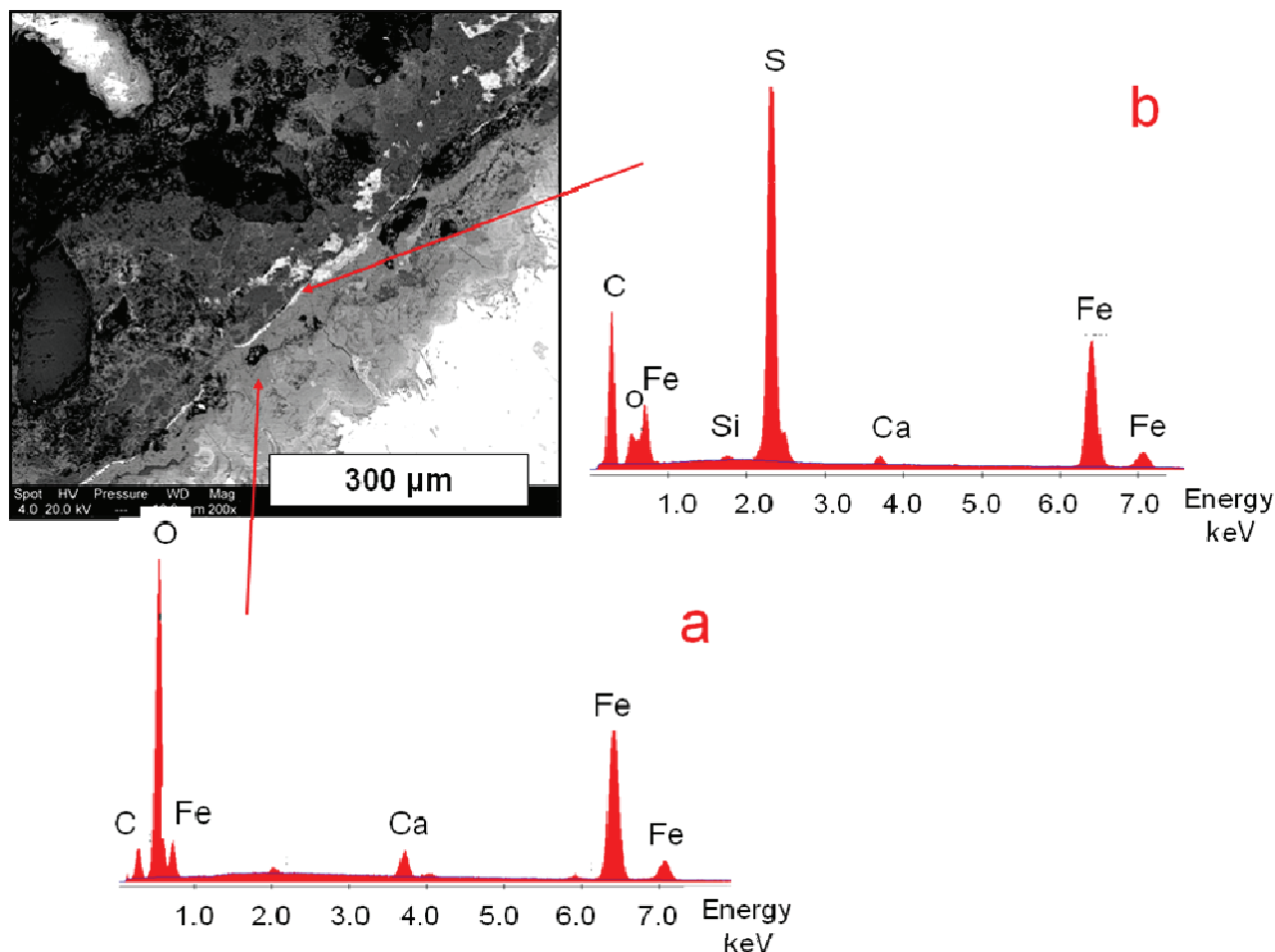


Figure V.18 : Exemple typique des observations au MEB/SDE effectuées sur l'échantillon B2

La figure V.19 (page suivante) présente une autre région, où des cartographies SDE ont été effectuées.

La zone analysée correspond essentiellement à la couche de produits dense (CPD). Le métal apparaît tout en bas de l'image, la gangue de terre en haut. L'interface entre la couche de rouille et le sol peut être assimilée à l'interface « zone riche en fer » / « zone riche en calcium », marquée d'une ligne en pointillés rouge sur la cartographie du calcium. En réalité, cette interface ne peut pas être assimilée à une ligne. On note très clairement que dans une région intermédiaire alternent des zones riches en fer et des zones riches en calcium. Cette région correspond au « milieu transformé » (MT) selon la terminologie adoptée dans les travaux antérieurs [7-19].

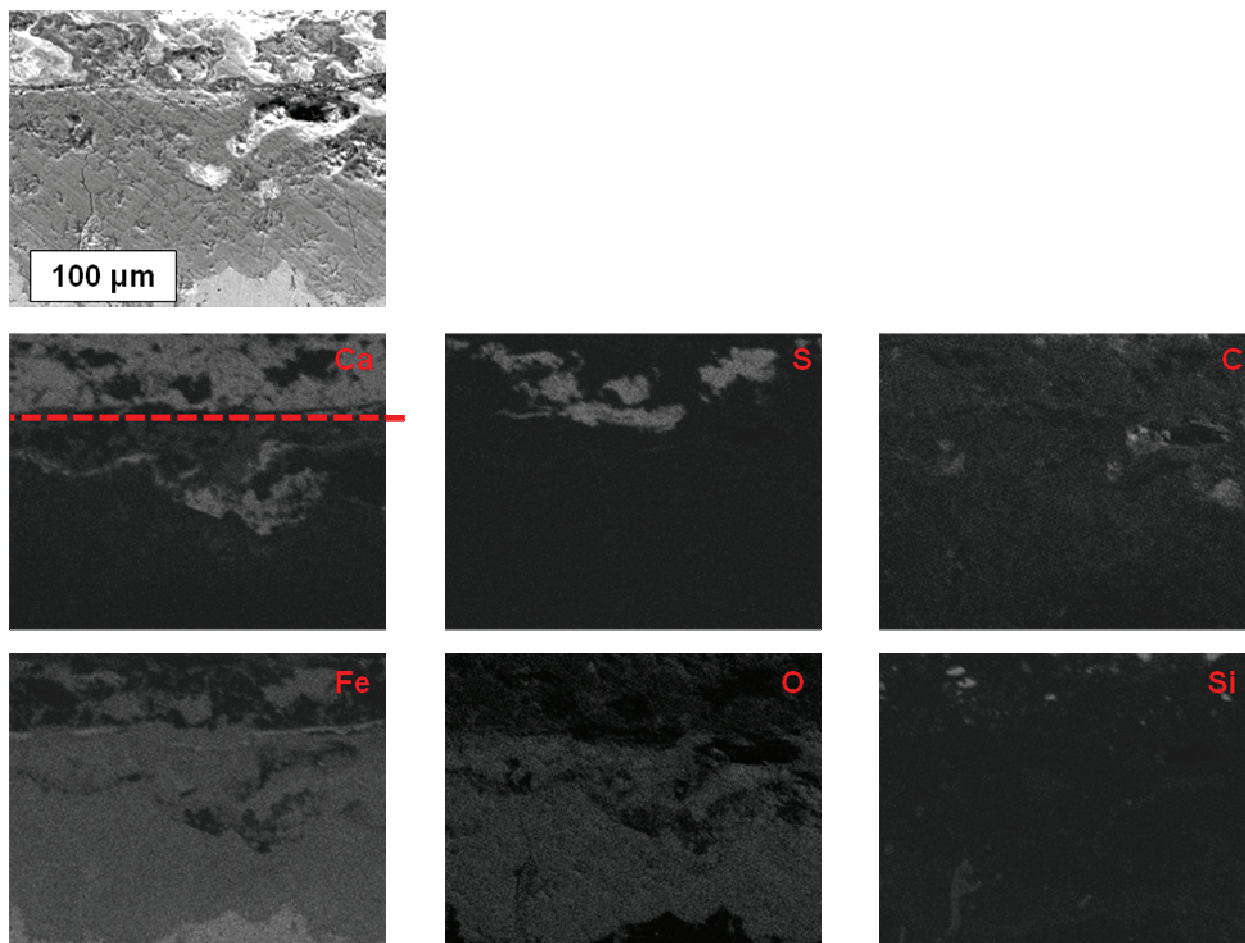


Figure V.19 : Second exemple typique des observations au MEB/SDE effectuées sur l'échantillon B2, illustré par des cartographies élémentaires.

On note de nouveau très clairement que le soufre n'est significativement présent qu'à l'extérieur de la CPD et à la limite CPD/MT. Il est effectivement associé au fer : les zones riches en soufre ne contiennent aucun autre élément que le fer.

L'analyse par micro-spectroscopie Raman confirme ces observations (voir *figure V.20 page suivante*).

Sur la photographie prise via le microscope optique, le métal est à droite. La zone blanche en haut à gauche correspond à un des minéraux présents dans le milieu. Comme pour les échantillons R1 et R2 laissés deux mois dans la solution de référence, une couche de magnétite est clairement identifiée au contact du métal. Elle laisse progressivement place à la sidérite. A l'inverse, du côté de l'interface CPD/MT, la sidérite laisse place progressivement à

des sulfures de fer. Le spectre présenté sur la figure V.20 est un exemple typique. Il est constitué d'un pic principal autour de 315 cm^{-1} , qui correspond en réalité à un doublet de pics situés à 310 et 320 cm^{-1} [5,6]. Trois autres pics, à 125 , 175 et 256 cm^{-1} ainsi qu'un épaulement du pic principal, étalé autour de 355 cm^{-1} , sont également visibles. Ce spectre est celui d'une mackinawite partiellement oxydée [5,6]. Comme décrit au chapitre III, la spectroscopie Raman est sensible à la présence de Fe(III) au sein de la mackinawite. Ainsi, le spectre d'une mackinawite légèrement oxydée, de formule $\text{Fe}^{\text{II}}_{1-3x}\text{Fe}^{\text{III}}_{2x}\text{S}$, diffère-t-il de celui de la mackinawite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}$. Cette oxydation est probablement survenue au moment de l'analyse.

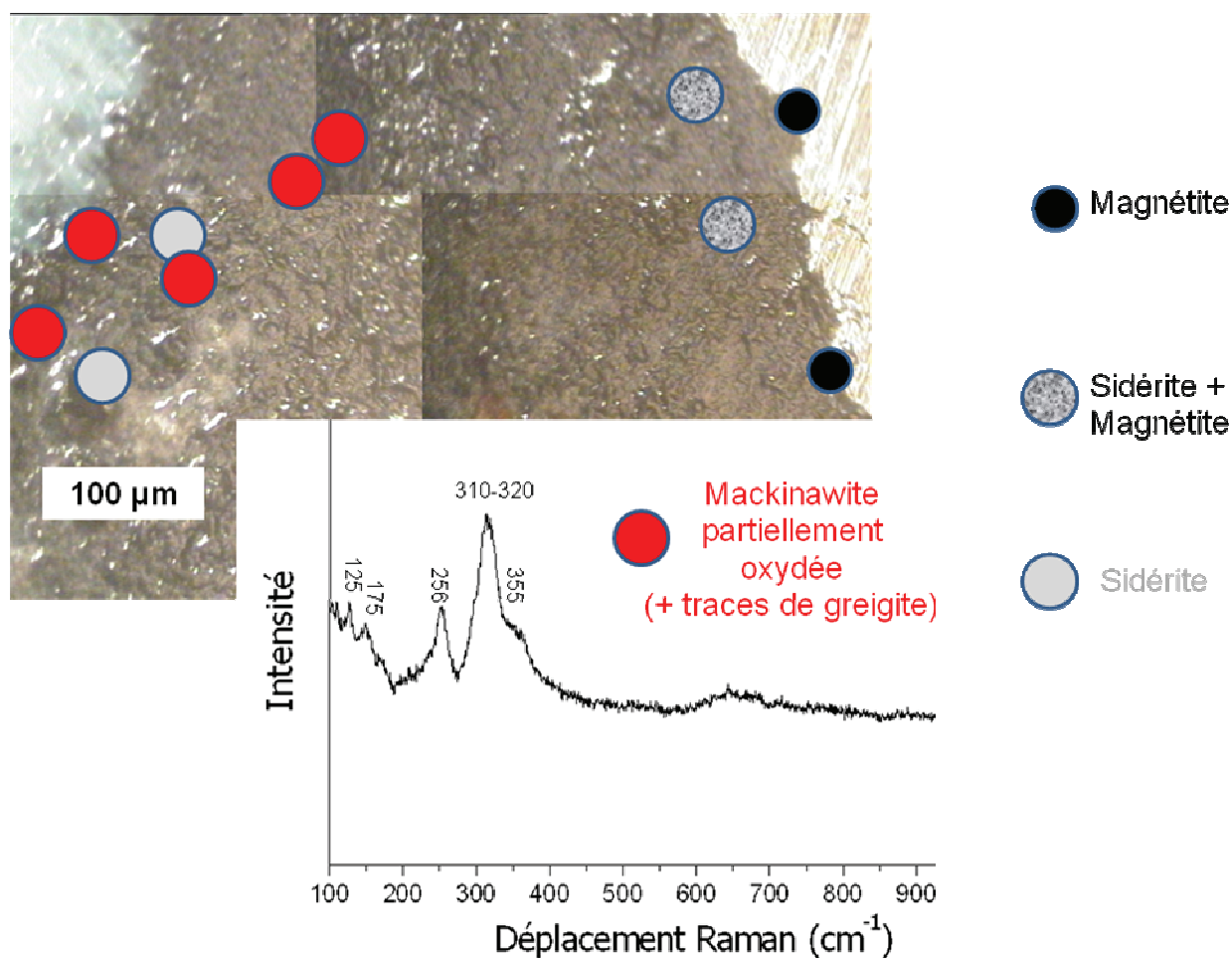


Figure V.20 : Photographie de l'une des zones du clou B2 analysées par spectroscopie Raman et exemple caractéristique des spectres obtenus dans les zones sulfurées. La taille des points indiquant les zones analysées est sans rapport avec l'étendue de la surface analysée

En conclusion, l'immersion de l'échantillon B2 dans une solution sulfurée pendant deux mois a provoqué essentiellement :

- (i) l'apparition d'une couche de magnétite à l'interface métal/CPD, comme observé pour les échantillons immergés dans la solution de référence,
- (ii) l'apparition de sulfure de fer, sous forme de mackinawite, à l'interface CPD/MT.

Pour être complet, signalons que nous avons pu observer dans une zone particulière, du soufre au voisinage du métal. L'analyse MEB/SDE correspondante est présentée sur la *figure V.21*.

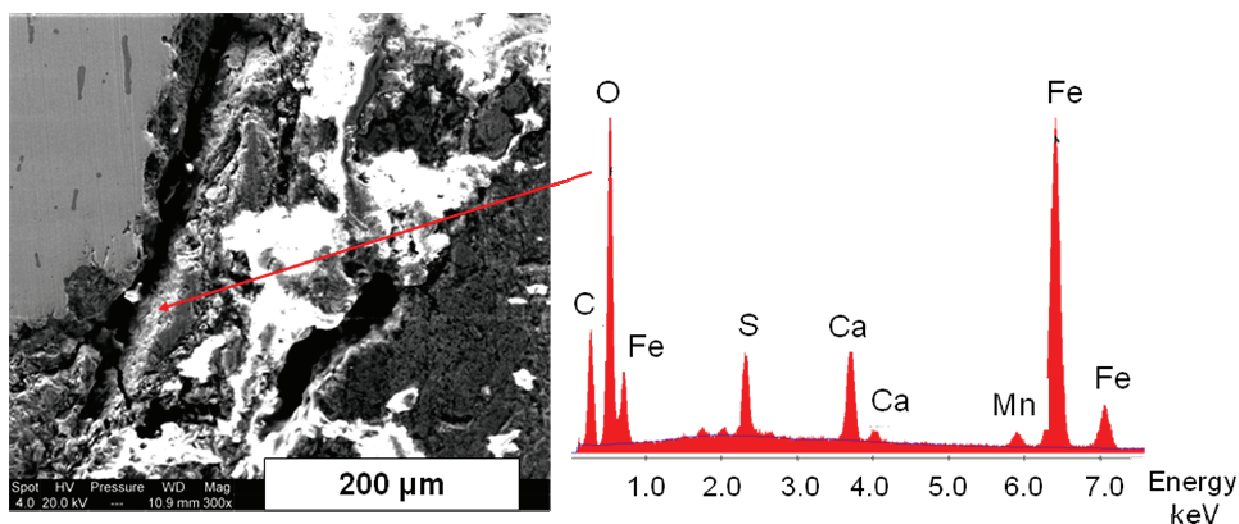


Figure V.21 : Observations au MEB/SDE effectuées sur une zone atypique de l'échantillon B2

On observe ici une morphologie beaucoup plus accidentée. Des larges fissures apparaissent, dont une entre le métal (gauche de l'image) et la CPD. Le soufre est détecté en quantité non négligeable même au voisinage du métal, comme le montre le spectre SDE. L'hypothèse la plus vraisemblable est celle d'un endommagement et d'une décohésion de la couche de rouille préalable à l'immersion. L'électrolyte aurait alors aisément rempli la crevasse séparant la CPD du métal, y générant la formation de sulfures de fer.

Venons-en maintenant à l'étude de la moitié de clou B1. Sa section présentait la particularité de n'être recouverte que d'une couche de produits dense (CPD) de 100 à 200 μm d'épaisseur, comme le montre la *figure V.22* : entre l'acier (en clair) et la résine (en sombre)

n'apparaît qu'une seule couche gris clair. Dans ce cas particulier, cette CPD de 100-200 μm constituait donc la seule barrière entre le métal et les espèces sulfures.

Les résultats de l'analyse Raman, également synthétisés sur la figure V.22, ont montré que la CPD n'était constituée que de magnétite et de sidérite. Cependant, à la différence des trois échantillons précédents, la magnétite est présente aussi bien en zone externe qu'en zone interne. Il apparaît donc évident cette fois-ci que la magnétite ne résulte pas d'une corrosion du cœur métallique. L'hypothèse la plus vraisemblable est donc bien une transformation de la chukanovite. Elle devra être cependant vérifiée via des expériences sur de la chukanovite de synthèse montrant que sa transformation en magnétite dans des solutions trop faiblement carbonatées est effectivement possible.

Enfin, contrairement au cas précédent, nous n'avons pas pu observer de sulfures de fer.

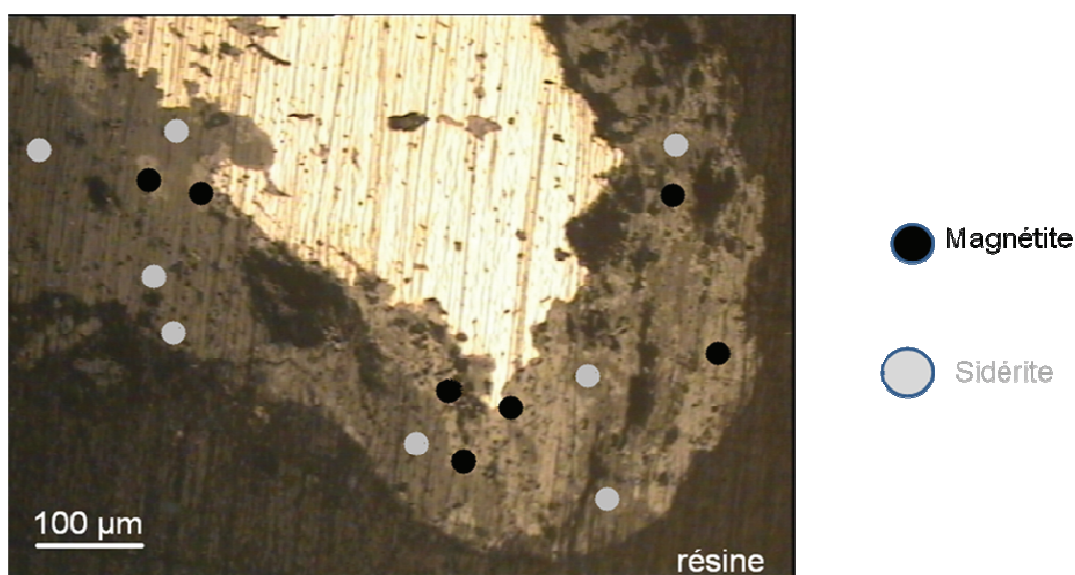


Figure V.22 : Observation au microscope optique de la section du clou B1 et résultats de l'analyse Raman. La taille des points indiquant les zones analysées est sans rapport avec l'étendue de la surface analysée

La figure V.23 résume les résultats de l'analyse effectuée au MEB. Sur cette figure, trois spectres SDE (a-c), correspondant à des régions de plus en plus éloignées du métal sont présentés. Le spectre (a) correspond à une inclusion dans le métal. Elle s'avère être constituée essentiellement de fer et d'oxygène. Le spectre (b) révèle la présence de carbone, à hauteur de 8%, accompagné de fer (38%) et d'oxygène (54%). Un peu de soufre est détecté, mais à l'état

de traces (0,3%). Enfin, la seconde moitié de la couche de rouille est constitué de fer (20%), carbone (21%) et oxygène (59%) dans des proportions correspondant presque exactement à la sidérite (20/20/60) (spectre c).

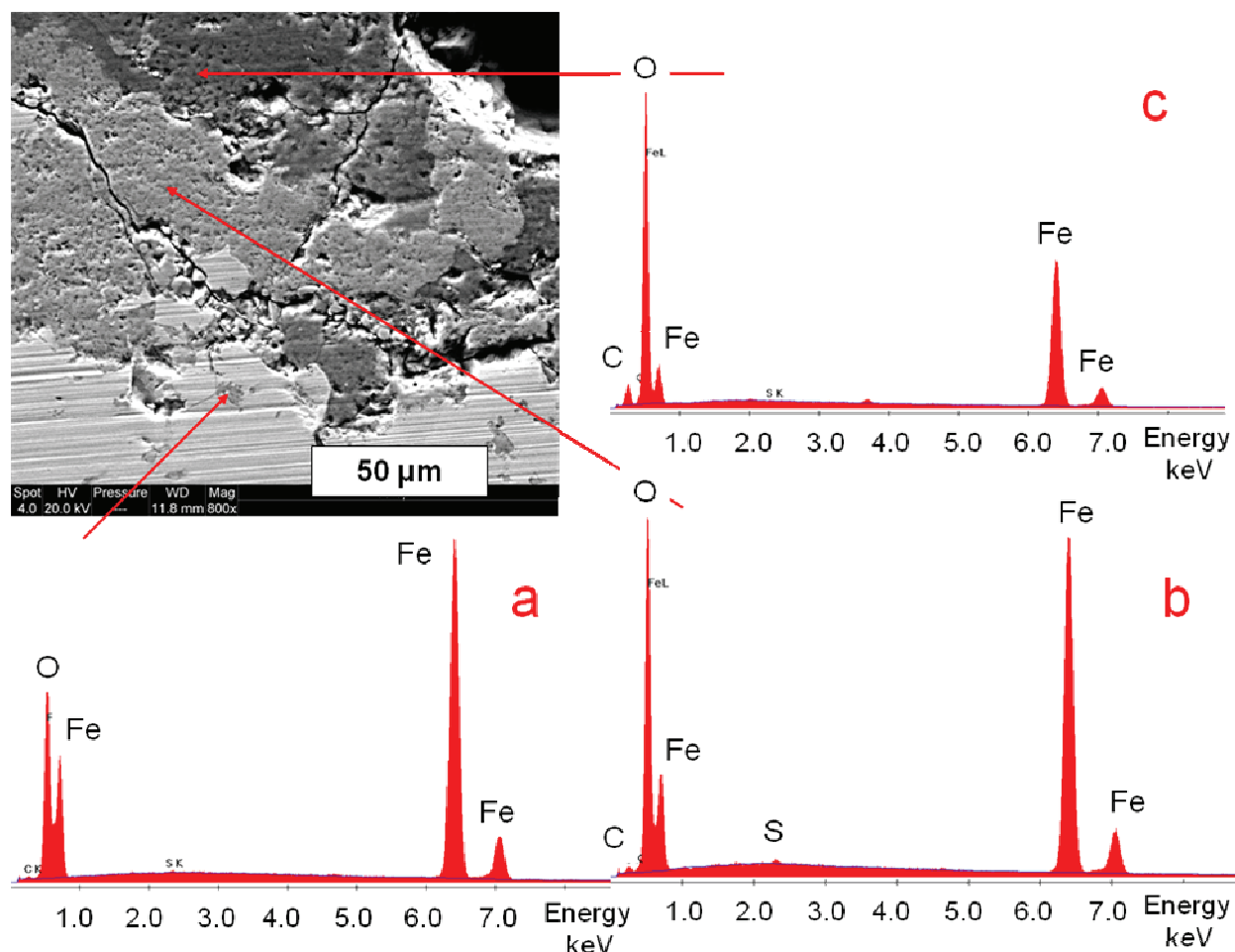


Figure V.23 : Exemple typique des observations au MEB/SDE effectuées sur l'échantillon B1

L'analyse MEB/SDE est donc cohérente avec l'analyse Raman : il n'y a pas de sulfures au sein de la CPD.

Ce résultat paraît être en contradiction avec ceux obtenus pour l'échantillon B2. Néanmoins, il existe quand même une similitude : nous avons aussi clairement montré, pour l'échantillon B2, que les sulfures ne pénétraient pas dans la CPD. La différence réside dans le fait que nous avons pu observer une accumulation de FeS au voisinage de l'interface CPD/MT. Nous pouvons donc supposer, pour l'échantillon B1, que des sulfures de fer se sont

également formés au contact de l'électrolyte et de la CPD, mais que ces sulfures de fer n'adhéraient pas à la CPD.

Concrètement ils sont donc très probablement tombés au fond du flacon où a séjourné l'échantillon B1. Nous avons remarqué, dans tous les cas, la présence de particules minérales au fond des flacons, la manipulation des objets, bien qu'effectuée aussi délicatement que possible, et leur immersion dans l'électrolyte, ayant provoqué la décohésion de fragments de la gangue entourant le cœur métallique. Malheureusement, l'analyse de ces particules n'a pas été effectuée.

V.3.6 Analyse de l'échantillon H2 après deux mois d'immersion dans l'électrolyte à haute concentration en sulfures

Nous n'avons analysé que l'échantillon H2, suite aux problèmes rencontrés lors de la préparation de l'échantillon H1 évoqués plus haut. Rappelons que la différence avec les deux échantillons précédents est la concentration en sulfures, portée ici à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, une valeur 10 fois supérieure à la concentration précédente. Pour éviter les problèmes rencontrés avec l'échantillon B1, nous avons décidé d'analyser la section au lieu où la gangue de terre était épaisse, comme l'illustre la *figure V.24*. Nous nous retrouvons ici dans une configuration similaire à celle de l'échantillon B2. On notera d'ailleurs qu'il s'agit de la seconde moitié du même clou.

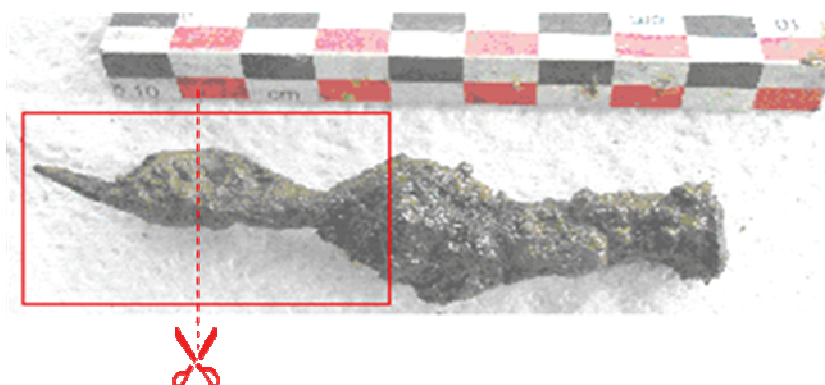


Figure V.24 : Localisation de la section analysée sur l'échantillon H2

Un exemple des résultats donnés par l'analyse MEB/SDE est présenté sur la *figure V.25*.

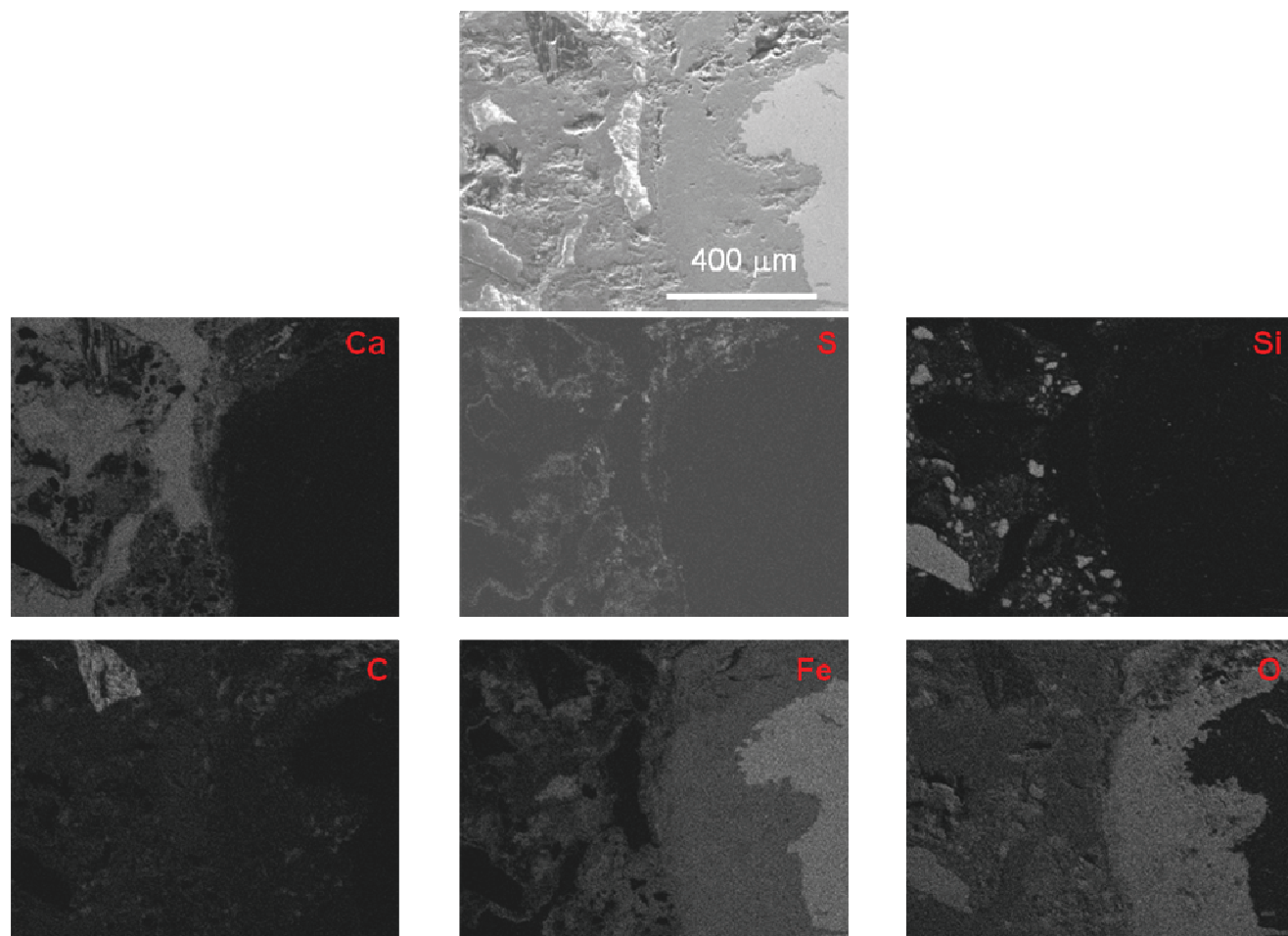


Figure V.25 : Exemple typique des observations au MEB/SDE effectuées sur l'échantillon H2, illustré par des cartographies élémentaires

Dans la zone analysée, la CPD atteint une épaisseur d'environ 400 µm. Le métal est situé à droite de la photo. On note que l'interface entre la couche de rouille et le milieu extérieur est très marquée. Elle est particulièrement bien mise en évidence par la cartographie du calcium mais apparaît aussi sur celle de l'oxygène et du silicium. Dans le milieu extérieur, les zones pauvres en calcium sont soit des zones riches en silicium, soit des zones riches en fer. On note en haut et à gauche de l'image une zone riche en carbone. Il pourrait s'agir d'un morceau de matière organique, du bois par exemple.

Enfin, la cartographie du soufre démontre une nouvelle fois que les sulfures n'ont pas pénétré à l'intérieur de la CPD. Comme précédemment, ils sont associés au fer dans le « milieu transformé », sous forme de sulfure de fer comme le confirmera l'analyse Raman. Cette vue plus large du MT montre que les sulfures de fer s'accumulent à l'interface CPD/MT, d'une part, et forment des sortes de ramification à l'intérieur du MT. Cette morphologie suggère une précipitation des espèces S(-II) avec les espèces de Fe(II) dissous tout le long des fissures ayant permis à l'électrolyte d'imprégner la gangue de terre et le MT. Le mécanisme proposé sera discuté plus loin en détail.

Les résultats des analyses Raman effectuées sur le clou H2 sont synthétisés sur la *figure V.26*.

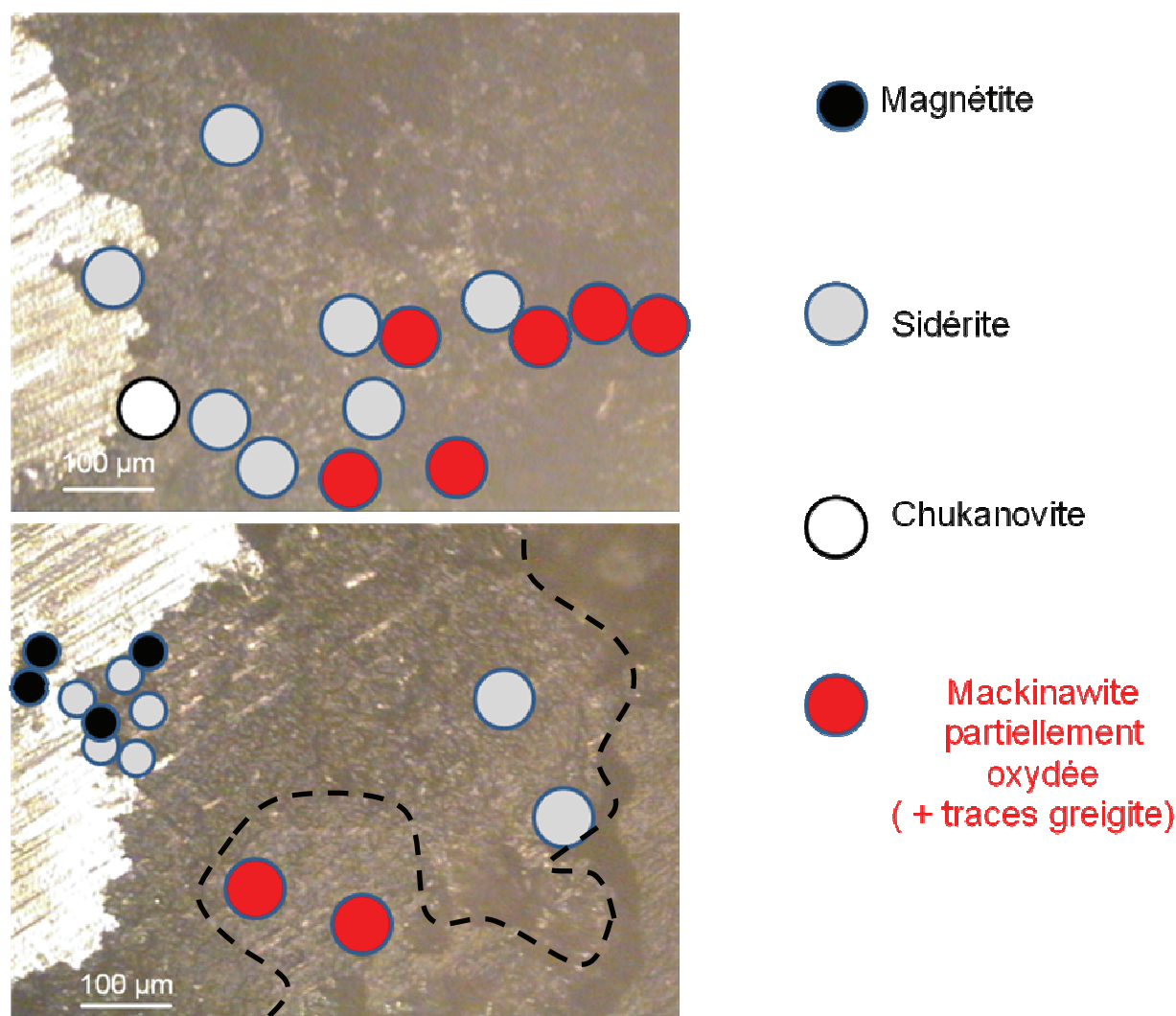


Figure V.26 : Photographies de deux zones du clou H2 analysées par spectroscopie Raman et synthèse des résultats de l'analyse (spectres Raman correspondant non présentés). La taille des points indiquant les zones analysées est sans rapport avec l'étendue de la surface analysée.

La photographie du haut présente une zone où l'analyse Raman est en parfait accord avec l'analyse MEB/SDE. Les sulfures de fer sont essentiellement présents loin de la surface métallique et la sidérite constitue l'essentiel de la couche de rouille. Notons que la chukanovite a pu être observée une fois, à l'interface métal/CPD. Nous pouvons présumer qu'il s'agit du cœur pas encore transformé d'une large région initialement constituée de chukanovite, ou d'une zone que l'électrolyte n'a pas pu atteindre.

La seconde photographie présente une région où des sulfures de fer semblent être détectés à l'intérieur de la CPD. La distinction entre CPD et MT n'est pas très apparente en microscopie optique mais l'interface est ici très irrégulière et correspond approximativement à la ligne noire en pointillés. Ainsi, la zone où sont présents les sulfures de fer est en réalité à l'extérieur de la CPD qui atteint localement une épaisseur minimale d'environ 100 μm .

V.4 Discussion

En définitive, les phénomènes induits par les sulfures au cours de cette expérimentation en laboratoire s'avèrent similaires à ceux induits par les BSR sur le site de Glinet [7,11,17]. Dans tous les cas, l'apparition de sulfures dans le milieu extérieur conduit à l'accumulation de mackinawite FeS à l'interface « Couche de Produits Dense » / « Milieu Transformé » et dans les porosités les plus importantes du milieu transformé. Les zones sulfurées apparaissent en nombre limité sur les clous extraits du site. Ces zones résultent donc, sur le site de Glinet, de la présence localisée de BSR et donc de la production localisée d'espèces sulfures. Par contre, elles apparaissent systématiquement sur toute la section des clous immergés en milieu sulfuré (sauf cas particulier du clou B1). Dans le cas des clous immergés 2 mois en solution sulfuré, le phénomène ne pouvait évidemment qu'être généralisé. Notons que le même faciès a été également observé sur des lingots archéologiques gallo-romains extraits de la mer Méditerranée au large des Saintes-Maries de la Mer après 2000 ans d'immersion [5,24]. De nouveau, les sulfures de fer ont été détectés à l'extérieur de la CPD, CPD constituée dans ce cas d'hydroxychlorure de fer $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

La méthodologie consistant à simuler l'action des BSR par l'introduction dans le système d'une solution de Na_2S semble donc adaptée. Les résultats décrits ici devront cependant être confirmés via l'étude d'autres échantillons. En effet, la difficulté que pose

l'utilisation de tels « analogues » archéologiques est que chaque échantillon est unique, particulier. Par conséquent, des conclusions ne pourront être définitivement tirées qu'après l'étude similaire d'un plus grand nombre d'échantillons. Cette première approche avait pour but principal de démontrer la faisabilité et la pertinence de la méthodologie, tout en apportant les premiers éléments de réflexion.

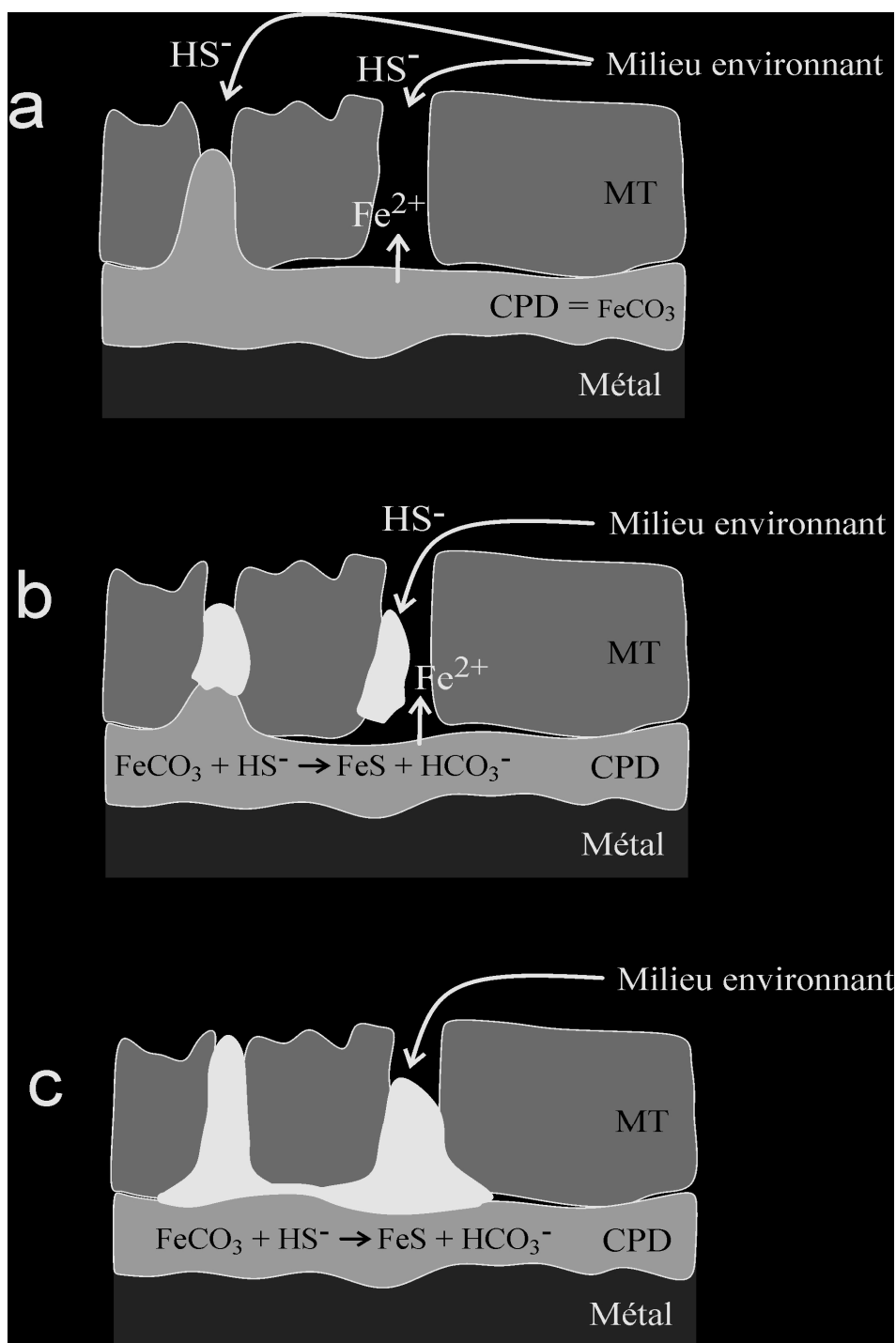


Figure V.27 : Interaction acier/couche de sidérite/ sulfures ; schéma du mécanisme proposé

En effet, le même mécanisme semble avoir opéré dans tous les cas, sur les objets archéologiques en milieu sol (Glinet), en milieu marin (Saintes-Maries de la Mer) comme sur ceux immergés ici dans des solutions sulfurées en laboratoire. Nous pouvons tenter d'explicitier ce mécanisme, schématisé sur la *figure V.27*.

Pour simplifier, nous considérerons la couche de produits dense comme constituée exclusivement de sidérite. Comme l'indique son nom, cette CPD est beaucoup plus dense et compacte que le milieu transformé et le sol au-delà, autrement dit sa porosité est nettement plus faible. Le diamètre des pores permettant l'accès de l'électrolyte au métal au travers de la CPD peut donc être considéré comme très inférieur à celui des pores présents au sein du sol et du MT. La *figure V.27a* schématise le système de corrosion au moment où des espèces sulfures sont introduites dans le système. Dans le cas des expériences réalisées ici, il s'agit du moment où l'objet a été immergé dans l'électrolyte sulfuré. Dans le contexte du stockage des déchets radioactifs, cette situation correspondrait à un développement significatif de bactéries sulfurogènes.

Dans un premier temps, les ions HS^- accèdent plus ou moins facilement au MT via la porosité supposée importante du sol. Bien entendu, cette hypothèse suppose qu'aucune des espèces minérales ou organiques présentes ne consomment, ni ne transforment, ni n'immobilisent durablement les ions HS^- . A l'interface métal/CPD, la dissolution du métal produit en permanence de la sidérite. A l'interface CPD/MT s'établit un équilibre entre la sidérite et la solution. Les ions Fe^{2+} dissous en équilibre avec la sidérite tendent, par diffusion, c'est-à-dire sous l'effet d'un gradient de concentration, à se déplacer vers le milieu environnant. L'épaisseur de la CPD croît au cours du temps parce que la dissolution de la sidérite à l'interface CPD/MT est plus lente que la dissolution du fer à l'interface métal/CPD.

Le « milieu transformé », où coexistent des solides à base de fer générés par la corrosion du métal et des minéraux provenant du sol, se forme en raison de cette diffusion des espèces dissoutes du fer de la CPD vers le milieu environnant. Le pore de gauche de la *figure V.27a* schématise ainsi la formation de sidérite au sein du MT.

Les sulfures de fer se forment donc en premier lieu dans les porosités du MT par précipitation des ions Fe^{2+} provenant de la dissolution naturelle de la sidérite avec les espèces

sulfures nouvellement apparues (figure V.27b). Ce phénomène ne se produit que lorsque le rapport de concentration $[\text{HS}^-]/[\text{HCO}_3^-]$ atteint la valeur seuil de 1/340 dans les pores. Cette précipitation de FeS tend ensuite à faire décroître la concentration en Fe(II) dissous, ce qui accélère la dissolution de la sidérite. Ce phénomène correspond à la réaction (7), rappelée sur les figures V.27b et V.27c.

Aux stades les plus avancés du phénomène, l'ensemble de la surface de la CPD a donc été transformé, ce que traduit la présence d'un liseré de FeS (figure V.27c). La cinétique du phénomène est alors contrôlée soit par la réaction (7), soit par le transport des espèces Fe^{2+} et /ou HS^- au travers de la couche de FeS. Dès lors, quelque soit l'étape limitante :

- La vitesse de transformation de FeCO_3 en FeS reste plus faible que la vitesse de formation de FeCO_3 à la surface du métal. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche de sidérite continue à croître et les sulfures sont continuellement consommés par la formation de FeS au-delà de la CPD. La cinétique globale de la corrosion reste inchangée.

- La vitesse de transformation de FeCO_3 en FeS est plus élevée que la vitesse de formation de FeCO_3 à la surface du métal. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche de sidérite va en diminuant. La cinétique de corrosion est appelée à changer lorsque la sidérite aura été intégralement consommée, permettant aux ions HS^- d'accéder à la surface du métal.

En conclusion, il apparaît clairement que des travaux futurs devront être consacrés à l'étude de la cinétique du phénomène de transformation de couches denses de FeCO_3 en FeS et en particulier au rôle des différents paramètres susceptibles d'influer sur cette cinétique.

Remerciements à :

Philippe DILLMANN et Delphine NEFF (LAPA), pour nous avoir fourni une série de clous du site de Glinet en vue de cette étude, Céline REMAZEILLES (LEMMA) et Egle CONFORTO (CCA – Univ LR) pour leur assistance lors des analyses des clous de Glinet.

V.5 Références du chapitre V

- [1] Ph. Refait, J.M. Génin, Corros. Sci. 34 (1993) 797-819.
- [2] F. Gilbert, Ph. Refait, F. Lévêque, C. Remazeilles, E. Conforto, J. Phys. Chem. of Solids, 69 (2008) 2124-2130.
- [3] J. Bruno, P. Wersin, W. Stumm, Geochim. Cosmochim. Acta 56 (1992) 1149-1155.
- [4] W. Davison, N. Phillips, B.J. Tabner, Aquatic Sci. 61 (1999) 23-43.
- [5] J.A. Bourdoiseau, M. Jeannin, R. Sabot, C. Rémazeilles, Ph. Refait, Corros. Sci. 50 (2008) 3247-3255.
- [6] J.-A. Bourdoiseau, M. Jeannin, C. Rémazeilles, R. Sabot, Ph. Refait, *The transformation of mackinawite into greigite studied by Raman spectroscopy*, J. Raman Spectroscopy, sous presse.
- [7] D. Neff, Thèse, Université de Technologie de Compiègne, 2003.
- [8] E. Véga, Thèse, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2004.
- [9] S. Reguer, Thèse, Université de Technologie de Compiègne, 2005.
- [10] M. Saheb, Thèse, Université de Technologie de Compiègne, 2009.
- [11] D. Neff, P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, G. Géranger, Corros. Sci. 47 (2005) 515-535.
- [12] S. Reguer, P. Dillmann, F. Mirambet, L. Bellot-Gurlet, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 240 (2005) 500-504.
- [13] D. Neff, P. Dillmann, M. Descotes, G. Béranger, Corros. Sci. 48 (2006) 2947-2970.
- [14] S. Reguer, P. Dillmann, F. Mirambet, Corros. Sci. 49 (2007) 2726-2744.
- [15] D. Neff, M. Saheb, J. Monnier, S. Perrin, M. Descotes, V. L'Hostis, D. Crusset, A. Millard, P. Dillmann, J. Nucl. Mater 402 (2010) 196-205.
- [16] M. Saheb, D. Neff, J. Demory, E. Foy, P. Dillmann, Corros. Eng. Sci. Technol. 45 (2010) 381-387.
- [17] C. Rémazeilles, A. Dheilly, S. Sablé, I. Lanneluc, D. Neff, Ph. Refait, Corros. Eng. Sci. Technol. 45 (2010) 388-394.
- [18] M. Saheb, D. Neff, P. Dillmann, H. Matthiesen, E. Foy, J. Nucl. Mater. 379 (2008) 118-123.
- [19] M. Saheb, D. Neff, P. Dillmann, H. Matthiesen, E. Foy, L. Bellot-Gurlet, Materials and Corrosion 60 (2009) 99-105.
- [20] C. Rémazeilles, Ph. Refait, Polyhedron 28 (2009) 749-756.

- [21] M.C. Bernard, S. Duval, S. Joiret, M. Keddou, F. Ropital, H. Takenouti, *Prog. Org. Coat.* 45 (2002) 399-404.
- [22] M. Reffass, R. Sabot, C. Savall, M. Jeannin, J. Creus, Ph. Refait, *Corros. Sci.* 48 (2006) 709-726.
- [23] D.L.A. de Faria, S. Venâncio Silva, M.T. de Oliveira, *J. Raman Spectroscopy* 28 (1997) 873-878.
- [24] C. Rémazeilles, D. Neff, F. Kergourlay, E. Foy, E. Conforto, E. Guilminot, S. Reguer, Ph. Refait, Ph. Dillmann, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2932-2941.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Cette thèse financée par l'Andra avait trait au stockage des déchets radioactifs à vie longue et haute activité en site géologique profond. Dans le concept retenu pour l'instant par l'Andra, il est prévu qu'un « surconteneur » en acier non allié constitue la couche externe du dispositif, en contact avec l'environnement. Dans l'état actuel de nos connaissances, il ne peut pas être exclu que des bactéries sulfurogènes puissent se développer à proximité ou au contact du surconteneur. Ainsi, cette thèse avait pour principal objectif d'évaluer l'impact éventuel que pourraient avoir ces micro-organismes sur le comportement de l'acier du surconteneur. Nous nous sommes focalisés ici sur le rôle des espèces sulfures produites par le métabolisme de ces bactéries. Par ailleurs, la dissolution de la pyrite présente dans l'environnement pourrait également générer des sulfures.

Cependant, l'influence des BSR n'est pas attendue au cours des premiers stades, où l'oxygène sera présent, et l'acier du surconteneur sera donc déjà recouvert d'une couche de produits de corrosion au moment d'un éventuel développement bactérien. Par conséquent, nous avons décidé de nous focaliser sur l'étude du fonctionnement d'un système constitué de l'acier, de sa couche de produits de corrosion et de son environnement, mis à un instant donné en présence d'une perturbation d'origine bactérienne produisant des espèces sulfures. Nous avons restreint l'étude à un acier recouvert d'une couche de sidérite FeCO_3 , principal produit de corrosion attendu.

La première et principale indication de l'influence de bactéries sulfurogènes est la présence de sulfures de fer dans les couches de produits de corrosion. Dans les milieux où les sulfures ne sont pas présents à l'état naturel, la présence de sulfures de fer témoigne en effet de l'activité de telles bactéries à proximité de la surface du matériau ferreux. La corrosion marine des aciers en est un bon exemple ; dès que des bactéries sulfato-réductrices (BSR) se développent dans les strates internes de la couche de rouille, des sulfures de fer sont formés. Les nombreux travaux menés dans ce cadre indiquent aussi que les phénomènes aggravés de corrosion sont plutôt localisés, cette localisation provenant essentiellement des hétérogénéités

inhérentes aux biofilms bactériens. C'est donc à l'éventualité de tels phénomènes de corrosion localement accélérés, semblables à ceux observés notamment sur les infrastructures portuaires, que nous nous sommes plus particulièrement intéressés.

Pour l'étude de tels phénomènes localisés, la micro-spectroscopie Raman reste un outil de caractérisation indispensable. Cependant, lorsque nous avons débuté notre travail, les sulfures de fer susceptibles d'être observés n'avaient jamais été caractérisés par cette technique. La première partie de cette thèse a ainsi été consacrée à l'étude par spectroscopie Raman des phénomènes de cristallisation, déshydratation et oxydation de la mackinawite FeS. Ce composé est en effet, dans des conditions usuelles de température et de pH, le solide qui précipite à partir des espèces Fe(II) et S(-II) dissoutes.

Cette étude a permis d'établir qu'il n'existait pas **1** spectre Raman de la mackinawite, mais **3**, associés à différents états physico-chimiques, et par conséquent à tous les mélanges et situations intermédiaires correspondants. Pour résumer, le précipité initial est constitué de mackinawite nanocristalline. Ce composé donne lieu à un spectre Raman constitué de 2 pics situés à 208 et 281 cm^{-1} . Au cours de la cristallisation, le spectre évolue continûment vers celui de la mackinawite (bien) cristallisée : le pic principal se décale de 281 vers 298 cm^{-1} tandis qu'apparaît un troisième pic à 259 cm^{-1} . Par ailleurs, l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) produit aussi des pics supplémentaires, notamment une large bande de vibration à 355 cm^{-1} . Le pic principal se dédouble et se décale vers des nombres d'onde plus élevés, 311 et 322 cm^{-1} , tandis que l'intensité du pic situé vers 256 cm^{-1} augmente. Le spectre reste voisin de celui de la mackinawite, témoignant ainsi d'une oxydation in situ de Fe(II) en Fe(III) au sein de la structure cristalline du composé.

Cette surprenante relation entre le spectre Raman de la mackinawite et son état physico-chimique nous a permis d'obtenir des informations uniques sur la cinétique de cristallisation, liée au pH et au rapport de concentrations $[\text{Fe(II)}]/[\text{S(-II)}]$ et sur les mécanismes d'oxydation de la mackinawite dans différentes conditions de pH, de

température, et pour différents agents oxydants. Le spectre Raman d'un autre sulfure de fer, la greigite Fe_3S_4 , a ainsi pu également être publié pour la première fois.

Certains détails restent à éclaircir, notamment la présence d'états intermédiaires observés entre la forme nanocristalline initiale et la forme (bien) cristallisée. Ces états intermédiaires pourraient se rapprocher de la notion de mackinawite désordonnée avancée par certains auteurs. D'autre part, les composés solides vers lesquels évolue la mackinawite nanocristalline en milieu alcalin à 80°C n'ont pas pu être identifiés. Une interprétation complète des bandes de vibration Raman, de leur évolution au cours de la cristallisation et de l'oxydation de la mackinawite, apporterait certainement des informations aptes à élucider ces différents points. L'application de techniques complémentaires, spectrométrie Mössbauer, spectroscopie de photoélectrons X et spectroscopie d'absorption X notamment, lèverait en outre certaines ambiguïtés.

Signalons enfin que les différentes études effectuées sur des objets archéologiques ferreux (clous du 16^{ème} siècle et lingots romains) ou contenant du fer (bois archéologiques issus d'épaves de navires) exhumés de milieux anoxiques (sols ou milieu marin) ont toutes révélés la présence, en général locale, de sulfures de fer. Ce résultat témoigne de l'omniprésence des BSR dans les milieux naturels. Les spectres, parfois complexes, ont pu être associés le plus souvent à la mackinawite et ses diverses variantes (incluant la greigite).

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés aux produits de corrosion carbonatés susceptibles de se former sur acier en conditions anoxiques. Trois phases sont concernées, la sidérite FeCO_3 , très souvent observée sur les objets archéologiques prélevés dans les sols anoxiques, la rouille verte carbonatée, hydroxysel à valence mixte de composition $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'hydroxycarbonate ferreux $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, appelé chukanovite, également présent sur certains analogues archéologiques.

Nous avons tout d'abord synthétisé par polarisation anodique d'électrodes d'acier E24 ($E \sim E_{ab} + 150 \text{ mV}$) des couches de produits carbonatés en utilisant des solutions désaérées de NaHCO_3 . Les concentrations utilisées allaient de $0,003$ à 1 mol L^{-1} . Pour les expériences menées à température ambiante, nous avons retrouvé des résultats cohérents avec ceux mentionnés dans la littérature. La rouille verte a ainsi été obtenue dans pour une concentration moyenne ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) en espèces carbonates tandis que la sidérite a été obtenue pour une concentration élevée (1 mol L^{-1}). Nous avons également observé des phénomènes de passivation, qui indiquent qu'un très mince film d'oxyde se forme simultanément. De ce fait, l'épaisseur de la couche de produits de corrosion carbonatée reste très faible. Aux basses concentrations ($0,003 \text{ mol L}^{-1}$), la rouille verte carbonatée se forme conjointement à la magnétite, la phase qui serait la seule à se former en l'absence de carbonates. Enfin, nous n'avons pas observé, dans les conditions expérimentales considérées, la formation de chukanovite.

Notons que ces phénomènes de passivation semblent favorisés par l'augmentation de la température. A 80°C , la polarisation anodique de l'acier en milieu désaérée dans des solutions contenant des concentrations élevées de chlorure et de carbonate ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl et NaHCO_3) n' a pas permis non plus de faire croître d'épaisses couches de sidérite.

La même approche a ensuite été utilisée pour synthétiser des couches de produits de corrosion dans des électrolytes contenant à la fois espèces carbonates et sulfates. Nous avons d'abord utilisé une solution contenant $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 et $0,003 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 où le rapport $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ était égal à 10. La rouille verte sulfatée a été majoritairement obtenue. Ceci provient probablement du fait que le rapport des concentrations en sulfates et carbonates, égal à 10, était élevé. Dans un deuxième temps, nous avons utilisé un électrolyte contenant $0,03 \text{ M}$ de Na_2SO_4 et $0,03 \text{ M}$ de NaHCO_3 , où le rapport $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ a donc été porté à 1. Dans cette solution où la concentration en carbonates égale la concentration en sulfates, deux produits carbonatés ont été obtenus, la rouille verte carbonatée et la chukanovite. La variété carbonatée des rouilles vertes s'est formée ici au détriment de la forme sulfatée, bien que les concentrations en sulfate et carbonate soient identiques. Ceci est dû au fait que les ions carbonates confèrent à la structure de type rouille verte la plus grande

stabilité. En conséquence, $RV(CO_3^{2-})$ se forme en général de préférence à toute autre rouille verte. La chukanovite, clairement identifiée par DRX, n'a pas pu être détectée via la spectroscopie Raman. Ceci suggère une stratification de la couche de produits de corrosion, où une strate de rouille verte carbonatée recouvrirait une strate de chukanovite au contact du métal.

Cet électrolyte a donc été le seul, parmi ceux considérés ici, à permettre l'obtention de l'hydroxycarbonate ferreux. Différentes raisons peuvent être invoquées :

- La concentration en $NaHCO_3$ utilisée (0,03 M) est particulièrement favorable à la formation de la chukanovite.
- Les ions sulfates, en concentration suffisante, favorisent la formation de chukanovite et/ou défavorisent celle de la rouille verte carbonatée.
- La cinétique différente, due à l'absence de blocage de l'électrode, favorise l'obtention de chukanovite.

Ces questionnements relatifs à la formation de la chukanovite mériteraient de faire l'objet de travaux futurs. Notons que la formation de la chukanovite semble favorisée à des potentiels plus proches du potentiel d'abandon que ceux utilisés dans notre travail. La méthodologie appliquée ici pourrait donc être utilisée de nouveau, avec comme point de départ des solutions carbonatées et sulfatées. Une étude de l'influence du potentiel, de la température et de la concentration en carbonate et sulfate devrait alors être réalisée.

Enfin, nous avons abordé le cœur de notre problématique, centrée sur le rôle des sulfures dans le fonctionnement du système de corrosion. Nous avons dans un premier temps étudié les interactions engageant des produits de corrosion de synthèse et les espèces sulfures. Trois composés ont été considérés, la sidérite, la goethite et la lépidocrocite. Dans tous les cas, la réactivité de ces composés vis-à-vis des sulfures a pu être mise en évidence. La sidérite tend à se dissoudre, phénomène produisant la mackinawite, en raison de la très grande

différence de solubilité de ces deux phases. Les oxyhydroxydes ferriques tendent également à se dissoudre, suite à la réduction du Fe(III) par S(-II). Cette réactivité des produits de corrosion vis-à-vis des sulfures est probablement bénéfique, puisque elle implique une transformation ou une immobilisation des sulfures avant que ceux-ci n'aient pu atteindre la surface du métal et modifier le processus de corrosion. Ainsi, lorsqu'une électrode d'acier recouverte d'une fine couche de sidérite a été mise en présence d'une solution sulfurée, nous avons observé que la surface de l'acier se recouvrait très rapidement de mackinawite. Cette mackinawite résulte principalement de la transformation de la sidérite initiale. Des restes de sidérite ont pu être mis en évidence et traduisent qu'au moins une partie de la couche initiale subsiste, probablement sous une couche externe de mackinawite. Ainsi, les sulfures n'interagissent pas ou très peu avec la surface métallique.

Dans un deuxième temps, nous avons souhaité étudier un système de corrosion plus proche de celui attendu en réalité. Pour disposer de couches de rouille représentatives de celles qui se formeront après des années, des décennies ou des siècles sur les surconteneurs en acier au carbone envisagés pour le stockage des déchets radioactifs, nous avons utilisé l'approche développée depuis de nombreuses années au CEA de Saclay par l'équipe de Philippe Dillmann (LAPA – Laboratoire Archéomatériaux et Prévision de l'Altération). Nous avons élaboré une étude dans l'objectif de caractériser une série d'objets archéologiques du site de Glinet après immersion pendant 2 mois dans différentes solutions contenant ou non des espèces sulfures. Ce site archéologique est riche en objets ferreux, clous notamment, et a permis une série d'études détaillées. De ce fait, le système de corrosion constitué par ces clous, leurs produits de corrosion et leur environnement, avait été décrit de façon exhaustive, nous permettant de l'utiliser comme modèle « d'analogue » pouvant décrire beaucoup plus fidèlement l'état des surconteneurs après des décennies d'enfouissement qu'une électrode polarisée pendant quelques heures. Le fer de ces clous est en effet majoritairement recouvert d'une couche interne de chukanovite et d'une couche externe de sidérite qui forment un ensemble relativement protecteur baptisé « couche de produits denses » (CPD). La zone intermédiaire entre la CPD et le sol présente des caractéristiques intermédiaires et constitue un « milieu transformé » (MT).

En définitive, les phénomènes induits par les sulfures au cours de notre expérimentation en laboratoire se sont avérés similaires, qualitativement mais pas quantitativement, à ceux induits par les BSR déjà présentes sur le site. Dans tous les cas, l'apparition de sulfures dans le milieu extérieur a conduit à l'accumulation de mackinawite FeS à l'interface CPD / MT et dans les porosités les plus importantes du MT. Les zones sulfurées apparaissent en nombre limité sur les clous extraits du site. Ces zones résultent donc, sur le site de Glinet, de la présence localisée de BSR et donc de la production localisée d'espèces sulfures. Par contre, elles apparaissent systématiquement sur toute la section des clous immergés en milieu sulfuré (sauf cas particulier). Dans le cas de clous totalement immergés en solution sulfurée, le phénomène ne pouvait évidemment qu'être généralisé.

Aux stades les plus avancés du phénomène, l'ensemble de la surface de la CPD est transformé, ce qui se traduit par la présence d'un liseré de FeS tout autour de l'interface CPD/MT. La cinétique du phénomène est alors contrôlée soit par la transformation de FeCO_3 en FeS, soit par le transport des espèces Fe^{2+} et /ou HS^- au travers de la couche de FeS. Dès lors, quelque soit l'étape limitante :

- La vitesse de transformation de FeCO_3 en FeS reste plus faible que la vitesse de formation de FeCO_3 à la surface du métal. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche de sidérite continue à croître et les sulfures sont continuellement consommés par la formation de FeS au-delà de la CPD. La cinétique globale de la corrosion reste inchangée.

- La vitesse de transformation de FeCO_3 en FeS est plus élevée que la vitesse de formation de FeCO_3 à la surface du métal. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche de sidérite va en diminuant. La cinétique de corrosion est appelée à changer lorsque la sidérite aura été intégralement consommée, permettant aux ions HS^- d'accéder à la surface du métal.

La méthodologie consistant à simuler l'action des BSR par l'introduction dans le système d'une solution de Na_2S semble donc adaptée. Les résultats décrits dans cette thèse devront cependant être confirmés via l'étude d'autres échantillons, que ce soit des analogues archéologiques ou des électrodes d'acier recouvertes de couches de produits de corrosion

préparées en laboratoire. En effet, la difficulté que pose l'utilisation « d'analogues » archéologiques est que chaque échantillon est unique, particulier. Par conséquent, des conclusions ne pourront être définitivement tirées qu'après l'étude similaire d'un plus grand nombre d'échantillons. La première approche que constitue notre travail de thèse avait pour but principal de démontrer la faisabilité et la pertinence de la méthodologie, tout en apportant les premiers éléments de réflexion.

En conclusion, il apparaît clairement que des travaux futurs devront être consacrés à l'étude de la cinétique du phénomène de transformation de couches denses de FeCO_3 (et/ou chukanovite) en FeS et en particulier au rôle des différents paramètres susceptibles d'influer sur cette cinétique. En particulier, le rôle du film de mackinawite qui recouvre la couche de sidérite aux stades avancés du phénomène se doit d'être étudié. D'autre part, la présence de défauts, tels que pores ou fissures, dans cette couche de sidérite ne peut pas être exclue. Il est alors impératif de modéliser le comportement d'un système présentant ce type de défauts, car il est le plus susceptible de conduire à des phénomènes de corrosion localisée. En outre, des sources de sulfures telles que des inclusions de pyrite, présentes dans l'argilite, pourraient se trouver en contact direct avec le chemisage en acier. Il est donc également intéressant d'étudier des systèmes où l'accès des sulfures au métal serait permis.

La même approche pourrait ensuite être adoptée pour des couches de rouille majoritairement constituées d'oxyhydroxydes ferriques. Le scénario correspondant, que nous n'avons pas développé par manque de temps, est celui susceptible de se dérouler dans la période de transition oxygène/anoxique de l'environnement du surconteneur. A ce moment-là, un développement local de BSR en zone anoxique pourrait entraîner une dissolution réductrice locale de la partie externe de la couche de rouille, qui pourrait effectivement être constituée d'oxyhydroxydes ferriques. Le couplage entre de telles zones anoxiques sulfurées et le reste de la surface encore aérée pourrait également favoriser un phénomène de corrosion localisée.

Abstract

This PhD work deals with the nuclear waste disposal. In France, it is envisaged by Andra (French national radioactive waste management agency) that high-level radioactive wastes will be confined in a glass matrix, stored in a stainless steel canister, itself placed in a carbon steel overpack. The wastes will then be stored at a depth of ~500 m in a deep geological repository, drilled in a very stiff (indurated) clay (argillite) formation. The kinetics of corrosion expected for the overpack in this disposal concept are low and will stay low if the somehow protective rust layer that will develop initially on the steel surface remains undamaged. Local changes of the physico-chemical conditions may however degrade this layer and induce accelerated kinetics of corrosion. In particular, the growth of sulphate reducing bacteria (SRB) close to the steel overpack cannot be excluded and the sulphide species these micro-organisms produce may modify the corrosion process. The aim of this work was then to achieve a better understanding of the corrosion system constituted with steel, its rust layer mainly made of siderite FeCO_3 , and a sulphide-containing electrolyte.

First, it proved necessary to characterise the iron sulphides involved in the corrosion processes by Raman micro-spectroscopy so as to study their formation and transformation mechanisms in various conditions of Fe(II) and S(-II) concentration, pH, temperature and aeration. It could be demonstrated that the Raman spectrum of mackinawite FeS , the compound that precipitated in any case from dissolved Fe(II) and S(-II) species with the experimental conditions considered here, depended on the crystallinity and oxidation state. Moreover, the mechanisms of the oxidation of mackinawite into greigite Fe_3S_4 in acidic anoxic solutions at 80°C could be described. Finally, iron sulphides, often present on archaeological artefacts, could be identified using Raman micro-spectroscopy. The compounds present were mainly mackinawite and greigite.

Secondly, to investigate the nature and properties of carbonated rust layers, carbon steel electrodes were polarised anodically in NaHCO_3 electrolytes continuously de-aerated by an argon flow. The experiments were performed at room temperature. The carbonated green rust was observed to form at 0.003 and 0.1 mol L^{-1} NaHCO_3 whereas FeCO_3 was obtained at the largest concentrations (0.5 and 1 mol L^{-1}). Additional experiments were performed similarly in solutions of NaHCO_3 and Na_2SO_4 . Chukanovite, the Fe(II) hydroxycarbonate with formula $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, could be obtained in solutions containing 0.03 mol L^{-1} of each salt.

Finally, interactions between sulphide species and corrosion products were studied. Siderite, goethite and lepidocrocite proved to be reactive towards sulphide. So, it seems clear that sulphide species produced by SRB should interact with the rust layer before to reach the metal underneath. Tests were performed with ferrous archaeological artefacts immersed 2 months in anoxic sulphide-containing electrolytes to demonstrate it. The main effect of the immersion was the formation of iron sulphide at the interface between the dense corrosion products layer, mainly constitute of siderite, and the transformed medium, where minerals of the soil are mixed with corrosion products. Sulphide species were not detected at the vicinity of the iron surface.

Keywords: iron corrosion, iron sulphide, Raman micro-spectroscopy, archaeological analogues, anoxic media.

Résumé

Ce travail de doctorat concerne le stockage des déchets radioactifs à vie longue et haute activité en site géologique profond. Dans le concept actuellement retenu par l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs), c'est une enveloppe en acier non allié, appelée « surconteneur », qui sera au contact de l'environnement. Dans les conditions anoxiques où se retrouvera l'acier après une période initiale relativement courte, des vitesses de corrosion très faibles sont attendues, ce qui garantirait l'intégrité du surconteneur pour des millénaires. Cependant, il n'est pas exclu que des bactéries sulfurogènes puissent se développer à proximité ou au contact du surconteneur et modifier localement la cinétique de la corrosion via les espèces sulfures produites par leur métabolisme. L'objectif de cette thèse consistait à améliorer notre compréhension du système de corrosion constitué de l'acier, de sa couche de rouille essentiellement composée de sidérite FeCO_3 et d'un électrolyte sulfuré.

Pour ce faire, il a été nécessaire dans un premier temps de caractériser par micro-spectroscopie Raman les sulfures de fer impliqués dans les processus de corrosion et d'étudier les mécanismes de leur formation et de leur transformation dans différentes conditions de concentration en Fe(II) et S(-II) , de pH, de température et d'oxygénation. Il a pu être démontré que le spectre Raman de la mackinawite FeS , composé qui précipite à partir de Fe(II) et S(-II) dissous dans toutes les conditions considérées ici, évoluait avec la cristallinité et l'oxydation du composé. Par ailleurs, les mécanismes de l'oxydation à 80°C en milieu acide anoxique de la mackinawite en greigite Fe_3S_4 ont pu être décrits. Cette étude a permis de démontrer que les sulfures de fer souvent présents sur les objets archéologiques ferreux issus de milieux anoxiques sont soit de la mackinawite, soit étroitement apparentés à la mackinawite.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la formation de produits de corrosion carbonatés par polarisation anodique d'électrodes d'acier à température ambiante dans des électrolytes désaérés à base de NaHCO_3 . Les conditions expérimentales permettant d'obtenir la sidérite ont été reprecisées et utilisées pour synthétiser des couches modèles de FeCO_3 sur acier. Par ailleurs, il a été observé que la rouille verte carbonatée était le principal produit se formant aux faibles concentrations en espèces carbonates ($0,003$ et $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ par exemple), la sidérite se formant aux fortes concentrations ($0,5$ et 1 mol L^{-1}). Les conditions permettant la formation de la chukanovite, l'hydroxycarbonate de Fe(II) de formule $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, n'ont pas pu être explicitées, même si cette phase a été obtenue dans un électrolyte contenant à la fois des ions SO_4^{2-} et HCO_3^- à la concentration de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$.

Enfin, les interactions entre sulfures et produits de corrosion ont été étudiées. La sidérite, la lépidocrocite et la goethite sont toutes réactives vis-à-vis des sulfures. Ainsi, il apparaît clairement que les espèces sulfures produites par les BSR devraient interagir avec la couche de produits de corrosion avant d'interagir avec le métal sous-jacent. Les tests effectués sur des analogues archéologiques du 16^{ème} siècle, immergés deux mois dans des solutions sulfurées en conditions anoxiques ont permis de le démontrer. Le principal effet de cette immersion a été la formation de sulfures de fer à l'interface entre la couche dense de produits de corrosion, essentiellement constituée de sidérite, et le milieu transformé, zone où s'entremêlent les minéraux propres au sol et ceux produits par la corrosion du fer. Les espèces sulfures n'ont pas été détectées au voisinage immédiat de la surface du métal.

Mots-clefs : Corrosion du fer, sulfures de fer, micro-spectroscopie Raman, analogues archéologiques, milieu anoxique.