



HAL
open science

Risques de corrosion associés à une interface hétérogène acier-matériau de remplissage-argilites : couplages galvaniques, cinétique et évolution dans le temps

Mathieu Robineau

► To cite this version:

Mathieu Robineau. Risques de corrosion associés à une interface hétérogène acier-matériau de remplissage-argilites : couplages galvaniques, cinétique et évolution dans le temps. Matériaux. Université de La Rochelle, 2018. Français. NNT : 2018LAROS020 . tel-02119281

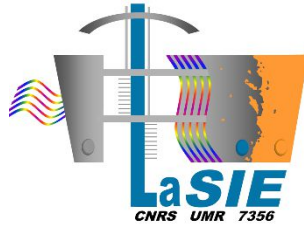
HAL Id: tel-02119281

<https://theses.hal.science/tel-02119281>

Submitted on 3 May 2019

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.



Ecole DOCTORALE

SIMMEA : Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Laboratoire des Sciences de l'ingénieur pour l'Environnement

THESE

Présentée par :

Mathieu ROBINEAU

Soutenue le 12/12/2018

Pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Discipline : Génie des Matériaux

Risques de corrosion associés à une interface hétérogène
acier/matériau de remplissage/argilites : couplages galvaniques,
cinétique et évolution dans le temps

Composition du Jury :

Directeurs de thèse :	M Philippe REFAIT	Professeur, LaSIE
	M René SABOT	Maître de conférence, LaSIE
Rapporteurs :	Mme Claude DURET-THUAL	Professeure associée, INSA de Lyon / Institut de la corrosion
	M Thierry CHAUSSADENT	Directeur de Recherche, IFSTTAR
Examineurs :	Mme Sophia NECIB	Docteur, Andra
	M Damien FERON	Professeur/Directeur de Recherche, INSTN / CEA
Invitée :	Mme Valérie DEYDIER	Ingénieure, Andra

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier le professeur Karim Aït-Mokhtar, directeur du laboratoire à mon arrivée, ainsi que le professeur Xavier Feugas, directeur actuel du laboratoire pour leurs accueils au sein du LaSIE.

Je remercie vivement les personnes de l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra), notamment Véronique Ensergueix pour le suivi administratif, ainsi que Nathalie Texier-Mandoki et Didier Crusset pour leurs retours d'expériences, et également Sophia Necib et Valérie Deydier pour leurs accompagnements tout au long de la thèse et pour l'honneur qu'elles me font de participer à mon jury de thèse.

Je souhaite remercier Claude Duret Thual et Thierry Chaussadent d'avoir accepté de relire cette thèse et d'en être les rapporteurs. Je tiens à remercier, Damien Feron d'avoir accepté d'être le président du jury.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à mes directeurs de thèse, Philippe Refait et René Sabot. Merci pour votre disponibilité durant ces trois ans, pour votre expérience scientifique qui m'a permis de progresser, dans la partie expérimentale avec toi, René, et dans la partie rédactionnelle avec toi, Philippe. Je me suis senti à l'aise au sein de cette équipe et je garderai un très bon souvenir de cette expérience où vous avez été des piliers essentiels.

Je remercie également Marc Jeannin, pour son suivi durant les trois ans, mais surtout pour son aide précieuse et ses connaissances sur l'interprétation des spectres Raman.

Je tenais à remercier très chaleureusement Alexandre Bellefleur, ingénieur de recherche au sein d'EDF R&D du site basé à Moret sur Loing. Merci de m'avoir consacré du temps pour le lancement et le suivi des essais de 6 mois. Je remercie également l'équipe du département MMC T29 d'EDF, particulièrement Thomas et Laurence, pour m'avoir aidé au bon déroulement de la partie technique du lancement de ces essais.

Je souhaiterais par ailleurs remercier Delphine Neff, ingénieur-chercheur en corrosion, ainsi qu'Enrique Vega, ingénieur d'études au sein du CEA basé à Gif-Sur-Yvette. Merci pour votre disponibilité et votre aide durant les quelques jours passés en votre compagnie pour les analyses au microscope électronique à balayage.

Je voudrais remercier l'ensemble du personnel technique du LaSIE pour leur disponibilité et leur aide pour les commandes de matériels, produits chimiques, ainsi que les aspects pratiques du laboratoire, merci à vous Christelle, Cyril, Stéphane, Mathieu et Bruno. Un grand merci également au personnel administratif du LaSIE, merci à Nadine, Martine, Samira, Karine et Camille.

Je remercie tous les doctorants, post-doc, stagiaires, ingénieurs d'études, enseignants-chercheurs que j'ai eu l'occasion de côtoyer durant ces trois ans de thèse au sein du laboratoire, pour leur bonne humeur et leur soutien. Je pense à Pedro, le roi de la rubrique sportive et de Wikipédia ; Benben, le « vrai » sportif infatigable et mon collègue Vendéen ; Germain, le volleyeur et voisin de logement ; Malo, le breton voyageur ; Claire, l'apprentie Cupidon du laboratoire ; YoYoss, notre tunisienne de Gabes ; l'équipe de la pause goûter de 17 heures qui m'est très chère : Shadi, Alice et Kahina, et avec qui j'ai partagé de très bons moments ; sans oublier Torty (de son vrai nom Julien), Geoffrey (dit Marmule), Livia, Rym, Charlotte, Mandla, Rémi, Matthieu, Guillaume, Céline, Dewis, Alexandre...et tous ceux que j'aurai pu oublier ! Je souhaite bonne chance à tous ceux qui se sont lancés dans cette aventure, mais sachez que rien n'est insurmontable (Benben est toujours en vie à l'heure actuelle !).

Une pensée va également aux personnes qui ont contribué en dehors de la thèse à ma forme « physique », en pratiquant le badminton, notamment les stars de Fourier telles que Fanny, Manon, Pierre et Simon. Je n'oublie pas non plus Dao, le « champion » du tennis de table qui m'a mené la vie dure, mais m'a permis de progresser tellement rapidement.

Remerciements

Je tenais également avant de clôturer les remerciements aux personnes du LaSIE, remercier une nouvelle fois Bruno, qui a été tellement important durant ces 3 ans, de par son aide technique pour tous les montages des essais au sein du laboratoire, mais également en dehors du travail avec nos discussions, sa vision toujours positive, et son matériel nous ayant permis de profiter des vagues de l'île de Ré en body board ! Merci à toi l'ami !

Je voudrai enfin terminer mes remerciements par ma famille, mon petit frère avec qui je partage tant de choses, et ma maman qui me faisait sourire quand elle tentait d'expliquer aux personnes le sujet de mes recherches ! Ils ont été d'un grand soutien. Je remercie également mes amis Vendéens (Flo, Charlie, Zoss, l'ours, Mimi, Pierrot...et leurs compagnes), que je connais depuis tellement de temps, pour leurs encouragements, leurs présences durant les week-ends et les évènements sportifs. Votre amitié m'est chère.

Et enfin, je remercie celle qui depuis plus d'un an et demi, partage ma vie au quotidien et qui m'a soutenu, aidé, épaulé, conseillé, supporté dans la dernière ligne droite de cette aventure. Tout m'a réussi durant ces trois années, et j'ai en plus eu la chance de te rencontrer. Depuis, notre complicité n'a fait que grandir et me procure un bien être jour après jour. La vie aurait été bien différente sans ta présence. Merci à toi, d'être à mes côtés, Camille...

Sommaire :

Introduction générale

Chapitre I : Rappels sur la problématique de stockage des déchets radioactifs en France et synthèse bibliographique

1.	<u>INTRODUCTION.....</u>	17
1.1.	COLIS DE DECHETS DESTINES A CIGEO (HA : HAUTE ACTIVITE ET MA-VL : MOYENNE ACTIVITE - VIE LONGUE).....	18
1.2.	LE STOCKAGE PROFOND : CIGEO	19
2.	<u>REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	20
2.1.	MECANISME DE CORROSION EN MILIEU CIMENTAIRE.....	20
2.1.1.	Influence du pH.....	22
2.1.2.	Influence de la concentration en chlorures	22
2.1.3.	Influence de la concentration en carbonates.....	23
2.1.4.	Conclusions.....	25
2.2.	NATURE ET MORPHOLOGIE DE LA COUCHE D'OXYDE.....	25
2.3.	LES SULFURES DE FER.....	27
2.3.1.	Mackinawite (FeS)	29
2.3.2.	Greigite (Fe ₃ S ₄)	34
2.3.3.	Conclusions.....	36
3.	<u>ETUDE DE LA CORROSION PAR LES SULFURES DE FER.....</u>	37
3.1.	EFFET DES SULFURES SUR LE COMPORTEMENT DE L'ACIER EN MILIEU BASIQUE	37
3.2.	EFFET DES SULFURES SUR LE COMPORTEMENT DE L'ACIER EN MILIEU BASIQUE PROCHE DE LA NEUTRALITE, EN CONDITIONS AEREES ET DESAEREES	40
4.	<u>CONCLUSIONS.....</u>	41

Chapitre II : Matériels et méthodes

1.	<u>MATERIELS ET METHODES</u>	51
1.1.	MATERIAUX D'ETUDE ET PREPARATION DES ELECTRODES	51
1.1.1.	Caractérisation des matériaux	51
1.1.2.	Préparation des électrodes	52
1.2.	LES SOLUTIONS UTILISEES, LES ARGILITES ET LE MATERIAU DE REMPLISSAGE	53
1.2.1.	Les solutions utilisées	53
1.2.2.	Les argilites	57
1.2.3.	Le matériau de remplissage	59
2.	<u>DISPOSITIF ET MONTAGE EXPERIMENTAUX</u>	59
2.1.	DISPOSITIF 1	59
2.2.	DISPOSITIF 2	60
2.3.	ESSAIS DE LONGUE DUREE (6 MOIS)	61
2.3.1.	Les cellules de test pour les essais 1 et 2	62
2.1.1.	La cellule de test pour l'essai 3	64
3.	<u>ESSAIS ELECTROCHIMIQUES</u>	65
3.1.	PROCESSUS ELECTROCHIMIQUES	66
3.1.1.	Vitesse de corrosion	66
3.1.2.	Transfert de charge	67
3.1.3.	Diffusion	67
3.1.4.	Cinétique mixte	67
3.2.	METHODES ELECTROCHIMIQUES	68
3.2.1.	Courbes de polarisation	68
3.2.2.	Polarisation anodique	69
3.2.3.	Résistance de polarisation	70
3.2.4.	Voltammetry Around Open Circuit Potential (VAOCP)	70
3.2.5.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	76
3.2.6.	Essais de couplage : Zero Resistance Ammeter (ZRA)	78
4.	<u>TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION</u>	79
4.1.	LA MICRO-SPECTROSCOPIE RAMAN [14]	79
4.2.	LA DIFFRACTION DES RAYONS X [35]	84
4.3.	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE COUPLEE AVEC UNE SONDE EDS [36]	85
5.	<u>CARACTERISATION DES EPROUVETTES DES ESSAIS LONGUES DUREES (6 MOIS)</u>	87
5.1.	MESURES DE PERTE DE MASSE	87
5.2.	OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES	88
5.3.	PROFILOMETRIE	88

Chapitre III : Elaboration des couches de produits de corrosion

1.	FORMATION DE LA SIDERITE	95
1.1.	INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT IMPOSE	96
1.2.	INFLUENCE DES CARBONATES	98
1.3.	SYNTHESE	100
2.	FORMATION DE LA MACKINAWITE	100
2.1.	ESSAIS SANS CARBONATES ET EN PRESENCE DE SULFURE DE SODIUM (NA ₂ S)	101
2.2.	INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE SULFURE DE SODIUM (NA ₂ S)	102
2.3.	INFLUENCE DU TEMPS	111
2.4.	INFLUENCE DE L'AERATION	113
2.5.	EN PRESENCE D'UN PLOT DE MATERIAU DE REMPLISSAGE (MREA).....	114
2.6.	SYNTHESE	116
3.	FORMATION DE LA MAGNETITE	116
3.1.	EN SOLUTION DESAEREE.....	117
3.2.	AVEC UN PLOT DE BENTONITE.....	120
3.3.	EN IMPOSANT LE POTENTIEL [6]	121
3.4.	SYNTHESE	122
4.	ESSAIS DE COUPLAGE	122
4.1.	ESSAI 1 : ETUDE DU COUPLAGE ENTRE UNE ELECTRODE RECOUVERTE DE SIDERITE ET D'ARGILITES ET UNE ELECTRODE RECOUVERTE DE MACKINAWITE ET D'ARGILITES	123
4.1.1.	Protocole d'essai	123
4.1.2.	Résultats électrochimiques	125
4.1.3.	Caractérisations Raman	127
4.2.	ESSAI 2 : ETUDE DU COUPLAGE ENTRE UNE ELECTRODE RECOUVERTE DE MACKINAWITE ET UNE ELECTRODE RECOUVERTE DE MAGNETITE.....	130
4.2.1.	Protocole d'essai	130
4.2.2.	Résultats électrochimiques	131
4.2.3.	Caractérisations Raman	133
4.2.4.	Observations	134

Chapitre IV : Etude du comportement de l'acier API 5L X65 au contact du matériau de remplissage

1. <u>ETUDE DU COMPORTEMENT DE L'ACIER API 5L X65 NU ET AU CONTACT DU MATERIAU DE REMPLISSAGE</u>	142
1.1. ETUDE DU COMPORTEMENT DE L'ACIER API 5L X65 DANS UNE SOLUTION AEREE/DESAEREE SIMPLIFIEE ET REPRESENTATIVE DE BURE	142
1.1.1. Courbes de polarisation	143
1.1.2. Evaluation de la vitesse de corrosion	146
1.2. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIER API 5L X65 RECOUVERT DU MATERIAU DE REMPLISSAGE (8 SEMAINES DE PRISE) DANS LA SOLUTION REPRESENTATIVE DE BURE	149
1.2.1. Evaluation de la vitesse de corrosion	149
1.2.2. Discussion.....	152
2. <u>ETUDE ELECTROCHIMIQUE DANS LA SOLUTION DE 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ A 80°C (20-30 JOURS)</u>	154
2.1. COMPORTEMENT DE L'ACIER API 5L X65 DANS LA SOLUTION CONSIDEREE	154
2.2. COMPORTEMENT DE L'ACIER API 5L X65 AU CONTACT DU MATERIAU DE REMPLISSAGE	155
2.2.1. Essais de 30 jours avec le MREA coulé sur la surface de l'électrode d'acier	156
2.2.2. Essais de 30 jours avec le MREA enrobant l'électrode d'acier	168
2.2.3. Synthèse des résultats.....	174
3. <u>ESSAIS DE LONGUE DUREE (6 MOIS) : COMPORTEMENT A COURT TERME ET LONG TERME</u>	176
3.1. CELLULE 1 : COMPORTEMENT A COURT TERME	176
3.1.1. Résultats Raman et DRX	177
3.1.2. Résultats des mesures de perte de masse	180
3.1.3. Observations microscopiques et profilométrie.....	181
3.1.4. Caractérisation MEB.....	182
3.2. CELLULE 2 : COMPORTEMENT A LONG TERME	189
3.2.1. Résultats Raman	189
3.2.2. Perte de masse	190
3.2.3. Observations microscopiques et profilométrie.....	191
3.2.4. Caractérisations en coupe : MEB.....	192
3.3. SYNTHESE DES RESULTATS	193
4. <u>CONCLUSIONS</u>	194

Chapitre V : Comportement de l'acier au contact d'un milieu hétérogène MREA/argilites

1. <u>ETUDE DU COUPLAGE ZRA ENTRE UNE ELECTRODE D'ACIER API 5L X65 RECOUVERTE DE MREA ET UNE ELECTRODE D'ACIER API 5L X65 RECOUVERTE D'ARGILITES.....</u>	202
1.1. PROTOCOLE D'ESSAI	202
1.2. RESULTATS ELECTROCHIMIQUES.....	202
1.3. RESULTATS RAMAN	204
1.4. OBSERVATIONS VISUELLES	207
2. <u>ESSAIS DE LONGUES DUREES (6 MOIS) EN MILIEU HETEROGENE MREA/ARGILITES.....</u>	208
2.1. CELLULE 3 : MILIEU HETEROGENE MREA/ARGILITES.....	208
2.1.1. Résultats Raman et DRX	210
2.1.2. Pertes de masse	215
2.1.3. Observations microscopiques et profilométrie.....	217
2.1.4. MEB	220
3. <u>CONCLUSIONS.....</u>	222

Chapitre VI : Conclusions et perspectives

Introduction générale :

En France, plus de 1000 producteurs génèrent l'équivalent de près de 2 kg de déchets radioactifs par an et par habitant. Ces déchets proviennent principalement des producteurs d'énergie (Orano, EDF), mais également de certaines activités de recherches (CEA, universités) et médicales (hôpitaux)¹. L'agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) est un établissement public créé par la loi du 30 décembre 1991 chargé de la gestion à long terme de l'ensemble des déchets radioactifs produits en France. L'un des objectifs de l'agence est d'isoler les déchets radioactifs de l'homme et de l'environnement pendant des centaines de milliers d'années. Après avoir conclu en 2005 à la faisabilité d'un stockage profond pour les déchets de haute activité (HA) et de moyenne activité à vie longue (MA-VL), l'Andra a été chargée par la loi de programme du 28 juin 2006 de concevoir et d'implanter un centre de stockage pour ces déchets, appelé Cigéo (Centre industriel de stockage géologique). Ces déchets issus du traitement des combustibles usés seront stockés en formation géologique profonde (environ 500 mètres) dans une couche rocheuse du Callovo-Oxfordien (COx) constituée d'argilites.

Le concept d'un stockage multi-barrière des déchets à haute activité (HA) a été défini (Figure 1). Le colis primaire est constitué d'un conteneur en acier inoxydable comprenant les déchets, intégré dans un conteneur de stockage en acier non allié. L'ensemble est ensuite glissé dans un chemisage en acier placé dans un micro-tunnel appelé « alvéole » afin de permettre la réversibilité du stockage. Il est envisagé d'injecter un matériau de remplissage de nature cimento-bentonique entre le chemisage et la paroi de l'alvéole creusée dans les argilites.

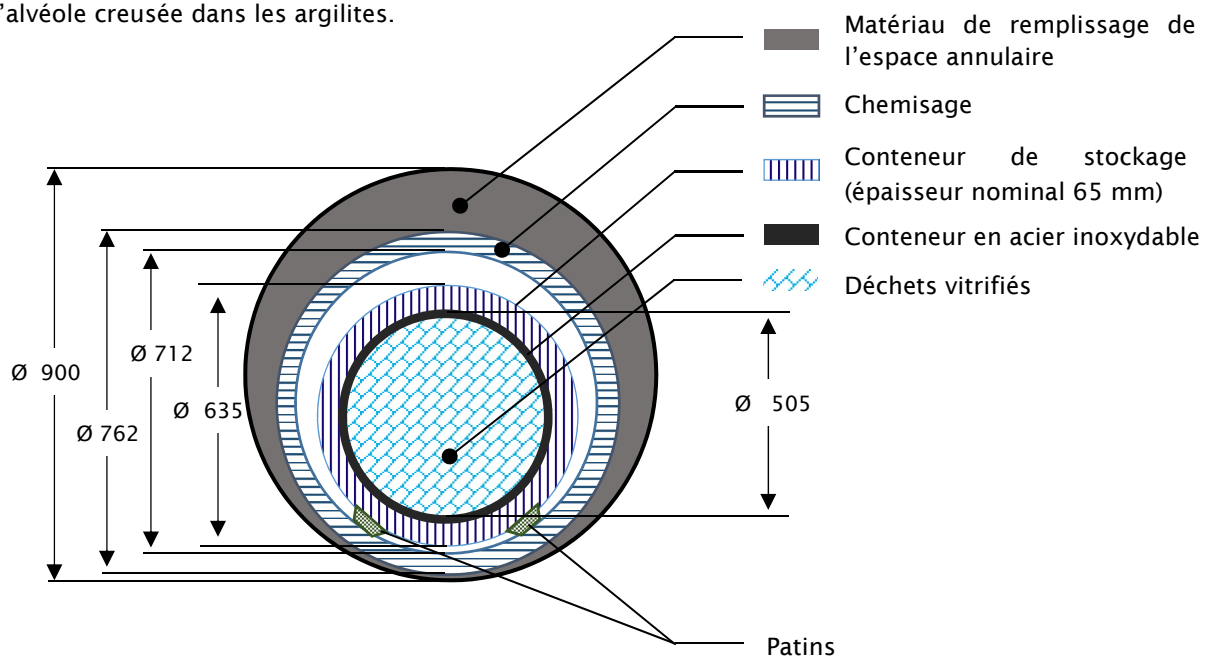


Figure 1 : alvéole HA pour conteneur de type AVM² (Atelier de Vitrification de Marcoule)

Le matériau cimentaire utilisé pour remplir l'espace annulaire roche/chemisage devrait limiter de manière importante la diffusion d'oxygène. Par conséquent, les quelques traces d'oxygène restantes dans les éventuelles porosités seront rapidement consommées pour former les produits de corrosion du fer à la surface du chemisage. Il est donc admis que les phénomènes de corrosion à la surface du chemisage se produiront essentiellement en milieu anoxique.

Le creusement des alvéoles à l'aide d'un micro tunnelier engendre des fissures au sein de la couche géologique. Ainsi, les alvéoles présentent des parois rugueuses avec un diamètre pouvant fluctuer sur toute la longueur du creusement. L'agencement du chemisage dans les alvéoles implique nécessairement

¹ Les essentiels de l'inventaire national 2012

² Les déchets pris en compte dans les études de conception de Cigéo

un contact entre la génératrice inférieure du chemisage et les argilites. Les imperfections de positionnement des tronçons du chemisage impliquent également de manière très probable, des contacts ponctuels latéraux chemisage/argilites. Par ailleurs, bien qu'un nettoyage de l'alvéole soit envisagé, il subsistera des débris d'excavation susceptibles d'entrer en contact avec l'acier du chemisage. Ainsi, le système sera composé de zones peu étendues chemisage/argilites, entourées de zones chemisage/matériau cimentaire. A une autre échelle, un autre type de couplage est également à considérer : les zones du chemisage situées sous argilites pourraient se recouvrir de couches de produits de corrosion hétérogènes (carbonate, oxyde, silicate ou sulfure de fer). Lors de l'intégration du matériau de remplissage dans les alvéoles, il est également possible d'envisager la présence de vide (pore, fissure) qui impliquerait des zones où l'acier serait en contact direct avec l'électrolyte issu des pores des argilites ou du matériau cimentaire.

Théoriquement, il est attendu que le matériau cimentaire, du fait de son pH alcalin, passive la surface de l'acier du chemisage ou, pour le moins, conduise à la formation d'une couche protectrice de magnétite Fe_3O_4 . Cependant, la magnétite est un conducteur électronique susceptible de jouer le rôle de cathode dans un phénomène de corrosion galvanique si les zones du métal recouvertes de magnétite côtoient des zones recouvertes d'autres produits de corrosion, ces dernières deviendraient alors anodes.

Lorsque l'acier est en contact avec les argilites, à pH neutre, la magnétite est l'un des produits de corrosion susceptibles de se former, et elle est alors observée en strate interne, au contact du métal. La strate externe est quant à elle constituée essentiellement de sidérite. Dans ce cas, le risque d'un couplage galvanique pouvant entraîner des dégradations importantes sur de longues durées est limité. Néanmoins, 2 cas à risques peuvent être identifiés :

- ❖ Une acidification de l'interface acier/argilites induite par l'oxydation probable des pyrites présentes dans les argilites. Cette acidification favorisera la formation de la sidérite FeCO_3 sur l'acier au détriment de la magnétite qui va s'altérer. La zone acidifiée deviendrait alors anode, ce qui pourrait contribuer à entretenir le caractère acide et favoriser des conditions de maintien du couplage galvanique [1, 2].
- ❖ La présence d'une source de sulfures au voisinage de l'interface acier/argilites. Les sulfures sont susceptibles de réagir rapidement avec la magnétite ou l'acier pour former de la mackinawite FeS [1]. Un couplage galvanique pourra donc s'installer entre la zone sulfurée devenant anode et le reste de la surface environnante du chemisage devenant cathode. Ce couplage est susceptible de perdurer si la source de sulfures reste active.

L'objectif de cette étude, qui fait suite à la thèse d'Alexandre Romaine [1], est d'obtenir une description générale des piles de corrosion pouvant être induites par les hétérogénéités de l'interface acier/milieu, le milieu étant l'environnement complexe du site envisagé pour le stockage des déchets radioactifs à vie longue et haute activité.

La première partie du travail, décrite au chapitre III, a porté sur le rôle de l'hétérogénéité des couches de produits de corrosion. Dans un premier temps, des couches constituées des principaux produits attendus, c'est-à-dire la magnétite (Fe_3O_4), la sidérite (FeCO_3) et la mackinawite (FeS) [1], ont été élaborées. Pour pouvoir multiplier les expériences, les synthèses de couches de produits de corrosion ont été réalisées via des essais accélérés, en utilisant la polarisation anodique par courant imposé. Ainsi, plusieurs paramètres tels que le pH, la composition des solutions, la densité de courant ont pu être testés. Dans un second temps, après obtention et caractérisation des couches de produits de corrosion souhaitées, des expériences de couplage entre des électrodes recouvertes de différents produits de corrosion ont été réalisées. Pour chaque cas, 3 essais ont systématiquement été effectués afin de confirmer les effets du couplage et leur évolution dans le temps. Le premier cas testé dans une solution simplifiée représentative (que nous appellerons « solution de référence »), a porté sur le couplage d'une électrode d'acier recouverte d'une couche de sidérite et d'argilites, avec une électrode d'acier recouverte d'une couche de mackinawite et d'argilites. Le deuxième cas testé, toujours dans la solution de référence,

a porté sur le couplage entre une électrode d'acier recouverte de magnétite et une électrode d'acier recouverte de mackinawite.

Dans la deuxième partie, décrite au chapitre IV, le comportement de l'acier au contact du matériau de remplissage a été étudié. Pour ce faire, des électrodes d'acier recouvertes du (ou enrobées par le) matériau de remplissage ont été immergées dans la solution de référence pendant 30 jours. Différentes techniques électrochimiques ont été utilisées pour spécifier les mécanismes de corrosion et déterminer la vitesse de la dégradation. En fin d'essais, les couches de produits de corrosion ont été caractérisées par micro-spectroscopie Raman et diffraction des rayons X. En parallèle, des expériences de 6 mois ont été réalisées avec des coupons d'acier insérés dans une matrice de matériau de remplissage saturée des différentes solutions porales attendues à court terme et à long terme. D'une manière générale, ce chapitre présente les différentes informations obtenues sur le comportement de l'acier au contact du matériau de remplissage en fonction de différents paramètres.

Enfin la dernière partie (chapitre V) de notre travail de recherche a porté sur l'étude du couplage pouvant s'établir entre une zone recouverte de matériau de remplissage et une zone recouverte d'argilites. Ainsi, 3 essais ont été réalisés dans le but de reproduire les situations susceptibles d'être rencontrées, et d'observer l'évolution dans le temps des effets du couplage. Des coupons d'acier ont également été recouverts d'argilites sur certaines zones et de matériau de remplissage sur le reste de la surface avec différents pourcentages de recouvrement afin de simuler le comportement de ces deux zones en conditions de stockage.

Dans ce manuscrit, les chapitres III à V décrivant les différents résultats obtenus, ainsi que leurs interprétations, sont précédés d'une étude bibliographique (chapitre I) et d'une présentation des matériaux et méthodes utilisées (chapitre II).

Les conclusions générales et les perspectives induites par ce travail sont résumées dans la dernière partie du manuscrit (chapitre VI).

Référence :

- [1]. Necib, S., et al., *Corrosion at the carbon steel- clay borehole water and gas interfaces at 85°C under anoxic and transient acidic conditions*. Corrosion Science, 2016. **111**: p. 242-258.
- [2]. Romaine, A., *Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés : hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages galvaniques*. 2014.

Chapitre I : Rappels sur la problématique de stockage des déchets radioactifs en France et synthèse bibliographique

1. INTRODUCTION	17
1.1. COLIS DE DECHETS DESTINES A CIGEO (HA : HAUTE ACTIVITE ET MA-VL : MOYENNE ACTIVITE – VIE LONGUE).....	18
1.2. LE STOCKAGE PROFOND : CIGEO	19
2. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	20
2.1. MECANISME DE CORROSION EN MILIEU CIMENTAIRE.....	20
2.1.1. Influence du pH.....	22
2.1.2. Influence de la concentration en chlorures	22
2.1.3. Influence de la concentration en carbonates.....	23
2.1.4. Conclusions.....	25
2.2. NATURE ET MORPHOLOGIE DE LA COUCHE D'OXYDE.....	25
2.3. LES SULFURES DE FER.....	27
2.3.1. Mackinawite (FeS).....	29
2.3.2. Greigite (Fe ₃ S ₄).....	34
2.3.3. Conclusions.....	36
3. EFFET DES SULFURES SUR LE COMPORTEMENT DE L'ACIER	37
3.1. EFFET DES SULFURES SUR LE COMPORTEMENT DE L'ACIER EN MILIEU BASIQUE	37
3.2. EFFET DES SULFURES SUR LE COMPORTEMENT DE L'ACIER EN MILIEU BASIQUE PROCHE DE LA NEUTRALITE, EN CONDITIONS AEREES ET DESAEREES	40
4. CONCLUSIONS	41

1. Introduction

L'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) est chargée de la gestion à long terme des déchets radioactifs produits en France. Dans le cadre de cette mission, l'Andra doit trouver, mettre en œuvre et garantir des solutions de gestion sûres pour l'ensemble des déchets radioactifs français afin de protéger les générations présentes et futures du risque que présentent ces déchets.

Les déchets radioactifs sont des substances radioactives pour lesquelles aucune utilisation ultérieure n'est prévue ou envisagée. Leurs caractéristiques diffèrent d'un déchet à l'autre : nature physique et chimique, niveau et type de radioactivité, durée de vie... Ainsi, 4 niveaux de radioactivité sont différenciés : haute activité (HA), moyenne activité (MA), faible activité (FA), et très faible activité (TFA). La Figure I-1 montre les différentes classifications, ainsi que les solutions de stockage prévues pour chaque catégorie.

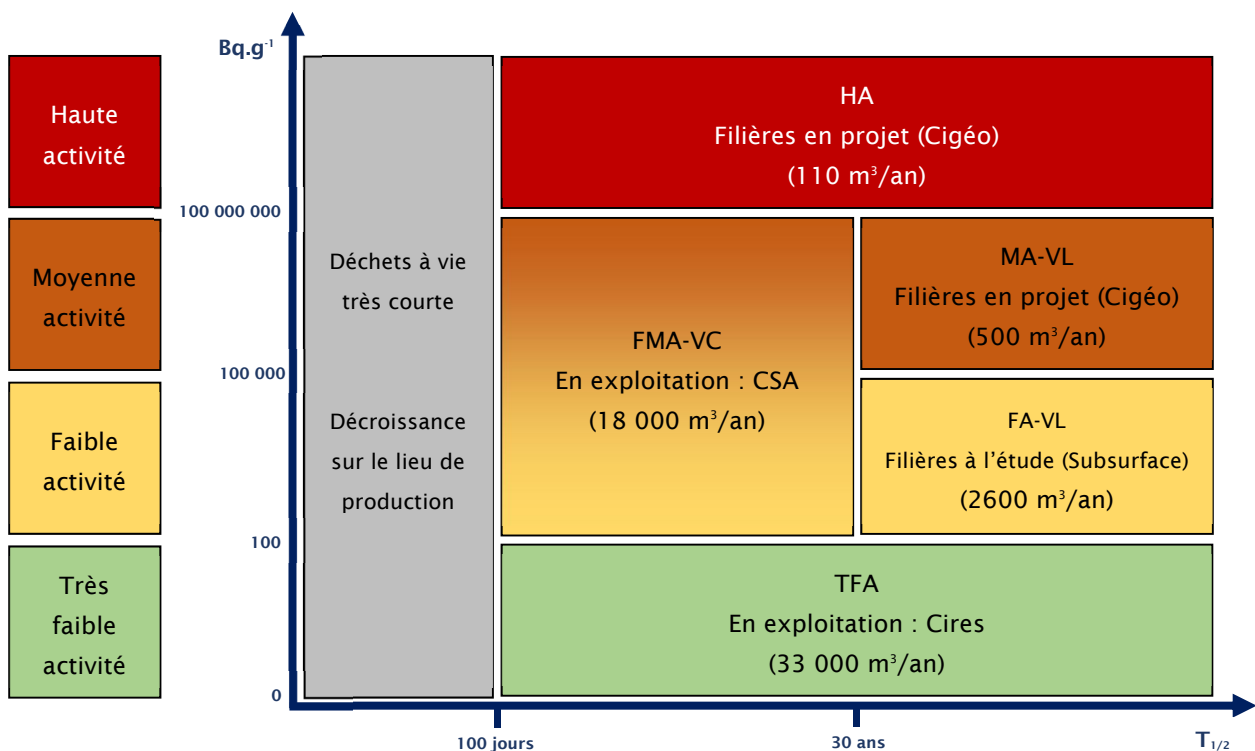


Figure I-1 : classification des déchets radioactifs français en fonction de leur mode de gestion

La réduction de leur quantité et de leur nocivité est recherchée notamment par le traitement et le conditionnement. Les objectifs sont de réduire le volume des déchets produits, d'obtenir une forme physico-chimique la plus inerte possible vis-à-vis du stockage, en exploitation et à long terme, et de renforcer le confinement des déchets au sein des colis. Le principe du stockage, qu'il soit de surface, à faible ou grande profondeur, consiste à isoler les déchets afin que la radioactivité qui se retrouve au contact de l'homme et de l'environnement ne présente pas de risque.

Dans le cadre de cette étude, ce sont les déchets radioactifs haute activité (HA) et moyenne activité à vie longue (MA-VL) qui seront ciblés. La première gamme de déchets provient en majorité du recyclage des combustibles usés des centrales nucléaires, alors que la deuxième gamme est issue des structures métalliques qui entourent le combustible (coques et embouts) ou des résidus liés au fonctionnement des installations nucléaires (boue, etc...). Étant donné leur niveau de radioactivité et leur durée de vie, les déchets HA et MA-VL sont destinés à être stockés dans le Centre industriel de stockage géologique (Cigéo) aujourd'hui à l'étude par l'Andra (Figure I-2).

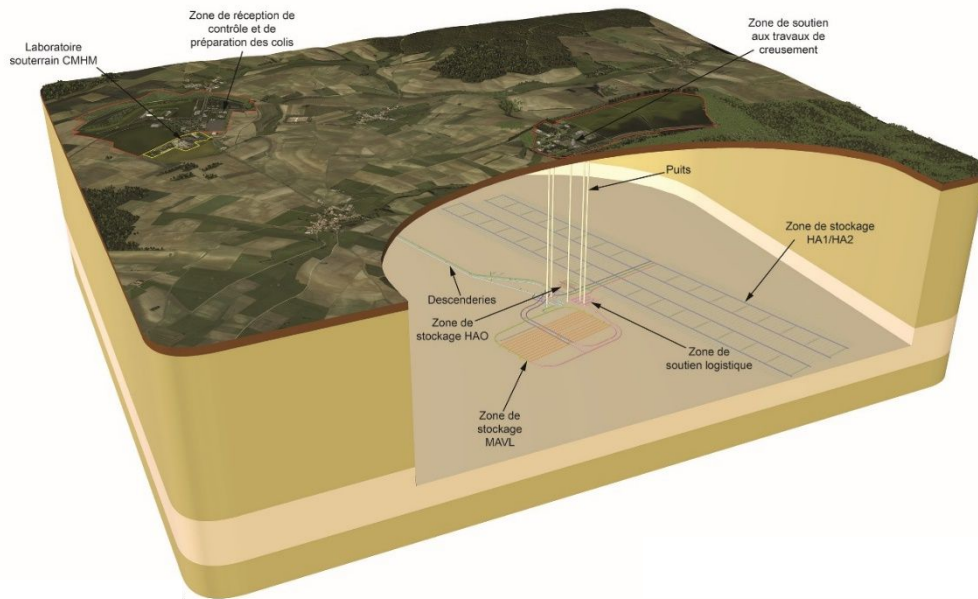


Figure I-2 : représentation schématique des couches géologiques du site de Bure et des installations de surface et souterraines

1.1. Colis de déchets destinés à Cigéo (HA : Haute Activité et MA-VL : Moyenne Activité – Vie Longue)

Les déchets destinés au projet Cigéo, dits de haute activité (HA) et de moyenne activité à vie longue (MA-VL) se caractérisent par leur durée de vie longue (plusieurs centaines de milliers d'années) et leur activité élevée. Ils proviennent principalement du secteur de l'industrie électronucléaire et des activités de recherche associées, ainsi que, dans une moindre part, des activités liées à la force de dissuasion et à la propulsion navale nucléaire menées par le CEA. Il s'agit de déchets français, dont la moitié environ est à l'heure actuelle déjà produite. Rapportés à l'ensemble des déchets radioactifs, les déchets HA et MA-VL représentent un volume limité (de l'ordre de 3 % du volume des déchets radioactifs existants) et concentrent la quasi-totalité de la radioactivité (plus de 99 %).

Les déchets de haute activité (HA) sont incorporés à une pâte de verre en fusion insoluble dont la capacité de confinement est particulièrement élevée et durable puis coulés dans un colis en acier inoxydable. Un exemple du système envisagé pour ces déchets est présenté en Figure I-3. Les déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL) sont quant à eux conditionnés dans des colis métalliques ou en béton.

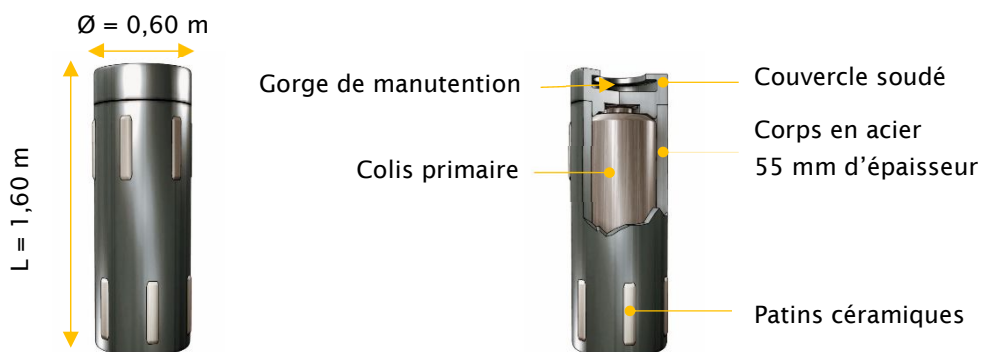


Figure I-3 : système envisagé pour le stockage des déchets HA

Un colis de déchets HA contient environ 400 kg de verre pour environ 70 kg de déchets. Ces colis seront par la suite placés dans le chemisage en acier intégré dans les galeries creusées au sein de la couche d'argilites. En attendant la création du stockage profond, ils sont entreposés sur les sites où les colis sont produits.

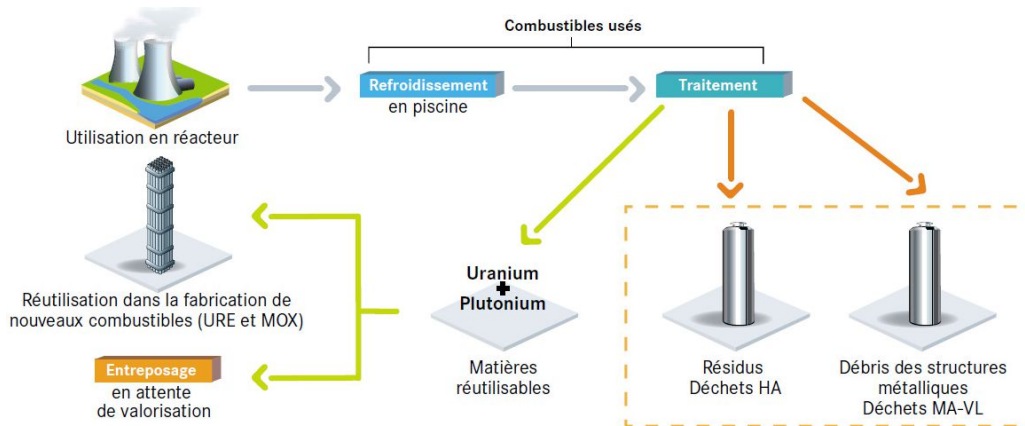


Figure I-4 : cycle de vie des éléments radioactifs

1.2. Le stockage profond : Cigéo

Depuis les années 90, des études sont menées à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne, sur le site de Bure, là où se trouve une couche d'argilites vieille de 160 millions d'années dont les propriétés permettraient d'isoler durablement les déchets les plus radioactifs. L'ensemble colis vitrifié / conteneur acier / chemisage acier / argilites constitue cependant un système multi-barrières également conçu pour permettre, au moins dans les premiers temps, la récupération des déchets (réversibilité). Enfin, sur le site de stockage, un matériau de remplissage (cemento-bentonique) sera injecté entre la paroi des alvéoles creusées préalablement et la surface de l'acier du chemisage. Les fonctions principales du matériau de remplissage de l'espace annulaire (MREA) sont les suivantes :

- Neutraliser la perturbation acide transitoire induite par l'oxydation des pyrites en paroi des alvéoles des argilites. Pour ce faire, il a été envisagé de donner au MREA un pH de 10-11, ce qui est relativement bas pour un matériau cimentaire. Le pH d'un ciment Portland est par exemple supérieur à 13 pour un matériau sain.
- Réduire l'accessibilité de l'alvéole à l'oxygène provenant de la ventilation de la galerie d'accès.

Pour parvenir à ces objectifs, les différents constituants du MREA et leurs rôles sont les suivants :

- Le ciment : les types CEM III/C (81 à 95% de laitier + 19 à 5% de clinker) ont des cinétiques d'hydratation lentes et vont être principalement responsables de l'alcalinité du milieu et des propriétés mécaniques du matériau.
- L'argile : elle va permettre d'ajuster certains paramètres physiques (perméabilité, teneur en eau, viscosité...) du MREA. L'argile utilisée pour la préparation du MREA est la bentonite. Cette dernière a été choisie pour ses propriétés permettant d'éviter l'apport d'alcalins supplémentaires.
- La fumée de silice : elle va jouer un rôle rhéologique avec le ciment (du fait de la faible taille et de la forme sphérique des particules), mais également un rôle chimique en ajustant le pH via la réactivité chimique initiale au contact des hydrates du ciment (réaction pouzzolanique).
- L'eau : le rapport masse d'eau/masse de liant (E/L) a été ajusté pour la préparation de ce type de matériau de remplissage. Il est souhaitable d'obtenir un fluide injectable autour des alvéoles, sans avoir recours à une adjuvantation organique et tout en garantissant une stabilité physique du mélange (absence de ressuage ou de ségrégation), qui devrait à terme posséder un minimum de propriétés physiques pour se maintenir entre le chemisage métallique et le milieu géologique. Le compromis pour obtenir ces performances a donc été établi pour un rapport E/L = 3.

Le principal objectif de ce travail est d'étudier le comportement de l'acier du chemisage au contact du MREA. Cependant, plusieurs paramètres sont à prendre en compte dans cette problématique. En effet, lors de la mise en place du MREA, l'oxygène dissous présent dans le MREA, mais également dans l'eau porale de la roche, va réagir avec l'acier du chemisage pour former des produits de corrosion. La durée de cette phase aérée est à ce jour inconnue. De récents constats ont montré que l'excavation de la roche provoquait des fissures pouvant créer des chemins préférentiels d'eau porale provenant de la roche. Ces fissures peuvent également être des pièges à oxygène pouvant réagir plus tard, suite à des mouvements de la roche. Il est malgré tout attendu qu'après consommation de l'oxygène résiduel, le système évolue en conditions anoxiques. De plus, la mise en place des colis va induire une augmentation progressive de la température du fait de l'activité contenue dans les colis, pouvant atteindre jusqu'à 90°C. Toutes ces conditions importantes vis-à-vis de la corrosion, vont influencer les cinétiques de réaction et les processus de formation et transformation des produits de corrosion.

Une fois que les déchets radioactifs déjà produits seront stockés dans les galeries dédiées, à 500 mètres de profondeur, des ouvrages nécessaires seront construits progressivement, pour accueillir les futurs colis de déchets. Le stockage est conçu de manière à être réversible pendant toute sa durée de fonctionnement, c'est-à-dire environ 100 ans. Les prochaines générations pourront ainsi prendre part aux décisions concernant le devenir du stockage : elles auront la possibilité de poursuivre le projet, de le faire évoluer ou encore de revenir en arrière, c'est-à-dire déplacer les colis pour une autre solution de prise en charge.

2. Revue bibliographique

L'objectif de la partie qui va suivre est de dresser un état des lieux des connaissances sur le comportement de l'acier bas carbone en environnement cimentaire, ainsi que les mécanismes de formation des sulfures de fer déjà rencontrés lors de la thèse de A. ROMAINE [1] lorsque l'acier est au contact des argilites.

Peu d'informations dans la littérature sont données pour des systèmes où l'acier est au contact d'un matériau cimentaire pour un pH proche de 10 - 11. Ainsi, les phénomènes se rapprochant le plus de cette situation concernent les études réalisées en solution montrant l'impact de différents paramètres représentatifs des conditions rencontrées au contact de milieux naturels tels que la présence de carbonates, de silicates, de chlorures, le ratio $[Cl^-]/[OH^-]$... La nature et la morphologie des produits de corrosion développés dans différents environnements cimentaires seront présentées.

Les mécanismes de formation des sulfures de fer susceptibles d'apparaître en présence des argilites seront détaillés. Les phases concernées sont la mackinawite (FeS) et la greigite (Fe₃S₄). Enfin, 2 études sur l'effet de ces sulfures de fer sur la corrosion de l'acier en environnement basique et proche de la neutralité seront décrites. L'intérêt porté aux sulfures de fer est également lié au fait que le MREA contient des espèces soufrées, notamment des sulfates mais également des sulfures contenus dans les laitiers de hauts fourneaux. Ces espèces entrent dans la composition du ciment CEM III.

2.1. Mécanisme de corrosion en milieu cimentaire

L'acier utilisé comme armature dans le béton est considéré comme étant dans un état « passif », c'est-à-dire qu'il est recouvert d'une couche d'oxyde protectrice, très peu soluble et qui rend la vitesse de corrosion de ce dernier très faible ($\leq 0,1 \mu\text{m/an}$) [2-6]. Le concept de passivité de l'acier d'armature dans le béton, selon les diagrammes potentiel - pH (Pourbaix), a été établi par Borgard et al. [7]. À un pH d'environ 12,8, l'acier d'armature devient passif dans le béton. La couche protectrice se forme en raison de la forte alcalinité de la solution interstitielle du béton pour des valeurs de pH supérieures à 12 [8-10]. L'alcalinité de la solution interstitielle est liée à la présence d'oxydes alcalins dans le ciment qui en se

dissolvant génèrent un milieu dont la valeur de pH dépasse 13. Dans ces conditions, les hydrates formés présentent des caractéristiques acido-basiques, maintenant cette alcalinité (exemple : $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formé lors de l'hydratation du ciment [2-5]).

Le phénomène de corrosion se produisant à l'interface acier/béton peut être expliqué par les réactions électrochimiques intervenant en présence de la solution interstitielle du béton jouant le rôle d'électrolyte.

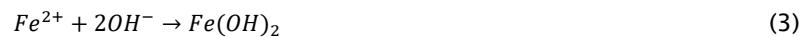
- ✓ Réaction anodique (ou oxydation du métal) correspondant à la formation, à partir de l'état métallique, d'ions passant en solution :



- ✓ Réaction cathodique en milieu aéré et en solution basique (réduction du dioxygène) :



Dans le cas d'une solution basique, les ions hydroxydes et les ions ferreux forment généralement un précipité d'hydroxyde ferreux sous la forme $\text{Fe}(\text{OH})_2$.



Les produits de corrosion formés par la suite selon la réaction (4) dépendent des conditions de pH, de la concentration d'oxygène dissous dans l'eau, et des ions présents en solution [11].



Par la suite, une oxydation lente conduira à la formation de lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et magnétite (Fe_3O_4) comme principaux produits de corrosion.

Une illustration de la formation d'une couche de produits de corrosion d'un acier au contact d'un béton est présentée en Figure I-5.

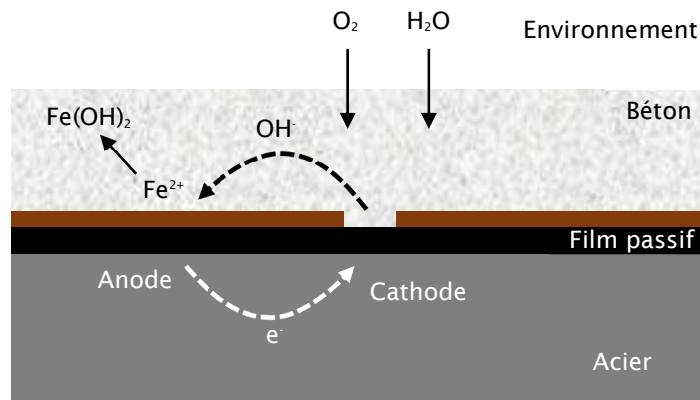


Figure I-5 : illustration schématique de la formation des produits de corrosion dans le béton

Remarque : la formation de produits de corrosion est présente sur toute la surface de manière généralisée.

Cependant, cette couche passive formée à la surface de l'acier peut être altérée par l'environnement dans lequel la structure évolue. Dans le cas du stockage des déchets radioactifs, l'eau porale provenant de la roche et traversant le MREA peut provoquer l'altération de la couche formée à la surface de l'acier du chemisage. Dans ce cas, plusieurs paramètres peuvent intervenir au sein de cet ensemble complexe. Par exemple, les chlorures provenant du milieu géologique (c'est-à-dire les argilites), vont migrer à travers le matériau de remplissage pour arriver à la surface de l'acier. Le pH à l'interface acier/MREA sera alors gouverné par les différents processus liés à la maturation du matériau de remplissage. Le soufre présent aux sein des argilites, mais également dans le matériau de remplissage, peut impacter la surface de l'acier. Les différentes teneurs de ces paramètres vont engendrer des situations différentes et complexes à la surface de l'acier du chemisage.

Dans la suite de ce chapitre, des notions admises sur l'influence de ces paramètres sont décrits.

2.1.1. Influence du pH

De nombreuses études ont été réalisées pour étudier le comportement des aciers au contact de différents types de bétons [10, 12-14]. Traditionnellement, les études électrochimiques sur l'acier d'armature sont réalisées dans des solutions simulant le comportement au contact des bétons. Dans la plupart des cas, ces solutions sont composées de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH et NaHCO_3 .

Il est admis que lorsque l'acier est en contact avec une solution basique et aérée, il se forme une couche protectrice d'oxydes à sa surface [15-18], couche caractérisée par une épaisseur très faible, de l'ordre de quelques nanomètres. Une étude portant sur le comportement de l'acier de construction (FeE500) avec 0,24% de carbone a été réalisée dans des électrolytes à différents pH [19]. Les électrolytes testés sont décrits en Tableau I-1 :

Numéro	Electrolyte	pH
1	NaOH	12,8
2	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{sat})}$	12,5
3	$\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$	10
4	NaOH	10
5	NaHCO_3	9,4
6	$\text{CaCO}_{3(\text{sat})}$	8,3

Tableau I-1 : description des électrolytes utilisés [19]

Les courbes de polarisation réalisées en conditions désaérées à 25°C ont permis de mettre en évidence un plateau de passivation dans tous les électrolytes testés excepté l'électrolyte 6. Dans ce dernier cas, la courbe obtenue est caractéristique d'une dissolution active du fer. Une solution dont le pH n'est pas assez basique, en l'occurrence 8,3 pour ce cas, ne permet pas d'obtenir un film protecteur à la surface de l'acier. Ceci n'est pas en accord avec le diagramme de Pourbaix [20] du système $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$, qui indique que le fer se trouve dans un domaine de passivation possible pour un pH de 8,3. Cependant, des essais en solution borate à pH 8,4 ont montré que l'acier se passivait [21]. Il apparaît alors clairement, que le pH n'est pas le seul paramètre à prendre en compte dans la formation d'une couche passive et que d'autres espèces peuvent influencer. En conclusion, un milieu alcalin tel que ceux imposés par des matériaux cimentaires permet l'apparition et le maintien d'un film passif à la surface des aciers. Cependant, une chute de pH importante et/ou la présence d'espèces chimiques pouvant déstabiliser ce film modifie ce maintien à l'état passif. Ainsi, la présence de chlorures, pouvant former des complexes de chlorures de fer ou d'hydroxy-chlorures de fer, engendre la dissolution du film passif et provoque la mise à nu de l'acier.

2.1.2. Influence de la concentration en chlorures

Les chlorures sont parmi les espèces pouvant jouer un rôle néfaste sur le film passif formé à la surface de l'acier, les plus souvent rencontrés dans les problématiques de corrosion des armatures dans les bétons armés soumis, par exemple à un environnement marin. De nombreux auteurs ont étudié le comportement d'aciers enrobés dans le béton, en présence de différentes concentrations de chlorures.

Morris [22] a montré que le potentiel d'un acier recouvert de ciment pouvait diminuer de 300 mV en quelques jours après avoir été placé en solution saline aérée. Cette diminution de potentiel a été attribuée à la dépassivation de l'acier sous l'effet des chlorures. Yonezawa [23] a quant à lui montré l'influence de la concentration en chlorures sur le potentiel de l'acier lors de la préparation de mortier. Plus la concentration en chlorures était élevée et plus le temps nécessaire au passage d'un état passif vers un

état actif était court. En effet, le potentiel de l'acier recouvert de mortier sans chlorure est resté stable durant tout l'essai (environ 120 jours), tandis que le potentiel de l'acier recouvert de mortier avec chlorure (pour des concentrations de 0,52 et 2,84 M) a diminué avec parfois des chutes d'environ 100 mV, ce qui témoigne de l'instabilité régnant à l'interface acier/mortier, c'est-à-dire de l'instabilité de la passivité.

Des mesures d'impédance effectuées par Tan [24] sur un acier AISI 1020 immergé dans une solution à $\text{pH} = 9$ contenant $0,01 \text{ mM OH}^- + 263,9 \text{ mM HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ à 23°C avec différentes concentrations en chlorures (0 à 282,1 mM) ont été réalisées. Les résultats des balayages entre 10 KHz à 10 mHz avec une amplitude de signal de 10 mV après 20 heures en solution sont présentés en Figure I-6 :

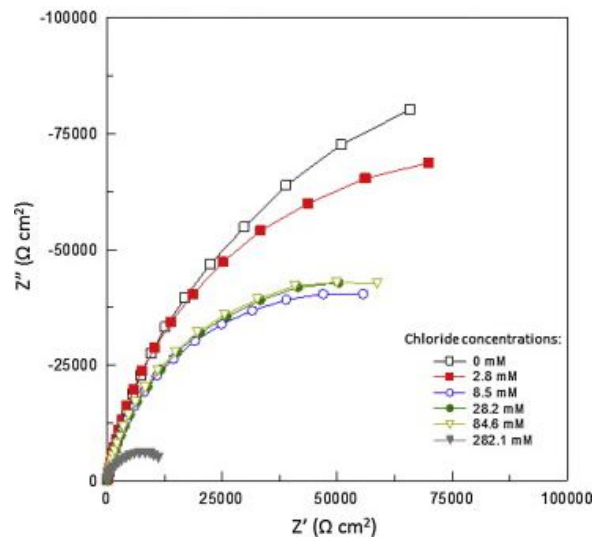


Figure I-6 : diagramme de Nyquist obtenu sur l'acier AISI 1020 immergé en solution à $\text{pH} = 9$ ($0,01 \text{ mM OH}^- + 263,9 \text{ mM HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) à 23°C avec des variations de la concentration en chlorure [24]

Ces essais ont clairement montré que la concentration des chlorures jouait un rôle important sur la résistance à la corrosion de l'acier. En effet, plus la concentration en chlorure est élevée et plus la valeur de résistance de transfert de charge est faible, ce qui se traduit par une augmentation de la vitesse de corrosion.

Yonezawa [23] et Mundra [25] ont mis en évidence qu'à partir d'une certaine concentration de chlorures (fonction du système étudié), le potentiel d'un acier passivé pouvait chuter d'environ 150 mV tandis que la résistance de polarisation diminuait de 50 000 à quelques kohm.cm². L'hypothèse pour expliquer ce changement, proposée par plusieurs auteurs dans le cas d'un béton et d'un mortier [22, 23, 25, 26], est que le phénomène de dépassivation se produit à partir d'une concentration critique de chlorures. Dans le cas de l'étude effectué par Tan [24] sur l'acier AISI 1020, la concentration critique de chlorures nécessaire pour l'amorçage de piqûre a été identifiée entre 8,5 et 56 mM Cl⁻ à $\text{pH} = 12,5$ et entre 0 et 0,8 mM Cl⁻ à $\text{pH} = 11$. En conclusion sur cette partie, les chlorures sont des espèces capables de déstabiliser la couche passive à la surface de l'acier et peuvent à partir d'une certaine concentration dépendant de plusieurs paramètres (la résistance de la couche, la composition du milieu ...) provoquer la dépassivation du film.

2.1.3. Influence de la concentration en carbonates

Les carbonates peuvent provenir de deux sources au sein de l'environnement de stockage. La première source est le matériau de remplissage, malgré la faible concentration présente dans la composition de ce dernier. La seconde source est la couche géologique d'où les ions carbonates vont migrer à travers le matériau de remplissage pour atteindre la surface de l'acier. Le processus de

carbonatation fait intervenir les carbonates réagissant avec le calcium pour d'une part, neutraliser partiellement le matériau, et d'autre part déstabiliser les hydrates cimentaires. Dans le cas d'un béton, si cette réactivité se propage, elle peut atteindre les armatures en acier, modifiant ainsi les conditions physico-chimiques à l'interface acier/béton. Il est important de mentionner que ce soit en atmosphère ou en solution (sous eau), le processus de carbonatation engendre une diminution du pH à l'interface acier/béton. Ainsi, l'influence des carbonates testés en solution aérée à 25°C sur un acier au carbone est décrite dans ce paragraphe. Des essais à différents pH avec différentes concentrations de OH^- et $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ont été réalisés afin de simuler le comportement de l'acier AISI 1020 au contact du béton pour des pH allant de 9 à 12,5 [24]. L'ensemble des électrolytes testés est présenté en Tableau I-2 :

pH	[OH ⁻] (mM)	[HCO ₃ ⁻] + [CO ₃ ²⁻] (mM)
12,5	31,6	0
11	1	0
11 (avec NaHCO ₃)	1	29,4
10 (avec NaHCO ₃)	0,1	47,3
9 (avec NaHCO ₃)	0,01	263,9

Tableau I-2 : récapitulatif des solutions interstitielles testées avec différentes concentrations d'hydroxyde et de carbonate et hydrogénocarbonate [24]

Les différentes caractérisations ont permis de mettre en évidence que la présence d'ions hydrogénocarbonate/carbonate augmente les résistances de polarisation (R_p) et de transfert de charge (R_{ct}) de l'acier au carbone. Dans le cas de la solution à pH = 9, les valeurs de résistances de polarisation étaient 2 fois plus grandes que celles à pH = 10 et pH = 11 pour des concentrations élevées en chlorures (282,1 mM). Ceci implique donc des vitesses de corrosion deux fois plus faibles.

En présence de NaHCO_3 , la concentration critique en chlorures nécessaire à la dépassivation se situait entre 0,8 et 2,8 mM Cl^- à pH = 11, entre 0,3 et 2,8 mM Cl^- à pH = 10 et entre 2,8 et 28 mM Cl^- à pH = 9. Ces essais ont ainsi montré que les ions hydrogénocarbonate/carbonate ont un effet inhibiteur sur la corrosion par piqûres. Cette efficacité inhibitive a été jugée inférieure à celle de l'hydroxyde, mais peut être dominante lorsque la concentration d'hydroxyde est beaucoup plus faible que la concentration d'hydrogénocarbonate/carbonate comme c'est le cas pour la solution de plus faible pH (présenté en Tableau I-2 pour un pH = 9).

Thomas et Davies [27] ont montré qu'une augmentation de la concentration d'hydrogénocarbonate pouvait étendre la région passive dans la direction négative en abaissant le potentiel de Flade (E_f). A l'inverse, Deodshemukh et al [28] ont montré une extension de la région passive dans la direction positive, c'est-à-dire une augmentation de la valeur du potentiel de piqûre dans une solution de NaCl (3,5%) contenant 0,5 M HCO_3^- à pH = 8,5. Ce phénomène est attribué au rôle prédominant des anions dans les mécanismes de passivation de l'acier. En effet, Brasher [29] a proposé que les anions subissent une transition passant d'un comportement agressif à un comportement inhibitif à partir d'une concentration critique qui est spécifique pour chaque anion. Dans le cas de l'hydrogénocarbonate et du carbonate, cette concentration critique est de l'ordre de 10^{-1} M et 10^{-2} M respectivement. Cependant, ces valeurs de concentration critique n'ont pas été corroborées par les recherches menées par Castro et al [30] qui ont travaillé avec les solutions KHCO_3 - K_2CO_3 jusqu'à 2,5 M HCO_3^- et ont constaté que l'augmentation de la concentration d'hydrogénocarbonate augmentait la solubilité des ions Fe^{2+} .

Moreno et al [10] ont montré que l'acier au carbone ne se passivait pas dans des conditions de faible carbonatation (0,015 M $\text{NaHCO}_3 + 0,005$ M Na_2CO_3) mais présentait une résistance accrue à la corrosion localisée pour des concentrations élevées en hydrogénocarbonate et carbonate (0,3 M $\text{NaHCO}_3 + 0,1$ M Na_2CO_3).

En conclusion, il est important de rappeler que le phénomène de carbonatation peut se réaliser selon deux conditions bien distinctes : en atmosphère ou sous eau. Dans le premier cas, le phénomène lié à la

réaction du dioxyde de carbone de l'air avec le béton peut engendrer une diminution du pH à l'interface acier/béton. Dans le second cas, les conséquences peuvent être bien différentes. En effet, dans le cas du stockage, la réaction se produisant en atmosphère n'est pas à craindre puisque les argilites du Callovo-Oxfordien (COx) sont en équilibre avec une pression en dioxyde de carbone voisine de dix fois celle de l'atmosphère. Ainsi, l'éventuel phénomène de carbonatation sera dû à l'eau porale contenant des carbonates et provenant de la couche géologique qui viendra saturer le matériau de remplissage. Ainsi, les essais en solutions présentés dans ce paragraphe, ont montré que les ions carbonates peuvent avoir un effet bénéfique dans le cas où la concentration en chlorures est grande et où le pH est faiblement alcalin.

2.1.4. Conclusions

Comme présenté dans les paragraphes précédents, le comportement de l'acier au sein d'un milieu cimentaire, peut dépendre de nombreux facteurs. Le principal est le pH. Cependant, dans le cas où le pH est trop faible pour pouvoir assurer la formation d'une couche passive stable, les carbonates peuvent avoir un impact bénéfique et ainsi accroître la protection de l'acier. Il a été montré que plus la solution est concentrée en hydroxyde, plus la résistance à la dépassivation est grande. En revanche, la présence de chlorures peut déstabiliser la couche passive. La destruction de cette couche peut être déclenchée par 2 mécanismes :

- La baisse du pH, par exemple due à la carbonatation
- L'attaque localisée d'espèces agressives telles que les chlorures

Le premier mécanisme comme détaillé en paragraphe 2.1.3 de ce chapitre, peut se produire selon deux phénomènes : soit à partir de la réaction du dioxyde de carbone (CO_2) de l'air avec les constituants alcalins du matériau, soit avec l'arrivée des ions carbonates provenant de la couche géologique. Dans le premier cas, le phénomène n'est pas à craindre dans les conditions de stockage. En revanche, le deuxième cas où le matériau de remplissage sera saturé de l'eau porale peut engendrer un phénomène de carbonatation conduisant alors à une baisse du pH. Le second mécanisme est celui de l'action des chlorures provenant de la solution porale, c'est-à-dire des argilites, pouvant conduire à une dépassivation de l'acier. Ce mécanisme est souvent associé au concept de valeur critique qui est définie comme la concentration minimum de chlorures à l'interface acier/béton nécessaire pour amorcer la dépassivation [31]. Cette valeur critique peut être influencée par différents facteurs [32-35] :

- La concentration d'ions hydroxyde (pH)
- Le potentiel électrochimique de l'acier
- L'état de surface de l'acier
- La disponibilité de l'oxygène à l'interface acier/béton
- La température

Dans le cas du stockage, le pH lié au matériau de remplissage [10-11] va permettre dans un premier temps la formation d'une couche à la surface de l'acier du chemisage. Dans un second temps, les espèces telles que les chlorures et les carbonates provenant de l'eau porale de la couche géologique vont jouer un rôle sur le comportement de cette couche. Ainsi, le devenir de la couche formée dans l'environnement complexe à l'interface acier/MREA dépendra des facteurs énoncés précédemment.

2.2. Nature et morphologie de la couche d'oxyde

La couche de produits de corrosion engendrée lorsque l'acier est au contact du béton est hétérogène. De nombreux auteurs ont étudié cette couche et ont montré que les produits issus de la corrosion du fer pouvaient être divers et variés [36, 37], comme le montre le Tableau I-3.

Des études de caractérisation d'objets archéologiques détaillant la couche de produits de corrosion

retrouvés sur les blocs de béton armé corrodé ont montrées que d'une manière générale, la magnétite, les oxyhydroxydes de fer (γ -FeOOH et α -FeOOH) et la maghémite (γ -Fe₂O₃) sont les produits de corrosion les plus rencontrés dans les environnements béton [38-41]. Une étude par spectrométrie Mössbauer d'échantillons âgés de 65 ans [39] a confirmé leur présence. Elle a également révélé quelques traces de rouille verte carbonatée. La caractérisation d'une armature entourée d'un mortier entièrement carbonaté a permis de distinguer deux couches de produits de corrosion : une couche interne, adhérente au métal, compacte et dense, constituée de magnétite, et une couche externe, de couleur orangée, constituée d'oxyhydroxydes de fer (goethite et lépidocrocite).

Composé	Formule chimique	Structure cristallographique
Akaganéite	β -FeOOH	Monoclinique
Feroxyhyte	δ -FeOOH	Hexagonal
Ferrihydrite	FeOOH, nH ₂ O	Rhomboédrique
Goethite	α -FeOOH	Orthorhombique
Hématite	α -Fe ₂ O ₃	Orthorhombique
Hydroxyde de fer(II)	Fe(OH) ₂	Hexagonal
Hydroxyde de fer(III)	Fe(OH) ₃	Indéterminé
Lépidocrocite	γ -FeOOH	Orthorhombique
Magnétite	Fe ₃ O ₄	Cubique
Maghémite	γ -Fe ₂ O ₃	Cubique
Rouille verte carbonatée	Fe ^{II} Fe ^{III} ₂ (OH) ₁₂ CO ₃ , 2H ₂ O	Rhomboédrique

Tableau I-3 : liste des principaux produits de corrosion du fer identifiés à l'interface acier/béton mentionnant leur formule chimique et leur structure cristallographique [36, 37]

Une étude archéologique, réalisée sur des analogues âgés de 30 à 1700 ans et issus de sols de surface [42] ou de liants anciens [41], a montré que la nature des oxydes n'est pas fonction de la chimie de la solution interstitielle du liant. En effet les principaux oxydes identifiés par DRX et micro-spectroscopie Raman sont la magnétite, la maghémite, la goethite et la lépidocrocite, quels que soient l'âge et la localisation des échantillons corrodés en présence de béton. Ces résultats confirment ceux de Suda et al. [38] ainsi que ceux de Duffó et al. [39] mais ils précisent que la couche de produits de corrosion est constituée de 2 parties distinctes, visibles sur la Figure I-7.

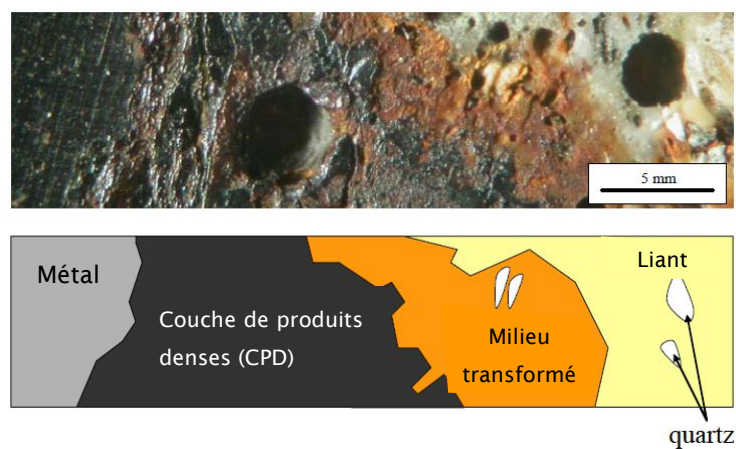


Figure I-7 : photographie et représentation schématique d'une section obtenue sur un analogue archéologique ferreux corrodé dans un liant hydraulique [41]

A gauche, la première partie est le métal d'origine non corrodé. En noir, la deuxième partie, appelée couche de produits denses (CPD), est située à l'interface interne et ne contient que du fer sous la forme d'oxyhydroxydes ferriques avec quelques traces de magnétite. En orange, la troisième partie, appelée milieu transformé (MT), correspond à la zone où le fer a diffusé au sein du réseau poreux du ciment. Des profils élémentaires en énergie dispersive de rayons X (EDX) ont révélé que la quantité de fer décroît rapidement au profit des espèces de la matrice cimentaire comme le calcium et le silicium. Dans cette zone, les oxyhydroxydes de fer sont mal cristallisés. Enfin, à droite, la dernière partie est le liant ou le béton.

La magnétite qui est le produit de corrosion pouvant être présent à la surface du chemisage, dans le cas du stockage des déchets radioactifs, se forme principalement dans les environnements alcalins. Duffó et al. [39] proposent deux explications pour la présence de magnétite dans le cas des bétons armés : soit cette phase est présente initialement sur l'armature car elle s'est formée à l'atmosphère avant la réalisation de la structure en béton armé, soit cette phase s'est formée par réduction de la matrice d'oxyhydroxydes de fer lors d'une période humide. L'identification de la magnétite dans le système est alors un indicateur de la présence de cycles humidification/séchage durant la vie de la structure [43]. Misawa et al. suggèrent que la présence de magnétite favorise la réduction de l'oxygène [44] et augmente ainsi la densité de courant de corrosion.

2.3. Les sulfures de fer

Dans la thèse d'A. Romaine [1], la caractérisation des couches de produits de corrosion obtenues lorsque l'acier était au contact des argilites a montré la présence de sulfures de fer. Ces derniers découlent très probablement de la présence de pyrite, composant mineur des argilites. La mackinawite a été le principal sulfure de fer retrouvé par A. Romaine. Plusieurs auteurs ont eux aussi démontré que le sulfure de fer initialement formé en présence de sulfures d'origine aussi bien biologique qu'inorganique était la mackinawite [45-47]. Dans notre problématique, les sulfures de fer sont susceptibles de se former sur les zones du chemisage qui seront en contact avec les argilites, mais également dans les zones recouvertes de matériau de remplissage. En effet, il a été observé dans nos travaux la présence de sulfures de fer au sein des couches de produits de corrosion formées sur l'acier au contact du MREA. La passivation de l'acier due aux différents paramètres présentés en paragraphe 2.1 de ce chapitre peut alors être remise en cause dans le cas du stockage par la présence de sulfures. Ainsi, il est important de connaître les différentes propriétés et les conditions d'obtention et de transformation de ces sulfures de fer.

Différentes études ont montré qu'il existait de nombreuses variétés de sulfure de fer comme la mackinawite (FeS), la pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$), la troilite monoclinique (FeS) et la pyrite (FeS_2) [48-51]. Au moins huit phases solides différentes à base de soufre et de fer ont été identifiées. Les compositions et informations structurales sont regroupées dans le Tableau I-4.

Matériaux	Composition	Structure	Propriétés	Abondance
FeS cubique	FeS _c	Cubique	Se forme à température < 92°C et en solution à pH compris entre 2 et 6	Non présent à l'état naturel de par sa courte durée de vie
Mackinawite	FeS	Tétraogonale <i>P4/nmm</i>	Composé métastable Constituant principal des solides précipités en solution aqueuse	Le plus répandu dans les environnements aqueux à basse température
Troïlite	FeS	Hexagonale <i>P62c</i>	Composé stœchiométrique de la fin du groupe des Fe _{1-x} S	Principalement retrouvé dans les météorites
Pyrrhotite	Fe ₇ S ₈ ; Fe _{1-x} S	Monoclinique : <i>A2/a</i> Hexagonale : <i>P6/mmc</i>	Composé non stœchiométrique : x > 0,2 ; la structure monoclinique est approximativement Fe ₇ S ₈ ; la structure hexagonale est approximativement Fe ₁₀ S ₁₁	Sulfure de fer le plus abondant sur Terre et dans le système solaire ; rare en milieu marin
Smythite	Fe ₉ S ₁₁ ; Fe ₇ S ₈	Hexagonale : <i>R3m</i>	Phase métastable du groupe des Fe _{1-x} S	Composé rare principalement retrouvé dans les systèmes hydrothermaux, souvent associé à des carbonates
Greigite	Fe ₃ S ₄	Cubique : <i>Fd3m</i>	Sulfure de fer métastable à valence mixte Fe(II,III); thiospinelle du fer	Minéral répandu particulièrement dans les systèmes d'eau douce
Pyrite	FeS _{2p}	Cubique : <i>Pa3</i>	Disulfure de Fe(II) stable	Minéral le plus abondant à la surface de la Terre
Marcasite	FeS _{2m}	Orthorhombique : <i>Pnmm</i>	Disulfure de Fe(II) métastable	Souvent retrouvé dans les systèmes hydrothermaux et les roches sédimentaires

Tableau I-4 : phases solides du système Fe-S [52]

Les morphologies des produits de corrosion avec des configurations cristallines différentes sont très variées (figure 8). Les composés amorphes de sulfure de fer ont une morphologie irrégulière. La mackinawite tétraogonale présente souvent un aspect floconneux. Le FeS cubique a la forme d'un octaèdre parfait ou un octaèdre tronqué ; la pyrite possède une forme arrondie semblable à des particules sphériques ; la troïlite a une forme prismatique, aciculaire, ou une forme de fleur.

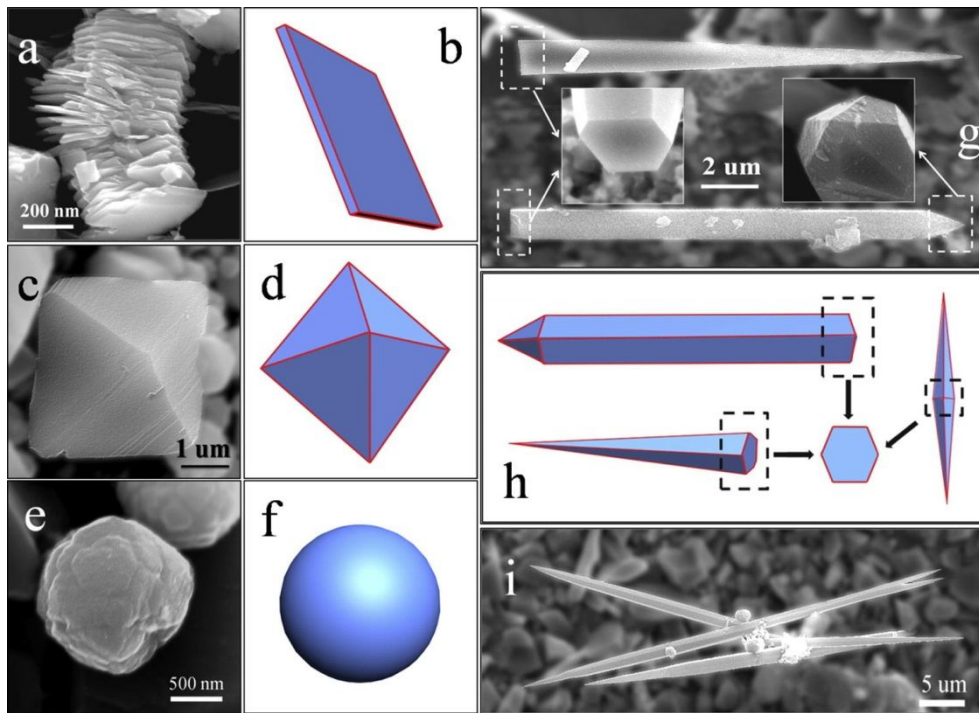


Figure I-8 : morphologie des différents produits de corrosion observée au MEB ; (a) image MEB et (b) modèle 3D de la mackinawite ; (c) image MEB et (d) modèle 3D du FeS cubique octaédrique ; (e) image MEB et (f) modèle 3D de la pyrite ; image MEB de (g) troïlite en forme de poutre et (i) troïlite hexagonale en forme de fil; (h) modèle 3D correspondant à (g) et (i) [53]

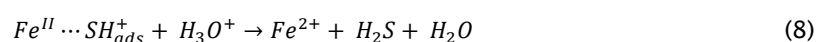
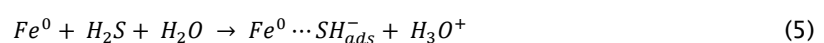
La pyrrhotite (y compris la troïlite) et la pyrite sont thermodynamiquement stables, la mackinawite et la greigite sont métastables tandis que le FeS cubique est très instable [52]. Dans le cadre de notre étude, la mackinawite et la greigite sont les composés les plus importants. Ils sont décrits plus en détail ci-après.

2.3.1. Mackinawite (FeS)

La mackinawite est le sulfure de fer le plus couramment rencontré dans les environnements contenant H_2S [54, 55]. La mackinawite possède une structure cristalline tétragonale. Les atomes de fer sont entourés par quatre atomes de soufre équidistants formant une structure tétraédrique, où quatre atomes de fer sont reliés pour former un tétragone régulier [56, 57]. Au cours de ces dernières années, la mackinawite synthétique est présentée comme un composé avec un équilibre stœchiométrique de fer et de soufre, c'est-à-dire que le rapport Fe/S est rigoureusement égal à 1 [58]. La formule servant à décrire la mackinawite est donc bien FeS, contrairement à ce qui peut être écrit dans la littérature où il est possible de la retrouver sous la formule $Fe_{1-x}S$.

Ce composé est obtenu à partir de la précipitation des espèces dissoutes Fe(II) et S(-II).

Le principal mécanisme connu à ce jour, conduisant à la formation de mackinawite, implique le fer dissous Fe^{2+} et les espèces H_2S et/ou HS^- . Le Fe^{2+} dissous pourrait être produit par les réactions de surface en plusieurs étapes suivantes [59] :

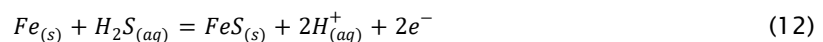


Ensuite, deux réactions concurrentes impliquant soit HS^- soit H_2S conduisent à la formation de mackinawite [52]. Plusieurs mécanismes ont été proposés par divers auteurs [46, 52, 60-62]. Le mécanisme le plus commun proposé en solution aqueuse est le suivant :



Durant sa thèse, Herbert [63] a résumé différentes études réalisées dans le domaine pétrolier et en environnement humide contenant du sulfure d'hydrogène pour proposer un modèle de croissance des couches de sulfures de fer présenté en Figure I-9.

Dans un premier temps, l'acier réagit même en présence d'un film passif d'oxyde préexistant à l'état solide avec H_2S en solution (Figure I-9 a) pour former de la mackinawite (sous la forme nanocristalline) selon la réaction (12) suivante :



La formation d'une couche compacte de mackinawite d'épaisseur $\ll 1$ mm confère une certaine protection à l'acier, avec une baisse correspondante du taux de corrosion mesuré de l'ordre de 5 à 10 fois, évoquant un phénomène de passivation. Au-dessus de la couche de mackinawite compacte, une épaisse couche de mackinawite se forme par dissolution et recristallisation continue à partir de la solution sursaturée en sulfure [64]. Ce film extérieur est plus poreux et moins protecteur que le film intérieur.

Le taux de croissance de la couche extérieure et l'épaisseur dépendent principalement de 2 paramètres : la température et le pH. La vitesse de corrosion est alors contrôlée par la vitesse de dissolution de la mackinawite, ainsi que le transfert d'ions à travers le film intérieur compact et le film extérieur poreux.

L'épaisse couche de produits de corrosion ainsi formée (Figure I-9 b) se fissure localement en raison des contraintes qui y règne, ce qui va entraîner la formation de dépôts de sulfure en fonction des conditions régnant au-dessus la surface de l'acier mise à nu. La première possibilité est que l'acier se « re-passive » en formant de la mackinawite soit par réaction à l'état solide (réaction 12), soit par précipitation (réaction 13) :



Cette situation est généralement la plus plausible pour des pH supérieurs à 6 (cas des saumures de champs pétrolifères). Dans ces conditions, la reformation du film de mackinawite confère un état « semi-passif » avec des vitesses de corrosion de l'ordre de 1 mm/an.

La seconde possibilité est que l'acier nu devienne sensible aux attaques locales par les espèces de l'électrolyte (principalement les chlorures). Cette situation est généralement rencontrée lorsque les ions chlorures sont responsables de la rupture de l'état « passif », ce qui conduit alors à la formation de piqûres [65, 66]. Des observations ont dans certains cas révélé la présence de sulfure de fer au-dessus la zone corrodée localement. Ceci suggère que malgré l'attaque du métal mis à nu, et la présence de corrosion localisée, il est possible que certaines zones puissent se « repassiver » par précipitation des ions ferreux au contact de l'électrolyte (Figure I-9 b).

Finalement, certains milieux sont propices à la formation d'autres phases de sulfure de fer. La mackinawite peut subir une transformation directe à l'état solide en pyrrhotite dans des conditions réductrices, ou dans des conditions sursaturées en sulfures. Éventuellement, un tel processus mènerait à l'accumulation de pyrrhotite et de pyrite, des produits de corrosion plus stables se formant pour des pH acides. Enfin, sur les sites « repassivés » (Figure I-9 c), une concentration cationique locale va être à l'origine de la formation de phases telle la pyrrhotite ou la troïlite [67].

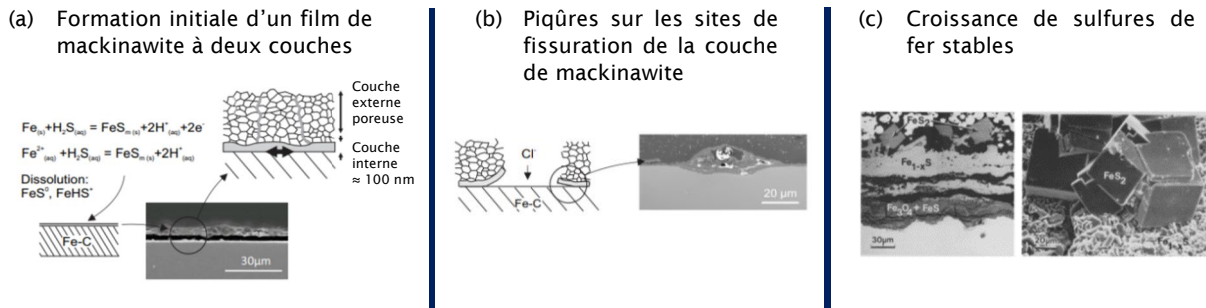


Figure I-9 : mécanisme de formation de sulfures de fer sur l'acier immergé dans un électrolyte contenant H_2S [63]

La mackinawite peut être rencontrée sous différentes formes : nanocristalline, cristallisée et partiellement oxydée, qui donnent chacune un spectre Raman distinct [45]. Dans les premiers stades de sa formation, elle est retrouvée sous la forme nanocristalline [57]. La cristallinité de la mackinawite augmente par la suite plus ou moins rapidement en fonction de l'environnement dans lequel elle évolue. Le pH et la température jouent notamment un rôle important [46]. Récemment, Genchev et al. ont identifié la mackinawite dans un environnement contenant du H_2S et ont observé des changements dans les spectres Raman de la mackinawite au fil du temps [68]. Ces changements ont été attribués à des restructurations du réseau cristallin pouvant être causés par une oxydation d'une partie du Fe^{2+} présent dans la mackinawite. Par la suite, il a été montré que dans les premiers stades de son oxydation, les cations Fe(II) sont oxydés en Fe(III) au sein du réseau cristallin, sans modification notable de la structure [69]. Le composé obtenu est la mackinawite partiellement oxydée, de formule $\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}_{2x}\text{S}$.

Les conditions d'obtention de la mackinawite sous toutes ces formes (nanocristalline, cristallisée et partiellement oxydée) sont décrites dans la suite.

2.3.1.1. Mackinawite nanocristalline

Durant sa thèse, J.A. Bourdoiseau a étudié l'évolution de la mackinawite. Dans un premier temps, la forme nanocristalline a été obtenue par précipitation en mélangeant une solution désaérée de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec une solution désaérée de Na_2S , en utilisant un ratio $[\text{Fe(II)}]/[\text{S(-II)}]=3/2$ à 25°C [46]. Le spectre Raman montre 2 pics clairement identifiés à 208 et 281 cm^{-1} . Des spectres similaires ont déjà été obtenus par d'autres auteurs et attribués au FeS amorphe [70, 71], identifié comme produit de corrosion de l'acier dans les solutions $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$ [70] et dans l'eau de mer [71], ou dans des sédiments en milieu anoxique [72]. Des travaux plus récents [56], ont montré que ce précipité n'était pas amorphe mais nanocristallin, avec les caractéristiques structurales de la mackinawite.

Différents rapports de concentrations $[\text{Fe}]/[\text{S}]$ compris entre 0,5 et 3 ont été testés. Dans chaque cas, la mackinawite nanocristalline a été obtenue au début de l'essai. La variation de rapport n'a donc pas d'influence sur la formation initiale du précipité. Cependant, 2 cas ont par la suite été examinés. Le premier cas concerne les essais de précipitation pour un ratio $[\text{Fe}]/[\text{S}]$ compris entre 1 et 3. Des caractérisations Raman, réalisées à différents temps, ont montré une évolution de la mackinawite qui évolue en 12 jours de sa forme initiale nanocristalline à une forme mieux cristallisée (Figure I-10, à gauche). L'évolution de la cristallinité est notamment caractérisée par un décalage du pic principal, attribué au mode d'élongation de la liaison Fe-S [45], vers des valeurs plus élevées (de 280 à 300 cm^{-1} , typiquement).

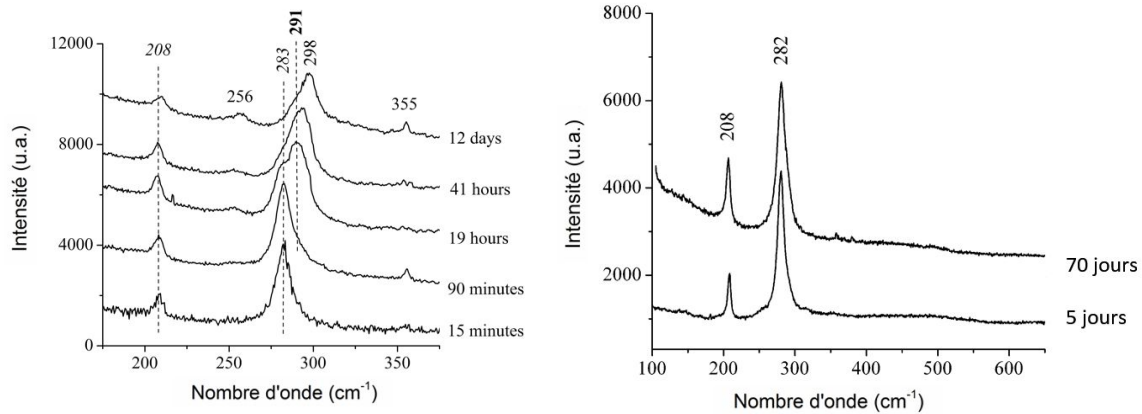


Figure I-10 : évolution en fonction du temps du spectre Raman de la mackinawite obtenue par mélange de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + Na_2S avec un ratio $[\text{Fe(II)}]/[\text{S(-II)}]=1$ (à gauche) et un ratio $[\text{Fe(II)}]/[\text{S(-II)}]=1/2$ (à droite) [45]

Le deuxième cas concerne un ratio $[\text{Fe}/\text{S}] = \frac{1}{2}$ où est donc présent un fort excès d'espèces dissoutes S(-II) . Le spectre Raman du précipité initial n'a pas changé après 70 jours de vieillissement (Figure I-10, à droite). L'excès d'ions S^{2-} conduit à un fort pH, le pK du couple $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ étant de l'ordre de 14. Il a été proposé que l'adsorption des ions $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ sur la surface des particules de taille nanométrique stabilisait et entravait leur évolution vers des particules plus grosses [45]. Cependant le phénomène pourrait être également dû directement au pH, c'est-à-dire à l'adsorption d'ions OH^- . De fait, la mackinawite demeure essentiellement nanocristalline dans les couches de produits de corrosion des aciers en milieu marin (pH ~8,2) [71].

D'autres essais de précipitation ont été réalisés en mélangeant du sulfate de fer hydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) avec du thioacétamide ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) dans une solution d'hydroxyde de sodium désaérée pour avoir un pH proche de la neutralité. Le précipité formé à température ambiante a été analysé à 4 et 14 jours, et la mackinawite nanocristalline a été obtenue [73]. Ce précipité initial a ensuite évolué et d'autres conditions ont été testées. Ces résultats sont présentés dans la suite. En conclusion, la structure du composé fraîchement précipité (mackinawite nanocristalline) est très sensible aux faibles variations de pH [62, 74], à la présence même faible de l'oxygène [75] et plus généralement à une légère oxydation [61].

2.3.1.2. Mackinawite cristallisée

Après avoir été synthétisée par précipitation à partir de solutions désaérées de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et Na_2S , pour un rapport $[\text{Fe(II)}]/[\text{S(-II)}]=1$, une suspension de mackinawite nanocristalline a été vieillie à l'abri de l'oxygène durant 7 semaines à une température de 96°C [76]. Les caractérisations par DRX et μ -spectroscopie Raman présentées en Figure I-11, montrent les pics caractéristiques de la mackinawite cristallisée.

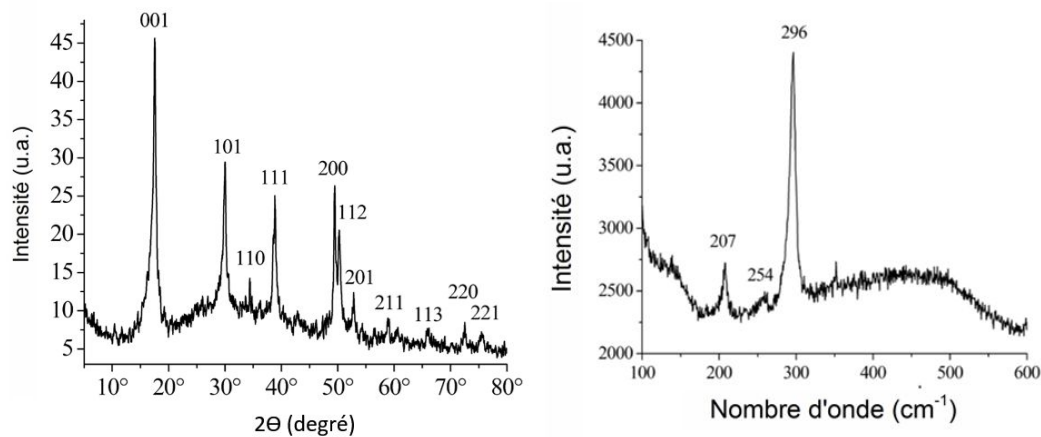


Figure I-11 : diffractogramme (à gauche) et spectre Raman (à droite) de la mackinawite obtenue pour $[Fe/S] = 1$ et vieillie 7 semaines à $96^{\circ}C$ (DRX : $Cu K\alpha$) [76]

Le spectre Raman (Figure I-11) se compose d'un pic principal à 296 cm^{-1} et de deux petits pics à 207 et 254 cm^{-1} . Selon l'étude la plus récente et détaillée en [46], ce spectre est en effet celui de la mackinawite cristallisée $Fe^{\text{II}}S$, ce que confirme le diffractogramme X.

Un autre essai a été effectuée avec une suspension de mackinawite nanocristalline obtenue pour un rapport $[Fe(II)]/[S(-II)] = 3$, c'est-à-dire avec peu d'espèces $S(-II)$, vieillie 50 jours à la température plus basse de $25^{\circ}C$ [46]. Les analyses DRX et Raman sont montrées en Figure I-12. Le diffractogramme présente clairement les pics de diffraction de la mackinawite [77, 78].

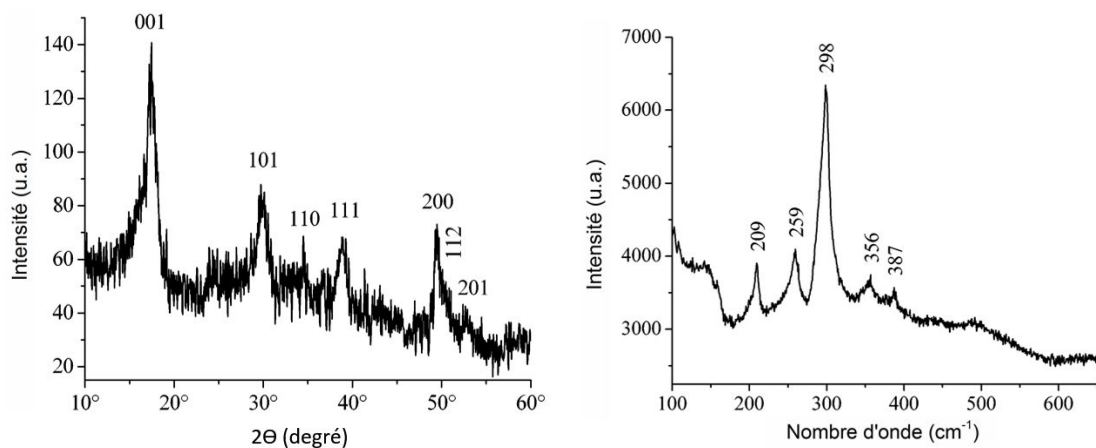


Figure I-12 : diffractogramme (à gauche) et spectre Raman (à droite) de la mackinawite obtenue pour $[Fe/S] = 3$ et vieillie 50 jours à $25^{\circ}C$ (DRX : $Cu K\alpha$) [46]

Le spectre Raman présente les pics caractéristiques de la mackinawite cristallisée avec un pic principal à 298 cm^{-1} , et deux plus petit pics à 209 et 259 cm^{-1} . Le séchage de la mackinawite nanocristalline dans des conditions anoxiques modifie le spectre Raman de la même manière que la cristallisation. Il a déjà été rapporté que le séchage modifiait les propriétés physiques de la mackinawite nanocristalline [79], observation qui a conduit à proposer que le précurseur de la mackinawite pourrait être une forme hydratée [80]. En effet, l'élimination de l'eau entre les particules et de l'eau adsorbée en surface a favorisé la coalescence des nanoparticules et donc la formation de plus grandes particules.

Dans le cas de la mackinawite nanocristalline préparée à partir du sulfate de fer hydraté ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) et du thioacétamide (C_2H_5NS), déjà évoquée plus tôt, un maintien de 2-12 heures à $120^{\circ}C$ a permis d'obtenir la mackinawite cristallisée, confirmant ainsi l'effet important de la température sur la cristallisation de ce composé [73].

2.3.1.3. Mackinawite partiellement oxydée

La mackinawite obtenue par précipitation à partir de solutions désaérées de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et Na_2S , pour un rapport $[\text{Fe(II)}]/[\text{S(-II)}] = 1$ a été vieillie 7 jours en suspension puis filtrée et séchée à l'air avant d'être analysée à différents temps de séchage [76]. Pour un temps court, les analyses par μ -spectroscopie Raman (Figure I-13) ont montré la présence de mackinawite partiellement oxydée, caractérisée par un doublet très intense à 311-321 cm^{-1} , deux pics intenses à 255 et 355 cm^{-1} et deux pics de plus faible intensité à 125 et 175 cm^{-1} . Sur le spectre de la Figure I-13, des bandes de vibration caractéristiques du soufre élémentaire orthorhombique $\alpha\text{-S}_8$ sont observées.

Dans un autre essai, la mackinawite a été précipitée pour un ratio $[\text{Fe}]/[\text{S}] = 3/2$, puis vieillie 50 jours en suspension, filtrée et enfin étalée sous forme de pâte humide sur une plaque de verre [46]. Afin de ralentir le processus d'oxydation, une autre plaque de verre a été placée sur le précipité. La pâte a été laissée entre ces deux plaquettes de verre durant 24 h à l'air. Le spectre Raman obtenu est caractéristique de la mackinawite partiellement oxydée.

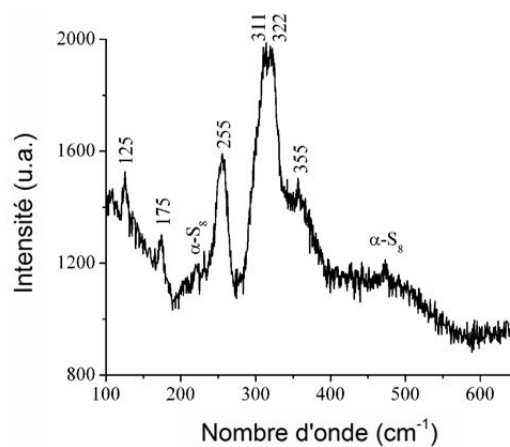
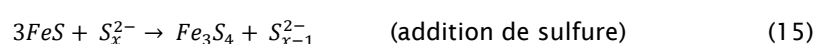
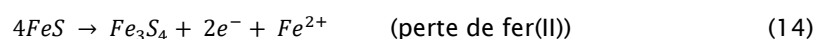


Figure I-13 : spectre Raman de la mackinawite obtenue en solution désaérée avec $[\text{Fe}/\text{S}] = 1$ durant 7 jours à 25°C et séchée durant 24 heures [46]

Ces études ont permis de démontrer que l'oxydation de la mackinawite débute par l'oxydation in situ de Fe(II) en Fe(III) au sein de la structure quadratique du composé. Il est important de noter que la transformation de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}$ en $\text{Fe}^{\text{II}}_{1-3x}\text{Fe}^{\text{III}}_{2x}\text{S}$ implique que des cations Fe(II) soient libérés en solution et/ou que des espèces S(-II) dissoutes soient incorporées dans le solide.

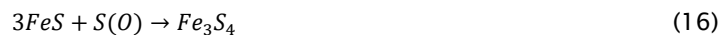
2.3.2. Greigite (Fe_3S_4)

La greigite est un minéral ferrimagnétique de formule $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{S}_4$. Elle se forme en présence de fer et sulfure dissous. La greigite est maintenant bien connue comme étant le précurseur de la pyrite (FeS_2) dans des milieux anoxiques sédimentaires contenant des sulfates [61, 81, 82]. C'est un thiospinelle (c'est-à-dire un sulfure à structure cristalline spinelle inverse) qui, comme son homologue la magnétite (Fe_3O_4), est fortement ferrimagnétique. L'empilement des ions S^{2-} présente une similitude forte avec celui qui constitue la base de la mackinawite [58, 83, 84]. Lorsque la proportion de Fe(III) par rapport au Fe(II) atteint 67 % [85], il y a une transformation à l'état solide de la mackinawite en greigite [52, 61, 73, 76, 77, 86, 87]. Cette transformation se produit par une perte de fer dissous ou une addition de soufre (soufre dissous sous forme de polysulfure) dans des conditions légèrement oxydantes [75, 88] :



Durant sa thèse, J.A Bourdoiseau [76] a étudié l'oxydation de la mackinawite en greigite dans différentes conditions. Dans tous les cas, le processus commence par l'oxydation in situ des cations Fe(II) à l'intérieur de la structure cristalline de la mackinawite et conduit donc d'abord à la formation de mackinawite partiellement oxydée, $Fe^{II}_{1-3x}Fe^{III}_{2x}S$.

L'oxydation à l'air à température ambiante d'une pâte humide de mackinawite a conduit à la formation d'oxyhydroxydes de Fe(III) et de soufre élémentaire $\alpha-S_8$, mais la greigite (Fe_3S_4) a été observée comme composé intermédiaire. Dans leur étude détaillée de l'oxydation à sec de la mackinawite, d'autres auteurs ont observé que l'action de O_2 produisait d'abord de la magnétite (Fe_3O_4) et de soufre élémentaire $\alpha-S_8$ [86]. Il a donc été proposé que la formation de la greigite résulte d'interactions entre S(0) et Fe^{II}S selon la réaction suivante :



L'oxydation en suspension, dans une solution acide anoxique à 80°C, de la mackinawite conduit à un composé dont la nature dépend du rapport de concentration $[Fe(II)]/[S(-II)]$. Pour le rapport particulier $[Fe(II)]/[S(-II)] = 3/4$ qui correspond à la stœchiométrie Fe_3S_4 , la greigite est le seul produit obtenu. Ceci a permis de déterminer sans ambiguïté le spectre Raman de ce composé. Pour $[Fe(II)]/[S(-II)] = 1/2$, la réaction conduit à la pyrite (FeS_2).

La greigite a donc pu être synthétisée par oxydation à 80°C d'une suspension désaérée de mackinawite précipitée au rapport $[Fe]/[S] = 3/4$, en acidifiant la solution jusqu'à un pH de 3-3,5. Après 3 heures d'immersion, le pH a augmenté jusqu'à environ 6,5. Une nouvelle acidification par l'ajout d'une solution concentrée d'HCl a été réalisée pour ramener le pH à environ 3. Une heure plus tard, soit après 4 heures d'essais au total, la phase solide a été caractérisée comme étant uniquement de la greigite. Le spectre Raman correspondant, défini par des pics à 139, 188, 250, 351 et 366 cm^{-1} est présenté en Figure I-14 :

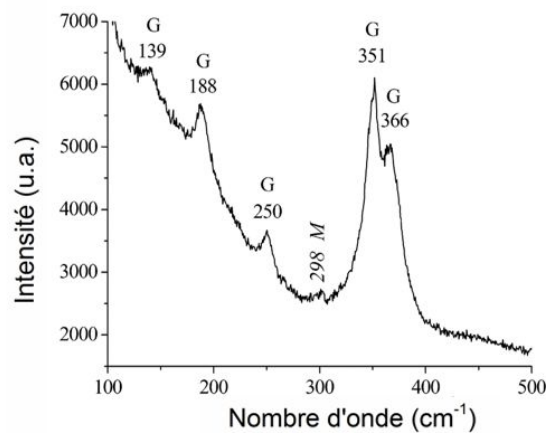


Figure I-14 : spectre Raman de la greigite obtenue par oxydation de la mackinawite en suspension acide désaérée à $[Fe]/[S] = 3/4$ et $T = 80^\circ C$ [76]

En conditions anoxiques, l'agent oxydant ne peut pas être l'oxygène dissous. La réaction n'étant rapide qu'en dessous de pH = 6, où l'espèce sulfure dissoute prédominante est H_2S^0 , il a été supposé que H_2S^0 était le principal agent oxydant impliqué dans l'oxydation de la mackinawite en greigite. Le bilan global peut être écrit comme suit :



D'autre part, les échantillons ayant conduit à la formation de la mackinawite avec le mélange sulfate de fer hydraté ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) et thioacétamide (C_2H_5NS) à 120°C ont ensuite été stockés durant 3 mois à 25°C sous conditions anoxiques. Les analyses DRX après ces 3 mois ont montré la conversion complète de mackinawite en greigite avec quelques traces de pyrrhotite [73]. De plus, la mackinawite nanocristalline formée en 14 jours en solution désaérée à 25°C a été laissée durant 10 mois dans les mêmes conditions.

L'échantillon est devenu entièrement cristallin, et sa caractérisation a montré la présence unique de greigite. La transition de phase est probablement due à la présence d'un excès de soufre sous forme de polysulfures qui ont partiellement oxydé le fer(II) [75]. La transformation a été lente car la solution était à un pH neutre, et que la greigite se forme préférentiellement à partir de la mackinawite dans des conditions plus acides et oxydantes [52, 89].

En conclusion, ces essais ont permis de montrer que la mackinawite tendait à s'oxyder en greigite même en milieu désaéré, à pH acide (3-3,5) et pH neutre (≈ 7) à différentes température (25, 80 et 120°C), via la mackinawite partiellement oxydée.

2.3.3. Conclusions

Un tableau récapitulatif des essais ayant permis d'obtenir la greigite et la mackinawite sous toutes ces formes est présenté ci-après :

Produits de corrosion	Conditions				Caractérisations	Références
	Solution	pH	Température	Temps		
Mackinawite nanocristalline	FeCl ₂ .4H ₂ O + Na ₂ S ; [Fe(II)]/[S(-II)]=1/2 Désaérée	/	25°C	5 et 70 jours	Raman	[46]
	FeSO ₄ .7H ₂ O + C ₂ H ₅ NS ; Désaérée	≈ 7	25°C	4 et 14 jours	MEB, MET	[73]
Mackinawite cristallisée (FeS)	FeSO ₄ .7H ₂ O + Na ₂ S.8-9H ₂ O ; [Fe/S]=1 Désaérée	6,8	96°C	7 semaines	DRX ; RAMAN	[76]
	FeCl ₂ .4H ₂ O + Na ₂ S ; [Fe(II)]/[S(-II)]=3 Désaérée	/	25°C	50 jours	Raman	[46]
	FeSO ₄ .7H ₂ O + C ₂ H ₅ NS ; Désaérée	≈ 7	120°C	2, 5 et 12 heures	DRX ; MEB ; MET	[73]
Mackinawite partiellement oxydée (Fe ^{II} _{1-3x} Fe ^{III} _{2x} S)	FeSO ₄ .7H ₂ O + Na ₂ S.8-9H ₂ O ; [Fe/S]=1 Désaérée Séchage à l'air	6,8	25°C	7 jours	RAMAN	[76]
	FeCl ₂ .4H ₂ O + Na ₂ S ; [Fe(II)]/[S(-II)]=3/2 Désaérée Séchage à l'air de la pâte humide entre 2 plaques de verre durant 24 heures	/	25°C	50 jours	Raman	[46]
Greigite (Fe ₃ S ₂)	FeSO ₄ .7H ₂ O + Na ₂ S.8-9H ₂ O ; [Fe/S]=3/4 Désaérée	3-3,5	80°C	4 heures	RAMAN ; DRX	[76]
	FeSO ₄ .7H ₂ O + Na ₂ S.8-9H ₂ O ; [Fe/S]=1 Désaérée Séchage air ambiant	6,8	25°C	7 jours	RAMAN	[76]
	FeSO ₄ .7H ₂ O + C ₂ H ₅ NS ; Désaérée	≈ 7	25°C	10 mois	DRX	[73]
	FeSO ₄ .7H ₂ O + C ₂ H ₅ NS ; Désaérée Séchage à 25°C durant 3 mois sous conditions anoxiques	≈ 7	120°C 25°C	3 mois	DRX ; MEB	[73]

Tableau I-5 : synthèse des résultats relatifs à la formation de la mackinawite et son évolution en greigite (et mackinawite partiellement oxydée)

3. Effet des sulfures sur le comportement de l'acier

Dans le cas des pipelines enterrés, de nombreuses études ont montré qu'en milieu anoxique, la vitesse de corrosion de l'acier bas carbone est faible, inférieure à 10 $\mu\text{m}/\text{an}$ [90]. Cependant, lorsqu'une corrosion induite par des microorganismes apparaît, des analyses d'eau autour de l'acier ont montré la présence d'espèces du soufre, en particulier des sulfures produits par des bactéries sulfato-réductrices (organismes que l'on retrouve couramment dans les sols). Les vitesses de corrosion retrouvées dans ces zones sont plus importantes, de l'ordre de 200 à 700 $\mu\text{m}/\text{an}$ [91, 92] et le produit de corrosion majoritairement retrouvé est la mackinawite (FeS) [91, 93]. Dans le cas où ces zones passent de conditions anoxiques à des conditions aérées, les vitesses de corrosion deviennent extrêmement élevées et peuvent atteindre jusqu'à 5 mm/an [91].

Dans notre problématique liée au matériau de remplissage, il est envisageable de retrouver des sulfures de fer tels que la mackinawite et la greigite décrits précédemment. Il est donc utile d'examiner les études ayant porté sur les effets des sulfures en milieu alcalin de par la présence du matériau de remplissage induisant un pH alcalin à l'interface acier/MREA. Les paragraphes qui vont suivre traitent alors de la compréhension de l'effet des sulfures sur le comportement de l'acier en milieu basique, mais également de l'impact d'un environnement aéré et désaéré.

3.1. Effet des sulfures sur le comportement de l'acier en milieu basique

Dans un premier temps, il convient d'étudier le comportement de l'acier dans une solution alcaline avant de voir l'impact des sulfures dans ce milieu. Pour cela, Shoemith [94] et plus récemment El Haleem [95] ont réalisé des courbes de voltammétrie cyclique dans des solutions aérées à différentes concentrations de NaOH (0,01 ; 0,1 ; 0,5 et 1 M NaOH). Il est apparu clairement comme présenté en Figure I-15 que l'augmentation de la concentration en NaOH entraîne une augmentation marquée de la densité de courant de tous les pics d'oxydation, et déplace les potentiels anodiques des pics I à III dans le sens négatif (actif), tout en laissant les potentiels des pics de réduction IV et V plus ou moins inchangés.

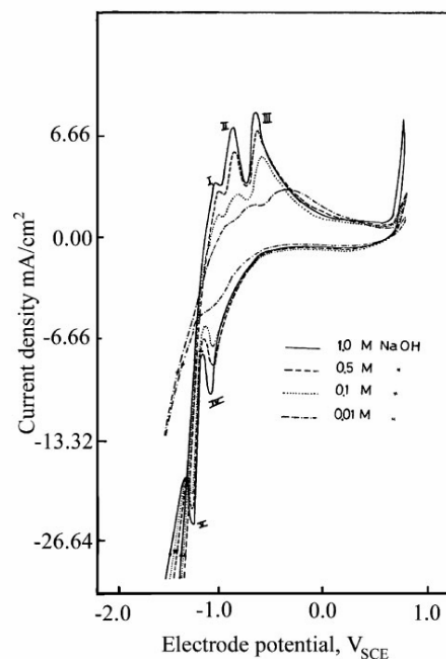
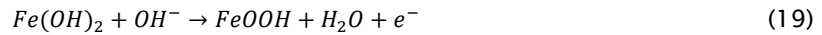


Figure I-15 : voltammétrie cyclique de l'acier dans des solutions aérées avec différentes concentrations de NaOH (vitesse de balayage : 25 mV/s) [95]

Le pic II, présent dans la plage de potentiel de -0,83 à -0,70 V/ECS, est un pic bien défini qui correspond à l'oxydation du fer, Fe, en $Fe(OH)_2$ [16]. Cette interprétation est basée sur le fait que dans une solution alcaline, le produit de corrosion formé en premier lieu dans des conditions de polarisation anodique dans la plage de potentiel du pic II est $Fe(OH)_2$ [20]. L'équation bilan peut s'écrire selon la réaction (18), bien que le processus implique plusieurs étapes et des espèces intermédiaires telles que $[Fe(OH)]_{ads}^-$ et $[Fe(OH)]_{ads}^+$.



Le pic III représente un processus d'oxydation conduisant du $Fe(OH)_2$ préalablement formé à un oxyhydroxyde ferrique selon la réaction (19) :



$FeOOH$ peut alors se réarranger vers des oxydes plus protecteurs tels que Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 ou conduire à des structures multicouches de ces produits de corrosion [96-98].

Par la suite, des ions S^{2-} ont été incorporés dans des solutions à différentes concentrations de NaOH (0,1 ; 0,5 et 1 M) afin d'étudier leur impact sur le comportement de l'acier. Les courbes de voltammétrie cyclique révèlent que la présence des sulfures provoque dans tous les cas la disparition complète des pics I et II. A la place, un pic d'oxydation noté A sur la Figure I-16 est apparu dans la plage de potentiel des pics I et II.

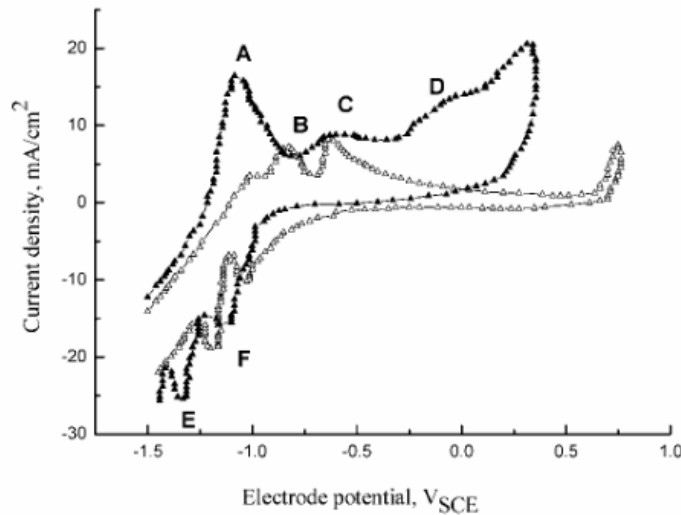
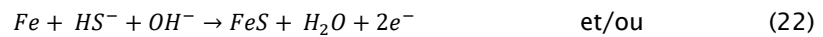


Figure I-16 : effet de 0,1 M Na_2S sur l'acier immergé en solution aérée de 1 M NaOH ; courbe noir : en présence de Na_2S ; courbe grise : sans Na_2S [95]

Le pic A est suivi de plusieurs pics anodiques marqués B, C et D avant le début de l'oxydation de l'eau. Le pic principal A correspond à des processus d'oxydation impliquant des espèces sulfurées, entraînant soit des couches d'espèces sulfure adsorbées, soit la formation de sulfure de fer sur le métal. Sous polarisation anodique, la formation de l'espèce adsorbée $Fe(HS)_{ads}$ au niveau du pic A est supposée se réaliser selon la réaction (20) suivante :



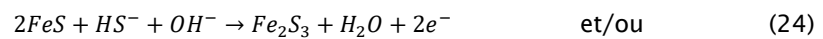
Le pic B est susceptible de correspondre à la formation de FeS . La corrosion du fer dans les solutions contenant des espèces sulfure est un phénomène complexe, en raison de la multiplicité des espèces de sulfure de fer qui, dans de nombreux cas, coexistent dans la même couches de produits de corrosion [60]. Le sulfure de fer FeS peut se former selon les réactions suivantes :



Dans leur étude, Salvarazza et al. [99] ont expliqué que les phénomènes de dissolution et passivation du fer en solutions alcalines contenant des sulfures étaient liés à la compétition des espèces adsorbées (ici OH⁻, HS⁻ et H₂O) à la surface du métal par un processus de transfert de charge. Les espèces OH⁻ sont responsables de la passivation du métal par une couche d'oxyde, tandis que les espèces HS⁻ sont impliquées dans la précipitation de sulfure ferreux.

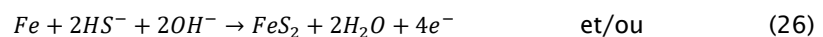
Geana et al. [100] ont montré que l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde se formant sur la surface de l'acier dans les solutions alcalines contenant des sulfures était fortement réduite en raison de l'adsorption préférentielle de HS⁻. L'augmentation du potentiel conduirait alors à l'oxydation des espèces adsorbées permettant ainsi la formation de sulfures de fer.

Le pic C est quant à lui susceptible de correspondre à la formation de sulfure ferrique (Fe₂S₃). Ce dernier peut se former selon les réactions suivantes :



Cette phase étant peu connue, il est difficile d'approuver avec certitude sa correspondance avec le pic C. De plus, il a été observé sur une couche de produits de corrosion, la formation successive de mackinawite (FeS), de pyrrhotite (Fe_{1-x}S) et de pyrite (FeS₂) [60, 101] mais aucune phase de type Fe₂S₃ n'a été observée.

Le pic D correspond à la formation de la pyrite (FeS₂) selon les réactions suivantes :



Cependant, plusieurs auteurs expliquent que l'augmentation du courant dans la zone du pic D, avant l'oxydation de l'eau, est due à la rupture partielle de la passivité à la surface de l'acier. Tromans [102] décrit que la passivité du fer en solution alcaline contenant des sulfures est retardée en raison de l'incorporation d'ions S²⁻ au sein de la couche passive supposée constituée de Fe₃O₄ pour former par la suite un film non protecteur, sous la forme éventuelle Fe₃O_{4-x}S_x.

Shoesmith [94] et Salvaraza [99] ont montré qu'à des potentiels anodiques suffisants, la couche d'oxyde à la surface de l'acier est attaquée, ce qui entraîne une dégradation de la passivité et la formation de FeS₂.

Dans ces travaux, Shoesmith [103] a démontré que la croissance d'un film de mackinawite sur une électrode d'acier immergée en solution aérée à pH = 10 contenant des sulfures se produisait sur des sites d'une couche imparfaite d'oxyde de fer préformée. Ces essais ont permis de montrer que la vitesse de dissolution de la couche d'oxyde de fer contrôlait la vitesse de formation d'une fine couche de mackinawite par-dessus cette dernière. Cette dissolution a été causée par l'augmentation locale du pH due à l'oxydation des ions sulfures pour donner des polysulfures et du soufre élémentaire.

En conclusion, l'attribution des pics de la courbe de voltammétrie et donc la cinétique de formation des sulfures de fer est encore trop mal connue pour pouvoir déterminer précisément quel est le comportement de l'acier en solution alcaline contenant des sulfures. Toutefois, les composés identifiés le plus fréquemment dans ces essais sont des sulfures de fer tels que la mackinawite (FeS), la pyrite (FeS₂), l'erdite (NaFeS₂), le soufre élémentaire (α-S₈), ainsi que des oxydes de fer tels que la maghémite (γ-Fe₂O₃) et la magnétite (Fe₃O₄).

Dans le cadre de nos essais, le paramètre température est important et doit être pris en compte. Il a été étudié par Shoesmith [94] qui a montré que plus la température augmentait, plus la taille des pics d'oxydation ou de formation d'oxyde augmentait. La caractérisation des produits de corrosion en fin d'essais de voltammétrie cyclique a montré la formation de l'erdite (NaFeS_2).

3.2. Effet des sulfures sur le comportement de l'acier en milieu basique proche de la neutralité, en conditions aérées et désaérées

Dans ce paragraphe, une synthèse des résultats décrivant le comportement de l'acier en milieu pétrolier proche de la neutralité est donnée. Pour simuler le comportement de l'acier en environnement pétrolier impactant les pipelines, Sherar et al. [104] ont réalisé des essais d'immersion d'un acier au carbone dans une solution de $0,2 \text{ M NaHCO}_3 + 0,1 \text{ M NaCl} + 0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ à $\text{pH} = 8,9$ dans un premier temps en solution désaérée (28 jours), puis aérée (50 jours), et enfin en ajoutant des sulfures sous forme de Na_2S (à partir du 64^{ème} jour). Durant la première phase, c'est-à-dire 28 jours en condition désaérée, le potentiel d'abandon est stable autour de $-0,800 \text{ V/ECS}$, et la résistance de polarisation vaut environ $33\,000 \pm 8\,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Au 28^{ème} jour, le passage de la solution en condition aérée provoque une brusque augmentation du potentiel passant de $-0,800 \text{ V/ECS}$ (désaérée) à $-0,500 \text{ V/ECS}$ (aérée). Les valeurs de résistance de polarisation varient également passant de $33\,000 \pm 8\,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $1\,000 \pm 100 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Ces essais ont permis de mettre en évidence l'augmentation de la vitesse de corrosion lors du passage des conditions désaérées aux conditions aérées. Après la stabilisation du potentiel et de la résistance de polarisation, $0,625 \text{ mM}$ de HS^- sont ajoutés au 64^{ème} jour de l'essai. L'ajout de sulfure à la surface de l'acier en milieu aéré déclenche des transitoires rapides de potentiel de corrosion passant de $-0,500 \text{ V/ECS}$ à $-0,600 \text{ V/ECS}$ et de résistance de polarisation passant de $1\,000 \pm 100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $500 \pm 100 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Au 69^{ème}, puis au 74^{ème} et enfin au 79^{ème} jour, des ajouts de sulfures ont été réalisés selon les concentrations respectives suivantes : $1,25$; $1,875$ et $3,75 \text{ mM}$ de HS^- . La vitesse de corrosion semble indépendante de la concentration de HS^- , ce qui indique que la corrosion est contrôlée par les propriétés du film de sulfure de fer à la surface de l'acier. Cet essai a démontré que les sulfures pouvaient déstabiliser les oxydes formés à la surface de l'acier durant les 64 premiers jours d'essai et augmenter la vitesse de corrosion.

Toujours dans la solution étudiée par Sherar et al. [104], d'autres essais ont été réalisés. Dans le 1^{er} cas, $0,1 \text{ mM}$ de HS^- par intégration de Na_2S dans la solution ont été ajoutés dès le début de l'essai en conditions anoxiques. Après 14, 43 et 58 jours, des ajouts de sulfures dont les concentrations sont respectivement $0,4$, $0,7$ et $0,9 \text{ mM}$ de HS^- ont été réalisés. Ces essais ont permis de mettre en évidence que le sulfure introduit sous forme de Na_2S dès le début de l'essai provoquait la formation d'une couche de mackinawite. La variation de concentration en HS^- ne semble pas impacter la vitesse de corrosion. Ce résultat valide également celui obtenu par l'essai présenté précédemment.

Dans le 2^{ème} cas, l'acier subit une période en conditions anoxiques conduisant à la formation d'un film composé de magnétite et de sidérite. Après 35 jours d'essai, l'addition de $0,1 \text{ mM}$ de sulfure provoque une augmentation de la vitesse de corrosion. L'hypothèse expliquant ce phénomène est la formation de sulfure de fer au sein de la couche poreuse de magnétite/sidérite. Cependant, le dépôt de mackinawite qui s'est formé ne passive pas la surface de l'acier et la conversion chimique de la magnétite par réaction avec HS^- pour former de la mackinawite conduit à une augmentation constante et continue de la vitesse de corrosion. Par conséquent, la corrosion semble être soutenue par la réduction des protons sur la surface de la couche de magnétite/mackinawite.

Enfin, dans le 3^{ème} et dernier cas, l'acier est exposé à des cycles aéré/désaéré conduisant à la formation d'une épaisse couche de magnétite/maghémite. L'ajout de sulfure n'a pas d'effet immédiat sur la vitesse de corrosion. Cependant, la présence de petites quantités de mackinawite à la surface de l'oxyde laisse penser qu'une conversion chimique de la couche de produits de corrosion pourrait par la suite augmenter la vitesse de corrosion comme observé dans le cas précédent. Ces résultats ont également été observés

par Newman et al. [105] qui ont émis l'hypothèse qu'une surface pré-corrodée empêcherait la formation d'une couche homogène de mackinawite et par conséquent ne provoquerait pas la formation d'une couche permettant de protéger la surface de l'acier.

4. Conclusions

Dans le cas de notre problématique, l'acier du chemisage sera directement au contact des argilites au niveau de la génératrice inférieure et peut être aussi dans certaines zones en raison de la présence de débris d'excavation, mais également au contact du matériau de remplissage sur tout le reste de sa surface. Les mécanismes de corrosion des aciers en milieu cimentaire sont à l'heure actuelle bien définis, et différents paramètres tel que le pH, les chlorures, les carbonates ... peuvent influencer sur la passivation et/ou la dépassivation de la surface de l'acier. Dans le cas du stockage, le matériau de remplissage est un matériau spécifique à bas pH (entre 10 - 11) pourrait conduire à la formation d'une couche plutôt protectrice, voire d'un film passif, à la surface du chemisage. Cependant, comme précisé dans la revue bibliographique, cette couche peut devenir instable sous l'effet de différentes espèces présentes dans l'environnement, et notamment les chlorures. De plus, la présence de sulfure au sein du ciment CEM III utilisé dans la composition du matériau de remplissage, mais également la présence de pyrite au sein des argilites pourrait favoriser la formation de sulfure de fer et déstabiliser le film passif ou la couche protectrice présent à la surface de l'acier.

De ce fait, l'étude du comportement de l'acier au contact du matériau cimentaire spécifique aux conditions du stockage, et l'évolution de ce comportement au cours du temps sous l'effet de différentes espèces, sont au cœur de ce travail de thèse. L'influence d'une hétérogénéité du milieu, impliquant par exemple qu'une petite partie de la surface du chemisage soit au contact des argilites, est également traitée, notamment au travers de l'étude du rôle de l'hétérogénéité de la couche de produits de corrosion.

Références :

- [1]. Romaine, A., *Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés : hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages galvaniques*. 2014.
- [2]. Boah, J.K., S.K. Somuah, and P. LeBlanc, *Electrochemical Behavior of Steel in Saturated Calcium Hydroxide Solution Containing Cl⁻, SO₄²⁻, and CO₃²⁻ Ions*. CORROSION, 1990. **46**(2): p. 153-158.
- [3]. Cao, H.T., L. Bucea, and V. Sirivivatnanon, *Corrosion rates of steel embedded in cement pastes*. Cement and Concrete Research, 1993. **23**(6): p. 1273-1282.
- [4]. Freire, L., et al., *Study of passive films formed on mild steel in alkaline media by the application of anodic potentials*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **114**(2): p. 962-972.
- [5]. Ghods, P., et al., *The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement*. Cement and Concrete Composites, 2009. **31**(1): p. 2-11.
- [6]. Andrade, C., et al., *Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry*. Electrochimica Acta, 2001. **46**(24): p. 3905-3912.
- [7]. Borgard, B., et al., *Mechanism of Corrosion of Steel in Concrete*. 1990. 174-188.
- [8]. Albani, O.A., et al., *Comparative study of the passivity and the breakdown of passivity of polycrystalline iron in different alkaline solutions*. Electrochimica Acta, 1990. **35**(9): p. 1437-1444.
- [9]. Sato, N., *A theory for breakdown of anodic oxide films on metals*. Electrochimica Acta, 1971. **16**(10): p. 1683-1692.
- [10]. Moreno, M., et al., *Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: Effect of carbonation and chloride content*. Corrosion Science, 2004. **46**(11): p. 2681-2699.
- [11]. Singh, J.K. and D.D.N. Singh, *The nature of rusts and corrosion characteristics of low alloy and plain carbon steels in three kinds of concrete pore solution with salinity and different pH*. Corrosion Science, 2012. **56**: p. 129-142.
- [12]. Page, C.L., N.R. Short, and W.R. Holden, *The influence of different cements on chloride-induced corrosion of reinforcing steel*. Cement and Concrete Research, 1986. **16**(1): p. 79-86.
- [13]. Moragues, A., A. Macias, and C. Andrade, *Equilibria of the chemical composition of the concrete pore solution. Part I: Comparative study of synthetic and extracted solutions*. Cement and Concrete Research, 1987. **17**(2): p. 173-182.
- [14]. Andersson, K., et al., *Chemical composition of cement pore solutions*. Cement and Concrete Research, 1989. **19**(3): p. 327-332.
- [15]. Joiret, S., et al., *Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1 M NaOH*. Cement and Concrete Composites, 2002. **24**(1): p. 7-15.
- [16]. MacDonald, D.D. and B. Roberts, *The cyclic voltammetry of carbon steel in concentrated sodium hydroxide solution*. Electrochimica Acta, 1978. **23**(8): p. 781-786.
- [17]. Schrebler Guzmán, R.S., J.R. Vilche, and A.J. Arvía, *The potentiodynamic behaviour of iron in alkaline solutions*. Electrochimica Acta, 1979. **24**(4): p. 395-403.
- [18]. Schmuki, P., et al., *Passivity of Iron in Alkaline Solutions Studied by In Situ XANES and a Laser Reflection Technique*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(6): p. 2097-2102.
- [19]. Huet, B., et al., *Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution*. Electrochimica Acta, 2005. **51**(1): p. 172-180.
- [20]. Rabald, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques, par M. Pourbaix, Directeur du Centre Belge d'Etude de la Corrosion „CEBELCOR”, Chargé de cours à l'Université Libre de Bruxelles en E. Deltbombe, J. Schmets, C. Vanleughenaghe, Chercheurs au „Cebelcor” et Mme M. Moussard, MM. J. Besson, J.-P. Brenet, W. G. Burgers, G. Charlot, R.-M. Garrels, T.-P. Hoar, F. Jolas, W. Kunz, M. Maraghini, R. Piontelli, K. Schwabe, G. Valensi, P. Van Rysselberghe, Members du „C.I.T.C.E.” et A. L. Pitaman, Officie of Naval Research „O.N.R.” Format 4° (21 × 27) 644 Seiten, Preis kart. frs. 140,- (\$ 29,-). 1963, Paris, Verlag Gauthier-Villars. Materials and Corrosion, 1963. **14**(8): p. 717-717.*
- [21]. Büchler, M., P. Schmuki, and H. Böhni, *Iron Passivity in Borate Buffer: Formation of a Deposit*

- Layer and Its Influence on the Semiconducting Properties*. Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(2): p. 609-614.
- [22]. Morris, W., A. Vico, and M. Vázquez, *Chloride induced corrosion of reinforcing steel evaluated by concrete resistivity measurements*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(25): p. 4447-4453.
- [23]. Yonezawa, T., V. Ashworth, and R.P.M. Procter, *Pore Solution Composition and Chloride Effects on the Corrosion of Steel in Concrete*. CORROSION, 1988. **44**(7): p. 489-499.
- [24]. Tan, Y.T., S.L. Wijesinghe, and D.J. Blackwood, *The inhibitive effect of bicarbonate and carbonate ions on carbon steel in simulated concrete pore solution*. Corrosion Science, 2014. **88**: p. 152-160.
- [25]. Mundra, S., et al., *Chloride-induced corrosion of steel rebars in simulated pore solutions of alkali-activated concretes*. Cement and Concrete Research, 2017. **100**: p. 385-397.
- [26]. Alonso, C., et al., *Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**(7): p. 1047-1055.
- [27]. Thomas, J.G.N. and J.D. Davies, *Influence of Hydrogen Carbonate and Chloride Ions on the Stability of Oxide Films on Mild Steel in Near-Neutral Solutions*. British Corrosion Journal, 1977. **12**(2): p. 108-114.
- [28]. Deodeshmukh, V., et al., *X-ray photoelectron spectroscopic analyses of corrosion products formed on rock bolt carbon steel in chloride media with bicarbonate and silicate ions*. Corrosion Science, 2004. **46**(11): p. 2629-2649.
- [29]. Brasher, D.M., *Stability of the Oxide Film on Metals in Relation to Inhibition of Corrosion: II* Dual Role of the Anion in the Inhibition of the Corrosion Of Mild Steel*. British Corrosion Journal, 1969. **4**(3): p. 122-128.
- [30]. Castro, E.B., J.R. Vilche, and A.J. Arvia, *Iron dissolution and passivation in K₂CO₃-KHCO₃ solutions. rotating ring disc electrode and XPS studies*. Corrosion Science, 1991. **32**(1): p. 37-50.
- [31]. Angst, U., et al., *Critical chloride content in reinforced concrete — A review*. Cement and Concrete Research, 2009. **39**(12): p. 1122-1138.
- [32]. Elsener, B., *Corrosion of Steel in Concrete*, in *Materials Science and Technology*. 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [33]. Glass, G.K. and N.R. Buenfeld, *The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete*. Corrosion Science, 1997. **39**(5): p. 1001-1013.
- [34]. Glass, G.K., B. Reddy, and N.R. Buenfeld, *The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete*. Corrosion Science, 2000. **42**(11): p. 2013-2021.
- [35]. Angst, U.M., et al., *Chloride induced reinforcement corrosion: Electrochemical monitoring of initiation stage and chloride threshold values*. Corrosion Science, 2011. **53**(4): p. 1451-1464.
- [36]. Cornell, R.M. and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. 2003.
- [37]. Monnier, J., *Indoor atmospheric corrosion of historical ferrous alloys : system characterisation, mechanisms and modelling*. 2008, Université Paris-Est.
- [38]. Suda, K., S. Misra, and K. Motohashi, *Corrosion products of reinforcing bars embedded in concrete*. Corrosion Science, 1993. **35**(5-8): p. 1543-1549.
- [39]. Duffó, G.S., et al., *A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years*. Corrosion Science, 2004. **46**(9): p. 2143-2157.
- [40]. L'Hostis, V., et al., *Characterization of long-term corrosion of rebars embedded in concretes sampled on French historical buildings aged from 50 to 80 years*. Materials and Corrosion, 2009. **60**(2): p. 93-98.
- [41]. Chitty, W.-J., et al., *Long-term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete—a study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts*. Corrosion Science, 2005. **47**(6): p. 1555-1581.
- [42]. Neff, D., et al., *Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: an integrated analytical approach to establish corrosion forms*. Journal of Raman Spectroscopy,

2004. **35**(8-9): p. 739-745.
- [43]. Stratmann, M. and J. Müller, *The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates*. Corrosion Science, 1994. **36**(2): p. 327-359.
- [44]. Misawa, T., K. Hashimoto, and S. Shimodaira, *The Mechanism of Formation of Iron Oxide and Oxyhydroxides in Aqueous Solutions at Room Temperature*. Vol. 14. 1974. 131-149.
- [45]. Sherar, B.W.A., et al., *Characterizing the effect of carbon steel exposure in sulfide containing solutions to microbially induced corrosion*. Corrosion Science, 2011. **53**(3): p. 955-960.
- [46]. Bourdoiseau, J.A., et al., *Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation*. Corrosion Science, 2008. **50**(11): p. 3247-3255.
- [47]. Langumier, M., et al., *Formation of Fe(III)-containing mackinawite from hydroxysulphate green rust by sulphate reducing bacteria*. Corrosion Science, 2009. **51**(11): p. 2694-2702.
- [48]. Osório, W.R., et al., *Electrochemical corrosion response of a low carbon heat treated steel in a NaCl solution*. Materials and Corrosion, 2009. **60**(10): p. 804-812.
- [49]. Shoesmith, D.W., et al., *The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21°C*. Journal of The Electrochemical Society, 1980. **127**(5): p. 1007-1015.
- [50]. El Hajj, H., et al., *Corrosion of carbon steel under sequential aerobic-anaerobic environmental conditions*. Corrosion Science, 2013. **76**: p. 432-440.
- [51]. Vedage, H., et al., *Electrochemical Growth of Iron Sulfide Films in H₂S-Saturated Chloride Media*. CORROSION, 1993. **49**(2): p. 114-121.
- [52]. Rickard, D. and G.W. Luther, *Chemistry of Iron Sulfides*. Chemical Reviews, 2007. **107**(2): p. 514-562.
- [53]. Bai, P., et al., *Investigations of the diverse corrosion products on steel in a hydrogen sulfide environment*. Corrosion Science, 2014. **87**: p. 397-406.
- [54]. Smith, S. and M. Joosten, *Corrosion of Carbon Steel by H₂S in CO₂ Containing Oilfield Environments*. 2006.
- [55]. Chen, L., et al., *The Dependence of Electrochemical Behaviors on the Corrosion Products of L360NCS Steel Exposed to Wet H₂S Environments*. Vol. 11. 2016. 3987-3999.
- [56]. Rickard, D. and J.W. Morse, *Acid volatile sulfide (AVS)*. Marine Chemistry, 2005. **97**(3): p. 141-197.
- [57]. Ohfujii, H. and D. Rickard, *High resolution transmission electron microscopic study of synthetic nanocrystalline mackinawite*. Earth and Planetary Science Letters, 2006. **241**(1): p. 227-233.
- [58]. Rickard, D., et al., *The composition of nanoparticulate mackinawite, tetragonal iron(II) monosulfide*. Chemical Geology, 2006. **235**(3): p. 286-298.
- [59]. Marchal, R., *Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer*. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 1999. **54**(5): p. 649-659.
- [60]. Wikjord, A.G., et al., *Corrosion and deposition during the exposure of carbon steel to hydrogen sulphide-water solutions*. Corrosion Science, 1980. **20**(5): p. 651-671.
- [61]. Benning, L.G., R.T. Wilkin, and H.L. Barnes, *Reaction pathways in the Fe-S system below 100°C*. Chemical Geology, 2000. **167**(1): p. 25-51.
- [62]. Harmandas, N.G. and P.G. Koutsoukos, *The formation of iron(II) sulfides in aqueous solutions*. Journal of Crystal Growth, 1996. **167**(3): p. 719-724.
- [63]. Herbert, F.W., *Mechanisms Governing the Growth, Reactivity and Stability of Iron Sulfides*, in *Institute of Technology, Massachusetts (2015)*. 2015.
- [64]. Sun, W. and S. Nešić, *A Mechanistic Model of Uniform Hydrogen Sulfide/Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel*. CORROSION, 2009. **65**(5): p. 291-307.
- [65]. Kvarekval, J., R. Nyborg, and H. Choi, *Formation of Multilayer Iron Sulfide Films During High Temperature CO₂/H₂S Corrosion of Carbon Steel*, in *CORROSION 2003*. 2003, NACE International: San Diego, California.
- [66]. Zhang, L., et al., *Effects of temperature and partial pressure on H₂S/CO₂ corrosion of pipeline*

- steel in sour conditions*. 2011.
- [67]. Ramanarayanan, T.A. and S.N. Smith, *Corrosion of Iron in Gaseous Environments and in Gas-Saturated Aqueous Environments*. CORROSION, 1990. **46**(1): p. 66-74.
- [68]. Genchev, G. and A. Erbe, *Raman Spectroscopy of Mackinawite FeS in Anodic Iron Sulfide Corrosion Products*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **163**(6): p. C333-C338.
- [69]. Sherar, B., et al., *Effect of Sulfide on Carbon Steel Corrosion in Anaerobic Near-Neutral pH Saline Solutions*. Vol. 69. 2013. 67-76.
- [70]. Hansson, E.B., M.S. Odziemkowski, and R.W. Gillham, *Formation of poorly crystalline iron monosulfides: Surface redox reactions on high purity iron, spectroelectrochemical studies*. Corrosion Science, 2006. **48**(11): p. 3767-3783.
- [71]. Pineau, S., et al., *Formation of the Fe(II-III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase*. Corrosion Science, 2008. **50**(4): p. 1099-1111.
- [72]. Boughriet, A., et al., *Identification of newly generated iron phases in recent anoxic sediments: ⁵⁷Fe Mossbauer and microRaman spectroscopic studies*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1997. **93**(17): p. 3209-3215.
- [73]. Csákberényi-Malasics, D., et al., *Structural properties and transformations of precipitated FeS*. Chemical Geology, 2012. **294-295**: p. 249-258.
- [74]. Wolthers, M., S. J. Van der Gaast, and D. Rickard, *The structure of disordered mackinawite*. Vol. 88. 2003.
- [75]. Hunger, S. and L.G. Benning, *Greigite: a true intermediate on the polysulfide pathway to pyrite*. Geochemical Transactions, 2007. **8**: p. 1-1.
- [76]. Bourdoiseau, J.-A., et al., *The transformation of mackinawite into greigite studied by Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 2011. **42**(3): p. 496-504.
- [77]. R. Lennie, A., P. F. Schoaeld, and D. J. V. Aughan, *Synthesis and Rietveld Crystal Structure Refinement of Mackinawite, Tetragonal FeS*. Vol. 59. 1995. 677-683.
- [78]. Jeong, H.Y., J.H. Lee, and K.F. Hayes, *Characterization of synthetic nanocrystalline mackinawite: crystal structure, particle size, and specific surface area*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008. **72**(2): p. 493-505.
- [79]. Kornicker, W.A. and J.W. Morse, *Interactions of divalent cations with the surface of pyrite*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991. **55**(8): p. 2159-2171.
- [80]. Morse, J.W., et al., *The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters*. Earth-Science Reviews, 1987. **24**(1): p. 1-42.
- [81]. Berner, R.A., *Sedimentary pyrite formation: An update*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984. **48**(4): p. 605-615.
- [82]. Wilkin, R.T. and H.L. Barnes, *Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996. **60**(21): p. 4167-4179.
- [83]. Hernández-Espejel, A., et al., *Kinetics and Mechanism of the Electrochemical Formation of Iron Oxidation Products on Steel Immersed in Sour Acid Media*. The Journal of Physical Chemistry B, 2011. **115**(8): p. 1833-1841.
- [84]. Lennie Alistair, R., et al., *Transformation of mackinawite to greigite: An in situ X-ray powder diffraction and transmission electron microscope study*, in *American Mineralogist*. 1997. p. 302.
- [85]. Rémazeilles, C., et al., *Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts: characterisation of iron(II) sulfides by Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 2010. **41**(11): p. 1425-1433.
- [86]. Boursiquot, S., et al., *The dry oxidation of tetragonal FeS_{1-x} mackinawite*. Physics and Chemistry of Minerals, 2001. **28**(9): p. 600-611.
- [87]. Wada, H., *The Synthesis of Greigite from a Polysulfide Solution at about 100 °C*. Vol. 50. 1977. 2615-2617.

- [88]. Hunger, S., et al., *The formation and preservation of greigite*. Vol. 70. 2006.
- [89]. Schoonen, M.A.A. and H.L. Barnes, *Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991. **55**(6): p. 1505-1514.
- [90]. Jack, T.R., M.J. Wilmott, and R.L. Sutherby, *Indicator minerals formed during external corrosion of line pipe*. *Materials Performance*, 1995: p. Medium: X; Size: pp. 19-22.
- [91]. Jack, T., et al., *External corrosion of line pipe -- A summary of research activities*. Vol. 35. 1996.
- [92]. Jack, T., et al., *Corrosion Consequences of Secondary Oxidation of Microbial Corrosion*. Vol. 54. 1998.
- [93]. Worthingham, R.G., T. Jack, and V. Ward, *External Corrosion of Line Pipe - Part I: Identification of Bacterial Corrosion in the Field*. 1986.
- [94]. Shoesmith, D.W., et al., *Electrochemical behaviour of iron in alkaline sulphide solutions*. *Electrochimica Acta*, 1978. **23**(9): p. 903-916.
- [95]. Abd El Haleem, S.M. and E.E. Abd El Aal, *Electrochemical behaviour of iron in alkaline sulphide solutions*. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2008. **43**(2): p. 173-178.
- [96]. El Miligy, A.A., D. Geana, and W.J. Lorenz, *A theoretical treatment of the kinetics of iron dissolution and passivation*. *Electrochimica Acta*, 1975. **20**(4): p. 273-281.
- [97]. Sato, N., K. Kudo, and R. Nishimura, *Depth Analysis of Passive Films on Iron in Neutral Borate Solution*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1976. **123**(10): p. 1419-1423.
- [98]. MacDonald, D.D. and B. Roberts, *A potentiostatic transient study of the passivation of carbon steel in 1 M NaOH*. *Electrochimica Acta*, 1978. **23**(6): p. 557-564.
- [99]. Salvarezza, R.C., H.A. Videla, and A.J. Arvía, *The electrodisolution and passivation of mild steel in alkaline sulphide solutions*. *Corrosion Science*, 1982. **22**(9): p. 815-829.
- [100]. Geana, D., A.A. El Miligy, and W.J. Lorenz, *Electrochemical behaviour of iron in alkaline sulphate solutions*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1974. **4**(4): p. 337-345.
- [101]. Cabrera-Sierra, R., et al., *Electrochemical characterization of the different surface states formed in the corrosion of carbon steel in alkaline sour medium*. *Corrosion Science*, 2001. **43**(12): p. 2305-2324.
- [102]. Tromans, D., *Anodic Polarization Behavior of Mild Steel in Hot Alkaline Sulfide Solutions*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1980. **127**(6): p. 1253-1256.
- [103]. Shoesmith, D.W., M.G. Bailey, and B. Ikeda, *Electrochemical formation of mackinawite in alkaline sulphide solutions*. *Electrochimica Acta*, 1978. **23**(12): p. 1329-1339.
- [104]. Sherar, B.W.A., P.G. Keech, and D.W. Shoesmith, *The effect of sulfide on the aerobic corrosion of carbon steel in near-neutral pH saline solutions*. *Corrosion Science*, 2013. **66**: p. 256-262.
- [105]. Newman, R.C., K. Rumash, and B.J. Webster, *The effect of pre-corrosion on the corrosion rate of steel in neutral solutions containing sulphide: relevance to microbially influenced corrosion*. *Corrosion Science*, 1992. **33**(12): p. 1877-1884.

Chapitre II : Matériels et méthodes

1. MATERIELS ET METHODES	51
1.1. MATERIAUX D'ETUDE ET PREPARATION DES ELECTRODES	51
1.1.1. Caractérisation des matériaux	51
1.1.2. Préparation des électrodes	52
1.2. LES SOLUTIONS UTILISEES, LES ARGILITES ET LE MATERIAU DE REMPLISSAGE	53
1.2.1. Les solutions utilisées	53
1.2.2. Les argilites	57
1.2.3. Le matériau de remplissage	59
2. DISPOSITIF ET MONTAGE EXPERIMENTAUX	59
2.1. DISPOSITIF 1	59
2.2. DISPOSITIF 2	60
2.3. ESSAIS DE LONGUE DUREE (6 MOIS)	61
2.3.1. Les cellules de test pour les essais 1 et 2	62
2.3.2. La cellule de test pour l'essai 3	64
3. ESSAIS ELECTROCHIMIQUES	65
3.1. PROCESSUS ELECTROCHIMIQUES	66
3.1.1. Vitesse de corrosion	66
3.1.2. Transfert de charge	67
3.1.3. Diffusion	67
3.1.4. Cinétique mixte	67
3.2. METHODES ELECTROCHIMIQUES	68
3.2.1. Courbes de polarisation	68
3.2.2. Polarisation anodique	69
3.2.3. Résistance de polarisation	70
3.2.4. Voltammetry Around Open Circuit Potential (VAOCP)	70
3.2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique	76
3.2.6. Essais de couplage : Zero Resistance Ammeter (ZRA) :	78
4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION	79
4.1. LA MICRO-SPECTROSCOPIE RAMAN [14]	79
4.2. LA DIFFRACTION DES RAYONS X [35]	84
4.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE COUPLEE AVEC UNE SONDE EDS [36]	85
5. CARACTERISATION DES EPROUVETTES DES ESSAIS LONGUES DUREES (6 MOIS)	87
5.1. MESURES DE PERTE DE MASSE	87
5.2. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES	88
5.3. PROFILOMETRIE	88

1. Matériels et méthodes

1.1. Matériaux d'étude et préparation des électrodes

Les matériaux étudiés lors de ces travaux sont des aciers non alliés : S235JR et API 5L X65. Le premier a été étudié dans la thèse d'A. Romaine (Doctorant Andra 2011 – 2014) [1]. Il a été également utilisé pour les premiers essais du présent travail de thèse qui avaient pour objectif d'approfondir certains aspects du travail d'A. Romaine, comme l'étude du couplage d'électrodes recouvertes de différents produits de corrosion (notamment la magnétite, la sidérite et la mackinawite). Le deuxième acier considéré pour la suite est celui envisagé pour la fabrication du chemisage de l'alvéole HA du projet Cigéo : API 5L X65 MS PSL2 (nuance pétrolière en nominal). Ce dernier a été sélectionné pour ses propriétés mécaniques et sa résistance aux risques de fissuration par corrosion sous contrainte, qui ne sont pas écartés à jour sur le long terme.

1.1.1. Caractérisation des matériaux

Les compositions chimiques de ces aciers sont données ci-dessous en Tableau II-1 :

Acier	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Nb	Ti	V
S235JR	bal	0,122	0,206	0,641	0,016	0,031	0,118	0,02	0,011	0,451	/	/	/
API 5L X65	98,09	0,041	0,33	1,33	0,009	0,002	0,056	0,015	0,041	0,029	0,042	0,016	<0,005

Tableau II-1 : composition chimique des aciers S235JR et API 5L X65 (% massique)

Pour ce qui est de la composition chimique, les deux aciers diffèrent par leur teneur en carbone et soufre (teneur plus faible pour l'API 5L X65). Dans l'acier, le soufre réagit avec le manganèse pour former des précipités de sulfure de manganèse (MnS). Ces derniers sont des sites préférentiels d'amorçage de la corrosion localisée. Par conséquent, une faible teneur en soufre améliore la résistance à la corrosion localisée de l'acier.

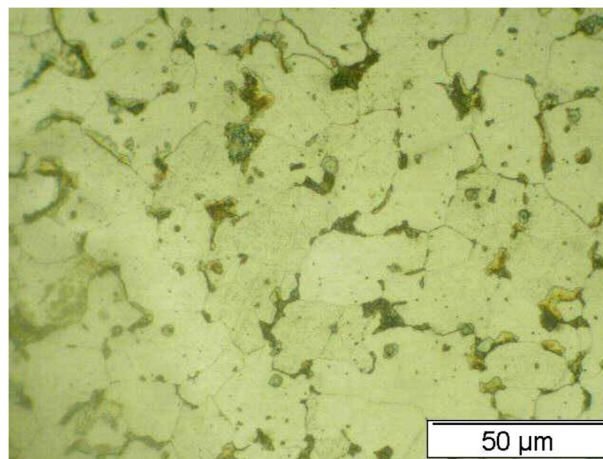


Figure II-1 : observation métallographique de l'acier S235JR utilisé (observation au microscope optique après attaque de la surface au Nital)

La Figure II-1 montre la microstructure ferrito-perlitique de l'acier S235JR. La proportion des grains de perlite lamellaire (en noir) correspond à celle attendue au regard de la teneur en carbone du matériau. Les grains de ferrite ont une taille d'environ 25 µm x 25 µm et une forme relativement homogène.

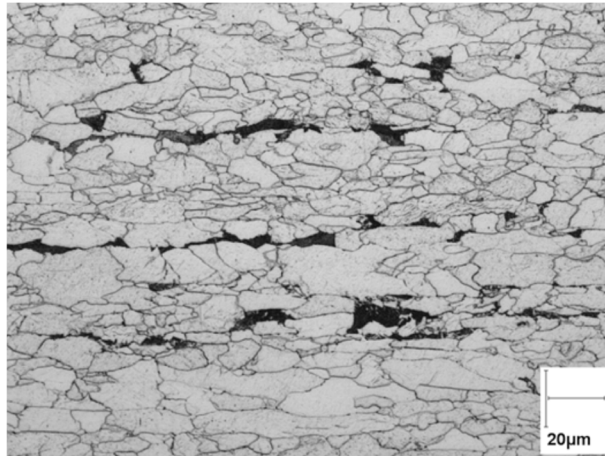


Figure II-2 : observation métallographique de l'acier API 5L X65 utilisé (observation à cœur au microscope optique après attaque de la surface au Nital)

La Figure II-2 montre la microstructure de l'acier API 5L X65, qui est essentiellement ferritique avec quelques plages de perlite fine.

Dans le cas des 2 aciers, la surface étudiée est perpendiculaire à la direction de corroyage des barres, et donc aux alignements de perlite attendus dans ce type de produits.

1.1.2. Préparation des électrodes

Pour chaque acier, des tronçons cylindriques de 1,76 cm² de surface et d'une hauteur d'environ 0,8 cm ont été découpés. Une des faces de chaque tronçon (face plane arrière non exposée à l'électrolyte) est connectée électriquement avec un fil de cuivre gainé par le biais d'une soudure à l'étain. L'ensemble est ensuite enrobé dans une résine époxy MA²⁺ permettant l'isolement total de la face latérale, ainsi que de la face arrière et la soudure. Ainsi, lors des essais, seule la face avant des échantillons, de surface 1,76 cm² est en contact avec le milieu (électrolyte, matériau de remplissage, argilites...)



Figure II-3 : surface de l'électrode en contact avec le milieu (électrolyte, matériau de remplissage, argilites...)

Avant chaque essai, les électrodes sont polies au grade 500 avec un papier carbure de silicium (SiC), puis rincées à l'eau déminéralisée dans un bac à ultrasons pendant 5 minutes, avant d'être dégraissées à l'éthanol.

La préparation des électrodes destinées à être recouvertes par les argilites ou le matériau de remplissage se fait de la manière suivante :

- (i) Les argilites sont finement broyées, puis tassées de façon à former une couche d'environ 5 mm d'épaisseur à la surface du métal.
- (ii) Le matériau de remplissage est coulé sur la surface du métal à une hauteur d'environ 20 mm puis laissé durant 8 semaines dans un environnement proche de 100% d'humidité permettant le

durcissement du matériau (prise).

Un moule en téflon autour de l'électrode permet de maintenir en place les argilites ou le matériau de remplissage pour les essais électrochimiques en immersion.

1.2. Les solutions utilisées, les argilites et le matériau de remplissage

1.2.1. Les solutions utilisées

Dans le cadre de la formation de produits de corrosion à la surface des électrodes d'acier, les solutions utilisées sont préparées avec les 3 produits suivants en concentrations variables : hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3), chlorure de sodium (NaCl) et sulfure de sodium (Na_2S). Les produits chimiques utilisés comportent moins de 2% d'impuretés et sont stockés dans des conditions adéquates (+5°C par exemple pour le sulfure de sodium). Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau dé-ionisée d'une résistivité de 18,2 M Ω cm. Le pH des solutions est ajusté avec des petits volumes d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium. Les solutions utilisées sont les suivantes :

Solutions	[NaCl] en mol/l	[NaHCO ₃] en mol/l	[Na ₂ S] en mol/l
S1	0,05	0,1	
S2	0,01	0,01	
S3	0,01		
S4	0,01	0,01	0,001
S5	0,05	0,5	
S6	0,01		0,001
S7	0,01	0,01	0,01
S8		0,01	

Tableau II-2 : solutions utilisées pour les essais de formations de couches de produits de corrosion

La solution S1 riche en carbonate a été élaborée dans le but de faciliter la synthèse de couches de sidérite par polarisation anodique.

La solution S2 est la plus représentative des conditions du futur site de stockage de Bure (Cigéo), si l'on admet que les ions carbonates et chlorures sont les espèces prépondérantes dans la formation des produits de corrosion. Cette solution, déjà utilisée dans des études antérieures [2, 3], est caractérisée par un pH et des concentrations en carbonate et en chlorure similaires à celles de l'eau interstitielle retrouvé dans les conditions du site de stockage de Bure [4, 5].

Les solutions S1 et S2 ont été étudiées par A. Romaine durant sa thèse [1].

La solution S3 correspond à la solution S2 sans les carbonates. Elle sera utilisée par la suite pour favoriser la formation de magnétite au dépend de la sidérite.

Les solutions S4 et S6 correspondent aux solutions S2 et S3 avec un ajout du sulfure de sodium permettant de favoriser la formation de mackinawite. La solution S5 a été étudiée par M. Etique durant sa thèse [6] pour la formation d'une couche de sidérite à 25°C.

La solution S7 est voisine de la solution S4 avec une concentration en Na_2S 10 fois supérieure afin d'éviter l'appauvrissement de la solution en sulfure.

La solution S8 est une solution testée dans le cadre de la formation de la magnétite, préalablement proposée par Nishimura [7].

Dans le cadre des essais de longues durées (6 mois) réalisées avec l'acier API 5L X65 au contact du matériau de remplissage, différentes solutions ont été utilisées. La première solution (12) simule le comportement à court terme du stockage et correspond à l'eau porale provenant du matériau de

remplissage. La seconde (15) simule le comportement à long terme et correspond à l'eau porale du matériau de remplissage influencé par le COx (Callovo-Oxfordien, roche hôte de Cigéo). La dernière (6) simule le comportement d'hétérogénéité d'interface entre les argilites et le matériau de remplissage représentant la faible surface où le chemisage sera posé sur les argilites avec les surfaces plus importantes autour, en contact du matériau de remplissage. Les compositions et le protocole de préparation pour chaque solution sont décrits dans la suite de ce paragraphe.

Solution 12 : eau porale du matériau de remplissage : comportement à court terme

Les composés chimiques ont été introduits un à un dans la bouteille de préparation sous forme de poudre (sauf pour KCl) et selon l'ordre indiqué par le protocole P22 du rapport BRGM/RP-66357-FR. Concernant le chlorure de potassium (KCl), il a été choisi de réaliser une solution dix fois plus concentrée de 100 mL afin de pouvoir peser la masse de KCl initialement trop faible (0,00075 g).

Protocole de préparation

Dans 800 mL d'eau ultra pure dégazée, les sels ont été introduits et dissous les uns après les autres sous agitation et selon l'ordre indiqué. Dans le Tableau II-3, les composés chimiques, les masses théoriques, les masses effectives et le suivi du pH sont rassemblés :

Composé chimique	Masse théorique (g)	Masse effective (g)	pH	Temps (minutes)
KCl	0,00075	0,00071	6,5	15
K ₂ SO ₄	4,36086	4,3618	6,5	15
Al ₂ (SO ₄) ₃ , 18H ₂ O	0,13738	0,137	4,2	15
CaSO ₄ , 2H ₂ O	1,35694	1,3575	4,2	30
Na ₂ SiO ₃ , 5H ₂ O	0,61393	0,6123	11,1	15
NaHCO ₃	1,05181	1,0524	8,0	30

Tableau II-3 : masses des sels pour 1 kg de solution 12 et suivi du pH

Après l'ajout de l'ensemble des sels, le pH de la solution est mesuré à 8,0. Pour atteindre le pH de 11,2 il faut ajouter environ 11,5 mL de solution de NaOH 1 M. Après 3 heures d'agitation, le pH est mesuré à 11,2.

Après une nuit d'agitation de la solution, cette dernière est chauffée à 49,2°C (environ 50°C). Le pH est mesuré à 10,528 (comme indiqué par le protocole : $\text{pH} = 10,5 \pm 0,1$). Le pH de la solution 12 est donc conforme à celui indiqué par le protocole de la préparation. Cependant, il a été observé la présence d'un précipité blanc au fond de la bouteille. Ce dernier a été caractérisé par diffraction des rayons X et est présenté en Figure II-4 :

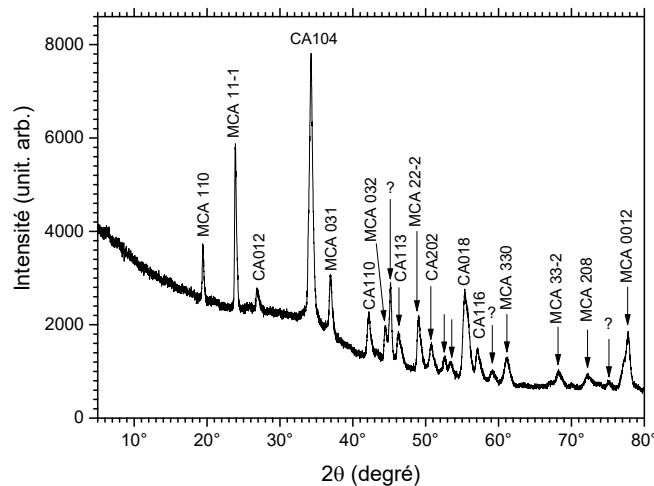


Figure II-4 : diffractogramme X réalisé sur le précipité blanc obtenu lors de la préparation de la solution 12

L'identification des pics a permis de déterminer la nature du composé blanc. Il s'agit d'un mélange de monohydrocalcite ($\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})$) et de calcite (CaCO_3), qui sont des carbonates de calcium. Ces composés se forment par l'association d'ions calcium (Ca^{2+}) et d'ions carbonates (CO_3^{2-}) provenant des sels CaSO_4 et NaHCO_3 utilisés leur de la préparation de la solution. Une fois formés, les carbonates de calcium sont très peu solubles dans l'eau.

Solution 15 : eau porale du matériau de remplissage influencé par le CO_x : comportement à long terme

Les composés chimiques ont été introduits un à un dans la bouteille de préparation sous forme de poudre et selon l'ordre indiqué par le protocole P25 du rapport BRGM/RP-66357-FR.

Les solutions de NaOH (1M, 0,25M et 0,005M) ont été préparées dans le but d'ajuster le pH de la solution synthétique et de préparer une solution mère de sulfure à 1 g/L et une solution fille de sulfure à 10 mg/L.

Protocole de préparation

Les différentes solutions utilisées (NaOH 1M, 0,25M et 0,005M) pour la préparation de la solution 15 ont été préalablement dégazées pendant 1 nuit et sous agitation avant d'être rentrées en boîte à gants.

La première partie de la préparation consiste à réaliser une solution de Na_2S à la concentration finale de 0,192 mg/L. Pour cela, il suffit de dissoudre en boîte à gants 6,36 g de Na_2S (7-9 H_2O) dans un litre de NaOH à 0,005 M afin d'obtenir une solution mère à 1 g/L en S^{2-} . Le pH de la solution est mesuré à 12,1. Il convient par la suite de préparer une solution fille concentrée de sulfure à 10 mg/L soit 20 mL de solution mère avec 2 mL de solution de NaOH (0,25 M). A partir de cette solution, 19,2 mL sont prélevés pour être ajoutés à la solution synthétique finale.

Remarque : le protocole de préparation du laboratoire BRGM pour le dosage des espèces sulfures étant complexe, il a été décidé d'admettre que la concentration de 0,192 mg/L de sulfure pouvait être calculée théoriquement :

$$C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}} = C_{\text{finale}} \times V_{\text{finale}}$$

On cherche le volume de la solution fille à mettre dans la solution finale de 1 litre.

$$V_{\text{fille}} = \frac{0,192 \times 1000}{10} = 19,2 \text{ mL pour 1 litre de solution synthétique}$$

La deuxième partie de la préparation concerne le mélange des différents constituants du Tableau II-4 :

Composé chimique	Masse théorique (g)	Masse effective (g)	pH	Temps (minutes)
CaSO ₄ , 2H ₂ O	1,46091	1,4593	6,5	20
NaCl	1,97144	1,9705	6,7	15
Na ₂ SO ₄	0,07688	0,0758	8,4	15
Na ₂ SiO ₃ , 5H ₂ O	0,35569	0,3594	11,2	25
NaHCO ₃	0,09025	0,0901	10,8	15
Al ₂ (SO ₄) ₃ , 18H ₂ O	0,52857	0,5285	6,1	20

Tableau II-4 : masses des sels pour 1 kg de solution 15 et suivi du pH

Après l'ajout de l'ensemble des sels, le pH de la solution est mesuré à 6,1. Pour atteindre le pH de 10,6 il faut ajouter environ 5 mL de solution de NaOH 1 M. Après 17 heures d'agitation, le pH est mesuré à 10,6. Après l'ajout de 19,2 mL de solution de Na₂S ([S²⁻] = 10 mg/l), le pH de la solution finale est mesuré à 10,3. Après une nuit d'agitation de la solution, cette dernière est chauffée à 49,2°C (environ 50°C). Le pH est mesuré à 9,5 (soit légèrement en-dessous de la valeur cible indiquée par le protocole : pH = 10 ± 0,1). Une faible quantité de solution de NaOH 1 M (quelques gouttes) a été ajoutée pour atteindre un pH de 10,0. Le pH de la solution 15 est donc conforme à celui indiqué par le protocole de la préparation. Cependant, comme pour la solution 12, un précipité blanc correspondant à la formation de calcite et de monohydrocalcite a été retrouvé au fond de la bouteille.

Solution 6 : au contact du COx oxydé : hétérogénéité d'interface

Les composés chimiques ont été introduits un à un dans la bouteille de préparation sous forme de poudre et selon l'ordre indiqué par le protocole P29 du rapport BRGM/RP-66357-FR.

Le standard Al utilisé est une solution normée pour ICP/MS contenant de l'acide nitrique et de l'aluminium concentré à 10 mg/L.

Une solution de FeSO₄ · 7H₂O à 100 mg/L a été préparée en boîte à gants pour la suite de la préparation après l'ajout des différents produits chimiques présentés en Tableau II-5.

Une solution de H₂SO₄ 1 M a également été préparée dans le but d'ajuster le pH de la solution à la valeur cible de 2,5 à 25°C.

Protocole de préparation

Dans 650 mL d'eau ultra pure dégazée, les sels sont introduits et dissous les uns après les autres sous agitation et selon l'ordre indiqué. Le suivi du pH a été répertorié également dans le Tableau II-5 :

Composé chimique	Masse théorique (g)	Masse effective (g)	pH	Temps (minutes)
CaSO ₄ , 2H ₂ O	2,7965	2,7972	8,6	90
MgSO ₄ , 7H ₂ O	8,1508	8,1498	8,6	15
MgCl ₂ , 6H ₂ O	3,8396	3,8395	8,5	10
KCl	0,1672	0,1679	8,5	10
SrCl ₂ , 6H ₂ O	0,066	0,0671	8,5	10
Na ₂ SiO ₃ , 5H ₂ O	0,0711	0,0719	9,6	30
Al (standard 10 mg/L)	3,50 mL	3,50 mL	3,7	10

Tableau II-5 : masses des sels pour 1kg de solution 6 et suivi du pH

Remarque : le sulfate de calcium prend du temps à se dissoudre entièrement (plusieurs heures).

La température durant les mesures a fluctué entre 25,8°C et 26,8°C. Après l'ajout de l'ensemble des sels, le pH de la solution est mesuré à 3,66. D'après le protocole de préparation, il aurait fallu obtenir une solution dont le pH était au-dessus de 4. Par conséquent, l'ajustement avec une solution de H₂SO₄ 1 M n'a pas été effectué. Après la préparation d'une solution de FeSO₄·7H₂O à 100 mg/L, un volume de 82,1 mL de cette solution a été ajouté dans la solution synthétique afin d'obtenir une concentration massique finale en Fe²⁺ de 1,649 g/L. Le détail du calcul est présenté ci-dessous :

$$M_{\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}} = 278,0146 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Fe}} = 55,845 \text{ g/mol}$$

$$V_{\text{concentré}} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+} \text{ dilué}} \times V_{\text{dilué}}}{C_{\text{Fe}^{2+} \text{ concentré}} \times \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}}}}$$

On cherche le volume de la solution concentrée à verser dans la solution finale de 1 litre.

$$V_{\text{concentré}} = \frac{1,649 \times 1}{100 \times \frac{55,845}{278,0146}} = 82,1 \text{ mL pour 1 litre de solution synthétique}$$

Après l'ajout des 82,1 mL de solution mère dans la solution synthétique, la masse de cette dernière est ajustée à 870 g. Le pH est ensuite ajusté à 2,5 par l'ajout d'environ 2 mL d'une solution de H₂SO₄ 1M.

Les carbonates de sodium et magnésium sont par la suite ajoutés à la solution dans l'ordre suivant :

- NaHCO₃ : 8,4774 g ; pH = 7,141 après 10 minutes
- MgCO₃ : 2,9120 g

La masse de la solution finale est alors complétée à 1 kg. Le pH mesuré de la solution est de 7,0 à 24,9°C. Après 3 heures d'agitation, le pH de la solution descend à 6,8. La solution est de couleur blanc-vert foncé. Après 2 jours d'agitation, le pH de la solution a été mesuré à 7,2 à 25,2°C. Cette augmentation du pH est certainement due à la dissolution du sulfate de calcium (qui prend du temps pour être complètement dissous). Le pH est par conséquent conforme au protocole de préparation du rapport BRGM (entre 7 et 8).

1.2.2. Les argilites

Les argilites utilisées dans ce travail ont été extraites du forage référencé EST 205 de Bure entre 473,8 m et 510 m¹. La composition moyenne des argilites est donnée dans le tableau ci-dessous :

Phases	Fraction massique (%)
Groupe Illite	17
Smectite	27
Kaolinite	2,6
Chlorite	2
Quartz	22
Calcite	20
Dolomite / Ankérite	3
Feldspath K	1,9
Plagioclases	1
Pyrite	0,8
Sidérite + ferrifères minéraux	1,9
Titanium minéraux	0,3
Phosphates minéraux	0,2

Tableau II-6 : composition moyenne des argilites de Bure

¹ Andra underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling ; E. Gaucher, C. ROBÉLIN, J.M Matray, G. Négrel, Y. Gros, J.F. Heitz, A. Vinsot, H. Rebours, A. Cassagnabère, A. Bouchet.

Les argilites ont été conservées à -20°C au congélateur, une procédure simple mais suffisante pour éviter l'oxydation de certaines phases, notamment la pyrite.

L'impact des argilites sur la corrosion de l'acier S235JR a été étudié par A. Romaine lors de sa thèse. Il a été considéré que les comportements en corrosion des aciers API 5L X65 et S235JR sont sensiblement les mêmes. La procédure de broyage (à l'aide d'un mortier et d'un pilon) est restée la même afin de reproduire les conditions utilisées par A. Romaine. Comme l'a montré celui-ci dans sa thèse, la granulométrie des particules broyées présente une grande dispersion (entre 0,1 et 100 μm). L'hypothèse émise pour expliquer ce phénomène est l'hétérogénéité des argilites qui se composent de phases minérales possédant des duretés différentes. Le diamètre moyen des particules est de 19 μm .

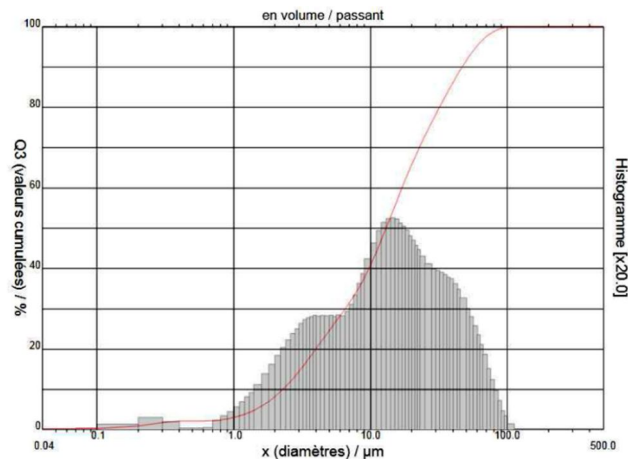


Figure II-5 : taille des particules des argilites après broyage ; granulométrie mesurée à l'aide d'un granulomètre laser de marque Cilas (modèle 1090)

Les argilites broyées ont également été analysées par micro-spectroscopie Raman.

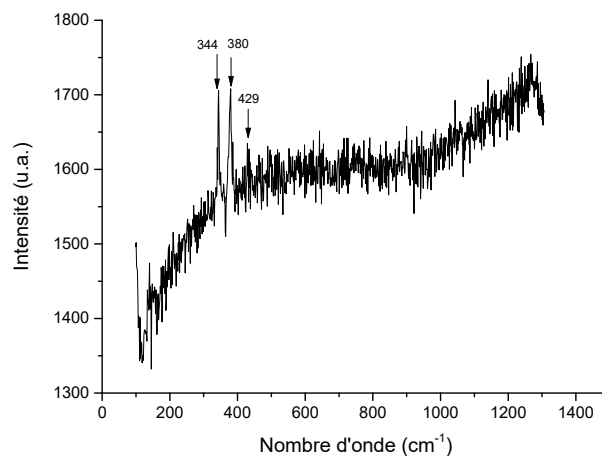


Figure II-6 : spectre Raman obtenu lors de l'analyse des argilites broyées

Les 3 pics obtenus à 344, 380 et 429 cm^{-1} sont caractéristiques de la pyrite (FeS_2), un des composants des argilites. La pyrite possède un aspect brillant facilement détectable via le microscope du spectromètre Raman. Ce composé est sensible à l'action de l'oxygène, et sa détection laisse penser que la procédure de broyage n'induit qu'une transformation limitée (la pyrite ne représente que 0,8% des argilites du COx). Les autres éléments constituant les argilites n'ont pas pu être détectés car les spectres obtenus s'accompagnent d'une importante fluorescence.

1.2.3. Le matériau de remplissage

Les différents constituants pour la préparation du matériau de remplissage² sont les suivants :

Constituants	Références	Fournisseur	Quantité (en g)
Ciment	CEM III/C 32,5 N SR CE PM NF	Calcia (usine de Rombas)	126
Fumée de silice	S95 DM	CONDENSIL	126
Bentonite	2 HS 1	LKAB Minerals	33,6
Hydrotalcite	MG 70 - PURAL	Sasol	8,4
Eau d'Evian	Evian	Grande distribution	881

Tableau II-7 : constituants pour la préparation du matériau de remplissage

La préparation du matériau de remplissage de l'espace annulaire (MREA) est réalisée à l'aide d'un malaxeur à coulis (de marque RAYNERI-VMI), de type « TURBOTEST 33/750 » équipé d'une pâle défloculante. Le protocole à suivre est le suivant :

Actions	Vitesse malaxeur	Durée (préconisée)	Durée (réelle)
Mélanger : eau Evian + bentonite + hydrotalcite	900 tr/min	10 minutes	15 minutes
Ajouter : ciment + fumée de silice	1500 tr/min	1 minute	1 minute
Repos	0 tr/min	30 secondes	30 secondes
Mélanger	2200 tr/min	5 minutes	15 minutes

Tableau II-8 : protocole de préparation du matériau de remplissage

Le protocole a été modifié avec des temps de mélange plus longs (différence entre durées préconisée et réelle) afin d'obtenir un mélange parfaitement homogène.

2. Dispositif et montage expérimentaux

Dans cette partie, les trois dispositifs utilisés dans l'ensemble de la thèse sont présentés. Les études électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un montage classique à 3 électrodes. Deux dispositifs ont été conçus pour effectuer les mesures électrochimiques :

- Dispositif 1 : il est utilisé pour la formation de produits de corrosion par polarisation anodique, les mesures de résistance de polarisation et les mesures d'impédance électrochimique.
- Dispositif 2 : il est utilisé pour les essais de couplages où 2 électrodes sont placées dans la même cellule et connectées électriquement par l'intermédiaire d'un potentiostat fonctionnant en mode ZRA (ampèremètre à résistance nulle).

Enfin, le montage conçu pour des essais plus longs (6 mois) est présenté en dernière partie de ce chapitre.

2.1. Dispositif 1

Les expériences ont été réalisées dans une cellule à double paroi avec un cryothermostat (Fisher Bioblock Scientific) pour effectuer des essais à 25°C ou 80°C. Le comportement en corrosion de l'acier est étudié à l'aide de mesures électrochimiques. Pour cela, un montage à 3 électrodes (Figure II-7) a été utilisé :

² Andra : coulis d'injection pour l'annulaire à l'extrados de l'alvéole de déchets HA ; Xavier BOURBON ; juillet 2015.

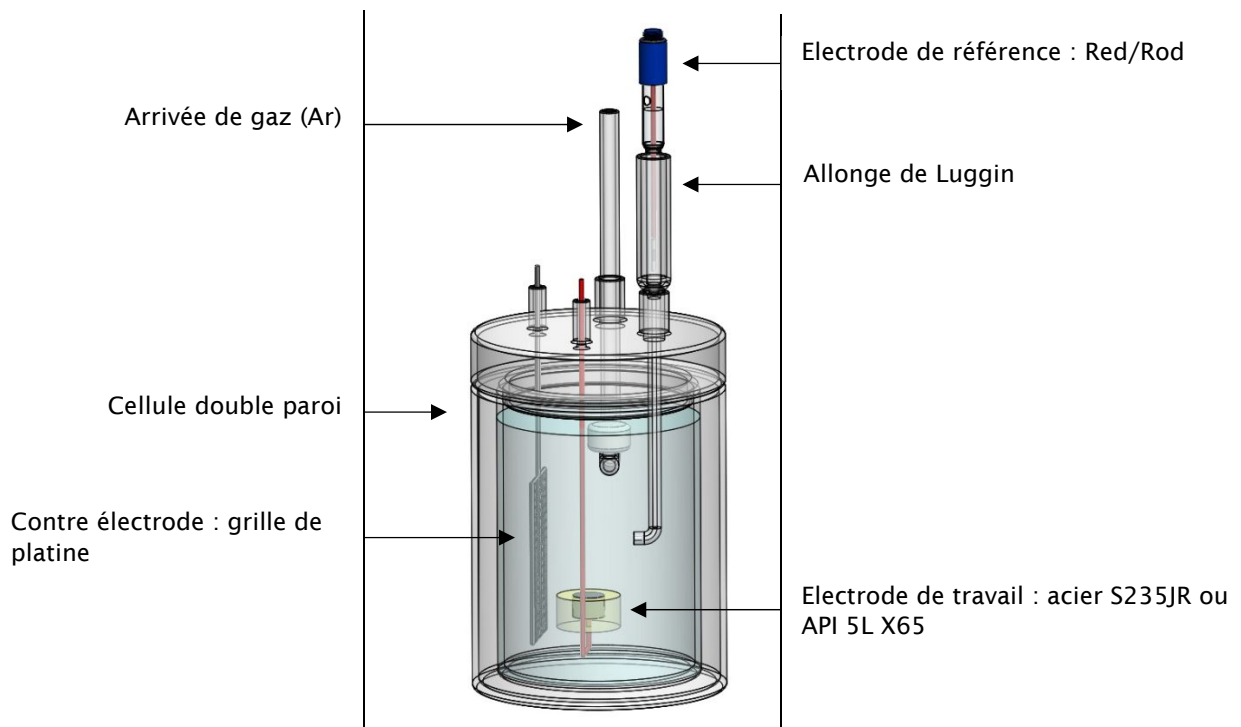


Figure II-7 : cellule électrochimique à 3 électrodes contenant une électrode d'acier recouverte de matériau de remplissage

Le montage est composé de :

- Une électrode de travail : l'acier étudié. Sa surface active de 1,76 cm² est positionnée horizontalement et orientée vers le haut.
- Une contre électrode : une grille de platine possédant une surface spécifique plus importante que la surface de l'électrode de travail. Elle est utilisée pour fermer le circuit électrique de la cellule.
- Une électrode de référence : une électrode Red/Rod fournie par la société Radiometer Analytical. Elle permet d'effectuer des mesures à 80°C ($E_{\text{Red/Rod}} = + 0,141 \text{ V/ESH}$ à 80°C). L'électrode est utilisée via un capillaire rempli d'une solution de chlorure de potassium (KCl) à 3M, qui est plongé dans la solution de la cellule. Ceci permet d'éviter à l'électrode de référence de se « décharger » trop rapidement en KCl et limite la quantité de chlorures déversée dans la solution.
- Un potentiostat VSP de marque Biologic : il permet d'enregistrer les mesures électrochimiques et de programmer les différentes séquences de mesures à réaliser.
- Un ordinateur contenant le logiciel Ec lab propre au potentiostat : il permet de réaliser les séquences à tester et de lire les résultats obtenus.

2.2. Dispositif 2

Des essais de couplage ont été réalisés avec deux électrodes d'acier recouvertes de différents produits et placées dans le même électrolyte. Le principe consiste à relier ces deux électrodes électriquement avec un potentiostat en mode ZRA pour mesurer le courant et le potentiel de couplage. Le montage utilisé est présenté Figure II-8 :

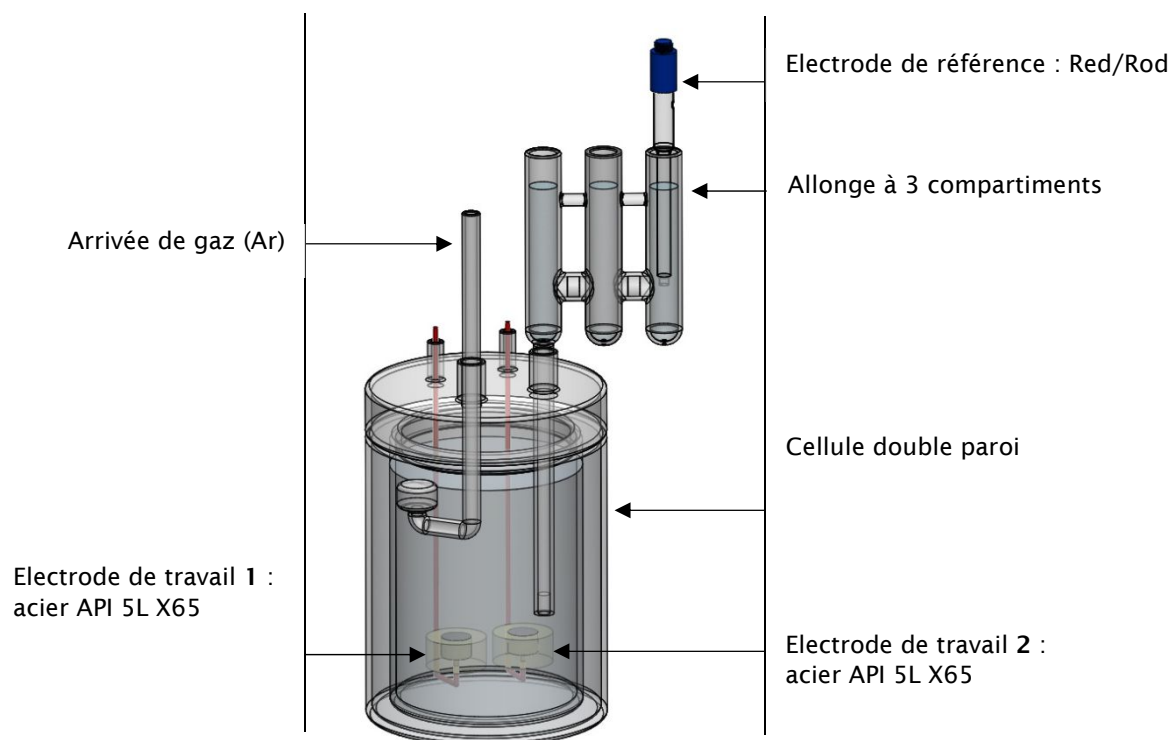


Figure II-8 : cellule électrochimique à 3 électrodes contenant deux électrodes d'acier pouvant être recouvertes de produits de corrosion différents (mode ZRA)

Remarque : l'allonge à 3 compartiments est constituée d'un premier compartiment contenant la solution testée, d'un deuxième compartiment contenant un mélange d'une solution de KCl 3M avec la solution testée (50%/50%), et d'un dernier, où se trouve l'électrode de référence, rempli d'une solution de KCl 3M.

Les différents produits de corrosion testés sont la magnétite, la mackinawite et la sidérite. Des expériences de couplage ont également été réalisées avec une première électrode recouverte d'une couche d'argilites et une seconde recouverte d'une couche de matériau de remplissage.

2.3. Essais de longue durée (6 mois)

Le principal objectif de ces essais de longue durée est d'étudier le comportement de l'acier API 5L X65 utilisé pour le chemisage dans différentes configurations où il sera amené à évoluer et notamment pour :

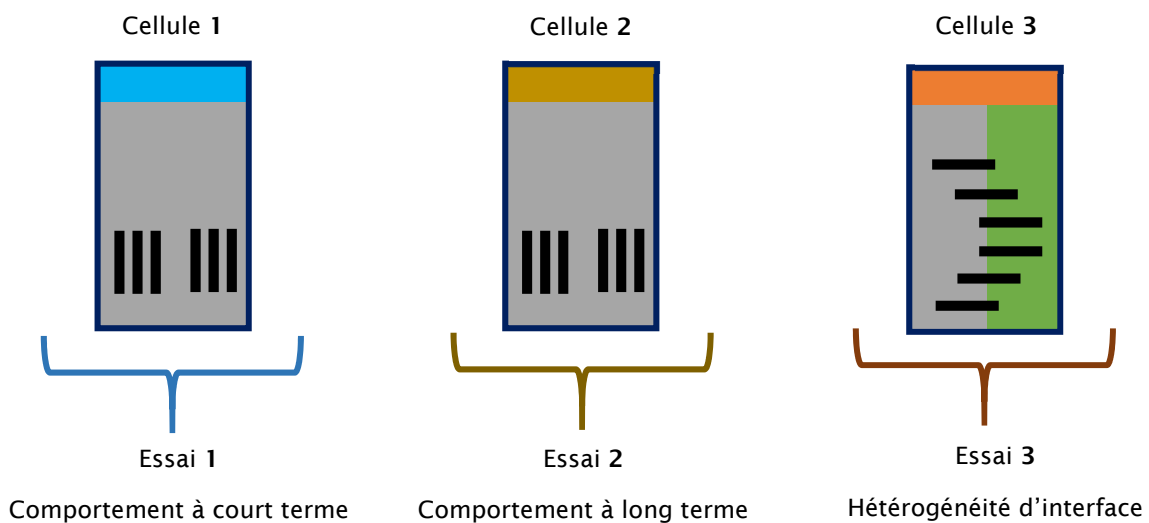
- Simuler le comportement à **court** terme de l'acier API 5L X65 du chemisage en contact avec le matériau de remplissage (à sa mise en place),
- Simuler le comportement à **long** terme de l'acier API 5L X65 du chemisage en contact avec le matériau de remplissage,
- Simuler une hétérogénéité du milieu c'est-à-dire simuler le comportement de l'acier à une interface MREA/argilites.

Pour cela, il a été choisi de réaliser 3 essais avec 6 éprouvettes en acier API 5L X65 par cellule. Les caractérisations des éprouvettes avant et après essai permettront de statuer sur le comportement de l'acier pour chaque configuration. Le Tableau II-9 récapitule les essais effectués.








	Essai 1 : dans la cellule 1	Essai 2 : dans la cellule 2	Essai 3 : dans la cellule 3
Objectif	Comportement à court terme	Comportement à long terme	Hétérogénéité d'interface
Matrice	Matériau de remplissage seul	Matériau de remplissage seul	Matériau de remplissage + argilites du COx
Eau de saturation	Solution 12 : équilibre gibbsite (sans chlorure)	Solution 15 : MREA influencé par les argilites du COx	Solution 6 : au contact du COx oxydé
Conditions	T = 80°C, milieu anoxique		
Durée	Cellule 1 : 6 mois Cellule 2 : 1 ou 2 ans	Cellule 3 : 6 mois Cellule 4 : 1 ou 2 ans	Cellule 5 : 6 mois Cellule 6 : 1 ou 2 ans

Tableau II-9 : tableau récapitulatif des essais de longue durée (6 mois). COx = Callovo-Oxfordien

Les 3 cellules de test sont les suivantes :



Légende : les dimensions des éprouvettes sont données en mm

	Eau de saturation : solution 12		Éprouvette d'acier API 5L X65 (20 mm x 40 mm x 2 mm)
	Eau de saturation : solution 15		
	Eau de saturation : solution 6		Éprouvette d'acier API 5L X65 (40 mm x 40 mm x 2 mm)
	Matériau de remplissage		
	Argilites		

La configuration des cellules (éprouvettes, porte-éprouvettes, couvercle ...) est présentée dans la suite pour chaque essai.

2.3.1. Les cellules de test pour les essais 1 et 2

Chaque cellule comporte 6 éprouvettes d'acier API 5L X65 de dimensions 20 mm x 40 mm x 2 mm.

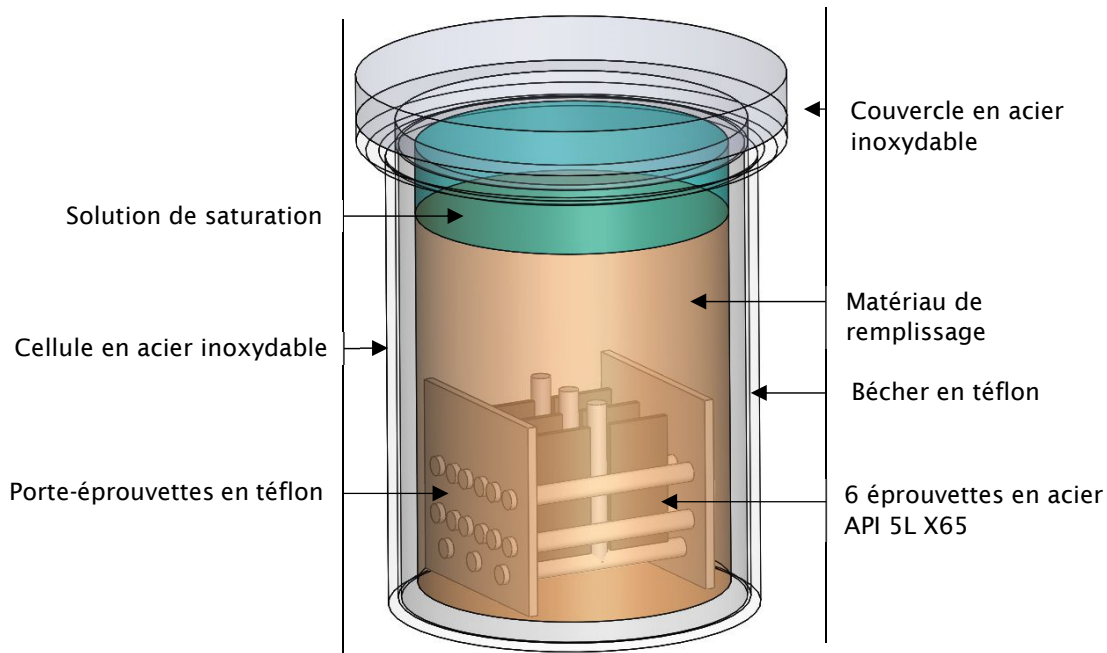


Figure II-9 : cellule de test pour les essais 1 et 2

Le dispositif est constitué d'une cellule en acier inoxydable avec un béccher en téflon à l'intérieur et un couvercle en acier inoxydable. L'étanchéité entre le bord du béccher en téflon et le fond du couvercle est assurée par un joint nitrile résistant aux solutions basiques à 80°C. A l'intérieur du béccher en téflon, un porte-éprouvettes fabriqué entièrement en téflon (inerte chimiquement) permet de positionner et maintenir les éprouvettes en acier API 5L X65 au sein du matériau de remplissage. Son utilisation va permettre d'éviter des risques de confinement que l'on pourrait rencontrer si l'on utilisait des éprouvettes trouées suspendues. L'utilisation de tiges dans la conception du porte-éprouvettes permet de réduire la zone de contact entre les éprouvettes en acier API 5L X65 et le téflon. Seule une génératrice assure le contact entre les 2 éléments. Les tiges de maintien entre les éprouvettes d'une même rangée vont permettre une meilleure tenue. La configuration du porte-éprouvettes est présentée Figure II-10 :

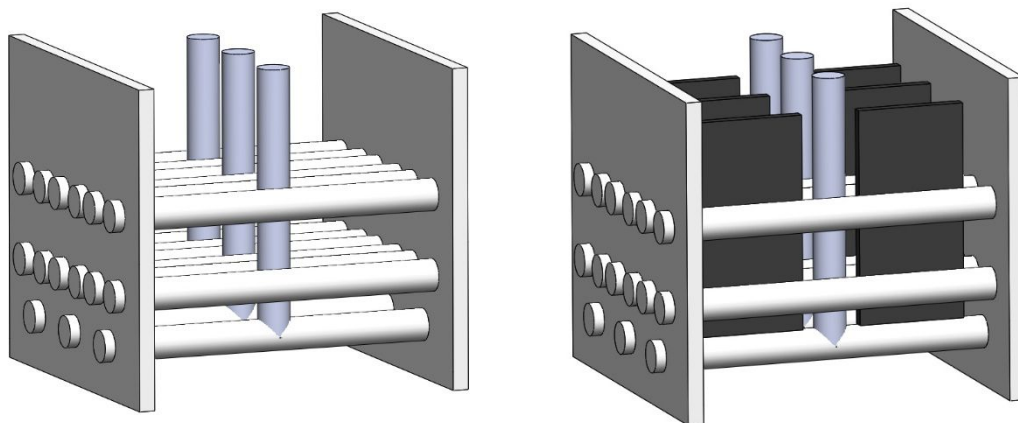


Figure II-10 : porte-éprouvettes en téflon (sans et avec éprouvettes)

Lorsque le porte-éprouvettes est positionné au fond du béccher en téflon, le matériau de remplissage est coulé lentement jusqu'à la hauteur voulue.

Le couvercle est ensuite placé, et une circulation d'azote en ciel est assurée pendant 1 heure pour retirer l'oxygène, avant de fermer complètement la cellule pour une durée de 8 semaines à 80°C. Cette étape correspond au temps nécessaire à la prise du matériau de remplissage.

A l'issue de ces 8 semaines, les cellules sont placées en boîte à gants (atmosphère inerte d'argon). Les solutions de saturation simulant un comportement à court terme (au contact du matériau de remplissage : solution 12 : cellule 1) et un comportement à long terme (au contact du matériau de remplissage influencé par le COx : solution 15 : cellule 2) sont alors versées dans les cellules.

Le détail de la préparation des solutions 12 et 15 est décrit dans la suite.

2.3.2. La cellule de test pour l'essai 3

La cellule comporte 6 éprouvettes d'acier API 5L X65 de dimensions 40 mm x 40 mm x 2 mm.

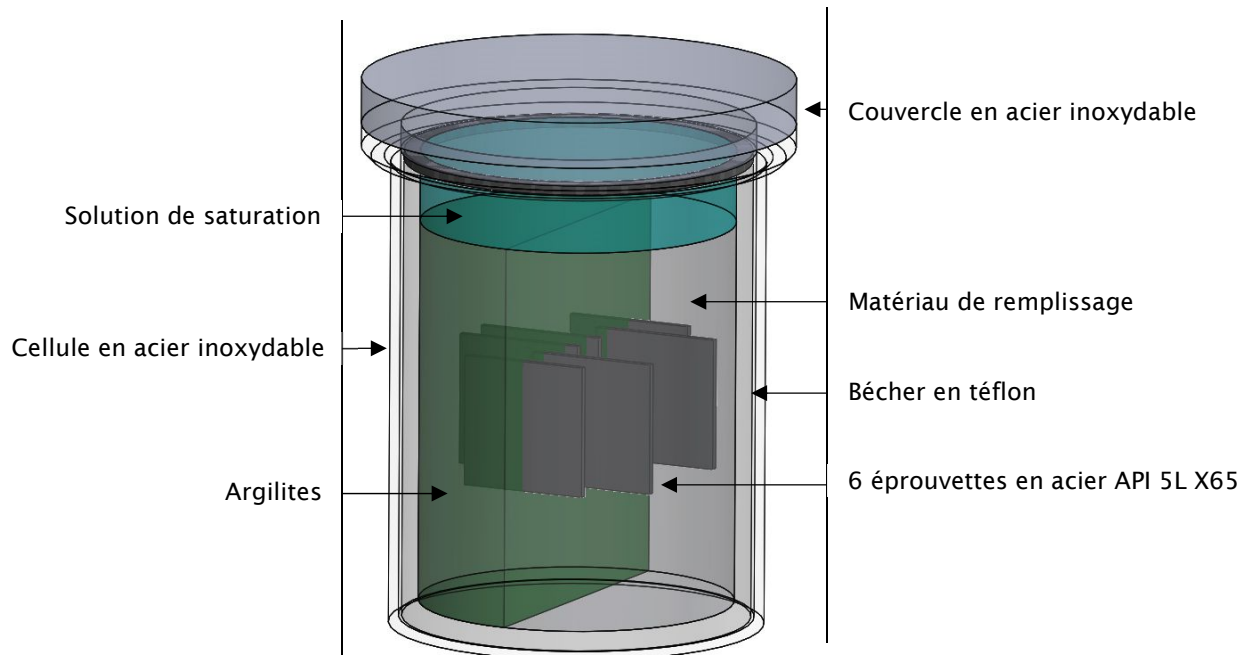


Figure II-11 : cellule de test pour l'essai 3

Tout comme pour la cellule de test des essais 1 et 2, un bûcher en téflon est incorporé dans une cellule en acier inoxydable. Cependant, aucun porte-éprouvettes n'a été utilisé pour cet essai puisque les éprouvettes ont été intégrées à la préparation du matériau de remplissage. 3 rapports de surface ont été testés comme indiqué en Figure II-12 :

- 90 % de la surface de l'éprouvette en contact du matériau de remplissage et 10% en contact des argilites (**90/10**)
- 50 % de la surface de l'éprouvette en contact du matériau de remplissage et 50% en contact des argilites (**50/50**)
- 10 % de la surface de l'éprouvette en contact du matériau de remplissage et 90% en contact des argilites (**10/90**)

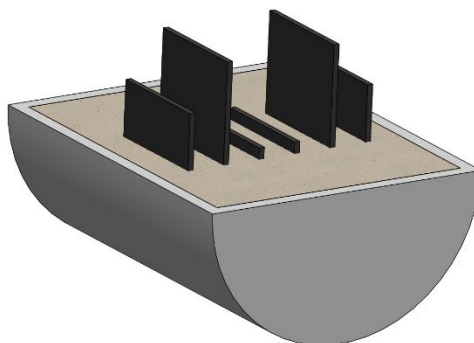


Figure II-12 : préparation des éprouvettes d'acier API 5L X65 en contact avec le MREA sur différentes fractions de leur surface

Dans un premier temps, les éprouvettes ont été suspendues dans le matériau de remplissage durant 8 semaines dans un dessiccateur à 100% d'humidité relative afin que le matériau de remplissage durcisse et permette le maintien des éprouvettes. Après ces 8 semaines, l'ensemble constitué du matériau de remplissage et des éprouvettes a été placé dans le béccher en téflon. Les argilites préalablement broyées ont ensuite été ajoutées conformément au schéma de la Figure II-11.

Après fermeture, la cellule a été placée en boîte à gants et la solution de saturation simulant une eau du COx oxydé (solution 6) a été introduite. Le détail de la préparation de cette solution est décrit ci-après.

3. Essais électrochimiques

Les différents essais électrochimiques réalisés dans ces travaux sont les suivants :

- Courbe de polarisation linéaire : permet d'obtenir les différentes cinétiques des réactions se déroulant à l'interface entre l'acier et le milieu testé (électrolyte, matériau de remplissage ...) en fonction du potentiel.
- Polarisation anodique : permet de synthétiser électrochimiquement des couches de produits de corrosion à la surface de l'acier. Différents paramètres tels que la densité de courant imposée, la composition de la solution, sont ajustés dans le but d'obtenir la couche de produits de corrosion voulue.
- Mesure de résistance de polarisation : permet d'obtenir une réponse du matériau autour du potentiel de corrosion dans le but d'avoir une valeur de résistance de polarisation, permettant par la suite d'estimer une vitesse de corrosion de l'acier dans un milieu spécifique.
- VAOCV : le principe de cette méthode consiste à appliquer une perturbation de +/- 50 mV autour du potentiel d'abandon afin de déterminer les grandeurs de potentiel et densité de courant de corrosion et ainsi estimer une valeur de vitesse de corrosion généralisée. Le principe de cette méthode est détaillé dans les références [8] et [9].
- Spectroscopie d'impédance électrochimique : permet d'obtenir des informations sur les mécanismes mis en jeu à l'interface métal/milieu lors du processus de corrosion.
- Essais de couplage : Zero Resistance Ammeter (ZRA) : permet de connaître le courant et le potentiel de couplage entre 2 électrodes d'acier recouvertes de différentes couches minérales (argilites, produits de corrosion, matériau de remplissage ...)

L'objectif de ces essais est d'étudier le comportement de l'acier dans les différentes conditions susceptibles d'être rencontrées lors de la mise en place du chemisage dans les alvéoles de stockage.

Cette partie décrit les méthodes utilisées pour étudier les mécanismes de corrosion d'un acier et plus particulièrement les méthodes permettant d'estimer la vitesse de corrosion de cet acier. Ces dernières peuvent être classées en 2 groupes :

- Les méthodes non électrochimiques (mesure de perte de masse, observations microscopiques...)
- Les méthodes électrochimiques (courbe de polarisation, résistance de polarisation, spectroscopie d'impédance...)

Avant d'expliquer les méthodes du 2^{ème} groupe, à savoir les méthodes électrochimiques, quelques notions fondamentales sur la cinétique électrochimique sont exposées dans ce qui suit.

3.1. Processus électrochimiques

La Figure II-13 illustre les différentes étapes successives de la transformation d'une espèce A en une espèce B :

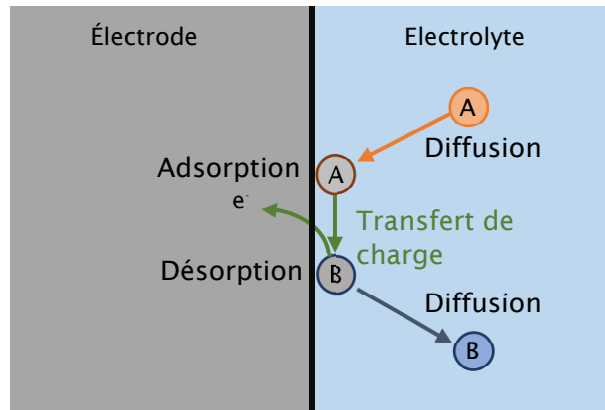


Figure II-13 : réaction électrochimique à l'interface métal/électrolyte

Dans le cas d'une solution non agitée, l'espèce A de la solution arrive à la surface de l'électrode soit par diffusion, soit par migration, soit via les deux processus, puis elle s'adsorbe à l'interface. Elle échange un ou plusieurs électrons avec l'électrode par une réaction d'oxydation ou de réduction. Cette étape peut être scindée en plusieurs réactions élémentaires. C'est l'étape de transfert de charges. L'espèce B résultante de la réaction quitte la surface de l'électrode et diffuse vers l'électrolyte. La réaction globale est donc divisée en 5 étapes :

- 2 étapes de diffusion (de l'espèce A et de l'espèce B)
- 1 étape d'adsorption (de l'espèce A)
- 1 étape de transfert de charge
- 1 étape de désorption (de l'espèce B)

Etant donné que la réaction est constituée d'étapes consécutives, l'étape la plus lente détermine la vitesse globale de réaction. Par conséquent, les points qui vont suivre porteront sur les différentes cinétiques électrochimiques qui contrôlent la vitesse globale de réaction.

3.1.1. Vitesse de corrosion

Dans le cadre de ce travail, la vitesse de corrosion est le critère principal permettant d'évaluer les systèmes testés. La vitesse d'une réaction électrochimique $\text{Red} = \text{Ox} + z\text{e}^-$ est définie par :

$$v = \frac{1}{z} \frac{dn_e}{dt} = \frac{1}{z} \frac{d}{dt} \left(\frac{Q}{N_A e} \right) = \frac{1}{zF} \frac{dQ}{dt} \quad (\text{en mol/s})$$

Où z est le nombre de charges électroniques échangées dans chaque transfert élémentaire, n_e le nombre de mole d'électrons et Q , la quantité de charges échangées.

N_A représente le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$) et e la charge de l'électron $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C. Le produit $N_A \cdot e$ est appelé la « constante de Faraday » et est représenté par F (96485 C.mol⁻¹).

On en déduit la relation suivante entre le courant parcourant l'électrode et la vitesse de réaction :

$$I = zFv$$

L'expression de la vitesse de corrosion d'un métal, en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, est alors la suivante :

$$V_{\text{corr}} = j_{\text{corr}} \frac{M}{n \times \rho \times F} \quad (1)$$

Avec :

V_{corr} : la vitesse de corrosion (cm/s)

j_{corr} : la densité de courant de corrosion (A/cm^2) (rappelons que $j_{\text{corr}} = I_{\text{corr}}/S$ où S est la surface de l'électrode)

M : la masse atomique (55,85 g/mol pour le fer)

z : le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction (2 pour le cas du fer)

ρ : la masse volumique ($7,87 \text{ g/cm}^3$ pour le fer)

3.1.2. Transfert de charge

Le processus le plus important est le transfert de charge, c'est-à-dire le passage du courant à travers l'interface électrolyte/électrode. Le phénomène de transfert de charge se traduit par le départ d'un ou plusieurs électrons lors d'une réaction d'oxydation ou l'arrivée d'un ou plusieurs électrons lors d'une réaction de réduction.

3.1.3. Diffusion

La diffusion est le déplacement d'une espèce chimique sous l'effet d'un gradient de concentration. La consommation d'une espèce dissoute à la surface d'une électrode entraîne d'une manière générale l'apparition, au voisinage de celle-ci, d'un gradient de concentration, qui engendre ainsi un processus de diffusion permettant à la réaction électrochimique qui consomme cette substance de se poursuivre. Le phénomène de diffusion peut donc contrôler plus ou moins partiellement la vitesse du processus électrochimique. A la limite, la concentration de l'espèce réactive à la surface de l'électrode peut s'annuler. Le processus est alors totalement contrôlé par la diffusion.

3.1.4. Cinétique mixte

Le processus cathodique est souvent partiellement limité par la diffusion. La densité de courant peut être exprimée dans ce cas par l'équation de Koutecky-Levich [10] :

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_L} + \frac{1}{j_\infty}$$

Où j_∞ indique la densité du courant d'apport de l'espèce suffisamment rapide et j_L représente la densité de courant limite de diffusion. En traçant la courbe $j=f(E)$ et en évaluant la valeur de j_L à partir de la courbe de polarisation (à surtension suffisamment élevée où le palier de diffusion est bien défini), il est alors possible de calculer les courbes j_∞ en fonction du potentiel.

3.2. Méthodes électrochimiques

3.2.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont obtenues en faisant varier le potentiel appliqué à une électrode de travail (électrode d'acier dans notre cas) sur une plage allant de -500 mV à +500 mV par rapport au potentiel d'abandon. Il est nécessaire que le potentiel d'abandon soit stable, c'est-à-dire qu'il faut attendre que l'électrode ait atteint un état stationnaire dans la solution où elle a été immergée. Pour réaliser la courbe de polarisation, le balayage du potentiel s'effectue dans un premier temps vers la partie cathodique (jusqu'à -500 mV), puis repart de la dernière valeur cathodique (E_{ab} -500 mV) pour balayer cette fois tout le domaine d'étude : -500 mV/ E_{ab} \rightarrow +500 mV/ E_{ab} . Cette méthode a l'avantage de mettre en évidence les différents états (actif ou passif) d'un acier recouvert par un matériau (cimentaire dans notre cas). La vitesse de balayage du potentiel doit être suffisamment faible pour que le système soit en quasi-équilibre.

Quelques notions fondamentales sont décrites ci-dessous pour comprendre comment obtenir la valeur de densité de courant de corrosion (j_{corr}) permettant par la suite de remonter à la vitesse de corrosion présentée en équation (1) par la loi de Faraday.

La densité de courant étant mesurée de façon globale, les descriptions suivantes concernent la vitesse de corrosion moyenne sur toute la surface de l'électrode.

La corrosion est un processus d'oxydation dont la densité de courant est égale à j_{corr} . La loi de Faraday indique alors :

$$V_{corr} = j_{corr} \frac{M}{z \times \rho \times F} \quad (1)$$

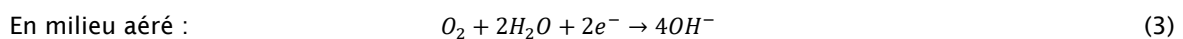
Où ρ et M sont la masse volumique et la masse atomique du métal (l'acier dans notre cas).

Un processus de corrosion est constitué de 2 réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal, et l'autre à la réduction d'une espèce présente dans la solution :

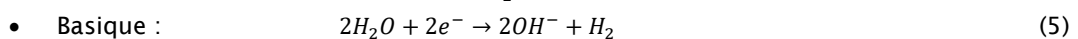
Réaction d'oxydation :



Réaction de réduction :



En milieu désaéré :



Le courant global résulte de la somme des courants anodiques et des courants cathodiques. En d'autres termes, la dissolution du métal (réaction d'oxydation) produit des électrons qui sont consommés par le processus cathodique. Alors, au potentiel de corrosion, la densité de courant globale vaut :

$$j = j_a + j_c = 0 \quad (6)$$

Où j_a est la densité de courant anodique et j_c est la densité de courant cathodique, ayant une valeur négative selon les recommandations de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

A des potentiels supérieurs au potentiel de corrosion, $j_a > |j_c|$, et donc $j > 0$. A des potentiels inférieurs au potentiel de corrosion, la densité de courant cathodique est la plus élevée et donc $j < 0$.

Si les 2 processus (anodique et cathodique) suivent la loi de Tafel, c'est-à-dire s'ils sont contrôlés

uniquement par le transfert de charge, et si les deux courants sont simplement additifs sans interactions entre eux, l'équation (6) peut être exprimée selon Stern et Geary [11] :

$$j = j_a + j_c = j_{a,0}e^{(\beta_a E)} + j_{c,0}e^{(\beta_c E)} \quad (7)$$

Le coefficient de Tafel β est exprimé en V^{-1} .

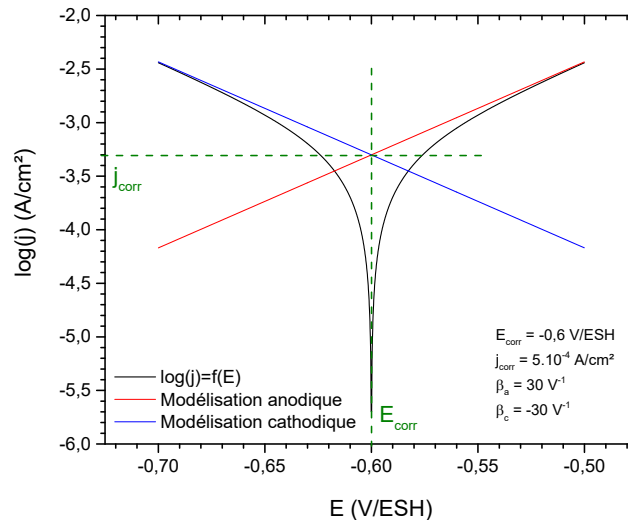


Figure II-14 : courbe de polarisation et droites de Tafel correspondant aux processus anodique et cathodique

Au potentiel de corrosion (E_{corr}), le courant global est nul et l'équation (7) peut être réécrite sous la forme :

$$j = j_a + j_c = j_{corr}e^{\beta_a(E-E_{corr})} - j_{corr}e^{\beta_c(E-E_{corr})} \quad (8)$$

Dans cette équation, j_{corr} est la densité de courant de corrosion. L'analyse des courbes de polarisation par la méthode des droites de Tafel permet de déterminer les valeurs de densité de courant de corrosion (j_{corr}) et le potentiel de corrosion (E_{corr}), comme l'illustre la figure 14. En effet pour des potentiels éloignés de E_{corr} , les composantes j_a et j_c décrivent chacune une droite et en extrapolant ces droites leur intersection donne directement les valeurs de j_{corr} et E_{corr} [12]. La vitesse de corrosion du système peut alors être estimée à l'aide de la loi de Faraday.

Cette méthode est valable pour les hypothèses suivantes :

- La cinétique de chacune des 2 réactions (anodique et cathodique) est contrôlée uniquement par le transfert de charges dans tout le domaine de potentiel exploré.
- La corrosion est uniforme (généralisée) et les aires des différentes zones (anodiques et cathodiques) sont constantes en fonction du potentiel.

Le point limitant de cette méthode est les fortes variations de potentiel imposées à l'électrode entraînant une modification de l'interface électrode/milieu. Pour pallier ce dernier point, une méthode baptisée VAOC (pour « voltammetry around open circuit potential ») est utilisée et décrite dans la suite de ce chapitre.

3.2.2. Polarisation anodique

L'essai de polarisation anodique par courant imposé consiste à appliquer une densité de courant (mode galvanostatique) à l'électrode de travail dans le but de former des produits de corrosion à sa surface. Les densités de courant testées dans ces travaux sont $50 \mu\text{A/cm}^2$ et $200 \mu\text{A/cm}^2$. Imposer un courant permet de maintenir constante la quantité de fer dissous et donc de maintenir la vitesse de

croissance d'une couche de produits de corrosion à une valeur raisonnable. Cependant, le mode galvanostatique ne permet pas de contrôler le potentiel et par conséquent les réactions pouvant avoir lieu sur la surface de l'acier.

3.2.3. Résistance de polarisation

Cette technique consiste à effectuer un balayage lent sur une plage faible de potentiel ($\pm 10 - 15$ mV) autour du potentiel d'abandon. Le domaine étudié correspond en principe à une partie linéaire de la courbe $j = f(E)$. Il est alors possible d'extraire la valeur de la résistance de polarisation R_p , qui correspond à l'inverse de la pente de la courbe $j = f(E)$ à $E = E_{\text{corr}}$. Le courant de corrosion peut être déduit de la valeur de résistance de polarisation mais la relation entre les deux grandeurs physiques dépend de la nature des processus qui contrôlent les réactions anodique et cathodique. Ce point est détaillé plus loin.

Il est également important de rappeler que même si le courant global de la réaction est nul au potentiel de corrosion, il est impossible d'éliminer la contribution de la chute ohmique. Cette contribution conduit à l'équation (9) :

$$\frac{dU}{dj} = \frac{dE}{dj} + R_e \quad (9)$$

Où U représente le potentiel mesuré et R_e la résistance d'électrolyte.

Ainsi, la résistance de polarisation déterminée en présence d'une forte chute ohmique R_p' est égale à :

$$R_p' = R_p + R_e \quad (10)$$

Pour conclure sur cette méthode, la résistance de polarisation permet d'effectuer une mesure rapide et peu perturbante pour le système, étant donné que l'amplitude de la variation de potentiel autour du potentiel de corrosion est faible. Cependant, la détermination précise de la valeur de la densité de courant de corrosion implique que soient connus les facteurs contrôlant les cinétiques anodique et cathodique.

3.2.4. Voltammetry Around Open Circuit Potential (VAOCP)

La détermination des vitesses de corrosion par les méthodes électrochimiques "traditionnelles" implique généralement la modification du potentiel de l'électrode de travail. Pour pallier à ce problème, les variations de potentiel doivent être maintenues à un faible niveau permettant de limiter les modifications de l'interface électrode/électrolyte et d'obtenir des renseignements sur les processus qui se déroulent réellement autour du potentiel d'abandon. C'est typiquement le principe de la mesure de résistance de polarisation généralement réalisée à ± 15 mV autour du potentiel d'abandon. Cependant, cette méthode ne permet pas d'obtenir des informations sur les cinétiques des réactions anodique et cathodique. La méthode baptisée « VAOCP » (voltammetry around open circuit potential), consiste à réaliser une courbe de polarisation sur une plage de potentiel beaucoup plus faible (± 50 mV) pour minimiser la perturbation de l'interface électrode/milieu [13]. Les résultats obtenus par cette polarisation modérée impliquent la réalisation d'un ajustement mathématique de la courbe expérimentale avec une courbe théorique. En fonction de la cinétique de réaction du système (transfert de charges, diffusion ou contrôle mixte), l'équation de la courbe théorique diffère. Ces différents cas sont présentés plus loin dans ce chapitre avec les équations propres à chaque loi cinétique.

3.2.4.1. Réactions anodique et cathodique uniquement contrôlées par le transfert de charge

L'expression du courant total et la relation entre la densité de courant de corrosion et la résistance de polarisation pour cette cinétique sont présentées ci-dessous :

Expression du courant total

$$j_a = j_{a,0} e^{\beta_a E} \text{ et } j_c = j_{c,0} e^{\beta_c E} \quad (11) \text{ et } (12)$$

$$A E = E_{corr}, j = j_a + j_c \text{ avec } j_a = -j_c = j_{corr}$$

Les densités de courant d'échange anodique et cathodique peuvent donc être exprimées en fonction de j_{corr} et E_{corr} :

$$j_{a,0} = j_{corr} e^{-\beta_a E_{corr}} \text{ et } j_{c,0} = -j_{corr} e^{-\beta_c E_{corr}} \quad (13) \text{ et } (14)$$

En intégrant (13) et (14) dans (11) et (12), on obtient alors :

$$j_a = j_{corr} e^{\beta_a (E - E_{corr})} \text{ et } j_c = -j_{corr} e^{\beta_c (E - E_{corr})}$$

On trouve donc l'expression de la densité de courant suivante :

$$j = j_{corr} [e^{\beta_a (E - E_{corr})} - e^{\beta_c (E - E_{corr})}]$$

Relation j_{corr} / R_p

A présent, voyons comment déterminer la valeur de résistance de polarisation à partir de la valeur de densité de courant de corrosion.

$$\text{On sait que : } \frac{1}{R_p} = \left(\frac{dj}{dE} \right)_{E=E_{corr}} \text{ avec d'autre part : } j = j_a + j_c \rightarrow \frac{dj}{dE} = \frac{dj_a}{dE} + \frac{dj_c}{dE}$$

Avec les expressions des densités de courant anodique et cathodique déjà exprimées, on a :

$$\left. \begin{aligned} \frac{dj_a}{dE} &= \frac{d}{dE} (j_{corr} e^{\beta_a (E - E_{corr})}) \\ \frac{dj_a}{dE} &= \beta_a j_{corr} e^{\beta_a (E - E_{corr})} \end{aligned} \right| \begin{aligned} \frac{dj_c}{dE} &= \frac{d}{dE} (-j_{corr} e^{\beta_c (E - E_{corr})}) \\ \frac{dj_c}{dE} &= -\beta_c j_{corr} e^{\beta_c (E - E_{corr})} \end{aligned}$$

A $E = E_{corr}$, on trouve :

$$\frac{1}{R_p} = j_{corr} (\beta_a e^0 - \beta_c e^0) = j_{corr} (\beta_a - \beta_c)$$

D'où la relation de Stern et Geary :

$$R_p = \frac{1}{j_{corr} (\beta_a - \beta_c)}$$

La densité de courant de corrosion peut donc être déduite de la résistance de polarisation si les coefficients de Tafel anodique et cathodique sont connus.

3.2.4.2. Réaction anodique contrôlée par le transfert de charge et réaction cathodique en contrôle diffusionnel pur

Comme vu dans le premier cas, la réaction anodique est contrôlée par une cinétique de transfert de charges. La réaction cathodique dans ce deuxième cas, est quant à elle contrôlée par un phénomène de diffusion. Cette situation est favorisée quand la surface de l'électrode est recouverte d'une couche minérale isolante électriquement qui entrave le transport de l'oxygène. Dans notre cas, il peut s'agir de la couche de produits de corrosion, du matériau de remplissage ou d'argilites.

La courbe présentée en Figure II-15 illustre ce second cas :

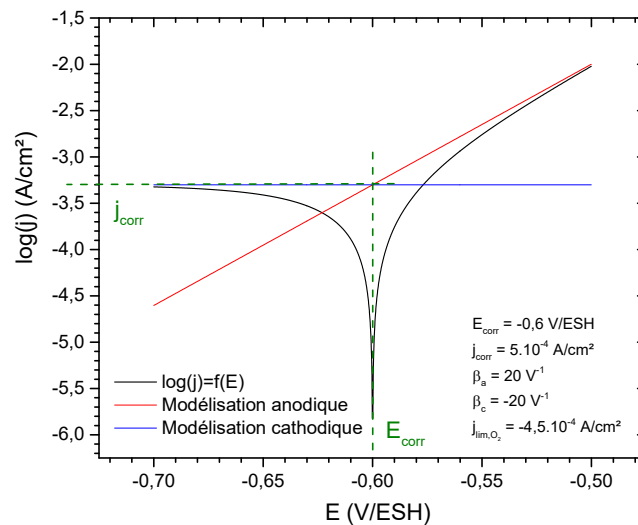


Figure II-15 : courbe de polarisation où la réaction anodique est contrôlée par le transfert de charges et la réaction cathodique par la diffusion

L'expression du courant total et la relation entre la densité de courant de corrosion et la résistance de polarisation sont présentées dans les paragraphes suivants.

Expression du courant total

$$j_a = j_{a,0} e^{\beta_a E} \text{ et } j_c = j_{lim,O_2} \quad (15) \text{ et } (16)$$

$$A E = E_{corr}, j = j_a + j_c \text{ avec } j_a = -j_c = j_{corr}$$

Les densités de courant d'échange anodique et cathodique peuvent donc être exprimées en fonction de j_{corr} et E_{corr} :

$$j_{a,0} = j_{corr} e^{-\beta_a E_{corr}} \text{ et } j_{lim,O_2} = -j_{corr} \quad (17) \text{ et } (18)$$

En intégrant (17) et (18) dans (15) et (16), on obtient alors :

$$j_a = j_{corr} e^{\beta_a (E - E_{corr})} \text{ et } j_c = -j_{corr}$$

On trouve donc l'expression de la densité de courant suivante :

$$j = j_{corr} [e^{\beta_a (E - E_{corr})} - 1]$$

Relation j_{corr} / R_p

$$\text{On sait que : } \frac{1}{R_p} = \left(\frac{dj}{dE} \right)_{E=E_{corr}} \text{ avec d'autre part : } j = j_a + j_c \rightarrow \frac{dj}{dE} = \frac{dj_a}{dE} + \frac{dj_c}{dE}$$

Avec les expressions des densités de courant anodique et cathodique déjà exprimées, on a :

$$\frac{dj_a}{dE} = \frac{d}{dE} (j_{corr} e^{\beta_a (E - E_{corr})}) \text{ et donc : } \frac{dj_a}{dE} = \beta_a j_{corr} e^{\beta_a (E - E_{corr})}$$

$$\frac{dj_c}{dE} = \frac{d}{dE} (-j_{corr}) \text{ et donc : } \frac{dj_c}{dE} = 0$$

A $E = E_{corr}$, on trouve :

$$\frac{1}{R_p} = j_{corr} (\beta_a e^0) = j_{corr} \beta_a$$

D'où :

$$R_p = \frac{1}{j_{corr} \beta_a}$$

On note que la densité de courant de corrosion peut ici être déduite de la résistance de polarisation si le coefficient de Tafel anodique est connu.

3.2.4.3. Réaction anodique contrôlée par le transfert de charge et réaction cathodique constituée par la réduction de l'oxygène contrôlée par diffusion et la réduction de l'eau contrôlée par transfert de charge

Dans ce cas, la branche anodique est toujours contrôlée par le transfert de charges. En revanche, la réaction cathodique inclut, outre la réduction de l'oxygène, celle de l'eau. Une telle situation correspond à un milieu désaéré proche de l'anoxie. Une courbe type est présentée en Figure II-16 :

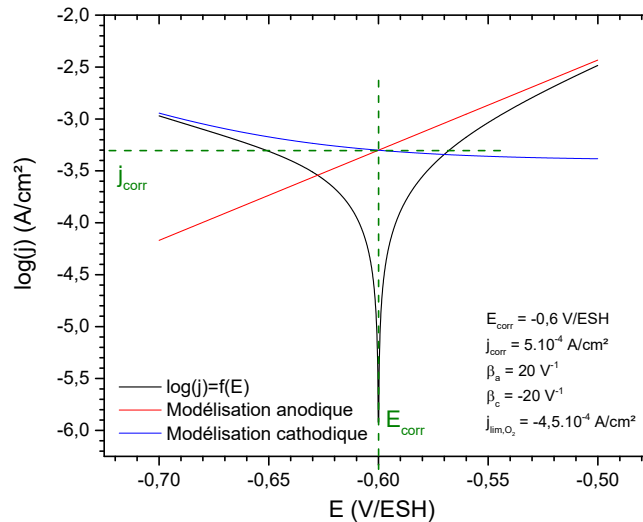


Figure II-16 : courbe de polarisation où la réaction anodique est contrôlée par le transfert de charges tandis que la réaction cathodique inclut la réduction de l'oxygène, contrôlée par la diffusion, et la réduction de l'eau, contrôlée par le transfert de charge

L'expression du courant total et la relation entre la densité de courant de corrosion et la valeur de résistance de polarisation sont présentées dans les paragraphes suivants.

Expression du courant total

$$j_a = j_{a,0} e^{\beta_a E} \text{ et } j_c = j_{c,H_2O} + j_{lim,O_2} = j_{c,0} e^{\beta_c E} + j_{lim,O_2} \quad (19) \text{ et } (20)$$

$$A E = E_{corr}, j = j_a + j_c \text{ avec } j_a = -j_c = j_{corr}$$

Les densités de courant d'échange anodique et cathodique peuvent donc être exprimées en fonction de j_{corr} et E_{corr} :

$$j_{a,0} = j_{corr} e^{-\beta_a E_{corr}} \text{ et } j_{c,0} = -(j_{corr} + j_{lim,O_2}) e^{-\beta_c E_{corr}} \quad (21) \text{ et } (22)$$

En intégrant (21) et (22) dans (19) et (20), on obtient alors :

$$j_a = j_{corr} e^{\beta_a (E - E_{corr})} \text{ et } j_c = -(j_{corr} + j_{lim,O_2}) e^{\beta_c (E - E_{corr})} + j_{lim,O_2}$$

On trouve donc l'expression de la densité de courant suivante :

$$j = j_{corr} [e^{\beta_a (E - E_{corr})} - e^{\beta_c (E - E_{corr})}] + j_{lim,O_2} [1 - e^{\beta_c (E - E_{corr})}]$$

Relation j_{corr} / R_p

On sait que : $\frac{1}{R_p} = \left(\frac{dj}{dE} \right)_{E=E_{corr}}$

$$j = j_a + j_c \rightarrow \frac{dj}{dE} = \frac{dj_a}{dE} + \frac{dj_c}{dE}$$

Avec les expressions des densités de courant anodique et cathodique déjà exprimées on a :

$$\frac{dj_a}{dE} = \frac{d}{dE} (j_{corr} e^{\beta_a(E-E_{corr})}) \text{ et donc : } \frac{dj_a}{dE} = \beta_a j_{corr} e^{\beta_a(E-E_{corr})}$$

$$\frac{dj_c}{dE} = \frac{d}{dE} (-(j_{corr} + j_{lim,O_2}) e^{\beta_c(E-E_{corr})} + j_{lim,O_2}) \text{ et donc : } \frac{dj_c}{dE} = -\beta_c (j_{corr} + j_{lim,O_2}) e^{\beta_c(E-E_{corr})}$$

A $E = E_{corr}$, on trouve :

$$\frac{1}{R_p} = j_{corr} \beta_a e^0 - \beta_c (j_{corr} + j_{lim,O_2}) e^0 = j_{corr} (\beta_a - \beta_c) + j_{lim,O_2} \beta_c$$

D'où :

$$R_p = \frac{1}{j_{corr} (\beta_a - \beta_c) + j_{lim,O_2} \beta_c}$$

Cette expression, très complexe, est difficilement utilisable en pratique.

3.2.4.4. Réaction anodique contrôlée par le transfert de charges et réaction cathodique de réduction du dioxygène sous contrôle mixte (transfert de charges / diffusion)

Comme toutes les autres cinétiques abordées jusqu'à présent, la réaction anodique est contrôlée par le transfert de charges. La réaction cathodique de réduction de l'oxygène est quant à elle sous contrôle mixte, c'est-à-dire qu'elle n'est que partiellement contrôlée par la diffusion. Cette situation est celle que l'on rencontre le plus fréquemment en milieu aéré. Une courbe de polarisation typique est présentée en Figure II-17.

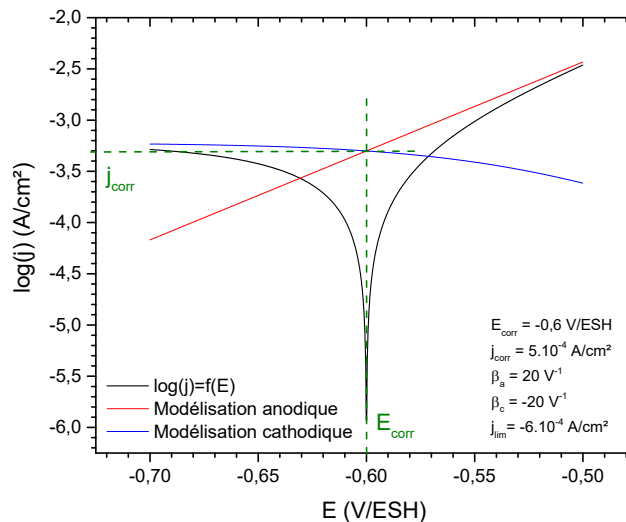


Figure II-17 : courbe de polarisation de la réaction anodique contrôlée par le transfert de charges et la réaction cathodique de réduction du dioxygène sous contrôle mixte

Comme pour les cas précédents, la densité de courant anodique est décrite par la loi de Tafel. La densité de courant cathodique est, elle, exprimée à partir de la relation de Koutecky-Levich.

Expression du courant total

$$j_a = j_{a,0} e^{\beta_a E} \text{ et } \frac{1}{j_c} = \frac{1}{j_{lim}} + \frac{1}{j_{ct,O_2}} = \frac{1}{j_{lim}} + \frac{1}{j_{c,0} e^{\beta_c E}} \quad (23) \text{ et } (24)$$

$$\text{A } E = E_{corr}, j = j_a + j_c \text{ avec } j_a = -j_c = j_{corr}.$$

Les densités de courant d'échange anodique et cathodique peuvent donc être exprimées en fonction de j_{corr} et E_{corr} :

$$j_{a,0} = j_{corr} e^{-\beta_a E_{corr}} \text{ et } -\frac{1}{j_{corr}} = \frac{1}{j_{lim}} + \frac{1}{j_{c,0} e^{\beta_c E_{corr}}} \leftrightarrow -\left(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}}\right) = \frac{1}{j_{c,0} e^{\beta_c E_{corr}}} \quad (25) \text{ et } (26)$$

$$\leftrightarrow j_{c,0} = \frac{-e^{-\beta_c E_{corr}}}{\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}}}$$

En intégrant (25) et (26) dans (23) et (24), on obtient :

$$j_a = j_{corr} e^{\beta_a (E - E_{corr})} \text{ et } \frac{1}{j_c} = \frac{1}{j_{lim}} - \frac{1}{\frac{e^{\beta_c (E - E_{corr})}}{\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}}}} \leftrightarrow \frac{1}{j_c} = \frac{1}{j_{lim}} - \left(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}}\right) e^{-\beta_c (E - E_{corr})}$$

$$\leftrightarrow j_c = \frac{1}{\frac{1}{j_{lim}} - \left(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}}\right) e^{-\beta_c (E - E_{corr})}}$$

On trouve donc l'expression de la densité de courant suivante :

$$j = j_{corr} e^{\beta_a (E - E_{corr})} + \frac{1}{\frac{1}{j_{lim}} - \left(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}}\right) e^{-\beta_c (E - E_{corr})}}$$

Relation j_{corr} / R_p

On sait que : $\frac{1}{R_p} = \left(\frac{dj}{dE}\right)_{E=E_{corr}}$ avec d'autre part : $j = j_a + j_c \rightarrow \frac{dj}{dE} = \frac{dj_a}{dE} + \frac{dj_c}{dE}$

Avec les expressions des densités de courant anodique et cathodique déjà exprimées on a :

Pour la partie anodique :

$$\frac{dj_a}{dE} = \frac{d}{dE} j_{corr} e^{\beta_a (E - E_{corr})} \text{ et donc : } \frac{dj_a}{dE} = \beta_a j_{corr} e^{\beta_a (E - E_{corr})}$$

A $E = E_{corr}$, on trouve : $\frac{1}{R_{p(a)}} = \beta_a j_{corr}$

Pour la partie cathodique :

$$\frac{dj_c}{dE} = \frac{d}{dE} \frac{1}{\frac{1}{j_{lim}} - \left(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}}\right) e^{-\beta_c (E - E_{corr})}}$$

$$\frac{dj_c}{dE} = \frac{-\frac{d}{dE} \left(\frac{1}{j_{lim}} - \left(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}}\right) e^{-\beta_c (E - E_{corr})}\right)}{\left[\frac{1}{j_{lim}} - \left(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}}\right) e^{-\beta_c (E - E_{corr})}\right]^2}$$

$$\frac{dj_c}{dE} = \frac{-\left(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}}\right) \beta_c e^{-\beta_c (E - E_{corr})}}{\left[\frac{1}{j_{lim}^2} - \frac{2}{j_{lim}} \left(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}}\right) e^{-\beta_c (E - E_{corr})} + \left(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}}\right)^2 e^{-2\beta_c (E - E_{corr})}\right]}$$

A $E = E_{corr}$, on trouve :

$$\frac{1}{R_{p(c)}} = \frac{-\beta_c \left(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}}\right)}{\left[\frac{1}{j_{lim}^2} - \frac{2}{j_{lim} j_{corr}} - \frac{2}{j_{lim}^2} + \frac{1}{j_{corr}^2} + \frac{2}{j_{lim} j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}^2}\right]}$$

$$\frac{1}{R_{p(c)}} = \frac{-\beta_c \left(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}}\right)}{\left[\frac{1}{j_{corr}^2}\right]}$$

Avec les expressions de $R_p(a)$ et $R_p(c)$, on obtient :

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_{p(a)}} + \frac{1}{R_{p(c)}}$$

$$\frac{1}{R_p} = \beta_a j_{corr} + \frac{-\beta_c \left(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}} \right)}{\left[\frac{1}{j_{corr^2}} \right]}$$

$$\frac{1}{R_p} = \frac{\beta_a j_{corr}}{\left[\frac{1}{j_{corr^2}} \right]} + \frac{-\beta_c \left(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}} \right)}{\left[\frac{1}{j_{corr^2}} \right]}$$

$$R_p = \frac{\frac{1}{j_{corr^2}}}{\left[\frac{\beta_a}{j_{corr}} - \beta_c \left(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}} \right) \right]} \text{ soit :}$$

$$R_p = \frac{1}{-\beta_c j_{corr^2} \left(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}} \right) + \beta_a}$$

Cette expression, très complexe, est difficilement utilisable en pratique.

3.2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les processus se déroulant à l'interface métal/milieu sont nombreux : transfert de charges, transport de matière, électrosorption... La spectroscopie d'impédance électrochimique est, comme les autres méthodes décrites ci-dessus, une méthode permettant d'estimer la vitesse de corrosion. La mesure d'impédance consiste à étudier la réponse de l'électrode à un signal alternatif avec différentes fréquences permettant de distinguer les différents processus qui se déroulent à l'interface selon leur temps de relaxation. Elle permet également d'adopter une approche dynamique pour analyser des systèmes électrochimiques plus complexes.

Avant de présenter le principe et les généralités sur l'impédance électrochimique, il est important de noter que l'impédance est une grandeur définie pour un système linéaire.

Dans le cas d'un système linéaire, la mesure d'impédance repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. De façon générale, le système réagit en émettant un signal $y(t)$ lorsqu'il est soumis à une perturbation $x(t)$. Le signal d'excitation $x(t)$ et la réponse du système $y(t)$ sont reliés par une fonction du transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y_{(\omega)} = H_{(\omega)} \times X_{(\omega)}$$

Ainsi, d'un point de vue pratique, n'importe quel type de signal perturbateur $x(t)$ (généralement sinusoïde) peut être utilisé pour mesurer la fonction de transfert $H(\omega)$ et, par la suite l'impédance.

L'impédance électrochimique est définie comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$, lorsque l'on impose une perturbation sinusoïdale de pulsation ω (ou de fréquence f avec $\omega = 2\pi f$), tel que :

$$Z_{(\omega)} = \frac{\Delta E_{(\omega)}}{\Delta I_{(\omega)}}$$

En mode potentiostatique, $\Delta E_{(\omega)}$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I_{(\omega)}$ la réponse en courant de composante continue I_0 . L'impédance complexe $Z_{(\omega)}$ peut alors s'écrire sous deux formes :

$$Z_{(\omega)} = |Z_{(\omega)}| \times e^{j\omega\varphi}$$

Ou

$$Z_{(\omega)} = Z_{Re(\omega)} + j \times Z_{Im(\omega)}$$

Avec :

φ : le déphasage

j : le nombre complexe tel que $j^2 = -1$

$|Z|$: le module de l'impédance

Z_{Re} : la partie réelle de l'impédance

Z_{Im} : la partie imaginaire de l'impédance

L'impédance de l'interface électrochimique $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires ($|Z|, \varphi$), soit en coordonnées cartésiennes (Z_{Re}, Z_{Im}) :

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\varphi} = Z_{Re} + jZ_{Im}$$

Les relations entre ces quantités sont :

- D'une part,

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

- Et d'autre part,

$$Z_{Re} = |Z| \times \cos(\varphi) \text{ et } Z_{Im} = |Z| \times \sin(\varphi)$$

Deux types de tracé sont utilisés pour décrire ces relations : le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Ces deux tracés sont décrits dans le cas d'un circuit équivalent d'une cellule électrochimique présenté en Figure II-18 qui a pour impédance :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + j \times C_d \times \omega}$$

Où R_e est la résistance de l'électrolyte, R_t la résistance de transfert de charges et C_d la capacité de la double couche électrochimique.

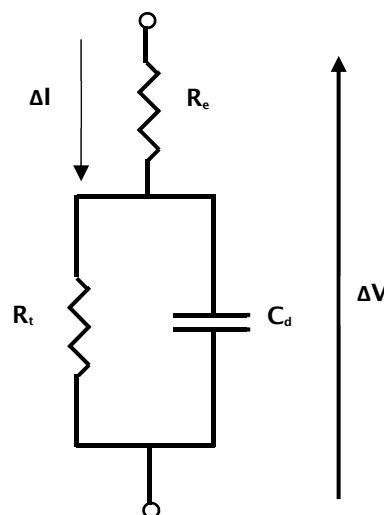


Figure II-18 : circuit équivalent d'une cellule électrochimique

L'impédance tracée dans la représentation de Nyquist (Figure II-19) dans le plan complexe ($-Z_{Im}, Z_{Re}$) permet d'obtenir des informations sur le système étudié, telles que la résistance d'électrolyte, la résistance de transfert, le déphasage... Chaque point i correspond à l'impédance pour une fréquence f_i . Dans le domaine des hautes fréquences (Z_{Re} faible), seuls les processus rapides sont mesurés. A l'inverse, dans le domaine des basses fréquences (Z_{Re} élevée), tous les processus contribuent à la mesure de

l'impédance.

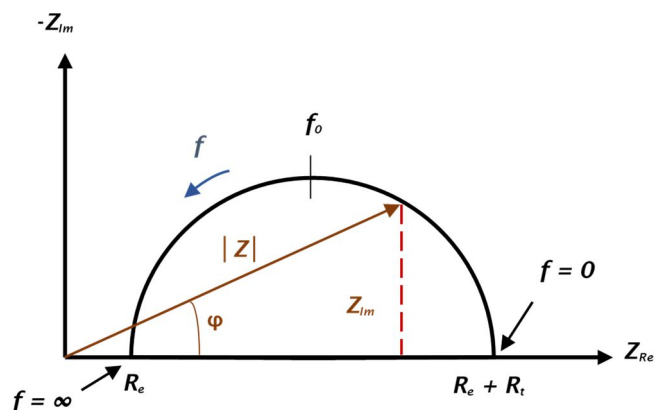


Figure II-19 : représentation de Nyquist

Le tracé dans le plan de Bode (Figure II-20) permet quant à lui d'observer les variations du module de l'impédance $|Z|$ et de la phase φ avec la fréquence.

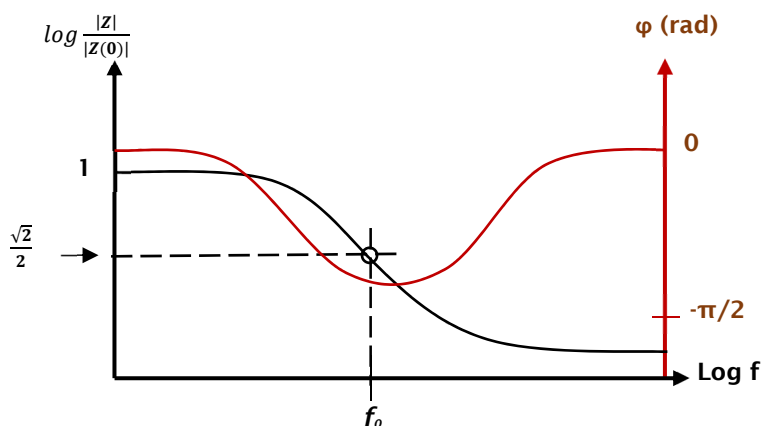


Figure II-20 : représentation de Bode

3.2.6. Essais de couplage : Zero Resistance Ammeter (ZRA) :

La corrosion galvanique est un phénomène largement rencontré dans les installations industrielles. C'est l'effet résultant du contact entre deux métaux de différentes natures dans un milieu conducteur. Les deux métaux de potentiels différents forment alors un couple galvanique. Le métal présentant le potentiel le plus élevé joue le rôle de cathode (siège de réactions cathodiques), alors que le métal présentant le potentiel le plus bas joue le rôle d'anode (siège de réactions anodiques). Ce phénomène peut parfois être mis à profit. Par exemple, dans le cas d'un acier galvanisé, c'est le revêtement de zinc à la surface de l'acier qui s'oxydera en premier. La protection cathodique par anode sacrificielle (ou galvanique) utilise le même principe.

La corrosion galvanique peut également concerner deux zones d'un même métal placées dans des conditions différentes.

Dans le cas du stockage des déchets radioactifs, le chemisage en acier API 5L X65 sera en contact des argilites, du matériau de remplissage et de l'eau porale. Si des produits de corrosion conducteurs sont

en contact avec la surface de l'acier, des phénomènes de couplage peuvent se produire entre les régions recouvertes par ces produits et les zones nues. De par le caractère hétérogène des argilites, différents produits de corrosion peuvent apparaître à la surface de l'acier et provoquer une corrosion galvanique pouvant être néfaste pour la durée de vie du chemisage.

Ainsi, des essais de couplage ont été réalisés avec deux électrodes recouvertes de différents produits dans un même électrolyte. Le principe consiste à relier ces deux électrodes électriquement avec un potentiostat en mode ZRA (zero resistance ammeter) pour mesurer le courant et le potentiel de couplage. Le montage utilisé est présenté en Figure II-21.

Remarque : l'allonge à 3 compartiments contient dans le premier compartiment la solution testée, dans le deuxième compartiment un mélange de 50% d'une solution de KCl 3M et 50% de la solution testée, et dans le troisième compartiment, l'électrode de référence contenant une solution de KCl 3M.

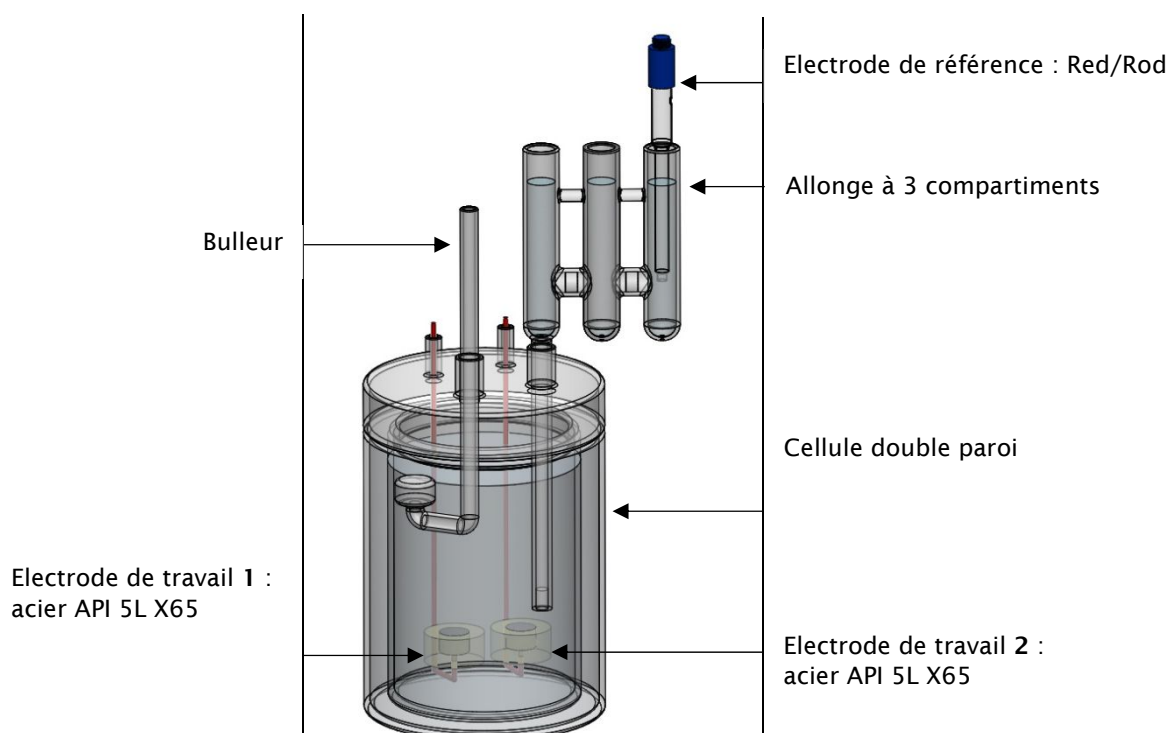


Figure II-21 : cellule électrochimique à 3 électrodes contenant deux électrodes d'acier pouvant être recouvertes de différents produits (mode ZRA)

4. Techniques de caractérisation des produits de corrosion

4.1. La micro-spectroscopie Raman [14]

Cette technique étudie les transitions vibrationnelles d'une molécule à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. L'analyse de ces vibrations peut être simplifiée si l'on tient compte des propriétés de symétrie de la molécule. En prenant comme exemple la molécule d'eau H_2O , il est possible de dénombrer l'ensemble des opérations de symétrie laissant la structure moléculaire invariante (Figure II-22).

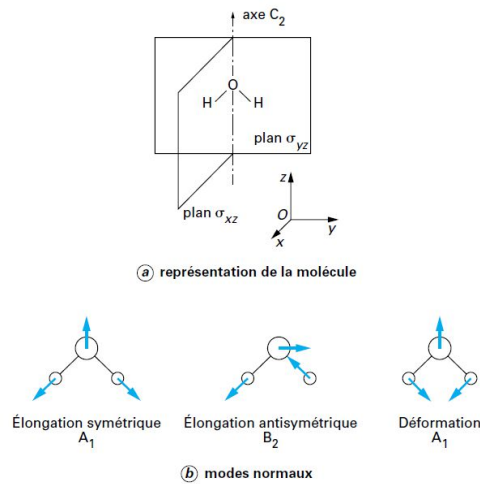


Figure II-22 : molécule d'eau : symétrie et modes normaux

Lorsqu'un matériau (produit de corrosion dans notre cas), est soumis à une excitation monochromatique provoquée par un laser, dont la fréquence est bien supérieure à la fréquence de vibration des liaisons moléculaires, il réémet une radiation qui est ensuite collectée puis analysée par l'appareil. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier que l'on retrouve majoritairement correspond à la diffusion Rayleigh. La radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes ou anti-stokes. Ces différentes interactions sont présentées en Figure II-23.

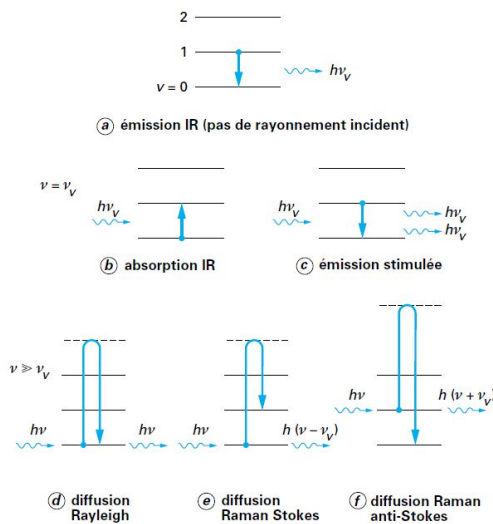


Figure II-23 : interaction entre un photon d'énergie $h\nu$ et les modes de vibration de la matière caractérisés par des niveaux d'énergie vibrationnelle

Les analyses par micro-spectroscopie Raman ont été réalisées avec l'appareil Jobin Yvon Haute résolution (LabRAM HR) équipé d'un microscope (Olympus BX 41), d'un détecteur avec un dispositif à couplage de charge refroidi. Les zones analysées font un diamètre d'environ $6 \mu\text{m}$ et sont observées à un grossissement $\times 50$ à la température de la salle (20°C). Les spectres sont enregistrés à l'aide du logiciel LabSpec avec une résolution d'environ $0,4 \text{ cm}^{-1}$. La source d'excitation provient d'un laser He-Ne dont la longueur d'onde est de $632,8 \text{ nm}$. La puissance du laser a été réglé à 10% de sa puissance maximale (environ $0,9 \text{ mW}$) pour éviter un échauffement des produits de corrosion analysés pouvant induire la transformation des composés en hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les analyses ont été réalisées sans protection spécifiques vis-à-vis de l'air. La durée d'acquisition des spectres est généralement faible

(environ 1 minute) afin de minimiser le risque de transformation du composé analysé. Les couches de produits de corrosion ont été caractérisées à raison d'une vingtaine de spectres pour chaque électrode. Ceci est nécessaire car l'analyse par micro-spectroscopie Raman est une technique de caractérisation locale alors que les couches de produits de corrosion sont dans la plupart des cas hétérogènes.

Les spectres Raman, représentés par l'intensité (unité arbitraire) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}), sont constitués de raies ou de bandes dont leur position dans le spectre peut être reliée à la fréquence d'un mode de vibration et leur intensité dépend du nombre de molécules diffusantes dans les différents modes vibrationnels qui sont leurs sont associées.

Une étude bibliographique sur les composés susceptibles de se former à la surface de l'acier dans ces travaux a été réalisée. Les pics Raman les plus intenses sont indiqués en gras. Les positions sont données en cm^{-1} .

Hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

De Faria et coll. (1997) [15]	Oh et coll. (1998) [16]	Thierry et coll. (1990) [17]	Bersani et coll. (1999) [18]
227	226	225	227
246	245	247	246
293	292		294
299		299	300
411	411	412	413
497	497	500	499
612	612	613	613
			659
			818
			1049
			1103
			1318

Remarque : l'utilisation du laser à une trop grande puissance peut entraîner l'échauffement de la zone de l'échantillon analysée et transformer les produits de corrosion en hématite. De Faria et coll. [11] ont étudié l'influence de l'échauffement de l'échantillon dû au laser sur le comportement de ces phases.

Oxydes de fer :

Maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

De Faria et coll. (1997) [15]	Oh et coll. (1998) [16]	Thierry et coll. (1990) [17]	Sousa et coll. (2000) [19]
			137
			157
		193	182
			225
		263	255
			282
350	381	350	350
	486	380	480
500		505	500
			570
			625
	670	650	653
700	718	740	714
			1160
			1378
			1576

Magnétite Fe₃O₄

De Faria et coll. (1997) [15]	Oh et coll. (1998) [16]	Thierry et coll. (1990) [17]	Bersani et coll. (1999) [18]	Sousa et coll. (2000) [19]	S. Das et coll. (2011) [20]	Romaine et coll. (2013) [3]	Robineau et coll. (2017) [21]
302			311	302	295	307	320
513							
534	532			513	521		
		550	541	534		551	540
663	667	670	666	663	662	672	672
				1322			

Oxyhydroxydes : lépidocrocite, goethite

Goethite α-FeOOH :

De Faria et coll. (1997) [15]	Oh et coll. (1998) [16]	Thierry et coll. (1990) [17]	S. Das et coll. (2011) [20]
			162
	205		
243	247	250	243
299	300	300	294
385	386	385	384
	418		
479	481	470	477
550	549	560	545
685			655
993			

Lépidocrocite γ-FeOOH

De Faria et coll. (1997) [15]	Oh et coll. (1998) [16]	Thierry et coll. (1990) [17]	S. Das et coll. (2011) [20]
			140
	219		214
245	252	252	249
	311		284
	349		345
373	379	380	374
493			
522	528		524
650	648	660	647
719			
1303			

Carbonates de fer

Sidérite FeCO₃ :

Savoie et coll. (2001) [22]	S. Das et coll. (2011) [20]	Saheb et coll. (2008) [23]	Saheb et coll. (2011) [24]	Schlegel et coll. (2010) [25]	Refait et coll. (2012) [26]	Romaine et coll. (2013) [3]
	180	183		191		
282	282	285	290	290	286	282
			378			
	495	474	484	450	490	
		569	586			
	722	739	736	738	730	737
		857				
1082	1082	1084	1086	1093	1084	1086

Chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$:

Saheb et coll. (2008) [23]	Saheb et coll. (2009) [27]	Schlegel et coll. (2010) [25]	Romaine et coll. (2013) [3]
128	131		
193	200		
383	382	391	383
513			
	685	692	
	727	731	727
		985	
1065	1071	1075	1070
1503	1510	1515	

Sulfures de fer

Mackinawite nanocristalline FeS :

Bourdoiseau et coll. (2008) [28]	Langumier et coll. (2009) [29]	Bourdoiseau et coll. (2011) [30]	Hansson et coll. (2006) [31]
208	208	208	206
281	282	283	282

Mackinawite cristallisée FeS :

Bourdoiseau et coll. (2008) [28]	Langumier et coll. (2009) [29]	Rémazeilles et coll. (2010) [32]	Bourdoiseau et coll. (2011) [30]	Sherar et coll. (2011) [33]	Robineau et coll. [21]
204	206	208	207		211
251	254	260	254	254	257
299	295	298	296	302	292

Mackinawite partiellement oxydée $\text{Fe}^{\text{II}}_{1-3x}\text{Fe}^{\text{III}}_{2x}\text{S}$

Comme la plupart des composés de Fe(II), la mackinawite est très sensible à l'action de O_2 . Dans les premiers stades de son oxydation, les cations Fe(II) sont oxydés en cations Fe(III) in situ au sein du réseau cristallin, sans modification notable de la structure [30]. Le composé correspondant est donc une mackinawite partiellement oxydée, de formule $\text{Fe}^{\text{II}}_{1-3x}\text{Fe}^{\text{III}}_{2x}\text{S}$. Les valeurs admissibles de x ne sont pas connues. La Figure II-24 présente un spectre type de la mackinawite partiellement oxydée (M^*).

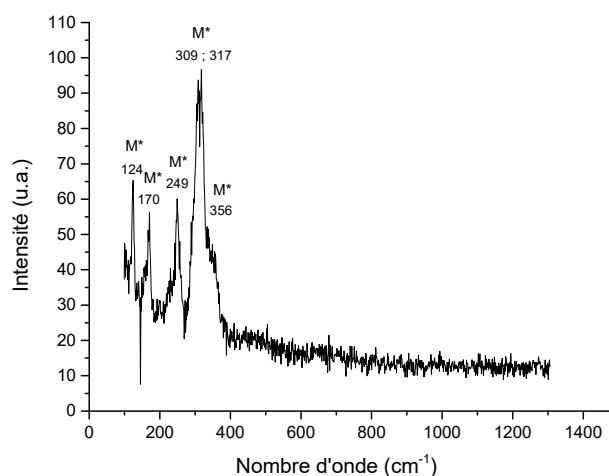


Figure II-24 : exemple de spectre Raman de mackinawite partiellement oxydée (M^*) tirée de Robineau et coll. [21]

Ce composé se distingue par un doublet de pics principaux situés vers 310 et 320 cm^{-1} , un pic intense à 256 cm^{-1} , et des pics plus faibles à 125 et 175 cm^{-1} . La bande large à 355 cm^{-1} lui a été également attribuée. Néanmoins, cette bande correspond au pic principal de la greigite.

Greigite Fe_3S_4 :

Rémazeilles et coll. (2010) [32]	Bourdoiseau et coll. (2011) [30]
	138
194	188
250	250
352	350
367	365

Pyrite FeS_2 :

White et coll. (2009) [34]	Bourdoiseau et coll. (2011) [30]
343	344
379	380
430	430

4.2. La diffraction des rayons X [35]

Tout comme la micro-spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X est utilisée afin de caractériser les couches de produits de corrosion. Ceci permet de valider les résultats obtenus par la première technique d'analyse. L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde. Ce rayonnement, dit diffracté, dépend de la structure atomique de la matière. La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg selon la formule suivante :

$$n \times \lambda = 2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta)$$

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 : ordre de diffraction, nombre entier généralement pris égal à 1

En émettant l'hypothèse que les plans parallèles d'atomes, distants de la distance d_{hkl} , agissent comme des surfaces réfléchissantes, alors il est possible d'obtenir des rayons diffractés que lorsque les rayons réfléchis par ces plans interfèrent de façon additive comme présenté en Figure II-25 :

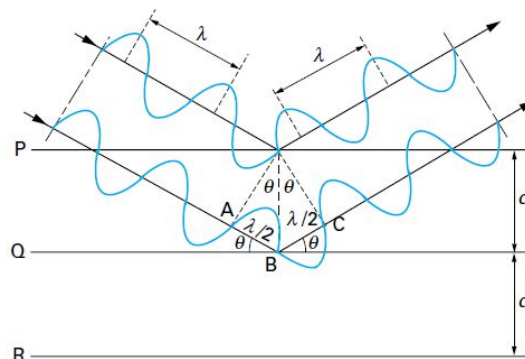


Figure II-25 : principe de la diffraction des rayons X

Les échantillons ont été analysés avec un diffractomètre INEL Equinox6000 muni d'une source Cobalt (longueur d'onde utilisée $\text{CoK}\alpha = 0,17903 \text{ nm}$) et équipé d'un détecteur courbe permettant une acquisition en temps réel sur une plage angulaire de 90° en 2θ . Le temps d'acquisition a été fixé à 45

minutes et l'angle d'incidence (fixe) du faisceau à 5°.

Les diffractogrammes ainsi obtenus présentent l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . Selon un protocole testé au laboratoire, les composés de Fe(II) sensibles à l'oxygène de l'air, sont préalablement recouverts d'une fine couche de glycérol permettant de ralentir fortement leur oxydation.

Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique, car les positions des raies dépendent des dimensions de la maille élémentaire et les intensités dépendent de l'arrangement et de la nature des atomes. Par conséquent, chaque substance ou phase peut être identifiée par son « empreinte » caractéristique. L'identification des phases a été réalisée à l'aide de diffractogrammes de référence, issus de la base de données J.C.P.D.S (Joint Committee for Powder Diffraction Standard).

Contrairement à la micro-spectroscopie Raman, l'analyse par DRX est globale. Cependant, cette technique ne permet que la caractérisation des phases bien cristallisées. Il est par conséquent possible d'identifier des composés non cristallisés en Raman, et de ne rien observer en DRX. C'est par exemple le cas de la mackinawite nanocristalline qui est détectée par la première technique, mais pas par la seconde.

4.3. Microscopie électronique à balayage couplée avec une sonde EDS [36]

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique permettant d'observer la topographie des surfaces à l'aide des interactions électrons/matière. Le MEB utilise un faisceau d'électrons balayant la surface à analyser qui, en réponse, réémet différentes émissions comme le montre la Figure II-26 :

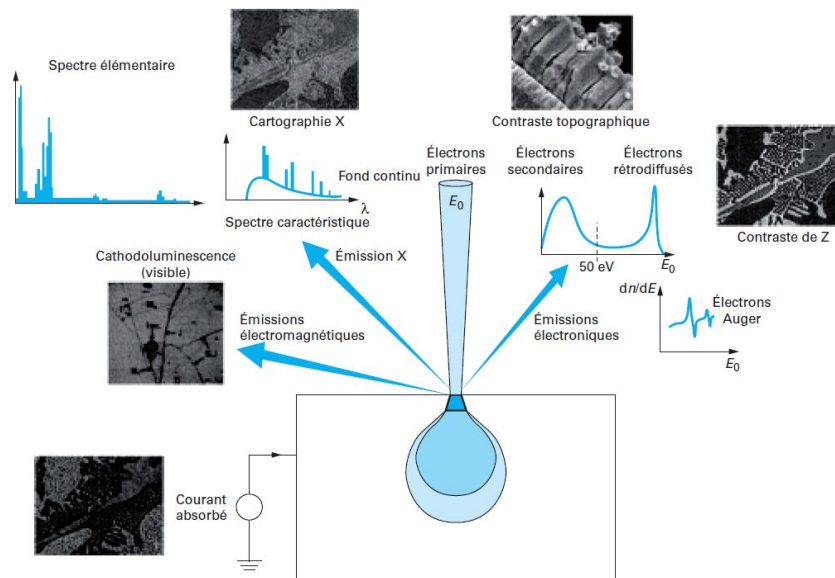


Figure II-26 : principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon

La principale émission qui a été utilisée dans le cadre de ces travaux, est l'émission électronique secondaire.

Dans le premier cas, l'émission, constituée d'électrons primaires qui, après avoir subi un certain nombre de chocs élastiques avec les noyaux atomiques et inélastiques avec les électrons orbitaux (d'une épaisseur de l'ordre de 450 nm), retrouvent la surface et ressortent de l'échantillon. 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. Il apparaît alors un contraste chimique où les zones contenant des atomes légers (faible numéro atomique) apparaissent plus sombres.

Dans le deuxième cas, l'émission, de faible énergie résulte soit de l'émergence d'électrons primaires très fortement ralentis par des chocs inélastiques, soit plus généralement de l'éjection d'électrons arrachés aux atomes par ionisation. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend dans ce cas, pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire sur la surface. C'est-à-dire que plus l'incidence est rasante, plus le volume de matière excitée est grand et donc plus la production d'électrons secondaires est importante.

Un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) intégré au MEB, permet de faire une analyse chimique élémentaire et ponctuelle. Son fonctionnement est basé sur l'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes. L'énergie de ces photons dépend du numéro atomique des éléments et non de leur environnement chimique. En analysant le spectre des rayons X, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire, c'est-à-dire de connaître quels types d'atomes sont présents sur la surface étudiée. Le spectromètre est également utilisé dans la réalisation d'une cartographie chimique d'un élément sur une zone étudiée, avec toutefois une résolution très inférieure à l'image en électrons secondaires.

Dans ces travaux, l'appareil utilisé est un JEOL JSM-7001F. Une tension d'accélération incidente de 15 KeV, un courant de sonde de 3,7 nA et une distance de travail de 10 mm ont été utilisés. Une couche de carbone de 15 nm a été déposée sur la surface de chaque échantillon avant les analyses. Le MEB a été utilisé pour observer la morphologie de couches de produits de corrosion en surface et en coupe. Les échantillons composés de l'acier API 5L X65 en présence du matériau de remplissage incluant une couche de produit de corrosion à l'interface ont été poli à l'aide de papier de carbure de silice jusqu'au grade 4000 et en présence d'heptane afin d'éviter l'oxydation des composés formant la couche de produit de corrosion. Les échantillons ont ensuite été stockés dans l'heptane jusqu'au début des analyses. Les images des produits recouvrant la surface de l'acier ont été prises en électrons rétrodiffusés. Les analyses EDS ont essentiellement été utilisées pour quantifier les éléments tel que le fer, le soufre, l'oxygène, le calcium, l'aluminium et le silicium. Des cartographies élémentaires ont été réalisées dans le but de présenter la répartition de ces éléments sur les surfaces étudiées, mais également sur les coupes d'un système acier/produit de corrosion/matériau de remplissage.

Dans ces travaux, l'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-7001F couplé à un détecteur de rayons X du type SDD (Silicon Drift Detector) associé à un spectromètre dispersif en énergie (EDS) (société Oxford). Il a été choisi de travailler avec une tension d'accélération de 15 KV, compatible avec la gamme des éléments chimiques observés pour ces analyses. La configuration géométrique de la détection des rayons X impose une distance de travail de 10 mm. Enfin, le courant de sonde a été ajusté à 3,7 nA pour permettre au détecteur des rayons X de fonctionner avec un temps mort inférieur à 50%. A noter que nos échantillons n'étant pas conducteurs, une procédure de métallisation des surfaces par dépôt de carbone (l'épaisseur du dépôt est de l'ordre de 20 nm) a été réalisée. Le MEB a été notamment exploité pour observer la morphologie des couches de produits de corrosion en surface et en coupe. Les échantillons composés de l'acier API 5L X65 en présence du matériau de remplissage incluant une couche de produit de corrosion à l'interface ont été poli à l'aide de papier de carbure de silice jusqu'au grade 4000 et en présence d'heptane afin d'éviter l'oxydation des composés formant la couche de produit de corrosion. Les échantillons ont ensuite été stockés dans l'heptane jusqu'au début des analyses. Les images des produits recouvrant la surface de l'acier ont été prises avec le détecteur d'électrons secondaires pour accéder à une information du type topographique. Les analyses X ont quant à elles servi à quantifier les éléments tel que le fer, le soufre, l'oxygène, le calcium, l'aluminium et le silicium. Notons que le système de quantification (proposé par le logiciel Aztec de la société Oxford), à travers la procédure de calcul du type Phi-Rho-Z, utilise un set de standards internes. Il s'agit d'une analyse semi-quantitative normalisée à 100 qui, si l'on prend bien soin de considérer tous les éléments chimiques en présence, peut être considérée en première approximation comme quantitative. Des cartographies élémentaires ont été réalisées dans le but d'observer la répartition des éléments sur les

surfaces étudiées, mais également sur les coupes d'un système acier/produit de corrosion/matériau de remplissage.

5. Caractérisation des éprouvettes des essais longues durées (6 mois)

5.1. Mesures de perte de masse

La méthode de retrait des produits de corrosion formés à la surface des éprouvettes se base sur la norme ASTM G1. Après retrait des éléments cimentaires, les éprouvettes sont desquamées dans une solution composée de 500 mL d'acide chlorhydrique, 3,5 g d'hexaméthylène-tétramine et de 500 mL d'eau déminéralisée (conductivité à 18,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Cette solution est décrite en annexe A1.1 au paragraphe C.3.5 de la norme ASTM G1. Les éprouvettes sont immergées dans la solution, puis séchées et enfin pesées. Ces cycles sont effectués sur différents temps afin d'obtenir une courbe de masse de l'éprouvette en fonction du temps d'immersion dans la solution. A partir d'un certain temps, la masse se stabilise. Cette stabilisation correspond à l'attaque par la solution de l'acier et non plus des produits de corrosion. Pour déterminer la perte de masse correspondant à la desquamation de l'éprouvette, il suffit de prendre la masse à l'intersection des 2 droites comme indiqué en Figure II-27.

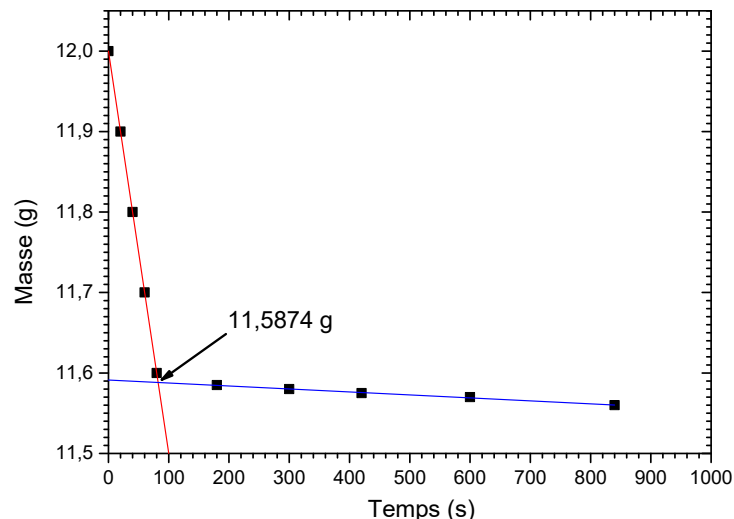


Figure II-27 : Exemple d'une courbe de perte de masse d'une éprouvette

Par la suite, la vitesse de corrosion se calcule selon la formule décrite par la norme ASTM G1 :

$$\text{Vitesse de corrosion} = \frac{(K \times W)}{(A \times T \times D)}$$

Avec :

K : une constante ($8,76 \times 10^4$ pour avoir une vitesse de corrosion en millimètre par an),

T : temps d'exposition en heure

A : surface en cm^2 ($18,4 \text{ cm}^2$ pour les éprouvettes des cellules 1 et 2 ; $35,2 \text{ cm}^2$ pour les éprouvettes de la cellule 3),

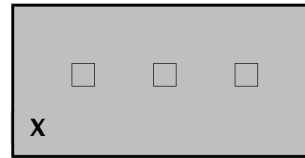
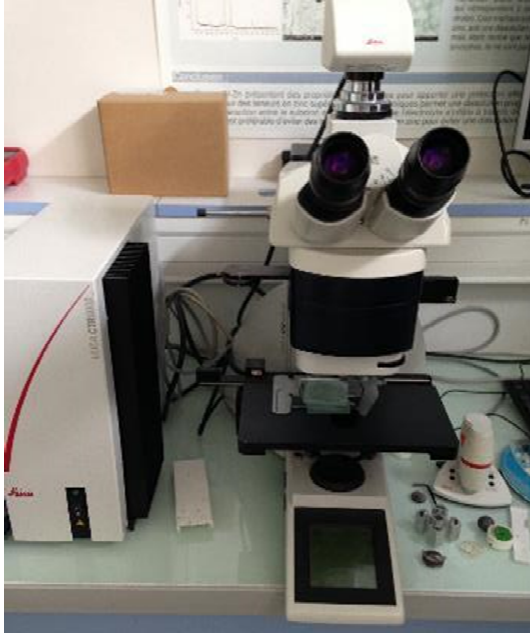
W : perte de masse en g (masse initiale - masse après desquamation),

D : masse volumique en g/cm^3 ($7,86 \text{ g}/\text{cm}^3$)

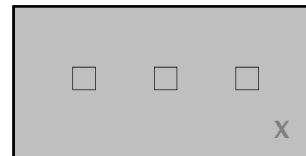
Pour information, les mesures de masse sont données avec une précision de 0,1 mg.

5.2. Observations microscopiques

Les observations microscopiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique LEICA DM 6000M. Après desquamation, les éprouvettes ont été observées sur leurs 2 faces (gravée et non gravée) et sur 3 zones par face définies par un modèle (Figure II-28).



Eprouvette face gravée avec les 3 zones d'observation
Photos 1, 2 et 3



Eprouvette face non gravée avec les 3 zones d'observation
Photos 4, 5 et 6

Figure II-28 : microscope optique LEICA DM 6000M et zones d'observation des 2 faces d'une éprouvette

5.3. Profilométrie

Les mesures ont été réalisées avec le profilomètre Fogale. Le capteur par interférométrie a une résolution en Z de 3,0 nm. Dans notre cas la résolution en Z à considérer n'est pas celle du Z profilométrique mais de la table de déplacement (rotondité des billes permettant le déplacement de la table).

Les conditions de mesures dans le cadre des essais de longues durées (6 mois) sont :

- Pas en Z : 10 nm ;
- Profils : la longueur du profil est celle définie dans la norme NF EN ISO 4287.

Trois profils sont extraits à partir de l'acquisition de surfaces raccordées. L'écart moyen des distances entre pics et creux successifs est nommé « Ra ». Ce paramètre permet de donner une indication générale de rugosité d'une surface étudiée.

Le Ra est calculé après filtrage gaussien à 0,8 mm. Le redressement des surfaces a été effectué à l'aide d'un polynôme d'ordre 1. La rugosité totale « Rt » correspondant à la somme du pic maximal et du creux maximal observé sur la longueur analysée est également donnée.

Les acquisitions sont effectuées suivant la norme NF EN ISO 4288. Pour une rugosité comprise entre $0,1 \mu\text{m} < \text{Ra} < 2 \mu\text{m}$, la longueur d'évaluation de la rugosité doit être d'au moins 4 mm, et pour une rugosité comprise en $2 \mu\text{m} < \text{Ra} < 10 \mu\text{m}$ la longueur d'évaluation de la rugosité doit être d'au moins 12,5 mm.

Références :

- [1]. Romaine, A., *Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés : hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages galvaniques*. 2014.
- [2]. Romaine, A., et al., *Corrosion processes of carbon steel in argillite: Galvanic effects associated with the heterogeneity of the corrosion product layer*. *Electrochimica Acta*, 2015. **182**: p. 1019-1028.
- [3]. Romaine, A., et al., *Electrochemical synthesis and characterization of corrosion products on carbon steel under argillite layers in carbonated media at 80 °C*. *Electrochimica Acta*, 2013. **114**: p. 152-158.
- [4]. Vinsot, A., S. Mettler, and S. Wechner, *In situ characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition*. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2008. **33**: p. S75-S86.
- [5]. Suzuki-Muresan, T., et al., *Solution controls for dissolved silica at 25, 50 and 90°C for quartz, Callovo-Oxfordian claystone, illite and MX80 bentonite*. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2011. **36**(17): p. 1648-1660.
- [6]. Etique, M., *Effets de l'activité bactérienne réductrice du fer ferrique et des nitrates sur les transformations des produits de corrosion magnetite et sidérite de l'acier non allié*. 2014.
- [7]. Nishimura, T. and J. Dong, *Corrosion behavior of carbon steel for overpack in groundwater containing bicarbonate ions*. *Journal of Power and Energy Systems*, 2009. **3**(1): p. 23-30.
- [8]. Rahal, C., et al., *Olive leaf extract as natural corrosion inhibitor for pure copper in 0.5M NaCl solution: A study by voltammetry around OCP*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016. **769**(Supplement C): p. 53-61.
- [9]. Akkouche, R., et al., *Influence of soil moisture on the corrosion processes of carbon steel in artificial soil: Active area and differential aeration cells*. *Electrochimica Acta*, 2016. **213**(Supplement C): p. 698-708.
- [10]. Ambari, A., C. Deslouis, and B. Tribollet, *Frequency response of the mass transfer rate in a modulated flow at electrochemical probes*. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1986. **29**(1): p. 35-45.
- [11]. Stern, M. and A.L. Geary, *Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1957. **104**(1): p. 56-63.
- [12]. Trémillon, B., *Électrochimie analytique et réactions en solution: traitement analytique en vue de leur exploitation dans les procédés de transformation et de séparation: manuel d'enseignement: niveau 2e et 3e cycles et formation d'ingénieurs. Réactions en solution*. 1993: Masson.
- [13]. Gabrielli, C. and H. Takenouti, *Methodes Electrochimiques Appliquees a la Corrosion*. 2010: Ed. Techniques Ingénieur.
- [14]. Norbert, B., *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*. *Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation*, 1996. **base documentaire : TIB386DUO**(ref. article : p1080).
- [15]. de Faria, D.L.A., S. Venâncio Silva, and M.T. de Oliveira, *Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997. **28**(11): p. 873-878.
- [16]. Oh, S.J., D.C. Cook, and H.E. Townsend, *Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel*. *Hyperfine Interactions*, 1998. **112**(1): p. 59-66.
- [17]. Thierry, D., et al., *Raman spectroscopy and XPS investigations of anodic corrosion films formed on FeMo alloys in alkaline solutions*. *Corrosion Science*, 1991. **32**(3): p. 273-284.
- [18]. Bersani, D., P.P. Lottici, and A. Montenero, *Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1999. **30**(5): p. 355-360.
- [19]. Sousa, M.H., F.A. Tourinho, and J.C. Rubim, *Use of Raman micro-spectroscopy in the characterization of $MIIFe_2O_4$ ($M = Fe, Zn$) electric double layer ferrofluids*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2000. **31**(3): p. 185-191.

- [20]. Das, S. and M.J. Hendry, *Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes*. Chemical Geology, 2011. **290**(3–4): p. 101-108.
- [21]. Robineau, M., et al., *Galvanic corrosion of carbon steel in anoxic conditions at 80°C associated with a heterogeneous magnetite (Fe₃O₄)/mackinawite (FeS) layer*. Electrochimica Acta, 2017. **255**(Supplement C): p. 274-285.
- [22]. Savoye, S., et al., *Experimental investigations on iron corrosion products formed in bicarbonate/carbonate-containing solutions at 90°C*. Corrosion Science, 2001. **43**(11): p. 2049-2064.
- [23]. Saheb, M., et al., *Long-term corrosion behaviour of low-carbon steel in anoxic environment: Characterisation of archaeological artefacts*. Journal of Nuclear Materials, 2008. **379**(1–3): p. 118-123.
- [24]. Saheb, M., et al., *Raman study of a deuterated iron hydroxycarbonate to assess long-term corrosion mechanisms in anoxic soils*. Journal of Raman Spectroscopy, 2011. **42**(5): p. 1100-1108.
- [25]. Schlegel, M.L., et al., *Anodic Activation of Iron Corrosion in Clay Media under Water-Saturated Conditions at 90 °C: Characterization of the Corrosion Interface*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(4): p. 1503-1508.
- [26]. Refait, P., et al., *Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions*. Electrochimica Acta, 2012. **79**: p. 210-217.
- [27]. Saheb, M., et al., *Multiseccular corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils: Characterisation of corrosion system on archaeological artefacts*. Materials and Corrosion, 2009. **60**(2): p. 99-105.
- [28]. Bourdoiseau, J.A., et al., *Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation*. Corrosion Science, 2008. **50**(11): p. 3247-3255.
- [29]. Langumier, M., et al., *Formation of Fe(III)-containing mackinawite from hydroxysulphate green rust by sulphate reducing bacteria*. Corrosion Science, 2009. **51**(11): p. 2694-2702.
- [30]. Bourdoiseau, J.-A., et al., *The transformation of mackinawite into greigite studied by Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 2011. **42**(3): p. 496-504.
- [31]. Hansson, E.B., M.S. Odziemkowski, and R.W. Gillham, *Formation of poorly crystalline iron monosulfides: Surface redox reactions on high purity iron, spectroelectrochemical studies*. Corrosion Science, 2006. **48**(11): p. 3767-3783.
- [32]. Rémazeilles, C., et al., *Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts: characterisation of iron(II) sulfides by Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 2010. **41**(11): p. 1425-1433.
- [33]. Sherar, B.W.A., P.G. Keech, and D.W. Shoesmith, *The effect of sulfide on the aerobic corrosion of carbon steel in near-neutral pH saline solutions*. Corrosion Science, 2013. **66**: p. 256-262.
- [34]. White, S.N., *Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals*. Chemical Geology, 2009. **259**(3–4): p. 240-252.
- [35]. Jacques, B., et al., *Spectrométrie Raman*. Techniques de l'ingénieur CND : méthodes surfaciques, 1999. **base documentaire : TIB586DUO**(ref. article : p2865).
- [36]. Jacky, R., *Microscopie électronique à balayage Principe et équipement*. Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie, 2013. **base documentaire : TIB387DUO**(ref. article : p865).

Chapitre III : Elaboration des couches de produits de corrosion et essais de couplage

1. FORMATION DE LA SIDERITE	95
1.1. INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT IMPOSE	96
1.2. INFLUENCE DES CARBONATES	98
1.3. SYNTHESE	100
2. FORMATION DE LA MACKINAWITE	100
2.1. ESSAIS SANS CARBONATES ET EN PRESENCE DE SULFURE DE SODIUM (NA ₂ S)	101
2.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE SULFURE DE SODIUM (NA ₂ S)	102
2.3. INFLUENCE DU TEMPS	111
2.4. INFLUENCE DE L'AERATION	113
2.5. EN PRESENCE D'UN PLOT DE MATERIAU DE REMPLISSAGE (MREA)	114
2.6. SYNTHESE	116
3. FORMATION DE LA MAGNETITE	116
3.1. EN SOLUTION DESAEREE	117
3.2. AVEC UN PLOT DE BENTONITE	120
3.3. EN IMPOSANT LE POTENTIEL [6]	121
3.4. SYNTHESE	122
4. ESSAIS DE COUPLAGE	122
4.1. ESSAI 1 : ETUDE DU COUPLAGE ENTRE UNE ELECTRODE RECOUVERTE DE SIDERITE ET D'ARGILITES ET UNE ELECTRODE RECOUVERTE DE MACKINAWITE ET D'ARGILITES	123
4.1.1. Protocole d'essai	123
4.1.2. Résultats électrochimiques	125
4.1.3. Caractérisations Raman	127
4.2. ESSAI 2 : ETUDE DU COUPLAGE ENTRE UNE ELECTRODE RECOUVERTE DE MACKINAWITE ET UNE ELECTRODE RECOUVERTE DE MAGNETITE	130
4.2.1. Protocole d'essai	130
4.2.2. Résultats électrochimiques	131
4.2.3. Caractérisations Raman	133
4.2.4. Observations	134

Introduction :

La démarche décrite dans ce chapitre s'appuie sur les résultats de la thèse d'A. Romaine [1]. A. Romaine a montré que les hétérogénéités d'un milieu aussi complexe que les argilites pouvaient entraîner la formation d'une couche de produits de corrosion hétérogène sur un acier tel que l'acier S235JR (teneur faible en carbone). Les principaux produits de corrosion obtenus en conditions anoxiques à température élevée (80 °C) sont : la magnétite Fe_3O_4 , la chukanovite $Fe_2(OH)_2CO_3$ et la sidérite $FeCO_3$. Des sources potentielles de sulfures présentes dans les argilites (pyrite et/ou bactéries sulfato-réductrices) sont également susceptibles de contribuer à l'hétérogénéité de la couche de produits de corrosion en favorisant localement la formation de sulfures de fer tels que la mackinawite FeS .

Ce chapitre s'intéresse par conséquent aux conditions nécessaires pour former à la surface de l'acier les couches des 3 produits de corrosion susceptibles d'apparaître dans les conditions de stockage :

- La sidérite ($FeCO_3$)
- La mackinawite (FeS)
- La magnétite (Fe_3O_4)

Dans l'optique de pouvoir retrouver et comparer nos résultats avec ceux obtenus par A. Romaine lors de sa thèse [1], le matériau testé reste l'acier S235JR. Plusieurs paramètres ont été testés tels que la densité de courant, le temps de l'essai, la composition de la solution ... afin d'obtenir des paramètres optimaux pour la formation des couches de produits de corrosion voulues.

1. Formation de la sidérite

La sidérite est un carbonate de fer ($FeCO_3$) qui se forme en milieu argileux. Les différents essais envisagés pour la formation d'une couche de sidérite homogène sont présentés dans le Tableau III-1.

Essais	Electrodes	Solutions utilisées	Paramètres
1	Sid1	S3 : 0,01 M NaCl	$J_{imp} = 200 \mu A/cm^2$; $T = 80^\circ C$; $t = 7j$; en présence des argilites en surface
2	Sid2	S3 : 0,01 M NaCl	$J_{imp} = 50 \mu A/cm^2$; $T = 80^\circ C$; $t = 7j$; en présence des argilites en surface
3	Sid3 et Sid4	S5 : 0,05 M NaCl + 0,5 M $NaHCO_3$	$J_{imp} = 200 \mu A/cm^2$; $T = 25^\circ C$; $t = 4j$; en présence des argilites en surface

Tableau III-1 : conditions d'essais utilisées dans le but d'obtenir une couche homogène de sidérite sur la surface d'une électrode d'acier S235JR

Légende :

- ✓ J_{imp} : densité de courant imposée ($\mu A/cm^2$)
- ✓ T : température (°C)
- ✓ t : temps (jours)
- ✓ Couche d'environ 5 mm d'épaisseur d'argilites au contact de l'acier S235JR

Dans ce qui suit, les essais 1 et 2 décrivent l'influence de la densité de courant, alors que l'essai 3 met en évidence l'influence des carbonates dans l'obtention de la sidérite.

1.1. Influence de la densité de courant imposé

Dans cette première partie, la densité de courant imposée a été testée avec des valeurs de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La solution S3 utilisée comme solution de test et exempte de carbonates, est initialement légèrement acide, de l'ordre de 6,5. Son pH a été ajusté à 7 avec une solution concentrée de NaOH. Le suivi électrochimique est présenté sur la Figure III-1.

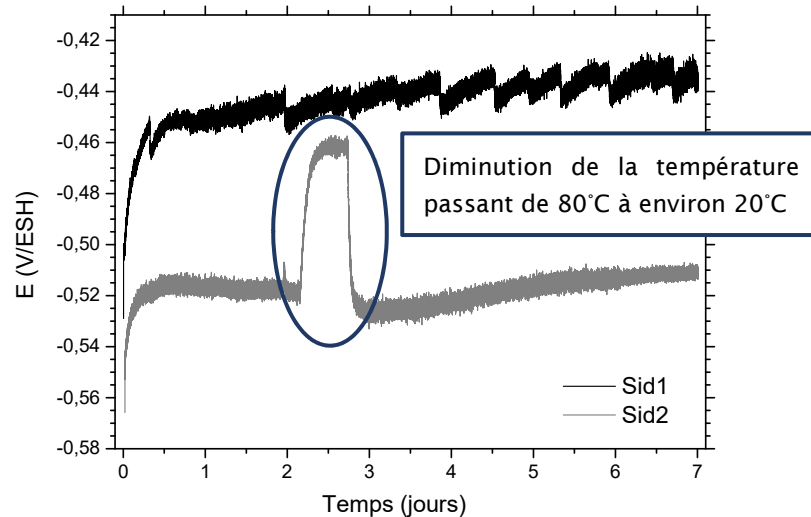


Figure III-1 : évolution en fonction du temps du potentiel d'électrodes d'acier S235JR recouvertes d'argilites polarisées à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (électrode Sid2) et $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (électrode Sid1) durant 7 jours à 80°C en solution S3 (0,01 M NaCl)

Dans les 2 cas, le potentiel augmente au début de l'essai. Cette augmentation est due à la polarisation. Plus la densité de courant imposée est élevée et plus le potentiel de l'électrode est grand. Par la suite, le potentiel des électrodes se stabilise autour de $-0,440 \text{ V/ESH}$ pour l'électrode polarisée à $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (électrode Sid1) et $-0,520 \text{ V/ESH}$ pour l'électrode polarisée à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (électrode Sid2).

D'après le diagramme d'équilibre potentiel-pH de la Figure III-2, les potentiels mesurés positionnent le système, au pH de la solution, dans le domaine de stabilité de la sidérite.

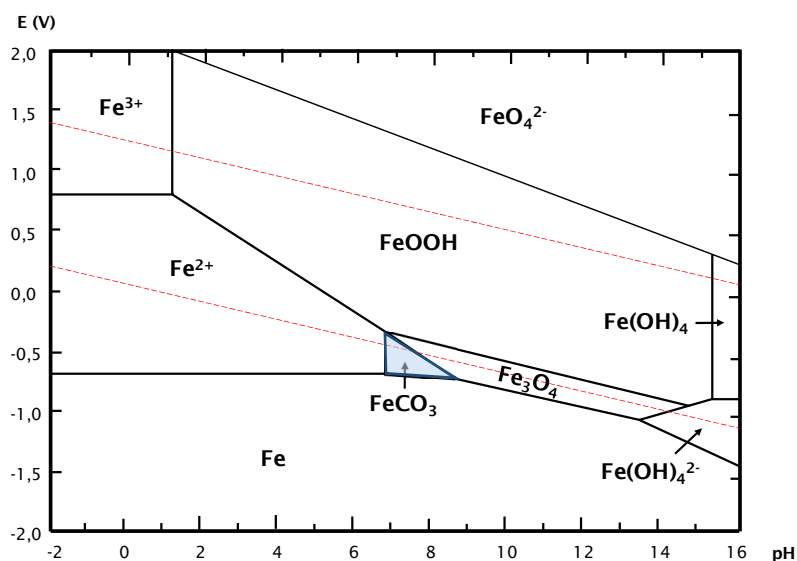


Figure III-2 : diagramme E-pH d'équilibre stable du système $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 75°C ; $[\text{Fe}] = 10^{-5} \text{ mol/kg}$, $[\text{CaCO}_3] = 10^{-3} \text{ mol/kg}$; pH de neutralité : 6,36 pour 75°C [2]

Les couches de produits de corrosion formées sur les électrodes Sid1 et Sid2 ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX). Les résultats sont présentés sur les Figure III-3 et Figure III-4.

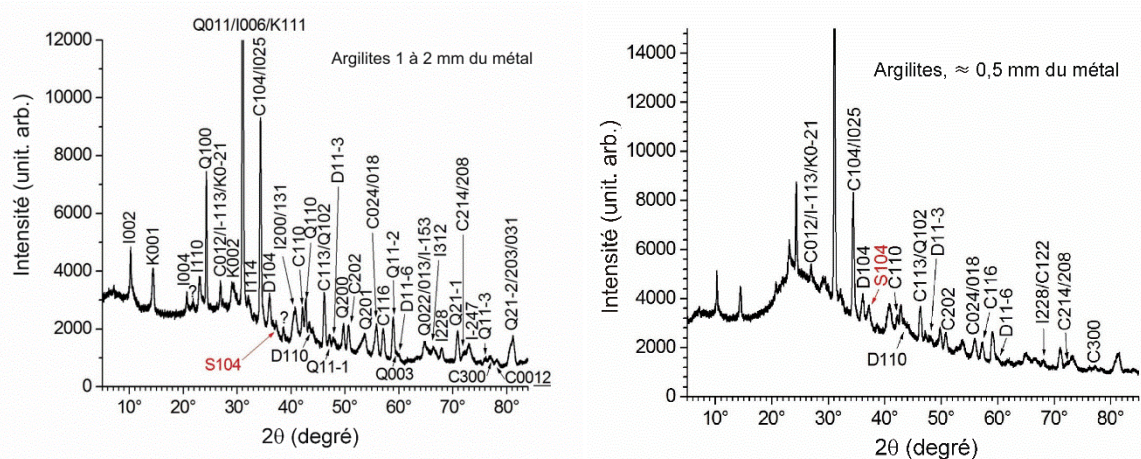


Figure III-3 : (à gauche) diffractogramme X des argilites à 1-2 mm de l'acier S235JR après l'essai 2 (solution S3 ; 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ; (à droite) diffractogramme X des argilites à 0,5 mm de l'acier S235JR après l'essai 2 (solution S3 ; 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). I = illite ; K = kaolinite ; Q = quartz ; C = calcite ; D = dolomite ; S = sidérite

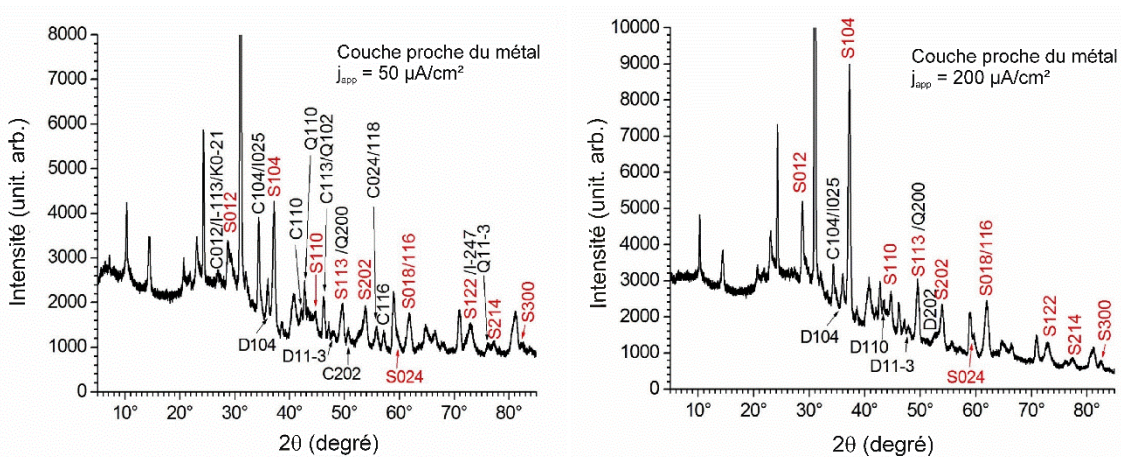


Figure III-4 : (à gauche) diffractogramme X de la couche de produit de corrosion proche de l'acier S235JR après l'essai 2 (solution S3 ; 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ; (à gauche) ; diffractogramme X de la couche de produit de corrosion proche de l'acier S235JR après l'essai 1 (solution S3 ; 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ; (à droite) ; I = illite ; K = kaolinite ; Q = quartz ; C = calcite ; D = dolomite ; S = sidérite

Les analyses par DRX ont porté sur des prélèvements effectués dans la couche minérale à différentes distances de la surface de l'électrode : à 1-2 mm de l'acier S235JR (Figure III-3, à gauche), à 0,5 mm de l'acier S235JR (Figure III-3, à droite) et proche de l'acier S235JR (Figure III-4, à gauche). Le dernier diffractogramme (Figure III-4, à droite) présente les résultats obtenus pour une polarisation de la surface plus importante (200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ au lieu de 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces analyses :

- Au fur et à mesure que l'on se rapproche de la surface de l'acier S235JR, la sidérite devient prépondérante par rapport à la calcite. En effet, les intensités des pics des différents composés (sidérite et calcite) montrent que la sidérite est présente en forte quantité à la surface de l'acier S235JR. Cette dernière est donc associée à une dissolution de la calcite présente dans les argilites. La forte concentration en ions Fe^{2+} induit un appauvrissement conséquent de la concentration en carbonates lorsque la sidérite précipite. Or cette précipitation s'effectue

préférentiellement proche de la surface de l'acier. L'appauvrissement conduit à la dissolution de la calcite et permet ainsi de réalimenter le milieu en carbonates. Ces derniers vont permettre alors à la sidérite de continuer à se former.

- A l'inverse, la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) reste inchangée et ne se dissout pas. En effet, celle-ci possède une solubilité plus faible que la calcite [8].
- L'augmentation du courant accentue la production d'ions Fe^{2+} , donc la quantité de sidérite formée, ce qui amplifie la dissolution de la calcite.

Ces différents éléments permettent de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lorsque les argilites sont en contact de l'acier S235JR soumis à une polarisation anodique. Ils démontrent que la formation de la sidérite aura nécessairement lieu à la surface d'une électrode recouverte d'argilites, y compris lorsque l'électrolyte est dépourvu de carbonates. Pour cette raison, la synthèse de composés autres que la sidérite doit s'effectuer en l'absence d'une couche d'argilites sur l'électrode.

1.2. Influence des carbonates

Le pH de la solution S5, concentrée en carbonates, a été ajusté à 7 par une solution concentrée d'acide chlorhydrique (HCl). Le suivi électrochimique est présenté en Figure III-5.

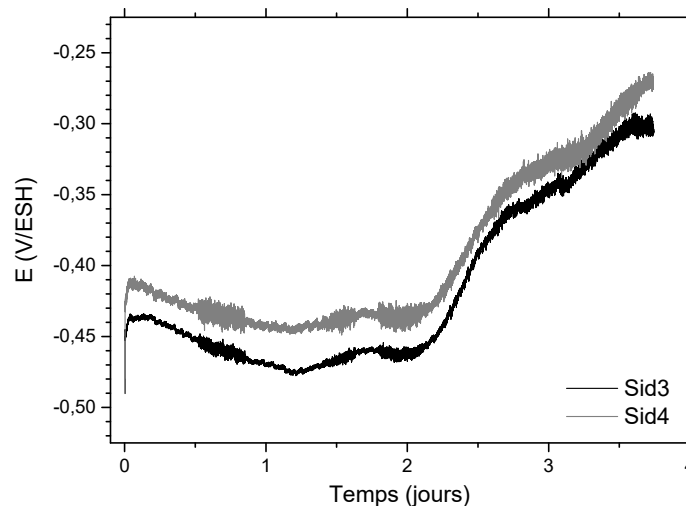


Figure III-5 : évolution en fonction du temps du potentiel d'électrodes d'acier S235JR polarisées à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 4 jours à 25°C en présence des argilites en surface en solution S5

Le comportement est identique pour les 2 électrodes testées. Le potentiel est stable durant les 2 premiers jours, puis augmente d'environ 150 mV sur les 2 derniers jours de l'essai. Cette augmentation signale que la croissance de la couche de produits de corrosion entrave la dissolution de l'électrode.

La couche de produits de corrosion formée sur l'électrode Sid3 a été caractérisée par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X après retrait des argilites (Figure III-6). Les analyses ont permis de révéler la présence de sidérite répartie de manière homogène sur toute la surface de l'acier S235JR.

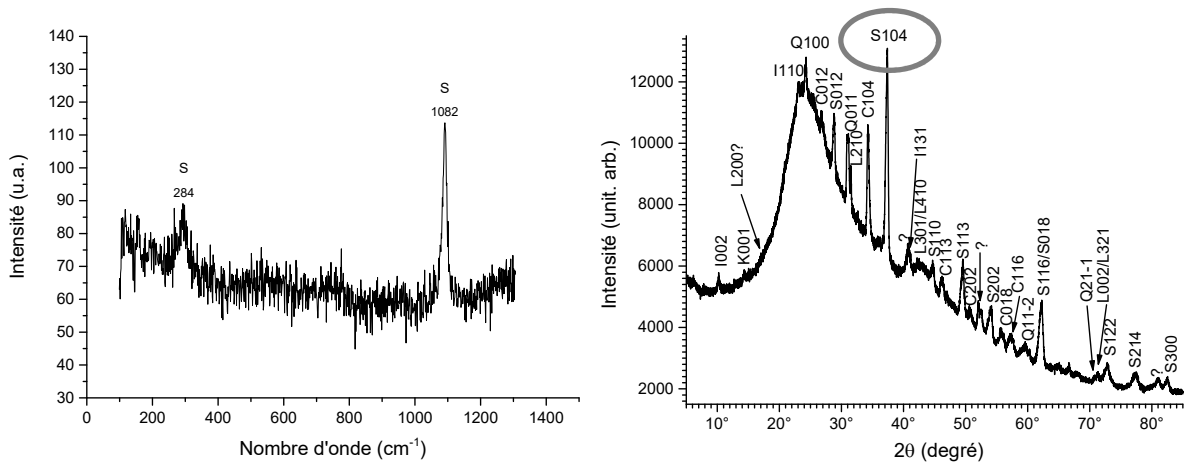


Figure III-6 : spectre issu de l'analyse Raman (à gauche) et diffractogramme X (à droite) de la couche de produit de corrosion proche de l'acier S235JR après l'essai 3 (solution S5 ; 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 25°C ; 4 jours ; en présence des argilites)

La formation de la sidérite est conforme aux données thermodynamiques illustrées par le diagramme d'équilibre de la Figure III-7.

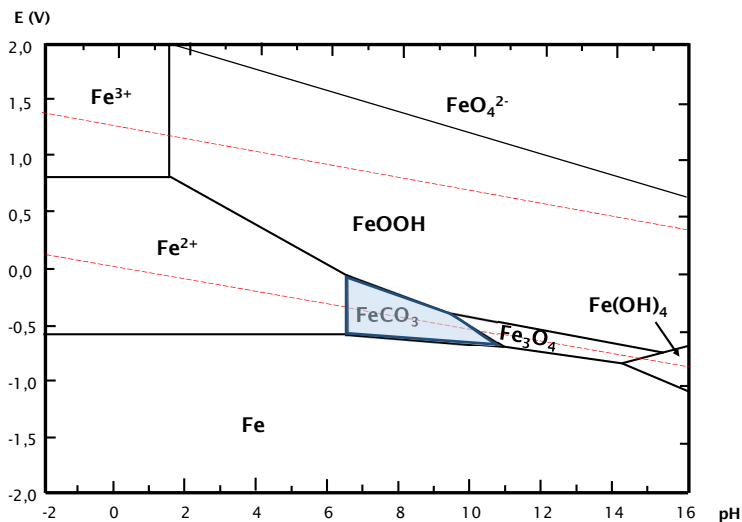


Figure III-7 : diagramme E-pH d'équilibre stable du système Fe-CO₂-H₂O à 25°C ; [Fe] = 10⁻⁵ mol/kg, [CaCO₃] = 10⁻² mol/kg ; pH de neutralité : 7,00 [2]

La concentration en carbonates de la solution utilisée est plus importante que celle relative au diagramme présenté, mais ce dernier permet d'avoir une idée de l'étendue du domaine de stabilité de la sidérite à 25°C. Pour un pH voisin de 7, la sidérite est attendue pour des potentiels compris entre -0,600 et -0,100 V/ESH.

1.3. Synthèse

Pour conclure cette partie, le récapitulatif des essais est présenté dans le Tableau III-2 ci-dessous :

Essais	Solutions utilisées	Paramètres	pH	Résultats
1	S3 : 0,01M NaCl	$J_{imp} = 200\mu\text{A}/\text{cm}^2$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 7\text{j}$; en présence des argilites en surface	7	Sidérite FeCO_3 (par DRX)
2	S3 : 0,01M NaCl	$J_{imp} = 50\mu\text{A}/\text{cm}^2$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 7\text{j}$; en présence des argilites en surface	7	Sidérite FeCO_3 (par DRX)
3	S5 : 0,05M NaCl + 0,5M NaHCO_3	$J_{imp} = 200\mu\text{A}/\text{cm}^2$; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 4\text{j}$; en présence des argilites en surface	7	Sidérite FeCO_3 (par Raman et DRX)

Tableau III-2 : tableau récapitulatif des essais de formations de la sidérite

Tous ces essais ont permis d'obtenir une couche de sidérite à la surface d'une électrode préalablement recouverte d'argilites.

2. Formation de la mackinawite

La mackinawite FeS est un sulfure de fer capable de se former en milieu comprenant des argilites en raison de la présence de pyrite. Elle est la phase qui précipite à partir des espèces dissoutes Fe(II) et S(-II) . Les différents paramètres testés en vue de la formation d'une couche de mackinawite homogène sont présentés dans le Tableau III-3 ci-dessous :

Essais	Electrodes	Solutions utilisées	Paramètres
1	Macki1 et Macki2	S6 : 0,01M NaCl + 0,01M Na_2S	$J_{imp} = 50\mu\text{A}/\text{cm}^2$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 7\text{j}$ Argon
2	Macki3 et Macki4	S4 : 0,01M NaCl + 0,01M NaHCO_3 + 0,001M Na_2S	$J_{imp} = 50\mu\text{A}/\text{cm}^2$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 7\text{j}$ Argon
3	Macki5 et Macki6	S7 : 0,01M NaCl + 0,01M NaHCO_3 + 0,01M Na_2S	$J_{imp} = 50\mu\text{A}/\text{cm}^2$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 7\text{j}$ Argon
4	Macki7	S4 : 0,01M NaCl + 0,01M NaHCO_3 + 0,001M Na_2S	$J_{imp} = 50\mu\text{A}/\text{cm}^2$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 2\text{j}$ Argon
5	Macki8	S4 : 0,01M NaCl + 0,01M NaHCO_3 + 0,001M Na_2S	$J_{imp} = 50\mu\text{A}/\text{cm}^2$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 2\text{j}$
6	Macki9	S3 : 0,01M NaCl	$J_{imp} = 50\mu\text{A}/\text{cm}^2$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 7\text{j}$ En présence d'un plot de MREA

Tableau III-3 : conditions d'essais envisagées en vue d'obtenir une couche homogène de mackinawite sur la surface d'une électrode d'acier S235JR

Légende :

- ✓ J_{imp} : densité de courant imposé ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
- ✓ T : température ($^\circ\text{C}$)
- ✓ t : temps (jours)
- ✓ Argon : flux d'argon maintenu au sein de la solution durant 45 minutes, puis au-dessus de la solution pour éviter une agitation excessive (et non maîtrisée) de l'électrolyte pendant l'expérience.
- ✓ MREA : matériau de remplissage de l'espace annulaire

2.1. Essais sans carbonates et en présence de sulfure de sodium (Na_2S)

Le pH de la solution constituée de 0,01 M NaCl a été ajusté à 7 avec une solution de NaOH avant l'ajout du sulfure de sodium. Après l'ajout de Na_2S , le pH de la solution a été mesuré à 9,98. Dans cette solution exempte d'espèces carbonates le pH n'est en effet pas tamponné. Le suivi électrochimique est présenté sur la Figure III-8.

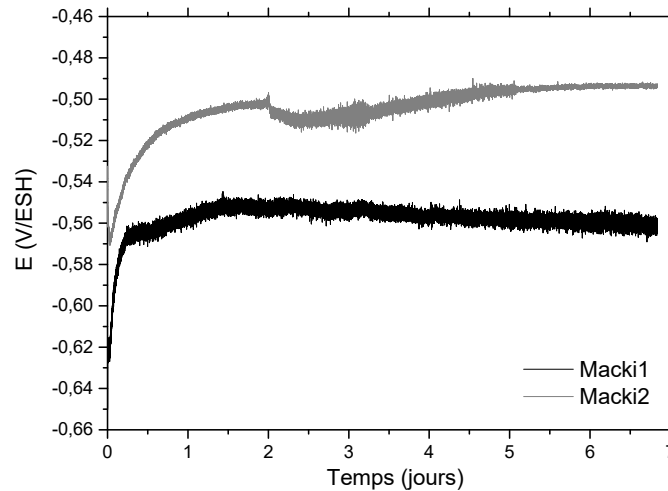


Figure III-8 : évolution au cours du temps du potentiel d'électrodes d'acier S235JR polarisées à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 7 jours à 80°C en solution désaérée S6

Le comportement est sensiblement le même pour les 2 électrodes. Le potentiel atteint rapidement une valeur stable, qui diffère légèrement d'une expérience à l'autre : autour de -0,500 V/ESH pour l'électrode Macki2 et autour de -0,560 V/ESH pour l'électrode Macki1. Cette faible différence peut être due à plusieurs paramètres, telle que l'état de surface initial des électrodes et la quantité d'oxygène résiduelle au sein de la solution. La couche recouvrant l'électrode Macki1 a été analysée par micro-spectroscopie Raman. Un spectre caractéristique est présenté sur la Figure III-9.

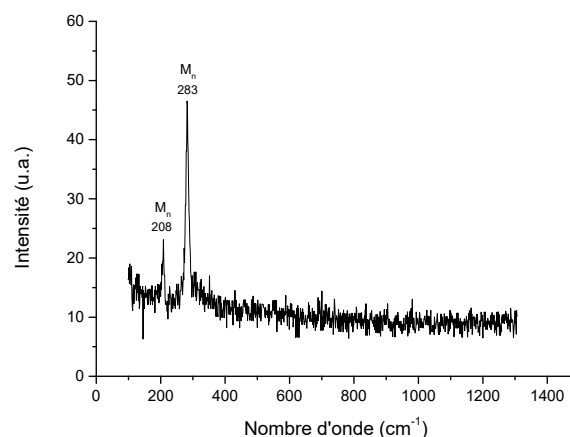


Figure III-9 : spectre issu de l'analyse Raman de la surface de l'électrode Macki1 polarisée à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 7 jours à 80°C dans la solution désaérée S6 ; M_n : mackinawite nanocristalline

Les analyses ont permis de mettre en évidence la présence de mackinawite sur toute la surface de l'électrode d'acier S235JR après les 7 jours de polarisation. Le diagramme d'équilibre potentiel-pH du système Fe-S présenté sur la Figure III-10 est une superposition du diagramme du fer et d'une partie du diagramme du soufre. Il a été tracé en considérant pour FeS la troïlite au lieu de la mackinawite, la troïlite est légèrement plus stable mais ce diagramme peut néanmoins être utilisé en première approximation.

Il montre que le domaine de stabilité du composé FeS est situé entre pH = 5 et pH = 12 pour un potentiel allant de -0,500 à -0,900 V/ESH à 75°C.

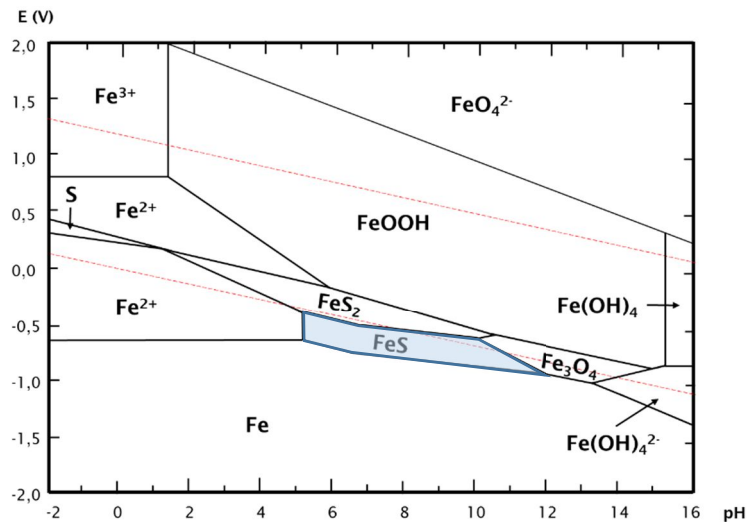


Figure III-10 : diagramme E-pH d'équilibre stable du système Fe-S à 75°C ; $[Fe] = 10^{-5}$ mol/kg, $[S] = 10^{-3}$ mol/kg ; pH de neutralité : 6,36 [2] à 75°C

La formation de FeS dans nos conditions expérimentales est donc conforme à ce diagramme. La mackinawite, en dépit de la température élevée, reste ici nanocristalline parce que le pH a atteint une valeur voisine de 10, ce qui inhibe sa cristallisation [3].

2.2. Influence de la concentration de sulfure de sodium (Na_2S)

Deux nouveaux essais avec la présence de carbonate pour tamponner le pH de la solution, mais également avec des concentrations de sulfure de sodium différentes ont été effectués.

Pour le premier essai, le pH d'une solution de 0,01 M NaCl + 0,01 M $NaHCO_3$ a été ajusté à 7 par une solution d'HCl avant l'ajout de 0,001 M Na_2S . Après l'ajout du sulfure de sodium, le pH de la solution a été mesuré à 7,2. Le suivi électrochimique est présenté sur la Figure III-11.

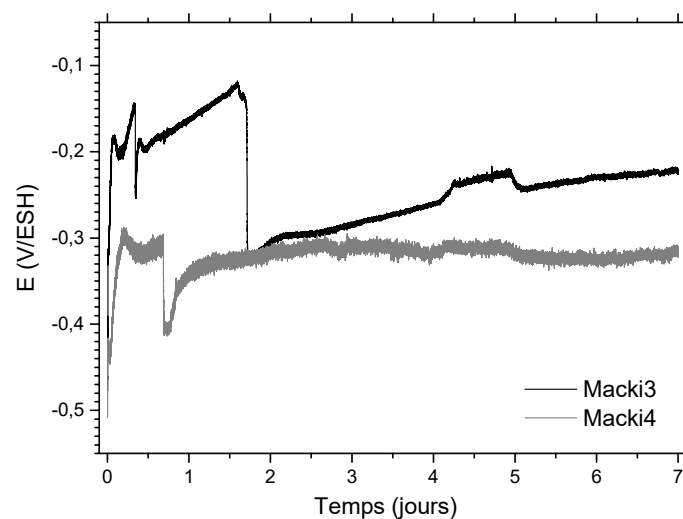


Figure III-11 : évolution au cours du temps du potentiel d'électrodes d'acier S235JR polarisées à $50 \mu A/cm^2$ durant 7 jours à 80°C en solution désaérée S4

Le comportement des 2 électrodes diffère. Le potentiel de l'électrode Macki3 augmente pendant les 40 premières heures de l'essai, passant de -0,200 à -0,120 V/ESH. Il diminue alors brutalement pour atteindre -0,350 V/ESH avant d'augmenter de façon régulière pour atteindre environ -0,220 V/ESH en fin d'essai. Le potentiel de l'électrode Macki4 augmente rapidement au début de l'essai pour se stabiliser à une valeur voisine de -0,320 V/ESH. Il subit cependant une brusque variation après 15 heures, où il décroît jusqu'à -0,410 V/ESH, avant de se stabiliser de nouveau, une dizaine d'heures plus tard, vers -0,320 V/ESH.

De telles brusques variations du potentiel témoignent de phénomènes de blocage/déblocage d'une partie de la surface de l'électrode. Le potentiel initialement élevé de l'électrode Macki3 suggère qu'une partie de l'électrode était bloquée par un film protecteur, qui s'est brutalement rompu après environ 40 heures. Le passage du courant étant alors facilité, le potentiel correspondant à la densité de courant anodique imposée a brusquement décliné.

La couche recouvrant l'électrode Macki3 a été caractérisée par spectroscopie Raman. L'analyse a porté sur la partie externe de la couche puis sur la partie interne après retrait (grattage) de la strate externe. La Figure III-12 montre la surface de l'électrode à l'issue de l'expérience. Il est clairement observé, en haut de la photographie, une zone de l'électrode recouverte d'une couche plus épaisse de produits de corrosion. La dissolution du métal n'a donc pas été homogène ce qui confirme qu'une partie de la surface de l'électrode était partiellement bloquée.

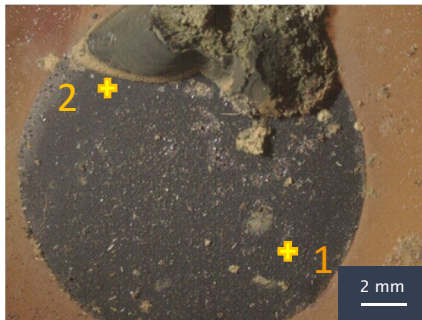


Figure III-12 : photographie de la couche de produits de corrosion de l'électrode Macki3 après 7 jours de polarisation à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution désaérée S4 (avant grattage de la strate externe)

Les croix jaunes montrent les zones correspondant aux spectres Raman présentés sur la Figure III-13. Dans les deux cas, la mackinawite a été identifiée. Il s'agit en l'occurrence de la mackinawite partiellement oxydée, reconnaissable en particulier par son pic principal situé autour de 310 cm^{-1} flanqué d'un épaulement vers 355 cm^{-1} [3]. L'analyse Raman n'étant pas effectuée à l'abri de l'air, l'oxydation partielle de la mackinawite n'est pas surprenante. Sur le spectre obtenu dans la zone 2, la magnétite a également été identifiée.

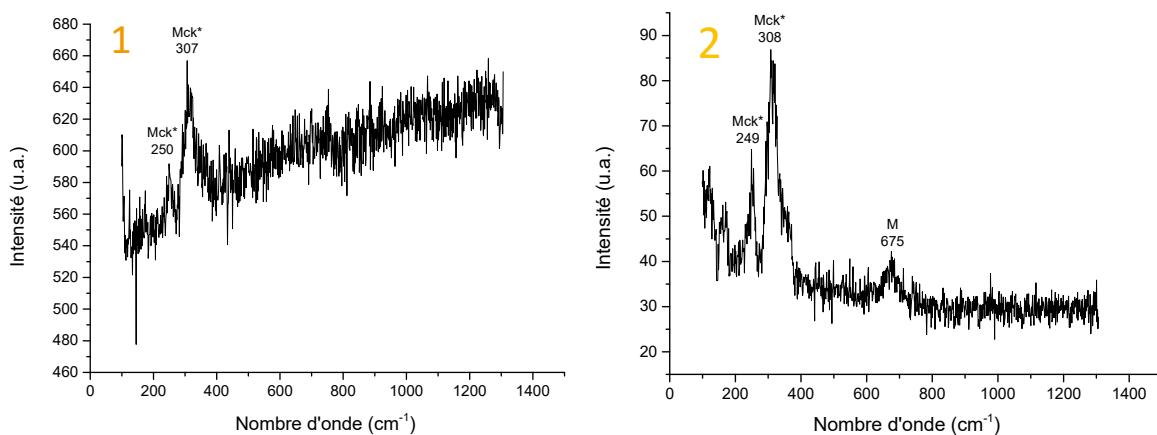


Figure III-13 : spectres issus de l'analyse Raman sur la surface d'acier S235JR polarisées à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 7 jours à 80°C dans la solution désaérée S4 (couche externe) ; Mck* : mackinawite partiellement oxydée, M : magnétite

De manière générale, la mackinawite et la magnétite sont les 2 produits de corrosion identifiés en partie externe de la couche de produits de corrosion. Certaines zones analysées sont exclusivement recouvertes de mackinawite, d'autres par un mélange de mackinawite et de magnétite. D'après le diagramme E-pH du système Fe-S à 75°C (Figure III-10), les conditions d'équilibre entre magnétite (Fe_3O_4) et FeS correspondent à des pH compris entre 10 et 12 pour des potentiels situés entre -0,6 et -0,9 V/ESH. Le pH de la solution, mesuré à 7,2 en début d'expérience, ne paraît pas compatible avec la formation de la magnétite. Cependant, la valeur de pH est celle de la solution, et non celle à l'interface acier/électrolyte. L'extrapolation de la ligne d'équilibre FeS/ Fe_3O_4 jusqu'à un potentiel de l'ordre de -0,25 V/ESH conduit cependant à un pH de 8. Les hauts potentiels atteints lors de la polarisation pourraient donc effectivement être associés à la formation de magnétite sur une partie de l'électrode. La formation de Fe_3O_4 peut être favorisée localement par un appauvrissement en ions sulfures ou par une augmentation du pH.

La Figure III-14 présente une vue de la surface de l'électrode Macki3 après retrait de la partie externe de la couche de produits de corrosion. Les croix jaunes signalent les zones correspondant aux spectres Raman de la Figure III-15.



Figure III-14 : photographie de la surface de l'électrode Macki3 après grattage d'une partie de la couche de produits de corrosion

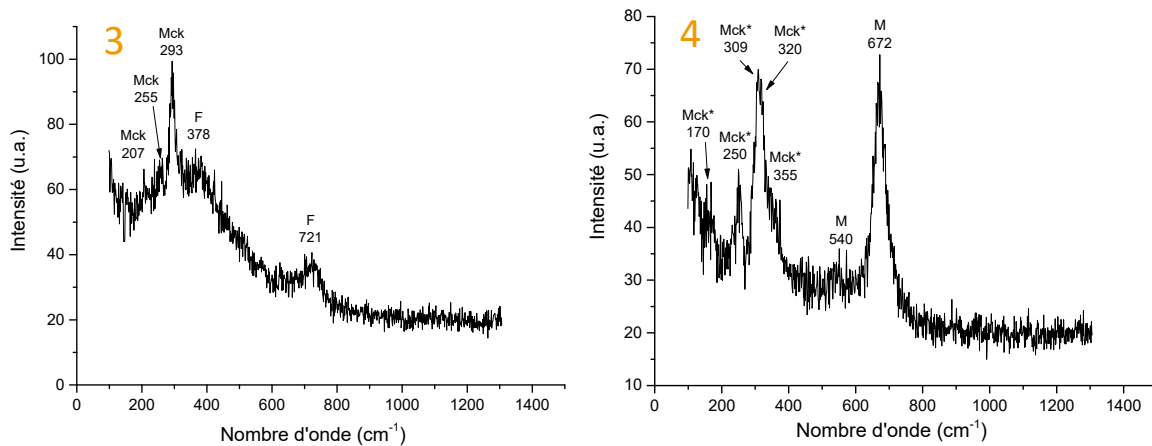


Figure III-15 : spectres issus de l'analyse Raman de couche recouvrant la surface de l'électrode Macki3 polarisée à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 7 jours à 80°C dans la solution désaérée S4 (strate interne). Mck : mackinawite ; F : ferrihydrite ; Mck* : mackinawite partiellement oxydée ; M : magnétite

Comme dans la partie externe de la couche, seules la magnétite et la mackinawite sont identifiées. Sur le spectre de la zone 3, seul le principal pic de la mackinawite (cristallisée) est visible, accompagné des deux larges bandes de vibration de la ferrihydrite (378 cm^{-1} et 721 cm^{-1}). Ce composé résulte très probablement d'une oxydation à l'air de la mackinawite lors de l'analyse. Le spectre de la zone 4 présente les signatures caractéristiques de la magnétite et de la mackinawite partiellement oxydée.

Après retrait complet de la couche de produits de corrosion, une observation visuelle a révélé que la corrosion subie par l'acier n'était pas uniforme. Ceci confirme définitivement que la surface tend à se bloquer partiellement lors de la polarisation, conduisant à une dissolution non uniforme du métal.

En conclusion, cet essai n'a pas permis d'obtenir une couche uniforme et homogène de mackinawite. La polarisation conduit à une couche hétérogène où alternent des zones uniquement recouvertes de mackinawite et des zones recouvertes à la fois de magnétite et de mackinawite. Cette hétérogénéité de la couche est probablement à mettre en relation avec le caractère non uniforme de la dissolution. Le potentiel du métal varie probablement d'une zone de la surface à l'autre. Dans les zones de plus haut potentiel, où la dissolution de l'électrode est rendue difficile, la formation de la magnétite est favorisée. Un couplage galvanique pourrait alors s'établir entre les zones riches en magnétite et les zones uniquement recouvertes de mackinawite. Une réaction cathodique peut alors intervenir sur la couche de produit de corrosion (magnétite en l'occurrence) entraînant alors une augmentation du pH interfacial elle-même favorable à la formation de la magnétite. Ce phénomène contribuerait alors à pérenniser le caractère non uniforme de la dissolution. Dans sa thèse, A. Romaine a effectivement montré que le couplage entre une électrode de magnétite et une surface d'acier recouverte de mackinawite pouvait avoir des effets importants : un courant de couplage de $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a persisté pendant les 11 jours de l'expérience.

Pour tenter d'éviter la formation de la magnétite, une solution 10 fois plus concentrée en espèces sulfures a été envisagée.

En effet, la précipitation de FeS consomme les ions sulfures présents en solution et appauvrit globalement l'électrolyte. La loi de Faraday permet de calculer la quantité totale d'ions Fe^{2+} produite par la polarisation de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ opérée pendant 7 jours :

$$n = \frac{I}{zF} \Delta t$$

Dans cette expression, n est le nombre de moles de Fe^{2+} produites, I le courant appliqué, z le nombre d'électrons cédés par atome (ici $z = 2$), Δt la durée d'application du courant et F le faraday ($96\,500 \text{ C/mol}$).

Le calcul conduit à $2,75 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Il est à comparer au nombre de moles d'ions HS^- présents en solution, soit $4,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ puisqu'un volume de 450 ml de solution est utilisée. On note donc que la formation d'une couche uniquement constituée de FeS consommerait plus de la moitié des espèces sulfures présentes.

Les résultats obtenus avec une quantité dix fois supérieure de sulfure (donc un total de $4,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$) sont décrits ci-après.

Pour ce deuxième essai, la concentration du sulfure de sodium a été multipliée par 10 par rapport à l'essai précédent. Le pH de la solution a été ajusté à 7 par une solution d'HCl avant l'ajout du sulfure de sodium. Après ajout de ce dernier, le pH de la solution a été mesuré à 8,2. Le suivi électrochimique est présenté sur la Figure III-16.

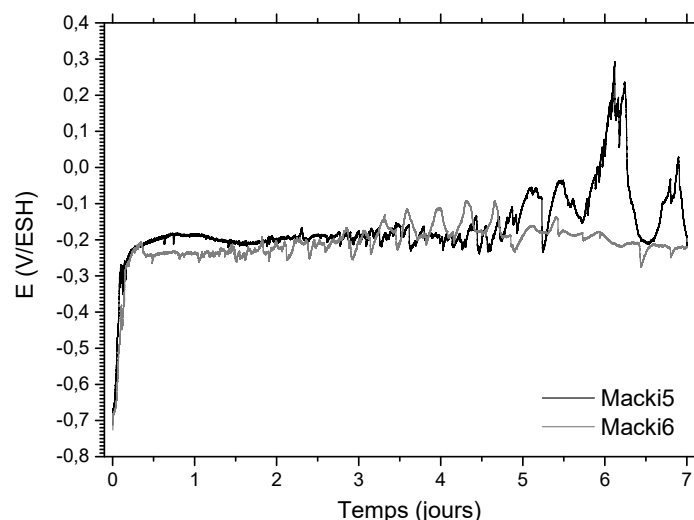


Figure III-16 : évolution au cours du temps du potentiel d'électrodes d'acier S235JR (Macki5 et Macki6) polarisées à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 7 jours à 80°C en solution désaérée S7

Le comportement des 2 électrodes est pratiquement le même sauf en fin d'essai où le potentiel de l'électrode Macki5 fluctue de façon très importante. Des fluctuations de potentiel sont également observées pour l'électrode Macki6, mais elles n'atteignent pas l'ampleur de celle observée au 6^{ème} jour pour l'électrode Macki5. Comme mentionnée précédemment, ces fluctuations traduisent probablement des blocages/déblocages partiels de la surface de l'électrode. La valeur moyenne du potentiel est encore plus élevée que dans le cas de l'essai précédant puisqu'elle avoisine $-0,200 \text{ V/ESH}$. L'augmentation de la concentration en sulfures a donc favorisée le blocage des électrodes.

La couche de produits de corrosion formée sur l'électrode Macki6 a été caractérisée par spectroscopie Raman. La Figure III-17 (à gauche) présente l'aspect de l'électrode à l'issue de l'expérience. Sa surface semble de nouveau recouverte d'une couche hétérogène. La Figure III-17 (à droite) présente un exemple de spectre Raman, obtenu sur la zone 1 repérée par une croix jaune sur la photographie. Ce spectre est celui de la magnétite, seul produit de corrosion identifié dans la partie externe de la couche recouvrant l'électrode. Ce résultat est cohérent avec la forte valeur prise par le potentiel pendant la polarisation.

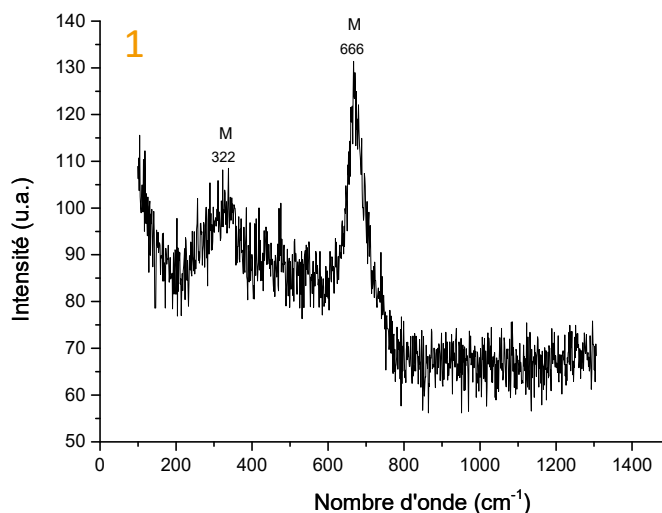


Figure III-17 : photographie de la surface de l'électrode Macki6 (à gauche) et spectre issu de l'analyse Raman de la partie externe de la couche recouvrant l'électrode Macki6 (à droite) polarisée à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 7 jours à 80°C dans la solution désaérée S7 ; M : magnétite

La Figure III-18 présente l'aspect de la surface de l'électrode Macki6 après retrait de la strate la plus externe de la couche de produits de corrosion. En haut de l'image apparaît clairement une zone recouverte d'une couche plus épaisse.

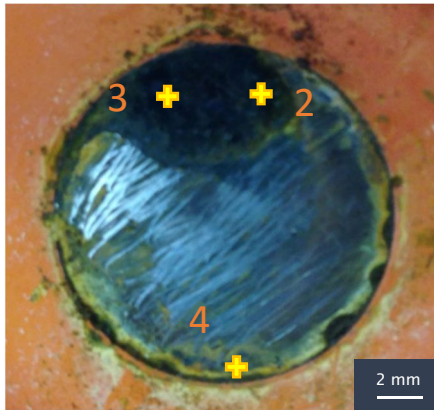


Figure III-18 : photographie de la surface de l'électrode Macki6 après 7 jours de polarisation à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution désaérée S7 (après retrait de la partie la plus externe de la couche de produits de corrosion)

Les spectres Raman obtenus dans les zones 2, 3 et 4 repérées par les croix jaunes sont regroupés sur la Figure III-19.

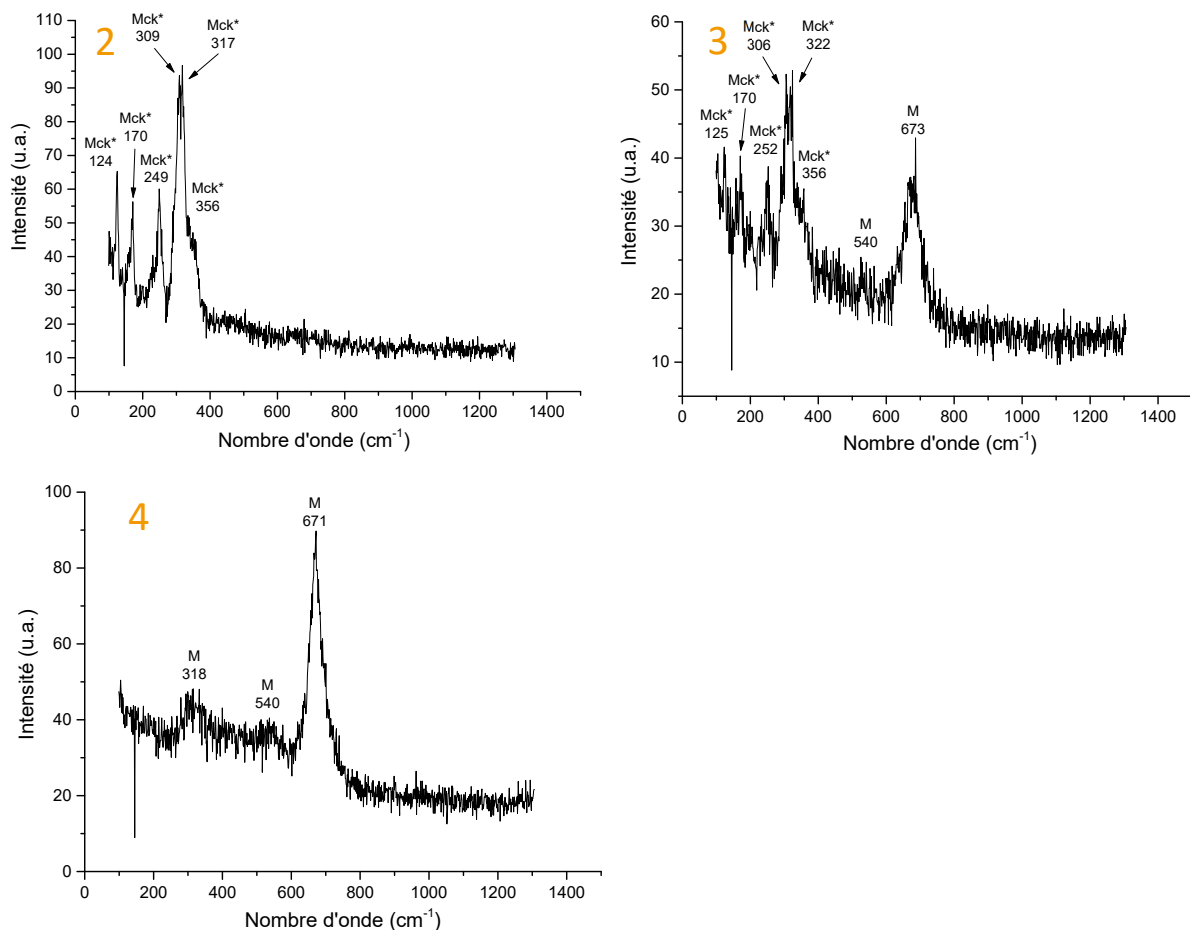


Figure III-19 : spectres issus de l'analyse Raman de la couche recouvrant la surface de l'électrode Macki6 polarisée à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 7 jours à 80°C dans la solution désaérée S7 ; Mck* : mackinawite partiellement oxydée ; M : magnétite

Les produits de corrosion identifiés dans la partie interne de la couche sont la mackinawite partiellement oxydée et la magnétite. Certaines zones sont constituées exclusivement soit de mackinawite partiellement oxydée, soit de magnétite. Comme pour les électrodes Macki3 et Macki4 de

l'essai avec 10 fois moins de sulfures de sodium, la surface des électrodes présente, une fois les produits de corrosion retirés, un faciès de corrosion localisée (Figure III-20).



Figure III-20 : photographie de la surface de l'électrode Macki5 après polissage léger au papier SiC grade 600

La magnétite a été observée dans tous les cas en présence de mackinawite. Sa formation peut être liée à plusieurs paramètres tels que la concentration en sulfure, les valeurs de potentiel, le pH...

La formation de mackinawite à la surface de l'acier consomme nécessairement des espèces de sulfures dissous, entraînant une diminution de la concentration de sulfure de la solution avec le temps. En utilisant la loi de Faraday, il a été calculé précédemment que pour une solution contenant 0,001 M de Na_2S , la moitié des sulfures était consommé durant les 7 jours de l'essai. En revanche, dans une solution contenant 0,01 M de Na_2S (soit 10 fois plus), la consommation des espèces sulfures est négligeable. Pour mieux comprendre ce phénomène, la Figure III-21 présente de manière schématique les espèces sulfures dans les 2 cellules contenant des concentrations de 0,001 M et 0,01 M de Na_2S :

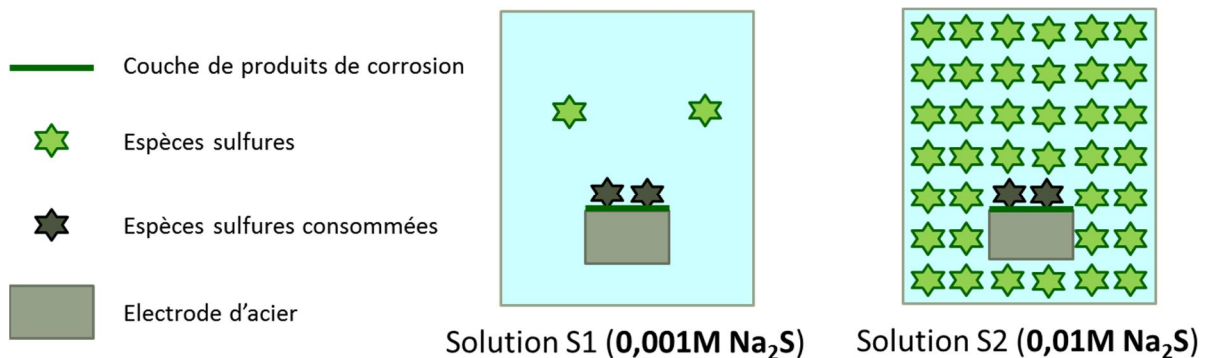
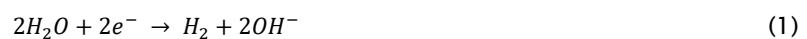


Figure III-21 : schéma des espèces sulfures au sein des solutions contenant 0,001 M Na_2S (à gauche) et 0,01 M Na_2S (à droite)

Dans les deux solutions, la magnétite a été obtenue. Par conséquent, sa formation ne peut être attribuée à la diminution avec le temps de la concentration des espèces sulfures

Cependant, la concentration en sulfures n'est pas le seul paramètre qui varie avec le temps. Les mesures de pH effectuées à la température ambiante après les essais, ont montré que le pH moyen de la solution avait tendance à augmenter. En effet, après 7 jours, le pH atteint $9,1 \pm 0,1$ et $9,6 \pm 0,1$ dans les solutions de 0,001 M Na_2S et 0,01 M Na_2S respectivement. Cette augmentation est due à la réaction cathodique de l'eau qui se produit à la contre-électrode selon la réaction (1) suivante :



L'oxydation d'un atome de Fe en une espèce Fe(II) produit 2 électrons, et est accompagnée de la formation à la contre-électrode de 2 ions OH^- . Comme calculé précédemment, si $2,75 \cdot 10^{-4}$ mol d'espèce

Fe(II) sont produites à l'anode, alors $5,5 \cdot 10^{-4}$ mol d'ions OH^- sont produits à la contre-électrode. Le processus se déroulant à l'anode influence également le pH de la solution. Pour une température de 75°C , HS^- est l'espèce principale présente à pH compris entre 6,6 et 15,3 [2]. Par conséquent, la formation de mackinawite provenant des espèces dissoutes Fe^{2+} produit des ions H^+ selon la réaction :



Etant donné que la formation d'un ion Fe^{2+} , implique 2 électrons, un ion H^+ est produit à l'électrode de travail, tandis que 2 ions OH^- sont produits à la contre-électrode. Par conséquent, seule la moitié des ions OH^- est neutralisée. Enfin, l'action tampon des carbonates présents dans la solution limite la variation du pH, conduisant aux valeurs mesurées autour de 9,5. Cette augmentation du pH moyen de la solution peut avoir favorisée la formation de magnétite sur l'électrode d'acier en fin d'expérience. Ceci pourrait alors expliquer la présence de certaines zones composées uniquement de magnétite comme montré en Figure III-17.

La formation de magnétite peut également être associée aux hautes valeurs de potentiel atteintes lors des expériences. Pour illustrer les rôles possibles du pH et du potentiel, une partie du diagramme d'équilibre du système Fe-S- H_2O est présenté en Figure III-22.

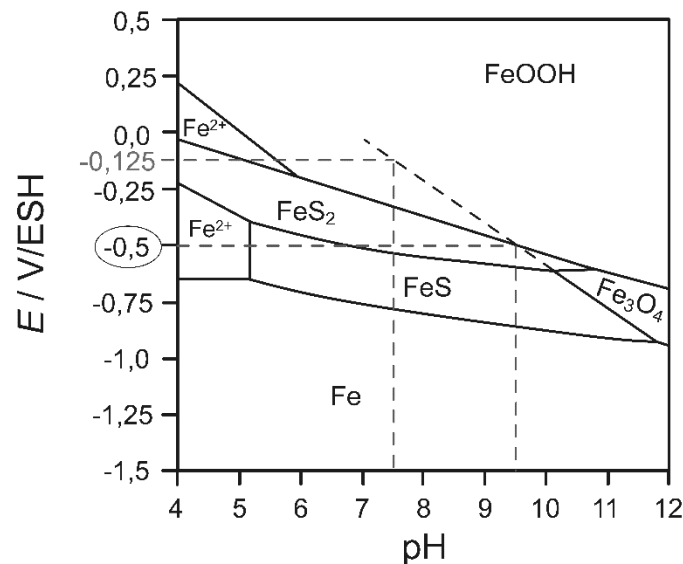


Figure III-22 : diagramme E-pH d'équilibre stable du système Fe-S- H_2O à 75°C ; $[\text{Fe}] = 10^{-5}$ mol/kg, $[\text{S}] = 10^{-3}$ mol/kg ; redessiné à partir de [2] et focalisé sur la région d'intérêt de potentiel et de pH

Le diagramme du système Fe-S- H_2O a été redessiné à partir du diagramme [2]. La phase FeS correspond à la troilite, un composé légèrement plus stable que la mackinawite. Les phases considérées et les données thermodynamiques correspondantes sont données dans le Tableau III-4.

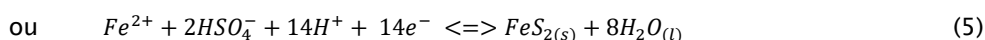
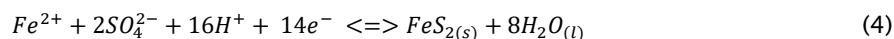
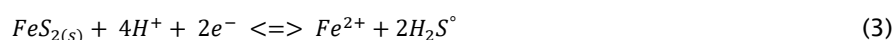
Espèces	ΔfG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔfH° (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Phases solides			
<i>Fer</i> α : Fe(s)	0	0	27,3
Magnétite : Fe ₃ O _{4(s)}	-1013,7	-1115,5	150,6
Goethite : α -FeOOH	-492,1	-562,9	60,4
Pyrite : FeS _{2(s)}	-156,2	-167,6	52,9
Troïlite : FeS _(s)	-101,9	-101,7	60,32
Espèces dissoutes			
Fe ²⁺	-90,5	-90,0	-101,6
H ₂ S [°]	-27,6	-38,6	126
HS ⁻	12,2	-16,3	67
SO ₄ ²⁻	-744	-909,34	18,5
Phase liquide			
H ₂ O _(l)	-237,1	-285,8	69,9

Tableau III-4 : liste des phases et des données thermodynamiques correspondantes utilisées pour réaliser le diagramme E-pH d'équilibre présenté en Figure III-22

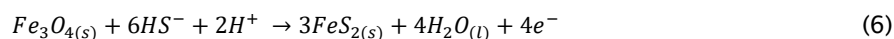
Remarque : toutes les informations proviennent de [2].

Pour comprendre comment la magnétite peut se former dans nos conditions expérimentales, il convient de détailler les caractéristiques du diagramme du système Fe-S-H₂O. Tout d'abord, les diverses espèces se caractérisent par différentes formes d'oxydation pour le fer, c'est-à-dire, Fe (0), Fe (II) et Fe (III), mais aussi pour le soufre, S (-II), S (-I), S(0) et S (+IV). La séquence des composés avec l'augmentation du potentiel se rapporte à un changement de l'état d'oxydation de S, de Fe ou d'une combinaison des deux. Dans le cas de S et de Fe, l'augmentation du potentiel correspond nécessairement à une augmentation du nombre d'oxydation de S ou de Fe. Dans le cas d'une combinaison des deux produits (S et Fe), le nombre d'oxydation d'un élément peut augmenter alors que celui de l'autre élément peut diminuer ou rester stable.

Le premier exemple est l'existence de deux domaines Fe²⁺ à bas pH, un au-dessus et un en-dessous du domaine de FeS₂ (pyrite) qui est un composé Fe (II). Cette situation particulière s'explique par une dissolution prédominante de l'espèce S en solution. La ligne d'équilibre Fe²⁺/FeS₂ la plus basse concerne une espèce dissoute S (-II) (H₂S[°]), alors que la ligne d'équilibre Fe²⁺/FeS₂ la plus haute concerne une espèce dissoute S (+VI) (SO₄²⁻ ou HSO⁻ suivant le pH). Ces lignes d'équilibre sont liées aux réactions (3) et (4,5) respectivement :



Un autre exemple, est la séquence qui peut être observé à un pH = 10,5, c'est-à-dire FeS, Fe₃O₄, FeS₂ et FeOOH. La transformation du FeS en Fe₃O₄ correspond à une augmentation du nombre d'oxydation moyen du Fe, de +II à +2,67 alors que le nombre d'oxydation du soufre reste stable (-II). La transition du domaine de Fe₃O₄ à celui de FeS₂ à un potentiel plus élevé est associée à l'augmentation du nombre d'oxydation de S, de -II (HS⁻) à -I (S₂²⁻) tandis que le fer subit une réduction, son nombre d'oxydation diminuant de +2,67 à +II. La transformation de Fe₃O₄ en FeS₂ correspond globalement à une oxydation selon la réaction :



Le diagramme d'équilibre E-pH étant décrit, les résultats de formation de la couche de magnétite et mackinawite vont être expliqués. Premièrement, pour un pH de 7,5 et un potentiel de -0,500 V/ESH, le

système se trouve légèrement au-dessus de la ligne d'équilibre FeS/FeS_2 . Cependant, le produit FeS_2 ne s'est pas formé dans nos conditions expérimentales. Il est généralement admis que le FeS (mackinawite), bien que métastable par rapport à d'autres sulfures de fer comme la troïlite, pyrite ou pyrrhotite, est la phase qui se forme à partir des espèces dissoutes $\text{Fe}(\text{II})$ et $\text{S}(-\text{II})$ [4].

Deuxièmement, le domaine de stabilité de la magnétite se trouve à des valeurs de pH beaucoup plus élevées, c'est-à-dire typiquement $\text{pH} > 10$. Cependant, si FeS_2 ne peut pas se former (ou si sa formation n'est pas favorable cinétiquement), ainsi que FeOOH (pas d'oxygène), alors la ligne d'équilibre $\text{FeS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ peut être extrapolée jusqu'à la valeur initiale de pH de la solution utilisée dans nos conditions, c'est-à-dire un pH valant 7,5. La magnétite peut se former pour des valeurs de potentiel supérieures à -0,125 V/ESH. Or, de telles valeurs de potentiel ont été atteintes par les électrodes Macki5 et Macki6 lors des essais précédemment présentés. Il est également intéressant de constater que le potentiel requis pour la formation de la magnétite diminue lorsque le pH augmente comme le montre la Figure III-22. Par exemple, pour un pH de l'ordre de 9,5 obtenu en fin d'essai, un potentiel de -0,500 V/ESH suffirait pour former la magnétite.

Troisièmement, étant donné que le courant n'est pas réparti de façon homogène sur toute la surface des électrodes (Macki5 et Macki6), révélé par la corrosion localisée observée en fin d'essai, le pH est susceptible de varier localement d'une zone à une autre. Dans les zones fortement actives, où la densité de courant est supérieure à celle imposée de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, le pH interfacial a tendance à diminuer en raison de l'importante production de Fe^{2+} (réaction 2). D'après le diagramme d'équilibre E-pH décrit en Figure III-22, plus le pH diminue et plus le potentiel requis pour la formation de la magnétite est élevé. A l'inverse, la production d'ions OH^- à la contre-électrode (réaction 1), peut conduire à l'augmentation du pH interfacial au niveau des zones du métal où la surface est bloquée par la formation de produit de corrosion, et ainsi faciliter la formation de magnétite. Cette démonstration permet de comprendre pourquoi la magnétite s'est formée à différents endroits, mais pas sur toute la surface des électrodes.

En conclusion, l'effet combiné des variations de pH et de potentiel peut favoriser la coexistence de couches de magnétite dans les zones faiblement actives avec des couches sans magnétite dans les zones fortement actives. Les résultats obtenus par ces expériences de polarisation anodique ($50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) peuvent expliquer le comportement de l'acier au potentiel d'abandon dans cette solution. En effet, sans polarisation anodique, les zones « fortement actives » et « faiblement actives » correspondraient aux zones anodiques et cathodiques. Dans les zones anodiques, caractérisées par un potentiel plus faible, la diminution locale du pH (production de Fe^{2+}) favoriserait la formation de la mackinawite (FeS) au détriment de la magnétite (Fe_3O_4). Dans les zones cathodiques, caractérisées par un potentiel plus élevé, l'augmentation du pH (production de OH^-) favoriserait la formation de magnétite.

Pour conclure sur ce paragraphe, l'essai 2 a produit des résultats similaires à l'essai 1. L'augmentation de la concentration en espèces sulfures n'a donc pas permis d'éviter la formation de la magnétite. Ce résultat permet d'exclure qu'un appauvrissement de la solution en espèces sulfures ait été à l'origine de la formation de la magnétite dans la solution désaérée S4. Les essais suivants ont donc été de nouveau réalisés dans la solution S4. La durée de polarisation a été réduite à deux jours.

2.3. Influence du temps

Le pH de la solution de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO_3 a été ajusté à 7 par une solution d' HCl avant l'ajout de 0,001 M Na_2S . Après ajout de ce dernier, le pH de la solution a été mesuré à 7,49. Le suivi électrochimique est présenté sur la Figure III-23.

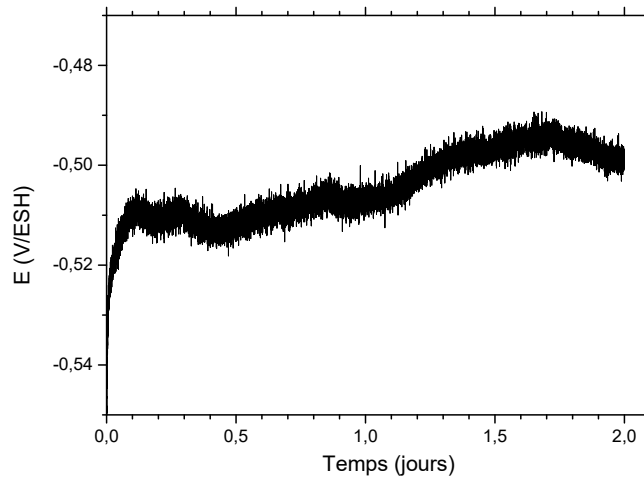


Figure III-23 : évolution au cours du temps du potentiel de l'électrode Macki7 polarisée à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 2 jours à 80°C en solution S4

Le potentiel de l'électrode se stabilise rapidement autour de $-0,500 \text{ V/ESH}$. Il est donc notablement plus faible que pour les expériences précédentes, pourtant réalisées dans les mêmes conditions. La surface de l'électrode ne s'est donc que peu bloquée (ou pas du tout). Notons que le flux d'argon a dû être stoppé après 12 heures car la solution était devenue noire. En effet, le flux n'a pas été parfaitement positionné et a conduit à une agitation de la solution. Il est possible que cette agitation, en arrachant des produits de corrosion de la surface de l'électrode, ait limité son blocage.

La couche de produits de corrosion de l'électrode Macki7 a été caractérisée par micro-spectroscopie Raman. La Figure III-24 présente une photographie de l'électrode à l'issue de l'expérience. Il est nettement observé des produits de corrosion brunâtres qui témoignent d'une oxydation par l'oxygène des composés de Fe(II) obtenus (probablement FeS), résultat de l'interruption du flux d'argon. L'analyse Raman (Figure III-24) montre qu'il s'agit de ferrihydrite.

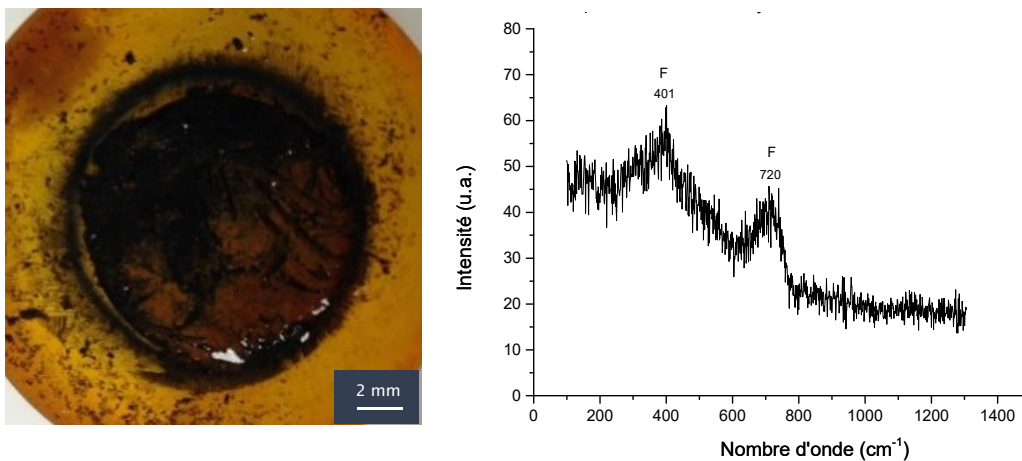


Figure III-24 : photographie de la surface externe des produits de corrosion (à gauche) et spectre issu de l'analyse Raman (à droite) sur la surface de l'électrode Macki7 polarisée à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 2 jours à 80°C dans la solution S4 (couche externe)

Le retrait de la couche externe de ferrihydrite fait apparaître une strate interne noire, dont le spectre de l'analyse Raman est montré en Figure III-25. Seule la mackinawite a été identifiée ici.

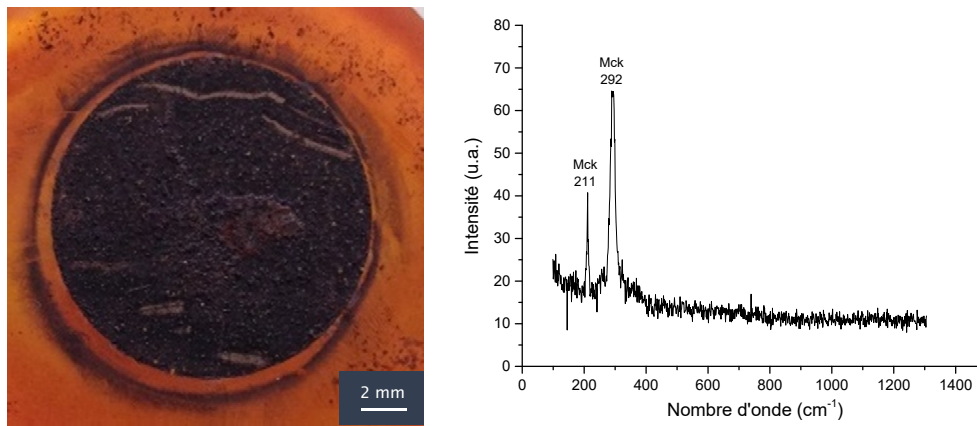


Figure III-25 : photographie de la surface de l'électrode Macki7 après retrait de la strate externe brune constituée de ferrihydrite et spectre issu de l'analyse Raman de la strate interne de l'électrode polarisée $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 2 jours à 80°C dans la solution S4. Mck : mackinawite

En conclusion, le potentiel est resté suffisamment bas pour que la formation de la magnétite n'ait pas lieu. Ce résultat confirme que la formation de la magnétite est bien liée à un blocage partiel de la surface de l'électrode conduisant à une augmentation notable du potentiel. L'essai a été reconduit une seconde fois, en l'absence totale d'argon. La durée de polarisation de deux jours est suffisante et semble plus propice à l'obtention d'une couche dépourvue de magnétite.

2.4. Influence de l'aération

Cet essai est le même que l'essai précédent mais sans aucun flux d'argon. Le suivi électrochimique est présenté sur la Figure III-26 :

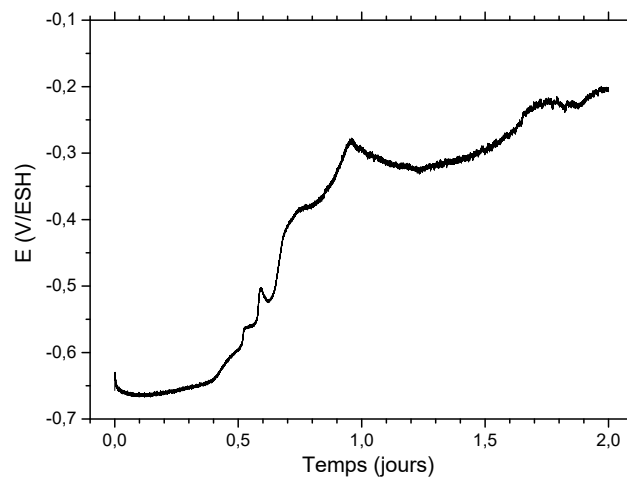


Figure III-26 : évolution au cours du temps du potentiel de l'électrode d'acier Macki8 polarisée à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 2 jours à 80°C en solution aérée S4

Le potentiel est stable autour de $-0,65 \text{ V/ESH}$ au début de l'essai pendant 12 heures, puis augmente fortement durant les 12 heures suivantes pour atteindre environ $-0,30 \text{ V/ESH}$ au bout de 24 heures d'essai. Il reste stable autour de cette valeur pendant environ 16 heures puis augmente de nouveau pour atteindre $-0,20 \text{ V/ESH}$ en fin d'essai. Ces hausses de potentiel doivent être associées à la croissance de la couche de produits de corrosion qui entrave de plus en plus la dissolution de l'électrode. Le blocage de la surface a donc été ici plus progressif.

La couche de produits recouvrant l'électrode Macki8 a été caractérisée par spectroscopie Raman. La Figure III-27 montre que cette couche apparaît relativement homogène. De fait, l'analyse Raman n'a permis d'identifier que la mackinawite partiellement oxydée. Un spectre caractéristique de cette dernière est présentée en Figure III-27.

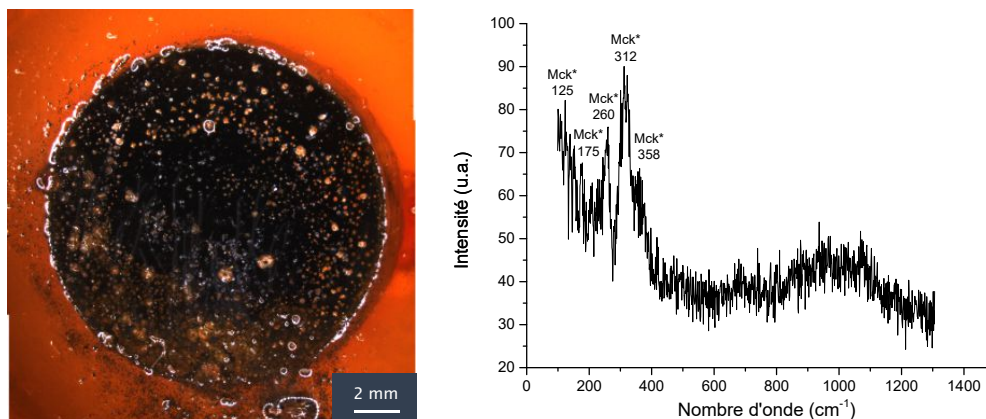


Figure III-27 : photographie de la surface externe des produits de corrosion (à gauche) de l'électrode Macki8 et spectre issu de l'analyse Raman de la couche recouvrant l'électrode polarisée à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 2 jours à 80°C dans la solution S4 en présence d'oxygène. Mck* : mackinawite partiellement oxydée

La mackinawite obtenue est toujours partiellement oxydée. Il est très probable que cette oxydation résulte de la présence d'oxygène. Rappelons que dans les premiers stades de l'oxydation de la mackinawite, les cations Fe(II) sont oxydés en Fe(III) in situ au sein du réseau cristallin, sans modification notable de la structure [3], [5]. Le composé correspondant est donc appelé « mackinawite partiellement oxydée », de formule $\text{Fe}^{\text{II}}_{1-3x}\text{Fe}^{\text{III}}_{2x}\text{S}$. Son spectre Raman se distingue par la présence de 2 pics principaux situés entre 310 et 320 cm^{-1} flanqués d'un épaulement à 358 cm^{-1} , d'un pic à 260 cm^{-1} et de deux pics d'une intensité plus faible vers 125 et 175 cm^{-1} .

En conclusion, il apparaît que la couche de mackinawite résultant de la polarisation anodique est capable d'entraver fortement la dissolution de l'acier. Ce caractère protecteur induit une augmentation de potentiel qui doit conduire ensuite à l'apparition de magnétite. Ce résultat explique pourquoi il est difficile d'obtenir des couches homogènes de mackinawite avec des polarisations de longue durée.

2.5. En présence d'un plot de matériau de remplissage (MREA)

Lors d'un essai de polarisation d'une électrode d'acier au contact du MREA, il a été observé la présence de mackinawite. Cette méthode a par conséquent été choisie pour tenter de former une couche de mackinawite. Le suivi électrochimique durant les 7 jours d'essai est présenté en Figure III-28 (à gauche) :

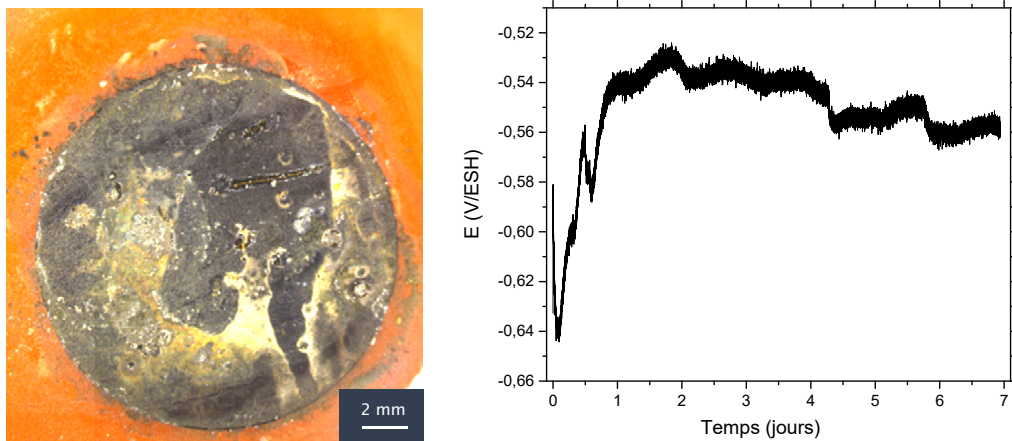


Figure III-28 : évolution au cours du temps du potentiel (à gauche) et photographie de la couche de produits de corrosion (à droite) d'une électrode d'acier Macki9 polarisée à $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 7 jours à 80°C en solution S3 et sous un plot de MREA

Le potentiel de l'électrode augmente rapidement lors de la première journée d'essai, passant de $-0,640$ V/ESH à $-0,540$ V/ESH. Cette augmentation due à la polarisation anodique de $50\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ provoque la formation rapide d'une couche de produit de corrosion à la surface de l'acier. Après le premier jour, le potentiel reste stable jusqu'à la fin de l'essai. L'aspect de la surface de l'électrode Macki9 après le retrait du plot de MREA est présenté en Figure III-28 (à droite).

La couche de produit de corrosion semble homogène avec quelques traces d'une couche externe brillante s'étant peut-être oxydée à l'air. Les analyses par micro-spectroscopie Raman n'ont montré que la présence de mackinawite (partiellement oxydée et nanocristalline : Figure III-29) dans les zones noires sous la couche externe brillante.

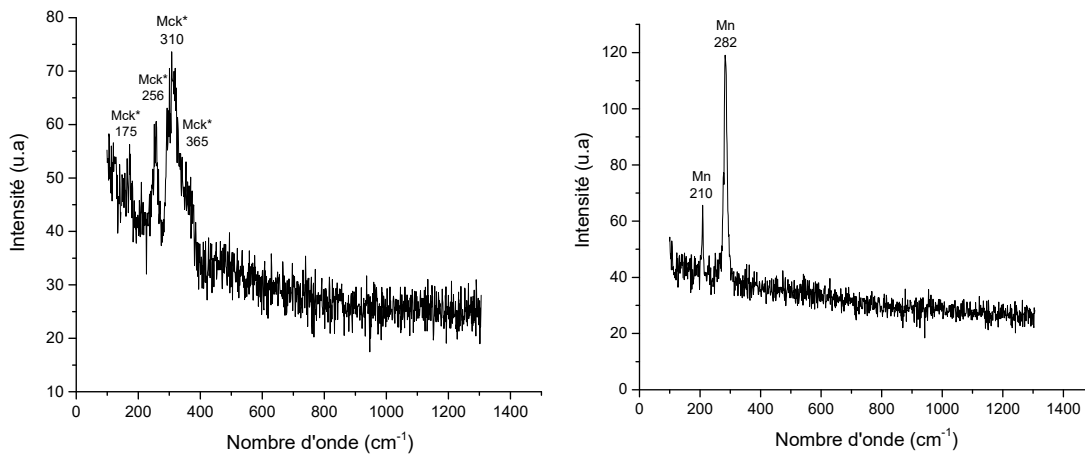


Figure III-29 : spectres issus de l'analyse Raman de la couche de produits de corrosion recouvrant la surface de l'électrode Macki9 ; Mck* : Mackinawite partiellement oxydée ; Mn : Mackinawite nanocristalline

2.6. Synthèse

Pour conclure cette partie, le récapitulatif des essais est présenté dans le Tableau III-5 ci-dessous :

Essais	Solutions utilisées	Paramètres	pH	Résultats
1	S6 : 0,01M NaCl + 0,01M Na ₂ S	J _{imp} = 50 µA/cm ² ; T = 80°C ; t = 7j ; Argon	9,98	Mackinawite nanocristalline (FeS)
2	S4 : 0,01M NaCl + 0,01M NaHCO ₃ + 0,001M Na ₂ S	J _{imp} = 50 µA/cm ² ; T = 80°C ; t = 7j ; Argon	7,18	Mackinawite (FeS) + magnétite (Fe ₃ O ₄) ; corrosion localisée
3	S7 : 0,01M NaCl + 0,01M NaHCO ₃ + 0,01M Na ₂ S	J _{imp} = 50 µA/cm ² ; T = 80°C ; t = 7j ; Argon	8,24	Mackinawite (FeS) + magnétite (Fe ₃ O ₄) ; corrosion localisée
4	S4 : 0,01M NaCl + 0,01M NaHCO ₃ + 0,001M Na ₂ S	J _{imp} = 50 µA/cm ² ; T = 80°C ; t = 2j ; Argon 12 heures	7,49	Mackinawite (FeS)
5	S4 : 0,01M NaCl + 0,01M NaHCO ₃ + 0,001M Na ₂ S	J _{imp} = 50 µA/cm ² ; T = 80°C ; t = 2j ;	7,49	Mackinawite partiellement oxydée (Fe ^{II} _{1-3x} Fe ^{III} _{2x} S)
6	S3 : 0,01M NaCl	J _{imp} = 50 µA/cm ² ; T = 80°C ; t = 7j ; Plot de MREA	7	Mackinawite partiellement oxydée (Fe ^{II} _{1-3x} Fe ^{III} _{2x} S) et mackinawite nanocristalline

Tableau III-5 : récapitulatif des essais de synthèse de couches homogènes de mackinawite

Pour la suite de l'étude, les paramètres utilisés pour la formation de la mackinawite seront donc ceux correspondants à l'essai 4 qui ont conduit à la formation de la couche la plus homogène.

3. Formation de la magnétite

La magnétite Fe₃O₄ est le produit de corrosion du fer observé dans de nombreux cas de corrosion. Elle a notamment été identifiée par A. Romaine lors de ces expériences de polarisation anodique d'électrodes d'acier recouvertes d'argilites. La magnétite est observée dans la strate interne de la couche de produits de corrosion. Les conditions envisagées pour la formation d'une couche de magnétite homogène sont présentées ci-dessous (Tableau III-6) :

Essais	Electrodes	Solutions utilisées	Paramètres
1	Mag1 et Mag2	S3 : 0,01M NaCl	J _{imp} = 50µA/cm ² ; T = 80°C ; t = 7j ; Argon
2	Mag3 et Mag4	S3 : 0,01M NaCl	J _{imp} = 50µA/cm ² ; T = 80°C ; t = 4j ; plot de bentonite
3	Mag5	S9 : 0,01M NaHCO ₃	E _{imp} = -560 mV/ESH ; T = 80°C ; t = 7j

Tableau III-6 : conditions d'essais envisagées en vue d'obtenir une couche homogène de magnétite sur la surface d'une électrode d'acier S235JR

Légende :

- ✓ J_{imp} : densité de courant imposé (µA/cm²)
- ✓ E_{imp} : potentiel imposé (mV/ESH)
- ✓ T : température (°C)
- ✓ t : temps (jours)

- ✓ Argon : flux d'argon maintenu au sein de la solution durant 45 minutes, puis au-dessus de la solution pour éviter une agitation excessive (et non maîtrisée) de l'électrolyte pendant l'expérience.

3.1. En solution désaérée

Le pH de la solution a été ajusté à 10 par une solution concentrée de NaOH. L'objectif est de placer l'acier dans des conditions propices à la formation de la magnétite (Figure III-30).

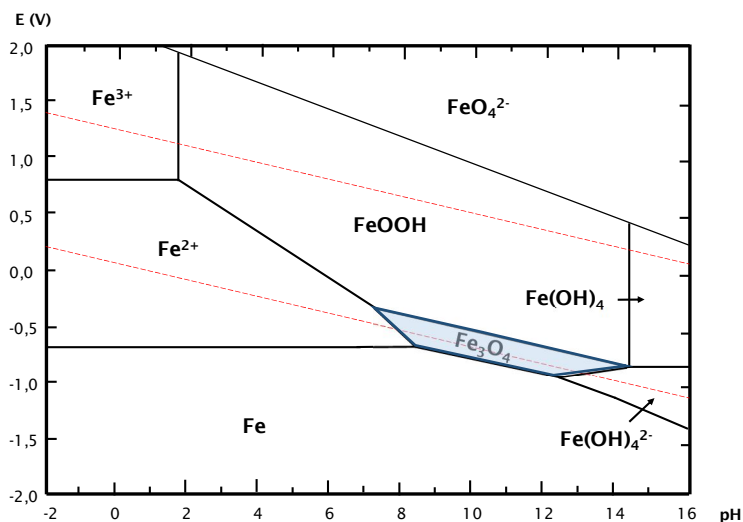


Figure III-30 : diagramme E-pH d'équilibre stable du système Fe-H₂O à 75°C ; [Fe] = 10⁻⁵ mol/kg ; pH de neutralité : 6,36 à 75°C [2]

Deux électrodes (Mag1 et Mag2) ont été testées. Le suivi électrochimique correspondant est présenté en Figure III-31. Les électrodes ont le même comportement durant les 5 premiers jours de l'essai. Le potentiel, initialement voisin de -0,450 V/ESH augmente régulièrement pour atteindre -0,37 V/ESH au 5^{ème} jour. Pour l'électrode Mag1, il est alors observé une diminution brutale du potentiel. Ce phénomène témoigne d'un déblocage d'une partie de la surface de l'électrode, peut-être associé à la fissuration et au décollement (cloquage) d'une partie de la couche de produits de corrosion.

Remarque : la hausse de potentiel observée pour les 2 électrodes durant le 6^{ème} jour d'essai correspond à la chute de la température dû à un souci technique.

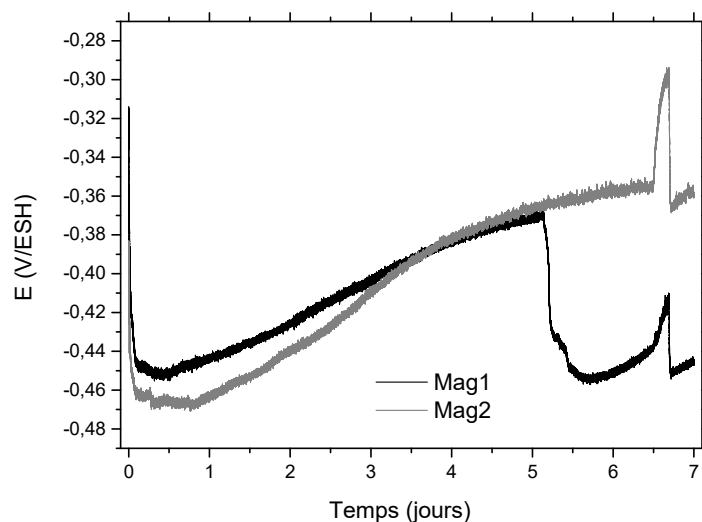


Figure III-31 : Évolution au cours du temps du potentiel d'une électrode d'acier S235JR polarisée à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 7 jours à 80°C en solution désaérée S3

A la fin de l'essai, le pH des solutions a été mesuré à 8,40 soit une valeur inférieure à celle du début de l'essai. Cette variation est liée à la polarisation anodique, qui produit une grande quantité d'ions Fe^{2+} . Ce pH reste néanmoins propice à la formation de la magnétite (Figure III-30).

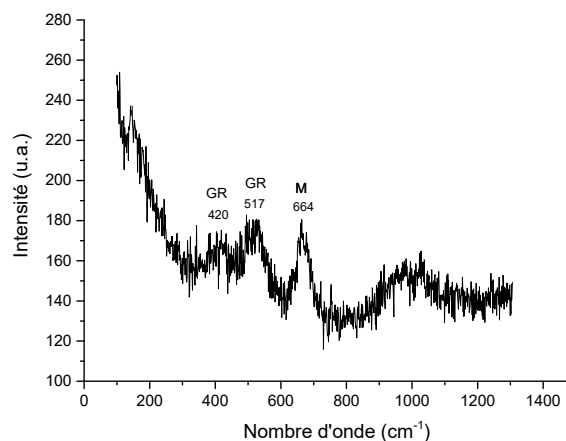
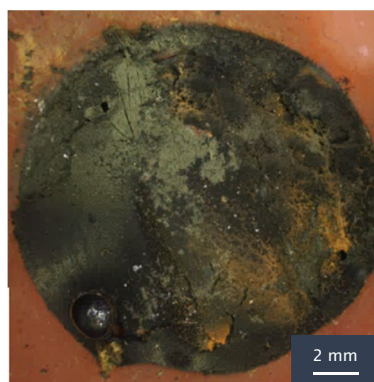


Figure III-32 : photographie de la surface de l'électrode Mag1 (à gauche) et spectre issu de l'analyse Raman de la couche de produits de corrosion (à droite) formée sur l'électrode Mag1 polarisée à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 7 jours à 80°C dans la solution désaérée S3 à pH 10 ; M : magnétite ; GR : rouille verte

La couche de produits de corrosion recouvrant les électrodes Mag1 et Mag2 a été caractérisée par micro-spectroscopie Raman. La Figure III-32 (à gauche) montre l'aspect de la surface de l'électrode Mag1 à l'issue de l'essai. La présence de zones orangées témoigne probablement d'une oxydation par O_2 d'un composé réactif à base de Fe(II) .

L'analyse Raman (Figure III-32, à droite) a permis la détection de la magnétite sur la surface de l'électrode. Cependant deux pics supplémentaires situés à 420 cm^{-1} et 517 cm^{-1} ont été observés à plusieurs reprises en plus du pic principal de la magnétite situé vers $660\text{-}670 \text{ cm}^{-1}$. Ces deux pics sont caractéristiques d'un composé de type rouille verte. En l'occurrence, il ne peut s'agir que de la variété chlorurée GR(Cl) , de formule $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, puisque les seuls anions présents en solution susceptibles de conduire à la formation d'un composé de ce type sont les ions Cl^- . Les composés orangés visibles sur la photographie de l'électrode (Figure III-32 à gauche) sont alors probablement les produits de l'oxydation de cette rouille verte par l'oxygène. La diminution du pH de 10 à 8,4 a probablement favorisé la formation de cette rouille verte. Par manque de données thermodynamiques, il n'est cependant pas possible de prendre en

compte GR(Cl) sur un diagramme d'équilibre E-pH tel que celui présenté en Figure III-30.

Des analyses DRX ont été effectuées en complément (Figure III-33). Les pics de diffraction de la magnétite sont clairement identifiés, en parfait accord avec l'analyse Raman. D'autres pics sont visibles mais difficiles à interpréter. L'hypothèse la plus plausible est la présence de la rouille verte chlorurée « ferrique ». Ce composé, en réalité un oxychlorure ferrique hydraté de formule $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{O}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, est typiquement obtenu par une oxydation violente très rapide de GR(Cl) qui permet de conserver la structure cristalline d'origine [7]. $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{O}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se caractérise en effet par une structure similaire à celle de GR(Cl) avec des paramètres de maille (hexagonale) plus petits, $a = 3,025 \text{ \AA}$ et $c = 22,85 \text{ \AA}$. Ces principaux pics (003, 006 et 012) sont ainsi situés à $2\theta = 13,5^\circ$, $27,2^\circ$ et $41,1^\circ$. La présence de $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{O}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est par ailleurs cohérente avec l'identification de GR(Cl) par spectroscopie Raman. Elle résulterait de l'oxydation sèche de GR(Cl) après retrait de l'électrode de la solution. L'évaporation de l'eau est en effet très rapide en raison de la température élevée (80°C). L'oxydation par l'air sec de GR(Cl) implique une transformation à l'état solide, telle que la transformation $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}_4\text{O}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les mécanismes de dissolution-reprécipitation étant rendus impossibles.

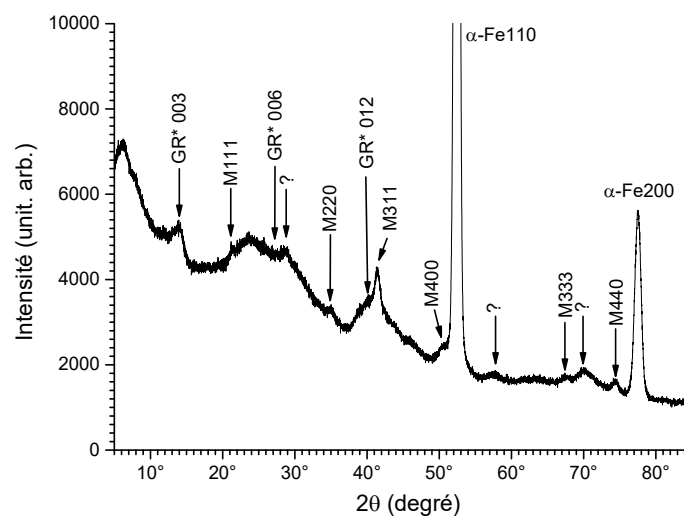


Figure III-33 : diffractogramme X de la couche de produits de corrosion formée sur l'électrode Mag1 après l'essai 1 (solution S3 ; $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 80°C) ; M= magnétite ; GR* = rouille verte chlorurée « ferrique »

La Figure III-34 (à gauche) montre l'aspect de la surface de l'électrode Mag2 à l'issue de l'essai. Cette surface est recouverte de produits de corrosion orangés. Il est ici probable que la désaération n'a pas fonctionné correctement. En effet, seul un apport involontaire d'oxygène peut expliquer la présence d'une telle quantité d'oxyhydroxyde ferrique. L'analyse Raman (Figure III-34, à droite) confirme la présence d'une grande quantité de lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ aux côtés de la magnétite. La lépidocrocite est un produit d'oxydation de GR(Cl) en solution, c'est-à-dire que sa formation résulte d'un mécanisme de dissolution-reprécipitation.

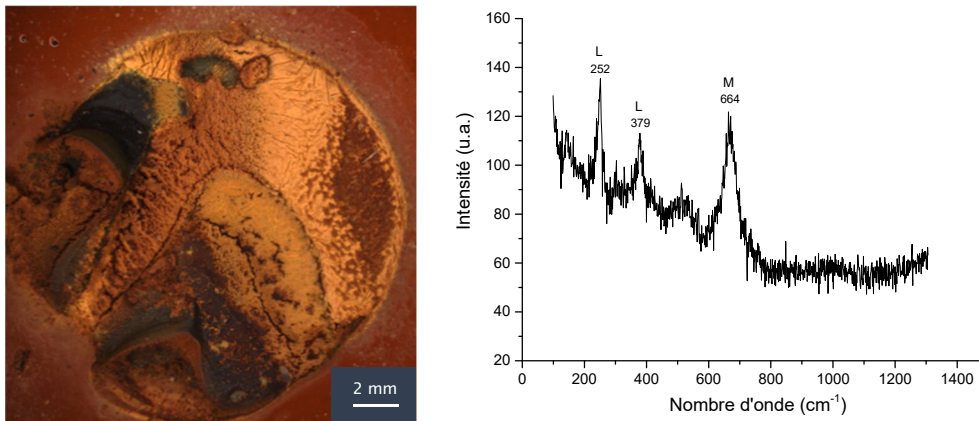


Figure III-34 : photographie de la surface de l'électrode Mag2 et spectre issu de l'analyse Raman de la couche de produits de corrosion formée sur l'électrode Mag2 polarisée à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 7 jours à 80°C dans la solution S3 à pH 10 ; L : lépidocrocite ; M : magnétite

3.2. Avec un plot de bentonite

En utilisant le même principe que celui utilisé avec la présence d'argilites recouvrant l'acier, la bentonite qui est un constituant du MREA, a été choisie pour la formation d'une couche de magnétite à la surface de l'acier en solution S3 contenant 0,01 M NaCl ajustée à pH = 10 par une solution concentrée de NaOH. La polarisation s'est effectuée à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et le suivi du potentiel d'abandon pour les électrodes Mag3 et Mag4 est présenté en Figure III-35 :

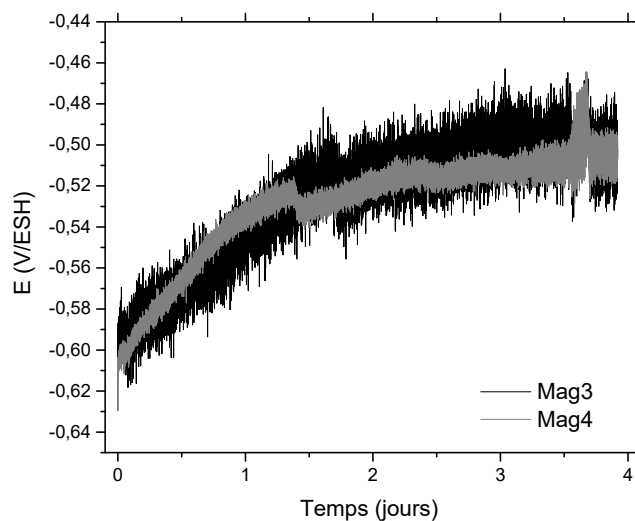


Figure III-35 : évolution au cours du temps du potentiel des électrodes d'acier S235JR Mag3 et Mag4 polarisées à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 4 jours à 80°C en solution S3 à pH = 10

Le comportement des 2 électrodes est le même durant les 4 jours d'essai. Le potentiel augmente passant de -0,600 à -0,500 V/ESH, témoignant de la formation d'une couche de corrosion anoblissant l'électrode. La mesure du signal lors de ces essais est bruitée, mais l'origine de cette perturbation n'est à ce jour pas expliquée. La Figure III-36 présente l'aspect de la surface de l'électrode après le retrait de la bentonite.



Figure III-36 : photographie de la surface de l'électrode Mag3 après 4 jours de polarisation à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution S3 à pH 10

Les analyses par micro-spectroscopie Raman présentées en Figure III-37 ont montré la présence de magnétite dans certaines zones et un mélange magnétite/chukanovite dans d'autres zones.

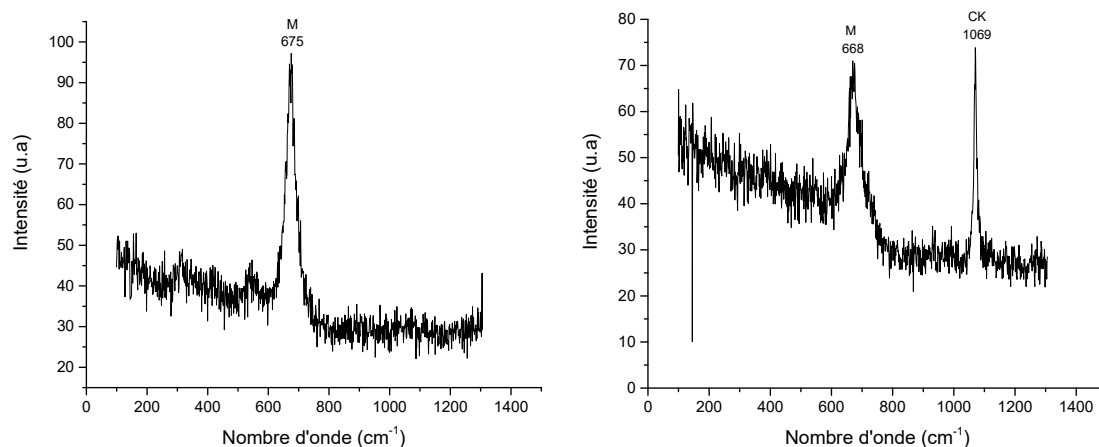


Figure III-37 : spectres issus de l'analyse Raman de la couche de produits de corrosion formée sur l'électrode Mag3 polarisée à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 7 jours à 80°C dans la solution S3 à pH 10 ; M : magnétite ; CK : chukanovite

La formation de la chukanovite peut s'expliquer par la présence de carbonate de calcium entrant dans la composition de la bentonite à une concentration allant de 3 à 15% massique. La couche de produit de corrosion n'étant pas uniquement composé de magnétite, cet essai ne sera pas retenu pour la formation d'une couche homogène de magnétite.

3.3. En imposant le potentiel [6]

Dans cet essai, il a été choisi d'imposer un potentiel à l'électrode afin d'être dans le domaine de formation de la magnétite selon la procédure de Nishimura [6]. Pour cela, l'électrode Mag5 a été testé dans une solution désaérée de $0,01 \text{ M NaHCO}_3$ à 80°C pendant 7 jours à un potentiel de $0,560 \text{ V/ESH}$.

La surface de l'électrode a été observée au microscope (Figure III-38 ; à gauche) et analysée par micro-spectroscopie Raman (Figure III-38 ; à droite).

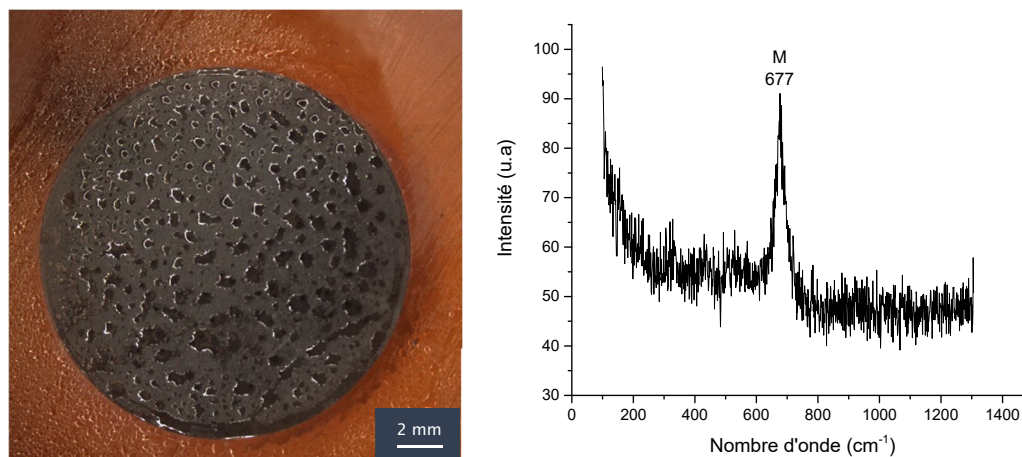


Figure III-38 : photographie de la surface et spectre issu de l'analyse Raman de la couche de produits de corrosion formée sur l'électrode Mag5 avec un potentiel imposé à $-0,560$ V/ESH durant 7 jours à 80°C dans la solution S9 à pH 8,3 ; M : magnétite

La couche de produit de corrosion est composée uniquement de magnétite. Cependant, cette méthode ne permet pas d'obtenir des couches de produit de corrosion « massive » et protectrice. En effet, le grattage lors des analyses a montré une couche fine et fragile.

3.4. Synthèse

Pour conclure cette partie, le récapitulatif des essais est présenté dans le tableau ci-dessous :

Essais	Solutions utilisées	Paramètres	pH	Résultats
1	S3 : 0,01M NaCl	$J_{\text{imp}} = 50\mu\text{A}/\text{cm}^2$; $T = 80^{\circ}\text{C}$; $t = 7\text{j}$; argon	10	Magnétite ; GR(Cl⁻) (par Raman et DRX)
2	S3 : 0,01M NaCl	$J_{\text{imp}} = 50\mu\text{A}/\text{cm}^2$; $T = 80^{\circ}\text{C}$; $t = 7\text{j}$; sous un plot de bentonite	10	Magnétite et Chukanovite
3	S9 : 0,01M NaHCO ₃	$E_{\text{imp}} = -560$ mV ; $T = 80^{\circ}\text{C}$; $t = 7\text{j}$; argon	8,3	Magnétite

Tableau III-7 : tableau récapitulatif des essais de formations de la magnétite

Aucun essai n'est réellement permis d'obtenir une couche de magnétite homogène à la surface de l'acier. Cependant, les résultats les plus prometteurs sont ceux de l'essai 2. La présence d'un plot de bentonite pourrait permettre d'obtenir la magnétite à conditions que la bentonite utilisée ne contienne pas de carbonates dans sa composition.

4. Essais de couplage

Dans le cadre de ces essais, deux électrodes recouvertes de différents produits à leurs surfaces ont été immergées dans un même électrolyte et reliées électriquement via un potentiostat en mode ZRA (zero resistance ammeter) pour mesurer le courant et le potentiel de couplage. L'objectif est d'estimer l'endommagement de l'électrode recouverte du produit de corrosion le moins noble jouant le rôle d'anode, mais également de déterminer l'évolution du couplage dans le temps. Ces informations permettront de statuer sur le risque de couplage entre les produits de corrosion susceptibles de se former à la surface de l'acier du chemisage dans les conditions de stockage.

Ainsi, les couplages ont été réalisés avec différents produits de corrosion à la surface des électrodes d'acier S235JR dans une solution de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 à 80°C selon le Tableau III-8 :

Essais	Sidérite	Mackinawite	Magnétite
1	X (en présence d'argilites)	X (en présence d'argilites)	
2		X	X

Tableau III-8 : récapitulatif des essais de couplages

4.1. Essai 1 : étude du couplage entre une électrode recouverte de sidérite et d'argilites et une électrode recouverte de mackinawite et d'argilites

Lors de sa thèse, A. Romaine [1] a montré que la sidérite et la mackinawite sont deux produits de corrosion pouvant se former lorsque l'acier est au contact des argilites. Ce premier essai représente donc un cas possible de couplage entre ces deux produits de corrosion.

4.1.1. Protocole d'essai

Les essais de couplage galvanique sont réalisés selon le protocole suivant :

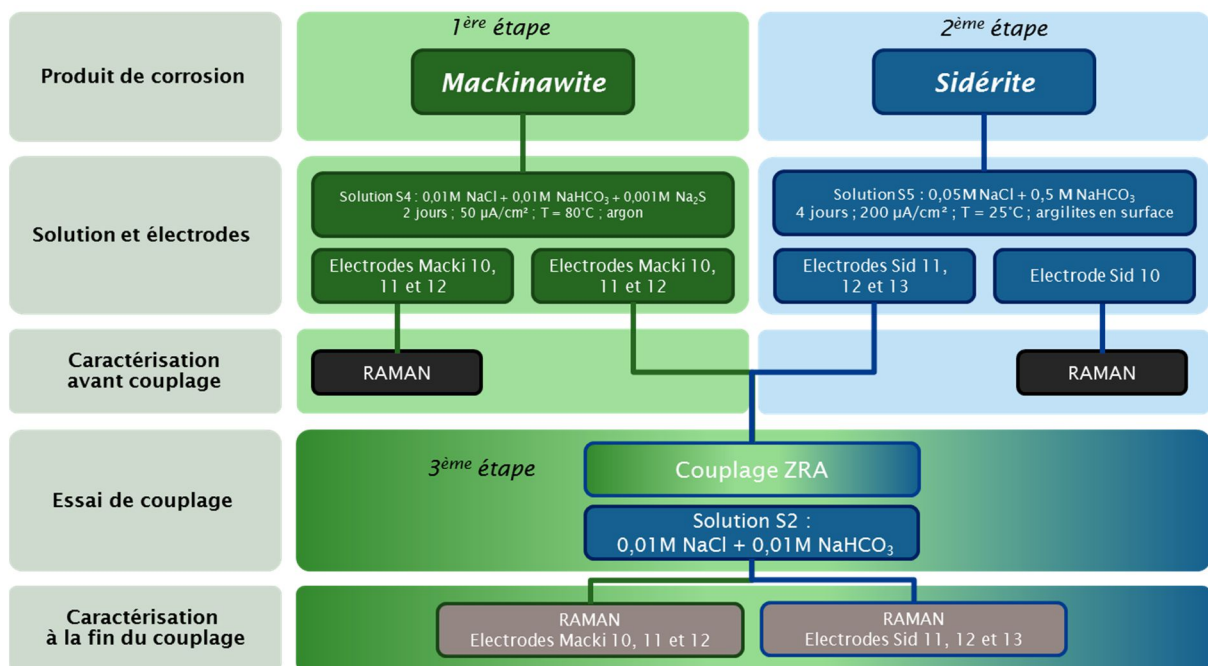


Figure III-39 : protocole d'essai pour la réalisation du couplage entre une électrode recouverte de mackinawite et une électrode recouverte de sidérite

Les différentes étapes sont les suivantes :

- 1^{ère} étape : trois électrodes d'acier S235JR sont recouvertes d'une couche de mackinawite obtenue par polarisation anodique (50 µA/cm²) dans la solution S4 (0,01M NaCl + 0,01M NaHCO₃ + 0,001M Na₂S) selon la procédure détaillée en paragraphe 2.3 de ce chapitre. Les trois électrodes (Macki 10, 11 et 12) sont caractérisées par quelques pointés en micro-spectroscopie Raman afin de vérifier la nature des produits formés sur la surface de chacune des électrodes.
- 2^{ème} étape : quatre électrodes d'acier S235JR sont recouvertes d'une couche de sidérite obtenue par polarisation anodique (200 µA/cm²) dans la solution S5 (0,05M NaCl + 0,5M NaHCO₃) avec les argilites placées sur la surface de l'acier comme présenté en paragraphe 1.2. Une des quatre

électrodes (Sid 10) est utilisée pour vérifier la couche formée à sa surface après retrait des argilites.

- 3^{ème} étape : les électrodes Macki 10, 11 et 12 (recouverte d'une couche de mackinawite) et les électrodes Sid 11, 12 et 13 (recouverte d'une couche de sidérite) sont placées par paire dans un même électrolyte en conditions aérées (S2 : 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7) pour effectuer un couplage en mode ZRA (Zero Resistance Ammeter). Le potentiel et la densité de courant sont suivis durant toute la durée de l'essai.

Remarques :

- Après la formation de la mackinawite à la surface des électrodes Macki, les argilites sont placées sur la couche de produit de corrosion, puis tassées sur une hauteur d'environ 5 mm.

- Dans le cas de la sidérite, les argilites utilisées pour la formation du produit de corrosion selon la procédure présentée en paragraphe 1.2, sont laissées pour le couplage ZRA.

- La solution S2 n'a pas été désaérée pour l'essai de couplage, car la présence d'argilites tassées sur les surfaces des électrodes joue le rôle de barrière pour la diffusion de l'oxygène.

3 essais de couplages ont été réalisés comme détaillés en Tableau III-9 :

Solution	Electrode recouverte de mackinawite + argilites (W)	Electrode recouverte de sidérite + argilites (CE)
0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO ₃ pH = 7	Macki 10	Sid 11
	Macki 11	Sid 12
	Macki 12	Sid 13

Tableau III-9 : couplage entre électrodes recouvertes de mackinawite et sidérite

Les électrodes recouvertes de mackinawite et d'argilites ont été placées en position d'électrodes de travail, tandis que les électrodes recouvertes de sidérite et d'argilites ont été placées en position de contre électrode. Ce sens de branchement indique que si le courant est positif, l'électrode de travail (W) joue le rôle d'anode et la contre-électrode (CE), le rôle de cathode. En revanche, si le courant est négatif, les rôles sont inversés.

4.1.2. Résultats électrochimiques

Les courbes de suivi du potentiel en fonction du temps sont présentées en Figure III-40 :

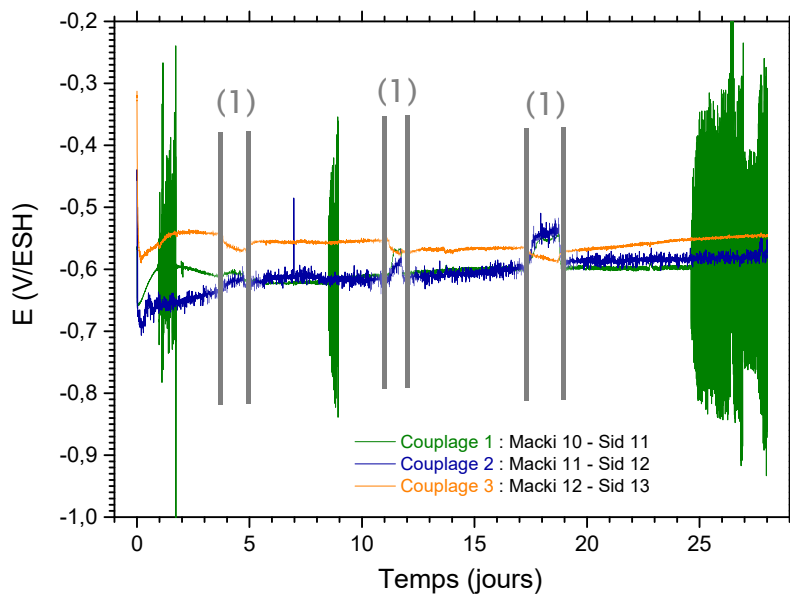


Figure III-40 : superposition des suivis du potentiel en fonction du temps pour les 3 couplages testés en solution aérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à 80°C

D'une manière générale, le potentiel de couplage entre les 2 électrodes testées (une recouverte de mackinawite + argilites et l'autre recouverte de sidérite + argilites) est stable durant les 28 jours d'essais pour les 3 couplages testés. Le potentiel du couplage 3 présente des valeurs plus nobles de l'ordre de 80 mV durant les 10 premiers jours d'essai. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la couche de produits de corrosion formés à la surface des électrodes Macki 12 et/ou Sid 13 soit plus protectrice que les autres, provoquant ainsi un déplacement du potentiel vers des valeurs plus noble avant le début du couplage.

Des problèmes de température passant de 80°C à 25°C (mentionné entre les barres grises sur le graphique) ont montré que le potentiel de couplage augmentait pour le cas des couplages 1 et 2, et diminuait pour le cas du couplage 3.

Pour information, les perturbations de la mesure du potentiel du couplage 1 sont liées à des problèmes d'électrode de référence, mais la tendance de la courbe reste cependant visible et proche des 2 autres couplages.

Les suivis de densité de courant de couplage en fonction du temps sont présentés en Figure III-41 :

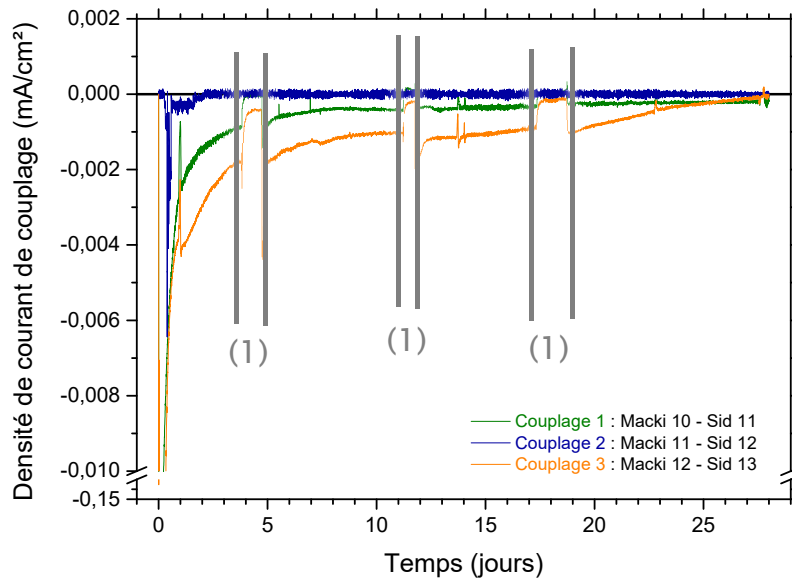


Figure III-41 : superposition des suivis de la densité de courant de couplage en fonction du temps pour les 3 couplages testés en solution aérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à 80°C

Au début de l'expérience, le courant de couplage est négatif pour les 3 essais, ce qui indique que les électrodes recouvertes de mackinawite et d'argilites jouent le rôle de cathode. Cependant, après 5 jours d'essais, la densité de courant de couplage ne dépasse pas 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et tend vers une valeur négligeable. Les changements brutaux de valeurs de densité de courant de couplage indiqués entre les barres grises sont liés à des variations de température passant de 80°C à 25°C. Il a été constaté que lorsque la température diminuait, la densité de courant de couplage diminuait également. La température étant un facteur pouvant aggraver les phénomènes de corrosion, la densité de courant devient plus faible lorsque la température diminue.

Ces mesures électrochimiques ont montré que des électrodes couplées et recouvertes de différentes couches de produit de corrosion (mackinawite et sidérite) en présence d'argilites par-dessus, ne présentait pas ou peu de risque de corrosion galvanique. En effet, les valeurs de densité de courant se stabilisent rapidement après 5 jours d'essais et tendent vers une très faible valeur proche de 0 mA/cm² et les potentiels de corrosion de couplage sont stables.

4.1.3. Caractérisations Raman

Des caractérisations par micro-spectroscopie Raman avant et après couplage ont été réalisées dans le but de connaître l'évolution des couches de produits de corrosion initialement formées. Un récapitulatif des produits obtenus est présenté en Tableau III-10 :

Raman	Mackinawite	Sidérite
1^{er} couplage : Macki 10 – Sid 11		
Avant couplage	Mackinawite partiellement oxydée ; ferrihydrite	Calcite (strate externe) Sidérite (strate interne)
Après couplage	Mackinawite partiellement oxydée ; chukanovite ; quartz ; mackinawite ; mackinawite nanocristalline ; marcassite	Calcite (strate externe) Sidérite (strate interne)
2^{ème} couplage : Macki 11 – Sid 12		
Avant couplage	Mackinawite partiellement oxydée	Calcite (strate externe) Sidérite (strate interne)
Après couplage	Mackinawite ; calcite (strate externe) ; quartz ; mackinawite partiellement oxydée	Calcite (strate externe) Sidérite (strate interne)
3^{ème} couplage : Macki 12 – Sid 13		
Avant couplage	Mackinawite partiellement oxydée	Calcite (strate externe) Sidérite (strate interne)
Après couplage	Mackinawite partiellement oxydée ; mackinawite ; magnétite	Calcite (strate externe) Sidérite (strate interne)

Tableau III-10 : récapitulatif des analyses par micro-spectroscopie Raman avant et après couplage pour chaque électrode testée

Remarque : les produits indiqués en gras représentent les produits majoritaires de la couche de corrosion

Avant couplage, les électrodes Macki étaient recouvertes d'une couche de produit de corrosion principalement composée de mackinawite partiellement oxydée (Figure III-42 à gauche). La présence de ferrihydrite (Figure III-42 à droite) est liée à l'oxydation par l'oxygène des composés de Fe(II) obtenus (probablement FeS) lors de la polarisation, présence d'oxygène certainement due à un bullage d'argon trop faible. Les électrodes Sid étaient quant à elle, recouverte d'une couche contenant une strate externe de calcite et une strate interne de sidérite (Figure III-43). Pour information, la procédure pour obtenir la couche de sidérite (détaillé au paragraphe 1.2) provoque une dissolution du fer plus importante au centre de l'électrode qui après desquamation montre une cavité. Cependant, les analyses ont montré la présence de sidérite dans cette zone.

Après couplage, les caractérisations ont montré peu d'évolutions des couches de produits de corrosion. En effet, la mackinawite partiellement oxydée présente initialement à la surface de chaque électrode Macki est toujours présente après couplage. Cependant, d'autres produits de corrosion tels que la calcite, la magnétite ou la chukanovite (Figure III-44) ont été retrouvés en plus de la mackinawite. Ces composés se sont certainement formés de par la présence des argilites à la surface de la couche initiale de mackinawite partiellement oxydée. Concernant les électrodes Sid, les analyses ont montré les mêmes produits de corrosion initialement obtenus, à savoir la calcite en strate externe et la sidérite en strate interne.

Les spectres obtenus par micro-spectroscopie Raman sont présentés ci-dessous :

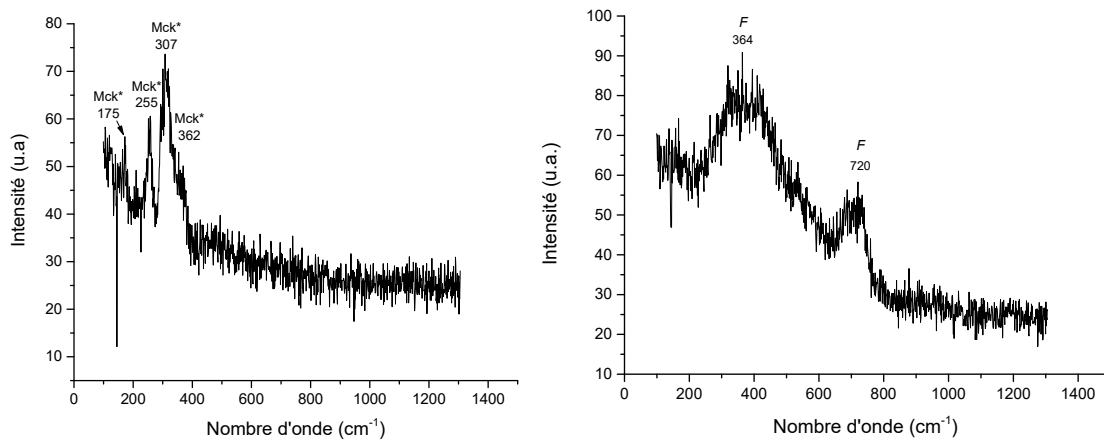


Figure III-42 : spectres issus de l'analyse Raman sur la surface d'acier S235JR (Macki 10) polarisée à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 2 jours à 80°C dans la solution S4 (0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ + 0,001 M Na₂S) ; Mck* : mackinawite partiellement oxydée, F : ferrihydrite

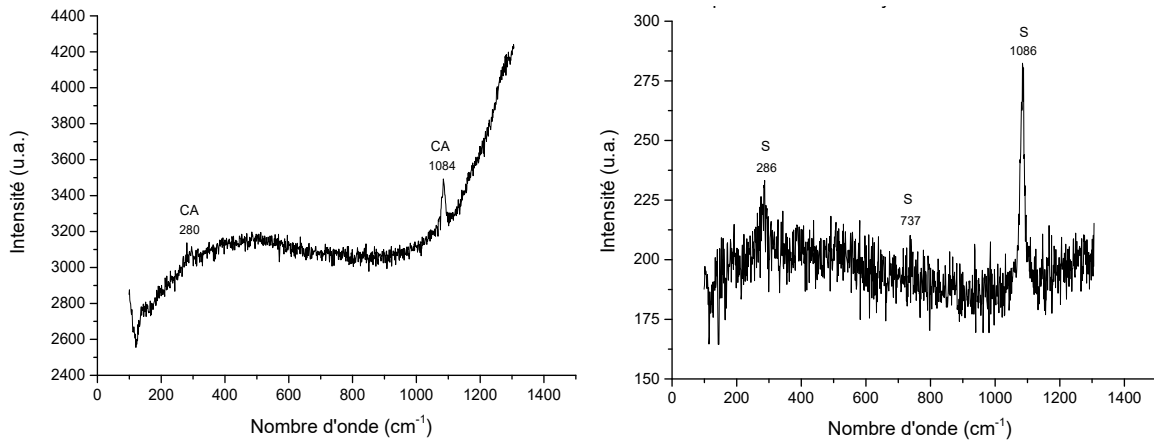


Figure III-43 : spectres issus de l'analyse Raman sur la surface d'acier S235JR (Sid 10) polarisée à 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 4 jours dans la solution S5 (0,05 M NaCl + 0,5 M NaHCO₃) avec les argilites placées sur la surface de l'acier ; S : sidérite ; CA : calcite

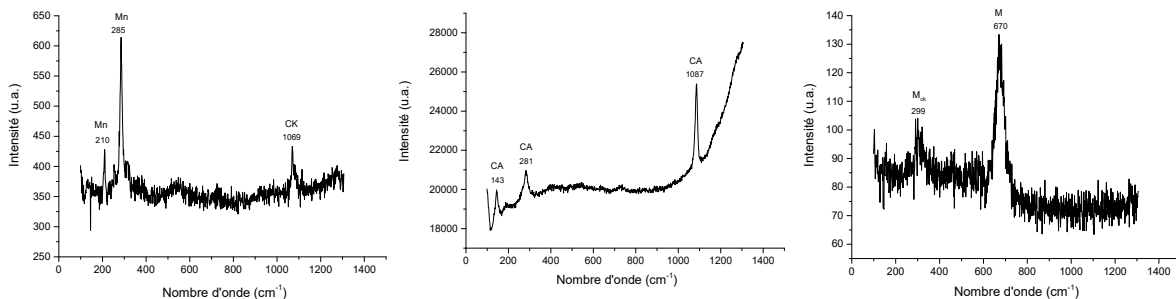


Figure III-44 : spectres issus de l'analyse Raman sur la surface d'acier S235JR (Macki 10 à gauche, Macki 11 au centre et Macki 12 à droite) après l'essai de couplage ZRA de 28 jours ; Mn : mackinawite nanocristalline ; CK : chukanovite ; CA : calcite ; Mck : mackinawite ; M : magnétite

Ces essais de couplage entre une électrode recouverte d'une couche de sidérite et une électrode recouverte d'une couche de mackinawite, toutes deux en présence d'argilites par-dessus ces couches de produits de corrosion ont montré peu de modifications. En effet, la densité de courant de couplage

négative a permis de montrer que l'électrode recouverte de mackinawite jouait le rôle de cathode, tandis que celle recouverte de sidérite jouait le rôle d'anode. Les valeurs de courant diminuent rapidement après 5 jours de couplage. Des vitesses de corrosion liées au couplage ont été estimées à partir des valeurs les plus défavorables obtenues par le couplage 3 (Macki 12 - Sid 13) et sont présentées dans le Tableau III-11 :

Temps d'essai	Densité de courant de couplage (A/cm ²)	V _{corr} instantanée (µm/an)	Quantité de charges (C)	V _{corr} moyenne (µm/an)
1 jour	4,16 x 10 ⁻⁶	48	0,94	72
6 jours	1,45 x 10 ⁻⁶	17	1,90	24
25 jours	2,34 x 10 ⁻⁷	3	3,26	10

Tableau III-11 : estimation des vitesses de corrosion en fonction du temps du couple mackinawite/sidérite

Des vitesses de corrosion instantanées, c'est-à-dire déterminées à différents temps ont été calculées pour les jours 1, 6 et 25 à partir de la densité de courant de corrosion présentée en Figure III-41. A l'inverse, des vitesses de corrosion moyenne, c'est-à-dire prenant en considération la dégradation du métal depuis le début de l'essai, ont été obtenues aux jours 1, 6 et 25 à l'aide de la quantité de charges. Ces estimations de vitesses de corrosion montrent clairement qu'après 25 jours d'essai, la vitesse de corrosion due au couplage est faible.

Cependant, cet essai ne prend pas en compte la corrosion propre du métal immergé dans l'électrolyte mais seulement la corrosion liée au couplage. Dans le cas du stockage, les différents produits de corrosion allant se former sur la surface de l'acier seront adjacents de par le caractère hétérogène du milieu (argilites et MREA). Or, dans ces essais de couplage, les électrodes sont séparées d'une distance d'environ 30 mm. Un autre point important est la formation des couches de produits de corrosion. Ces derniers ont été formés « rapidement » et peuvent par conséquent ne pas être représentatif en terme de structure du cas réel. Par conséquent, les vitesses de corrosion peuvent être sous estimées si les couches de corrosion dans la réalité sont différentes (moins poreuses, plus massives...).

4.2. Essai 2 : étude du couplage entre une électrode recouverte de mackinawite et une électrode recouverte de magnétite

Ce deuxième couplage est en rapport avec les essais de formation de couche de mackinawite présentés en paragraphe 2.2 où des phénomènes de corrosion localisés ont été observés. En effet, il a été montré que la présence de mackinawite associée à la magnétite engendre une dégradation sous-jacente du métal [7].

4.2.1. Protocole d'essai

Les essais de couplage galvanique sont réalisés selon le protocole suivant :

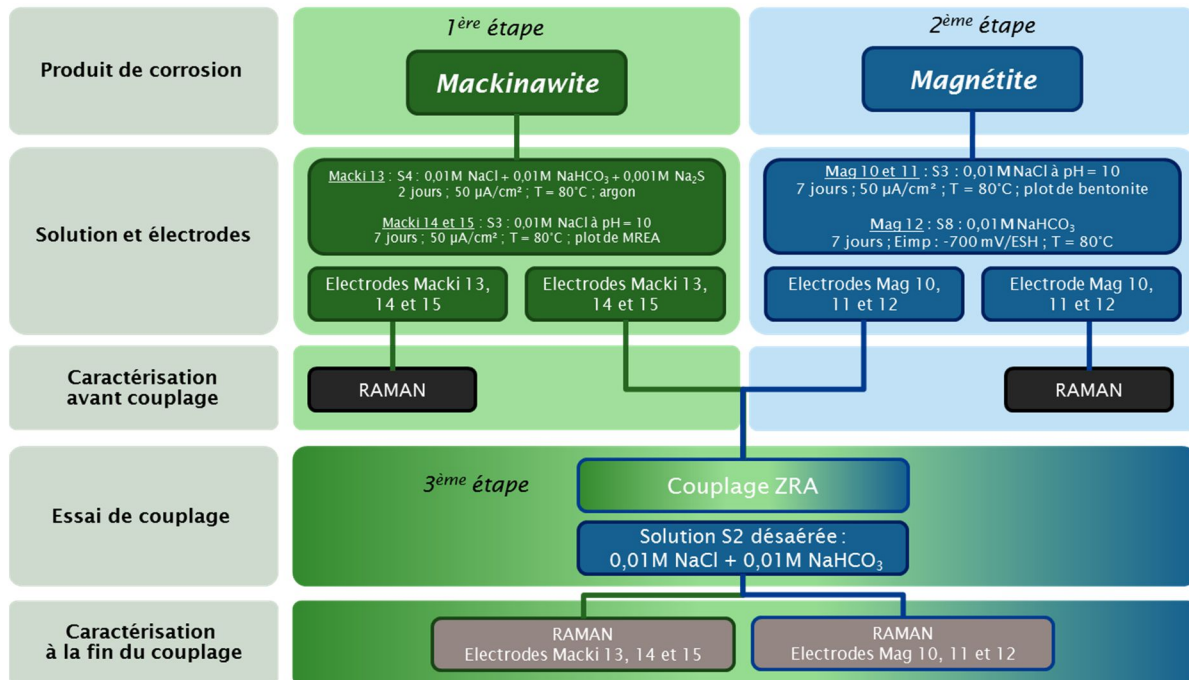


Figure III-45 : protocole d'essai pour la réalisation du couplage entre une électrode recouverte de mackinawite et une électrode recouverte de magnétite

Les différentes étapes sont les suivantes :

- 1^{ère} étape : trois électrodes d'acier S235JR sont recouvertes d'une couche de mackinawite obtenue par 2 méthodes différentes. La première électrode (Macki 13) a été polarisée à 50 µA/cm² dans la solution désaérée S4 (0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ + 0,001 M Na₂S) à 80°C durant 2 jours selon la procédure de l'essai 4 présenté en paragraphe 2.4. Les deux autres électrodes (Macki 14 et 15) ont été polarisées à 50 µA/cm² dans une solution S3 (0,01M NaCl) à pH 10 et sous un plot de MREA à 80°C durant 7 jours selon la procédure détaillée du paragraphe 2.5. Les trois électrodes (Macki 13, 14 et 15) ont été caractérisées par quelques pointés en spectroscopie Raman afin de vérifier la nature des produits formés sur la surface de chacune des électrodes.
- 2^{ème} étape : deux électrodes d'acier S235JR (Mag 10 et 11) sont recouvertes d'une couche de magnétite obtenue par polarisation anodique (50 µA/cm²) dans la solution S3 (0,01 M NaCl) à pH 10 durant 7 jours en présence d'un plot de bentonite selon la procédure de l'essai 2 détaillée en paragraphe 3.2. La troisième électrode (Mag 12) a été obtenue par l'imposition du potentiel à -560 mV/ESH dans une solution S8 (0,01 M NaHCO₃) durant 7 jours à 80°C selon la procédure de l'essai 3 détaillé en paragraphe 3.3. Les trois électrodes (Mag 10, 11 et 12) ont été

caractérisées par quelques pointés en spectroscopie Raman afin de vérifier la nature des produits formés sur la surface de chacune des électrodes.

- 3^{ème} étape : les électrodes Macki 13, 14 et 15 (recouvertes d'une couche de mackinawite) et les électrodes Mag 10, 11 et 12 (recouvertes d'une couche de magnétite) ont été placées par pair dans un même électrolyte en conditions désaérées (S2 : 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7) pour effectuer un couplage en mode ZRA (Zero Resistance Ammeter). Le potentiel et la densité de courant sont suivis durant toute la durée de l'essai.

3 essais de couplages ont été réalisés comme détaillés en Tableau III-12 :

Solution	Electrode recouverte de mackinawite	Electrode recouverte de magnétite
0,01M NaCl + 0,01M NaHCO ₃ pH = 7	Macki 13	Mag 10
	Macki 14	Mag 11
	Macki 15	Mag 12

Tableau III-12 : couplage entre électrodes recouvertes de mackinawite et magnétite

Les électrodes recouvertes de mackinawite ont été placées en position d'électrodes de travail, tandis que les électrodes recouvertes de magnétite ont été placées en position de contre électrode.

4.2.2. Résultats électrochimiques

Les courbes de suivi du potentiel en fonction du temps sont présentées en Figure III-46 :

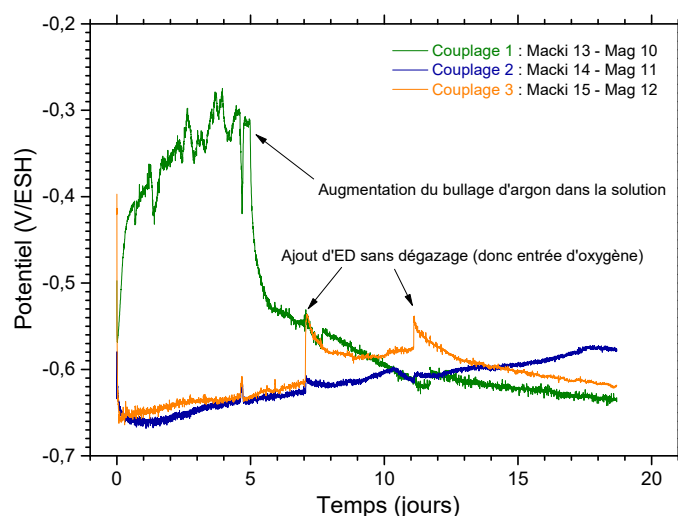


Figure III-46 : superposition des suivis du potentiel en fonction du temps pour les 3 couplages testés en solution désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à 80°C

Les couplages 2 et 3 semblent avoir le même comportement. Durant les 7 premiers jours, le potentiel de couplage augmente passant de -0,660 V/ESH à -0,630 V/ESH. Cette augmentation peut se traduire par la formation d'une nouvelle couche de produit de corrosion sur une électrode ou sur les deux électrodes, permettant au potentiel de couplage d'augmenter. Au 7^{ème} et 11^{ème} jour, afin de compenser l'évaporation et pour garantir toujours le même volume de solution, de l'eau déminéralisée (ED) contenant de l'oxygène dissous a été ajoutée en faible quantité pour la cellule accueillant le couplage 3. Cet ajout a eu pour effet d'augmenter brusquement le potentiel de couplage. Ce phénomène peut s'expliquer par l'augmentation de la réaction cathodique due à la réduction de l'oxygène dissous selon la réaction suivante :



Concernant le couplage 1, l'augmentation rapide du potentiel de couplage et les variations observées lors des 5 premiers jours d'essai, laissent penser que le débit du flux d'argon pour désaérer la solution n'était pas suffisant. Le potentiel est passé de -0,560 V/ESH à -0,300 V/ESH en 4 jours. L'augmentation du potentiel correspond ici à la réaction de réduction de l'oxygène. Au 5^{ème} jour, le débit d'argon a été augmenté et le potentiel de couplage a diminué tout au long de l'essai pour atteindre des valeurs similaires aux autres couplages, environ -0,640 V/ESH en fin d'essai.

Les suivis de densité de courant de couplage en fonction du temps sont présentés en Figure III-47 :

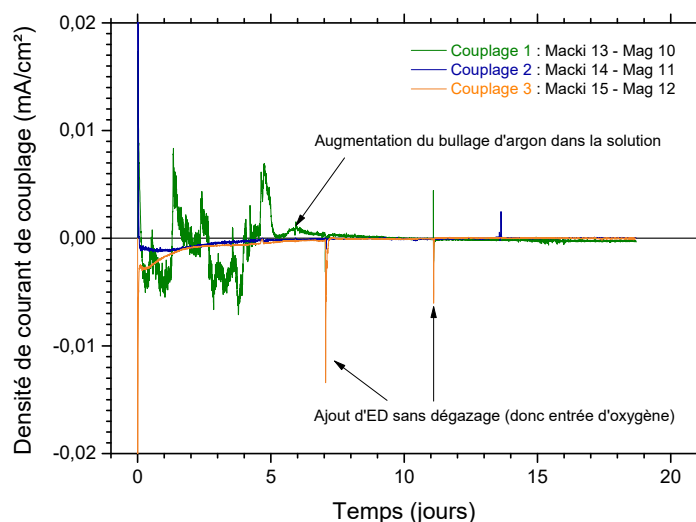


Figure III-47 : superposition des suivis de la densité de courant de couplage en fonction du temps pour les 3 couplages testés en solution désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à 80°C

Durant les 5 premiers jours d'essai, les courants mesurés pour les couplages 2 et 3 sont compris entre 3×10^{-6} A/cm² (couplage 3 à 6 heures d'essai) et 2×10^{-7} A/cm² (couplage 2 à 5 jours d'essai). Il est à noter que le courant du couplage 2 au tout début de l'essai est positif, puis devient négatif après quelques minutes d'immersion. Après le 5^{ème} jour, les courants de couplages sont faibles et la vitesse de corrosion devient négligeable. Comme expliqué précédemment, l'ajout d'eau déminéralisée pour le couplage 3 au 7^{ème} et 11^{ème} jour provoque l'augmentation du courant due à la réduction de l'oxygène introduit dans la cellule de test.

Dans le cas du couplage 1, le courant fluctue durant les 5 premiers jours en étant parfois positif, parfois négatif. Cette alternance peut être due aux variations du flux d'argon influant sur le comportement des électrodes. L'augmentation du débit d'argon à partir du 5^{ème} jour a eu pour conséquence de diminuer le courant de couplage et la vitesse de corrosion est devenue négligeable comme pour les couplages 2 et 3.

4.2.3. Caractérisations Raman

Des caractérisations par micro-spectroscopie Raman avant et après couplage ont été réalisées dans le but de connaître l'évolution des couches de produits de corrosion initialement formées. Un récapitulatif des produits obtenus est présenté en Tableau III-13 :

Raman	Mackinawite	Magnétite
1^{er} couplage : Macki 13 – Mag 10		
Avant couplage	Mélange magnétite et mackinawite	Magnétite ; sidérite
Après couplage	Strate externe : magnétite Strate interne : mélange magnétite et mackinawite	Magnétite
2^{ème} couplage : Macki 14 – Mag 11		
Avant couplage	Mackinawite partiellement oxydée ; mackinawite nanocristalline	Magnétite ; sidérite
Après couplage	Strate externe : magnétite ; mackinawite Strate interne : mélange magnétite et mackinawite	Magnétite
3^{ème} couplage : Macki 15 – Mag 12		
Avant couplage	Mackinawite	Magnétite
Après couplage	Strate externe : magnétite ; rouille verte sulfatée Strate interne : mélange magnétite et mackinawite	Magnétite

Tableau III-13 : récapitulatif des analyses par micro-spectroscopie Raman avant et après couplage pour chaque électrode testée

Remarque : les produits indiqués en gras représentent les produits majoritaires de la couche de corrosion

D'une manière générale, dans le cas des électrodes Macki, les analyses par micro-spectroscopie Raman ont permis de mettre en évidence la présence d'une couche de magnétite/mackinawite (Figure III-49 à gauche) s'étant formée par-dessus les couches de mackinawite initialement présentes (Figure III-48), après 18 jours d'essai en couplage. La densité de courant du couplage étant négative, les électrodes recouvertes de mackinawite sont en position de cathode et les électrodes recouvertes de magnétite sont en position d'anode. Par conséquent, la réaction de réduction se formant sur l'électrode recouverte de mackinawite est la réduction de l'eau selon la réaction suivante :



Cette réaction produit la formation d'hydroxyde et provoque l'augmentation locale du pH à la surface de la couche de produit de corrosion. La magnétite peut alors se trouver dans un domaine de pH et de potentiel favorable à sa formation comme l'indique le diagramme E-pH.

La couche initiale de mackinawite serait alors déstabilisée par l'augmentation locale du pH et pourrait alors former une couche mixte composée de magnétite et de mackinawite. A partir de ce stade, il est également possible que le courant de couplage entre les deux électrodes soit insuffisant pour déterminer clairement une anode et une cathode, le couplage généré par l'hétérogénéité de la couche de produit de corrosion sur la surface de chaque électrode serait ainsi prépondérant. Chaque électrode aurait sa propre vitesse de corrosion indépendante du couplage entre les deux électrodes. Cela provoquerait la formation de la strate externe magnétite/mackinawite de la couche de produit de corrosion.

Concernant les électrodes initialement recouvertes de magnétite, aucun nouveau produit s'est formé (Figure III-49 à droite).

Les spectres obtenus par micro-spectroscopie Raman sont présentés ci-dessous :

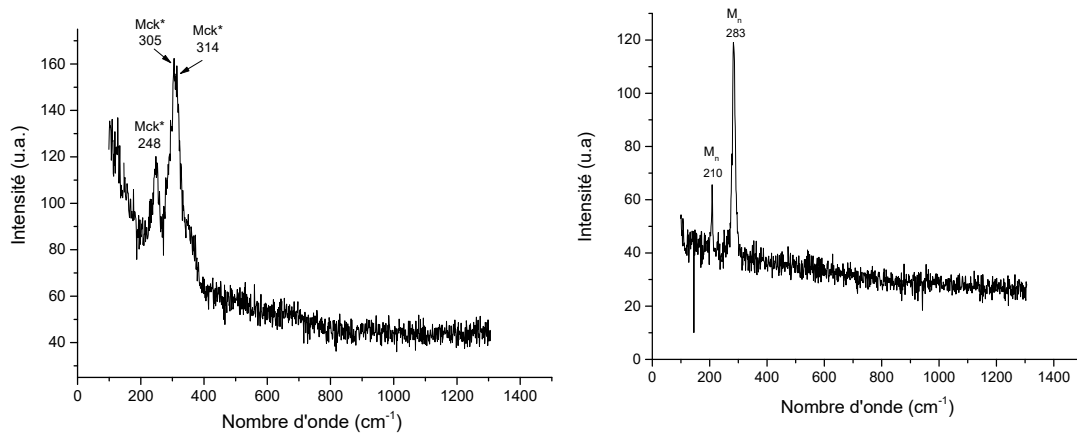


Figure III-48 : spectres issus de l'analyse Raman sur la surface d'acier S235JR (Macki 14) polarisées à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 7 jours à 80°C dans la solution S3 (0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃) à pH = 10 sous un plot de MREA ; Mck* : mackinawite partiellement oxydée, Mn : mackinawite nanocristalline

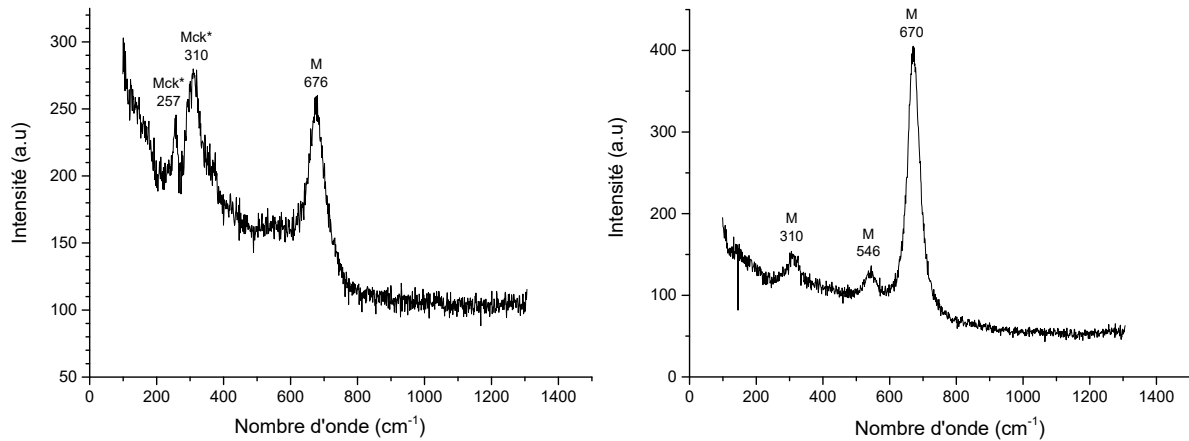


Figure III-49 : spectres issus de l'analyse Raman de la couche de produits de corrosion recouvrant la surface de l'électrode Macki 15 (à gauche) et Mag 10 (à droite) après 18 jours de couplage en mode ZRA ; M* : mackinawite partiellement oxydée ; M : magnétite

4.2.4. Observations

Des observations avant et après le couplage, ainsi qu'après desquamation dans une solution d'un litre d'acide chlorhydrique (33 %) contenant 3,5 g d'hexaméthylène tétramine, ont été réalisées et répertoriées dans le Tableau III-14 :


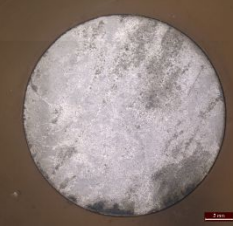

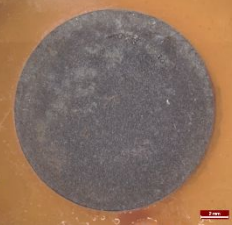
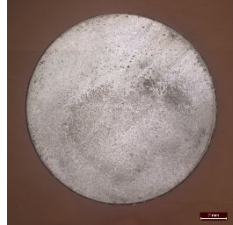


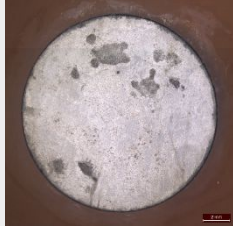
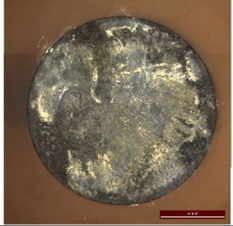

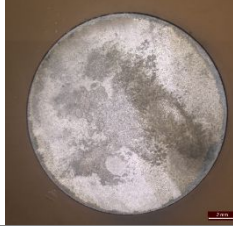
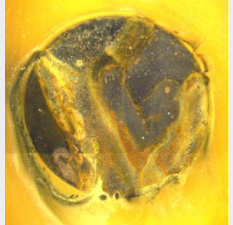



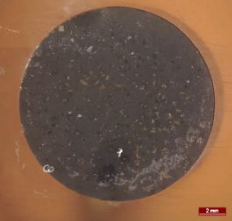
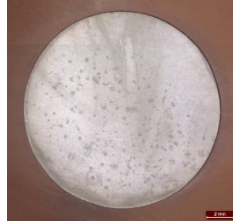
	Avant essai ZRA	Après essai ZRA	Après desquamation
Macki 13 (W)			
Mag 10 (CE)			
Macki 14 (W)			
Mag 11 (CE)			
Macki 15 (W)			
Mag 12 (CE)			

Tableau III-14 : observations réalisées dans le cadre de l'étude du couplage des électrodes S235JR recouvertes d'une couche de mackinawite et d'une couche de magnétite

Les observations avant et après couplage ont permis de mettre en évidence la formation d'une strate externe noire composée principalement d'un mélange mackinawite/magnétite pour le cas des électrodes Macki. Pour les électrodes Mag, la couche de produit de corrosion est visuellement plus foncée après essai ce qui laisse penser que la couche est plus dense et plus massive.

Après desquamation, quelques corrosions localisées ont été observées pour les électrodes Macki. Les observations et les analyses par micro-spectroscopie Raman avant couplage montrent l'hétérogénéité des couches de mackinawite formées, ce qui pourrait expliquer que les zones corrodées soient déjà présentes avant la mise en couplage. Cette hypothèse se confirme par le fait que les électrodes Macki soient en position de cathode de par la configuration des électrodes et la valeur du courant (négative).

En conclusion, ces essais de couplage ont montré la formation d'une couche de magnétite/mackinawite en strate externe capable de diminuer la densité de courant de couplage jusqu'à des valeurs pratiquement nulles en 18 jours d'essai. En effet, il est possible d'estimer une vitesse instantanée de corrosion de couplage de l'ordre de 35 $\mu\text{m}/\text{an}$ après 6 heures et de 3 $\mu\text{m}/\text{an}$ après 5 jours d'essai pour le cas le plus défavorable (couplage 3).

Comme pour le cas des couplages sidérite/mackinawite, ces résultats ne sont peut-être pas représentatifs du cas réel où les produits de corrosion se forment plus longuement et ont certainement des structures moins poreuses que ceux testés dans ces essais. Il est également important de noter que les phénomènes de corrosion localisés rencontrés dans la formation d'une couche de mackinawite (paragraphe 2.2) découlent de la présence mutuelle de la magnétite et de la mackinawite formées toutes deux sur la même surface. Or, dans ces essais de couplages, les produits formés initialement ne sont pas en contact physique.

Références :

- [1]. Romaine, A., *Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés : hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages galvaniques*. 2014.
- [2]. Chivot, J., et al., *Thermodynamique des produits de corrosion : Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température*. 2004, Châtenay-Malabry, France: ANDRA.
- [3]. Bourdoiseau, J.-A., et al., *Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation*. *Corrosion Science*, 2008. **50**(11): p. 3247-3255.
- [4]. Rickard, D. and G.W. Luther, *Chemistry of Iron Sulfides*. *Chemical Reviews*, 2007. **107**(2): p. 514-562.
- [5]. Bourdoiseau, J.-A., et al., *The transformation of mackinawite into greigite studied by Raman spectroscopy*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011. **42**(3): p. 496-504.
- [6]. Nishimura, T. and J. Dong, *Corrosion behavior of carbon steel for overpack in groundwater containing bicarbonate ions*. *Journal of Power and Energy Systems*, 2009. **3**(1): p. 23-30.
- [7]. Robineau, M., et al., *Galvanic corrosion of carbon steel in anoxic conditions at 80°C associated with a heterogeneous magnetite (Fe₃O₄)/mackinawite (FeS) layer*. *Electrochimica Acta*, 2017. **255**(Supplement C): p. 274-285.

Chapitre IV : Etude du comportement de l'acier API 5L X65 au contact du matériau de remplissage

1. <u>ETUDE DU COMPORTEMENT DE L'ACIER API 5L X65 NU ET AU CONTACT DU MATERIAU DE REMPLISSAGE</u>	142
1.1. ETUDE DU COMPORTEMENT DE L'ACIER API 5L X65 DANS UNE SOLUTION AEREE/DESAEREE SIMPLIFIEE ET REPRESENTATIVE DE BURE	142
1.1.1. Courbes de polarisation	143
1.1.2. Evaluation de la vitesse de corrosion	146
1.2. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIER API 5L X65 RECOUVERT DU MATERIAU DE REMPLISSAGE (8 SEMAINES DE PRISE) DANS LA SOLUTION REPRESENTATIVE DE BURE	149
1.2.1. Evaluation de la vitesse de corrosion	149
1.2.2. Discussion.....	152
2. <u>ETUDE ELECTROCHIMIQUE DANS LA SOLUTION DE 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ A 80°C (20-30 JOURS)</u>	154
2.1. COMPORTEMENT DE L'ACIER API 5L X65 DANS LA SOLUTION CONSIDEREE	154
2.2. COMPORTEMENT DE L'ACIER API 5L X65 AU CONTACT DU MATERIAU DE REMPLISSAGE	155
2.2.1. Essais de 30 jours avec le MREA coulé sur la surface de l'électrode d'acier	156
2.2.2. Essais de 30 jours avec le MREA enrobant l'électrode d'acier	168
2.2.3. Synthèse des résultats.....	174
3. <u>ESSAIS DE LONGUE DUREE (6 MOIS) : COMPORTEMENT A COURT TERME ET LONG TERME</u>	176
3.1. CELLULE 1 : COMPORTEMENT A COURT TERME	176
3.1.1. Résultats Raman et DRX	177
3.1.2. Résultats des mesures de perte de masse	180
3.1.3. Observations microscopiques et profilométrie.....	181
3.1.4. Caractérisation MEB.....	182
3.2. CELLULE 2 : COMPORTEMENT A LONG TERME	189
3.2.1. Résultats Raman	189
3.2.2. Perte de masse	190
3.2.3. Observations microscopiques et profilométrie.....	191
3.2.4. Caractérisations en coupe : MEB.....	192
3.3. SYNTHESE DES RESULTATS	193
4. <u>CONCLUSIONS</u>	194

Introduction :

Les résultats présentés dans ce chapitre traitent du comportement de l'acier API 5L X65 utilisé pour la fabrication du chemisage, en contact du matériau de remplissage de l'espace annulaire (MREA). Ce dernier sera injecté dans l'espace entre le chemisage et la roche. Afin d'étudier l'influence du matériau de remplissage sur la corrosion du chemisage, il convient dans un premier temps d'étudier l'acier seul, puis l'acier au contact du MREA dans un second temps, à 80°C, en solution de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7. Cette solution, déjà utilisée dans des études antérieures [1, 2], est caractérisée par un pH et des concentrations en carbonate et en chlorure similaires à celles de l'eau interstitielle attendue dans les conditions de stockage du site de Bure pour la gestion des déchets radioactifs [3, 4]. Les essais ont été réalisés en conditions aérée et désaérée. En effet, le matériau de remplissage a pour fonction de réduire l'accessibilité à l'oxygène. Cependant, de par sa fabrication (à l'air ambiant), et de par la présence de fissures au sein de la roche, de l'oxygène résiduel sera dans les premiers temps du stockage disponible et réagira avec la surface de l'acier. Après la consommation de cet oxygène, il est attendu que le système évolue en conditions anoxiques. Par conséquent, la plupart des essais sont réalisés en solution aérée afin de représenter le comportement au début du stockage, tandis que quelques essais sont effectués en solution désaérée pour étudier le comportement du système après consommation de l'oxygène, mais également à titre comparatif pour quantifier l'impact de l'oxygène sur le système acier/MREA.

Ce chapitre s'intéresse alors au comportement de l'acier soit nu, soit au contact du matériau de remplissage. La voltammétrie et la mesure de résistance de polarisation (R_p) sont les deux techniques électrochimiques principalement utilisées pour cette étude. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a également été appliquée, mais les résultats n'ont pas pu être exploités. En effet, la présence du matériau de remplissage a rendu l'interprétation des résultats difficiles. Ainsi, seule la valeur de la résistance d'électrolyte donnée par la SIE a été utilisée pour corriger le potentiel de l'électrode de la chute ohmique.

Le premier paragraphe regroupe les mesures électrochimiques effectuées sur les 2 systèmes, à savoir l'acier nu et l'acier au contact du MREA dans la solution simplifiée représentative de Bure. Des estimations de vitesses de corrosion sont données pour les systèmes immergés entre 1 et 2 heures à 80°C. Le deuxième paragraphe synthétise les résultats journaliers obtenus sur des durées plus longues, entre 20 et 30 jours d'immersion afin de suivre l'évolution des grandeurs électrochimiques, ainsi que le comportement de chaque système (acier nu et acier au contact du MREA) dans différentes conditions. Enfin, le troisième et dernier paragraphe décrit les résultats obtenus pour des essais de 6 mois d'éprouvettes d'acier dans une matrice de MREA saturé de solutions simulant un comportement du stockage à court et long terme. Dans cette partie, différentes méthodes telles que les mesures de perte de masse et de profilométrie ont été utilisées pour déterminer les vitesses de corrosion.

1. Etude du comportement de l'acier API 5L X65 nu et au contact du matériau de remplissage

1.1. Etude du comportement de l'acier API 5L X65 dans une solution aérée/désaérée simplifiée et représentative de Bure

L'acier API 5L X65 a été étudié dans une solution de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ ajustée à pH = 7 à la température contrôlée de 80°C. Pour ce premier test, la solution a été préalablement dégazée pendant 1 heure, puis un flux d'argon a été maintenu, au-dessus de la solution, et non dans la solution pour éviter une agitation non contrôlée de l'électrolyte par les bulles de gaz. L'électrode d'acier a été polie au grade 600, avant d'être rincée et dégraissée. 2 essais ont été réalisés dans les mêmes conditions et sont présentés dans le paragraphe suivant. La procédure de l'essai est décrite dans le Tableau IV-1.

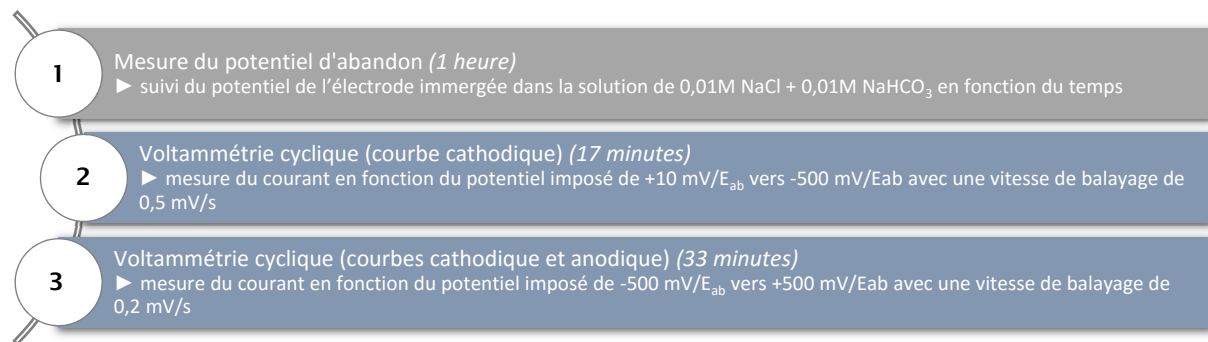


Tableau IV-1 : procédure électrochimique pour la réalisation d'une courbe de polarisation sur un acier API 5L X65 en solution désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à 80°C. E_{ab} : potentiel d'abandon de l'électrode

L'électrode a été laissée au potentiel d'abandon durant 1 heure afin que des conditions stationnaires puissent s'établir. Il a été convenu d'effectuer dans un premier temps la polarisation dans le domaine cathodique pour ne pas dégrader la surface de l'électrode. En effet, le phénomène de réduction d'une espèce (ici l'eau), n'impacte pas ou très peu la surface de l'acier. En revanche, la polarisation anodique provoque l'oxydation du métal et engendre par conséquent la dissolution de ce dernier. La courbe cathodique a été réalisée avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s sur un intervalle allant de +10 mV à -500 mV par rapport au potentiel d'abandon. Afin d'avoir une courbe complète de polarisation (courbe cathodique et anodique), le balayage a par la suite démarré à -500 mV par rapport au potentiel d'abandon (ou dernier point obtenu sur la courbe cathodique) jusqu'à +500 mV par rapport au potentiel d'abandon. 2 essais de polarisation ont été réalisés et ont conduit aux mêmes résultats.

1.1.1. Courbes de polarisation

Les courbes sont présentées en Figure IV-1 :

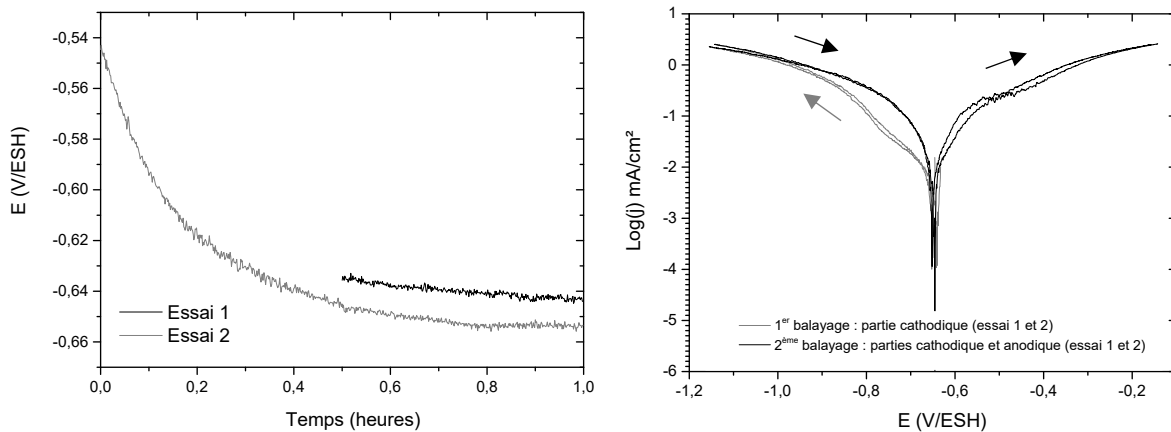
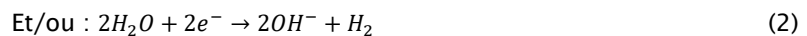
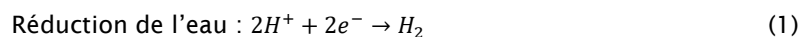


Figure IV-1 : Suivi du potentiel d'abandon (à gauche) et courbe de polarisation (à droite) d'un acier API 5L X65 dans une solution désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 à 80°C

Le potentiel d'abandon est stabilisé pour les 2 essais après 1 heure d'immersion, à -0,643 V/ESH pour l'essai 1 et -0,653 V/ESH pour l'essai 2. La superposition des courbes de polarisation montre la répétabilité des résultats. Le potentiel de l'électrode 1 a été suivi durant 60 minutes mais seules les 30 dernières minutes ont été enregistrées. Les courbes de polarisation complètes ont été superposées et sont présentées en Figure IV-1 (à droite). La première branche cathodique (flèche en gris) montre dans les 2 essais, une cinétique contrôlée par plusieurs phénomènes (changement de pente). Il est également important de noter que la densité de courant mesurée pour ce premier balayage est plus faible que celle du deuxième balayage. Le phénomène se produisant entre -0,650 à -0,850 V/ESH correspond certainement à la réduction des résidus d'une couche d'oxyde formée à l'air après le polissage de l'électrode. Même si le temps entre la fin du polissage et l'immersion dans la solution est faible (environ 20 minutes), l'acier poli est très réactif vis-à-vis de l'atmosphère, et une couche se forme rapidement à sa surface. Cette fine couche peut réduire la surface active de l'électrode et bloquer la cinétique de réduction de l'eau. A partir de -0,850 V/ESH, lorsque la réaction de réduction de la couche est terminée, la cinétique de réduction est contrôlée par une autre réaction. Le processus correspond à la réduction de l'eau où la cinétique de réaction est uniquement contrôlée par le transfert de charges selon les réactions (1) et/ou (2).



La réaction de réduction de l'eau est thermodynamiquement possible puisqu'elle démarre pour des valeurs de potentiel en-dessous de -0,457 V/ESH à 80°C. L'équation de Nernst est détaillée ci-dessous :

$$E_{H^+/H_2}(80^\circ C) = E^0_{H^+/H_2}(80^\circ C) - 0,07 \times pH \quad (3)$$

A 80°C, le potentiel standard du couple H⁺/H₂ peut être calculé à partir de l'enthalpie libre standard de la réaction (1) et des lois de Kirchhoff, décrivant la variation de l'enthalpie et de l'entropie en fonction de la température:

$$\Delta rG_{25^\circ C}^0 = -Z \times F \times E^0_{H^+/H_2}(25^\circ C) \quad (4)$$

$$\Delta rG_{80^\circ C}^0 = -Z \times F \times E^0_{H^+/H_2}(80^\circ C) \quad (5)$$

$$\Delta rG_{T_2} = \Delta rG_{T_1} - \Delta rS_{T_1} \cdot (T_2 - T_1) \quad (6)$$

Avec T₁ = 25°C, et T₂ = 80°C.

Dans l'équation (6), l'entropie ΔrS° de la réaction (1) est déterminée par :

$$\Delta rS^\circ = \sum_i v_i \cdot S_i^\circ \quad (7)$$

L'enthalpie standard de formation de chaque composé de la réaction (1) a pu être extraire du travail réalisé par J. Chivot [5] :

$$S^\circ(H^+) = 0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ et } S^\circ(H_2) = 130,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Avec (7), l'entropie vaut alors : } \Delta rS^\circ = S^\circ(H_2) - 2S^\circ(H^+) = +130,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{D'après la relation (4), on a : } \Delta rG_{25^\circ\text{C}}^\circ = 0 \text{ J.mol}^{-1}$$

En connaissant l'entropie ΔrS° à 25°C, il est possible de déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction à 80°C à partir de la relation de Kirchhoff (6) :

$$\Delta rG_{80^\circ\text{C}}^\circ = \Delta rG_{25^\circ\text{C}}^\circ - \Delta rS_{T1}^\circ(T_2 - T_1) = -7187,4 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\text{En utilisant la relation (5), on obtient : } E_{H^+/H_2(80^\circ\text{C})}^\circ = +0,037 \text{ V/ESH}$$

Le potentiel du couple H^+/H_2 dans une solution à pH=7 peut alors être calculé avec l'équation (3) à 80°C :

$$E_{H^+/H_2(80^\circ\text{C})} = +0,037 - 0,07 \times 7$$

$$E_{H^+/H_2(80^\circ\text{C})} = -0,453 \text{ V/ESH à } 80^\circ\text{C}$$

Remarque : il est important de noter que malgré la présence d'une couche à la surface du métal, le potentiel de corrosion ne se trouve pas décalé entre le premier et le deuxième balayage. Ceci est certainement dû au fait que la couche se formant à l'atmosphère après polissage est fine (de l'ordre de quelques nanomètres) et ne recouvre que partiellement l'électrode (dissolution partielle au cours des 60 minutes à l'abandon), ce qui n'a par conséquent, pas d'impact sur le potentiel de l'électrode lui-même. Le potentiel du métal a alors une valeur caractéristique des zones « actives » de la surface du métal.

Le deuxième balayage (flèches en noir) montre la courbe de polarisation dans son intégralité. En l'absence de la couche à la surface du métal, le processus de réduction entre -1,150 V/ESH et -0,650 V/ESH correspond à la réduction de l'eau (réactions 1 et 2). Les valeurs de densité de courant sont plus importantes que celles observées lors du premier balayage pour des potentiels compris entre -0,920 et -0,650 V/ESH. Le phénomène peut s'expliquer par le fait que la surface active est plus importante, puisque la couche d'oxyde initialement présente sur la surface de l'électrode a été réduite lors du premier balayage. La réaction de réduction de l'eau n'est par conséquent plus impactée par la présence de cette couche. La partie anodique allant de -0,650 V/ESH à -0,150 V/ESH présente une augmentation de la densité de courant sur tout le domaine étudié. Cependant, le changement de pente dans la partie anodique indique qu'une modification du processus d'oxydation a lieu pour des potentiels plus élevés. Il est notamment possible qu'une certaine tendance à la passivation se manifeste dans la première partie de la branche anodique, associée à la présence d'espèces carbonates dans le milieu. La cassure de pente (autour de -0,400 V/ESH) indiquant une oxydation plus active pourrait être alors associée à une « rupture » de ces zones « passives » du fait de la présence des ions Cl^- dans le milieu.

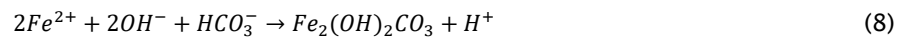
A la fin de l'essai de polarisation, la surface de l'acier a été photographiée et analysée à l'aide de la micro-spectroscopie Raman. L'observation macroscopique est présentée en Figure IV-2 et celle réalisée avec le microscope en Figure IV-3 (à gauche). Les deux images montrent que la dissolution de l'électrode n'a pas été homogène, ce qui conforte l'hypothèse de la coexistence de deux processus, l'un conduisant à un film d'oxyde protecteur, l'autre conduisant à une dissolution, c'est-à-dire à la formation d'espèces dissoutes $Fe(II)$ à partir desquelles les produits de corrosion visibles sur la surface se sont formés.



Figure IV-2 : photographie de l'état de surface de l'acier API 5L X65 après l'essai de polarisation en solution désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 à 80°C

Les analyses Raman présentées en Figure IV-3 (à droite) indiquent la présence de chukanovite sur la surface de l'acier après l'essai de polarisation. Ce produit de corrosion est effectivement l'un des composés susceptibles de se former dans nos conditions expérimentales [6, 7].

La formation de la chukanovite peut être décrite par la réaction suivante :



Remarque : A la fin de l'essai, le pH de la solution a été mesuré à 9,3 alors que le pH initial de la solution était de 7. La production des ions OH⁻ est liée à la réaction se produisant lors des 2 balayages en partie cathodique. Le milieu se retrouve par conséquent plus basique lors du début de la réaction d'oxydation (balayage anodique), ce qui favorise la formation de la chukanovite.

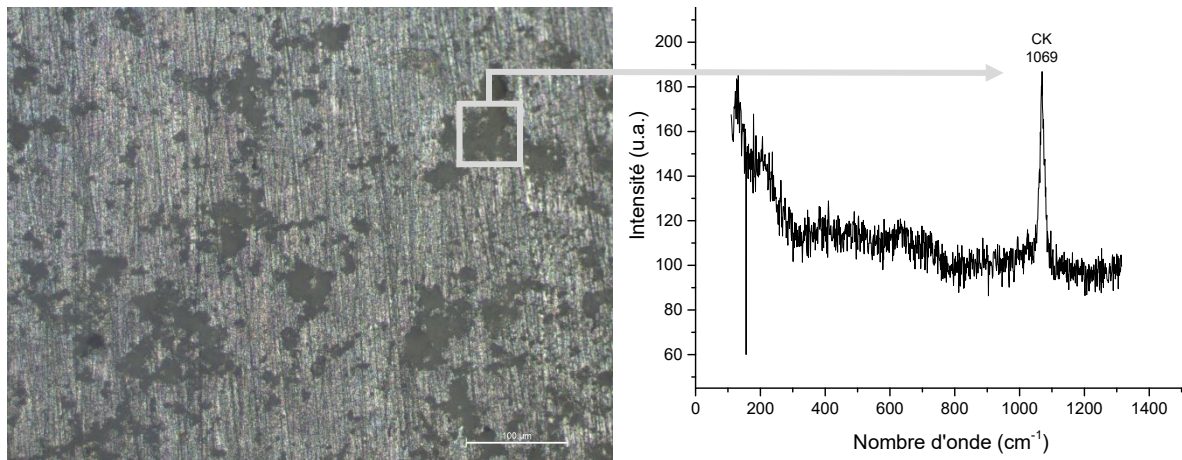


Figure IV-3 : photographie de l'état de surface de l'acier API 5L X65 après l'essai de polarisation en solution désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 à 80°C (à gauche) et spectre issu de l'analyse Raman sur la surface de l'électrode à l'endroit entouré ; CK : chukanovite (à droite)

Le Tableau IV-2 présente les potentiels d'abandon et de corrosion mesurés lors de ces 2 essais.

Grandeurs électrochimiques	Essai 1	Essai 2
Potentiel d'abandon (V/ESH)	-0,643	-0,653
Potentiel de corrosion (V/ESH)	-0,646	-0,650

Tableau IV-2 : potentiels d'abandon et de corrosion mesurés lors des 2 essais de polarisation d'un acier API 5L X65 immergé en solution désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à 80°C

1.1.2. Evaluation de la vitesse de corrosion

Afin d'évaluer la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X65 dans une solution aérée ou désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ ajustée à pH = 7 à 80°C, des mesures de résistance de polarisation, ainsi que des essais de voltammétrie (restreinte autour du potentiel d'abandon, méthode VAOCP) ont été réalisés. La procédure utilisée dans tous les cas est décrite dans le Tableau IV-3.

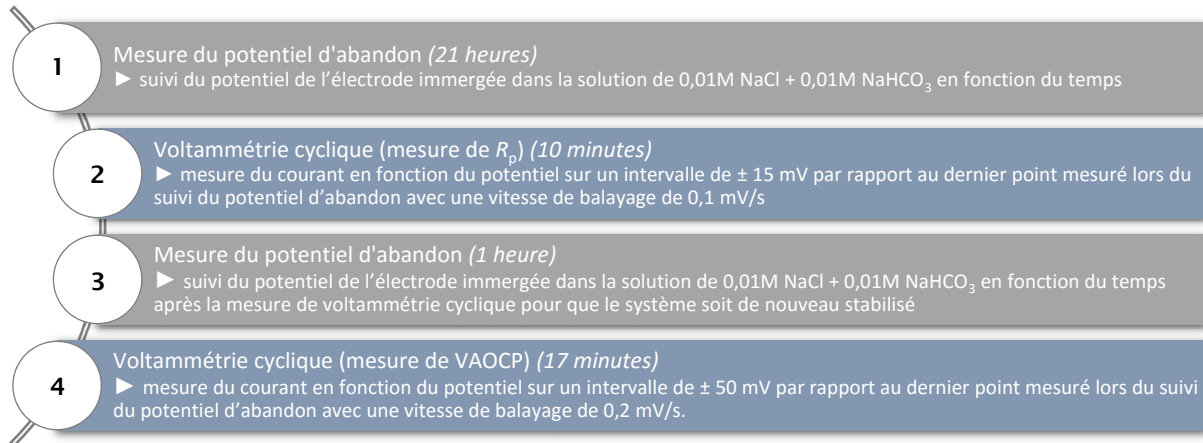


Tableau IV-3 : procédure électrochimique utilisée pour les mesures de résistance de polarisation et de VAOCP sur un acier API 5L X65 en solution aérée/désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à 80°C

Dans chaque cas, 2 essais ont été réalisés. La procédure du Tableau IV-3 a été suivie pour les électrodes 1 et 2 en solution **aérée** et les électrodes 3 et 4 en solution **désaérée**. Les résultats sont présentés par la suite en superposant les mesures pour les 4 électrodes.

Suivi du potentiel d'abandon et mesures de résistance de polarisation :

Les superpositions des courbes du suivi du potentiel d'abandon et des mesures de résistance de polarisation sont présentées en Figure IV-4.

Les suivis du potentiel d'abandon pour les 4 essais montrent une stabilisation du potentiel autour de -0,560 V/ESH dans le cas aéré et -0,670 V/ESH dans le cas désaéré. Le potentiel est plus élevé en milieu aéré car l'oxygène dissous a un pouvoir oxydant plus élevé que l'eau.

La variation du potentiel de ± 15 mV autour de E_{ab} a permis d'obtenir les courbes $j=f(E)$ présentées en Figure IV-4 (à droite). Cette représentation permet de rapidement constater les différences de pente entre les courbes pour chaque conditions (aérée et désaérée). La partie linéaire de chaque courbe permet de déterminer la pente en $j=0$ (ou $E = E_{corr}$), qui correspond à l'inverse de la résistance de polarisation (R_p). Les valeurs de résistance de polarisation obtenues pour ces essais sont répertoriées dans le Tableau IV-4.

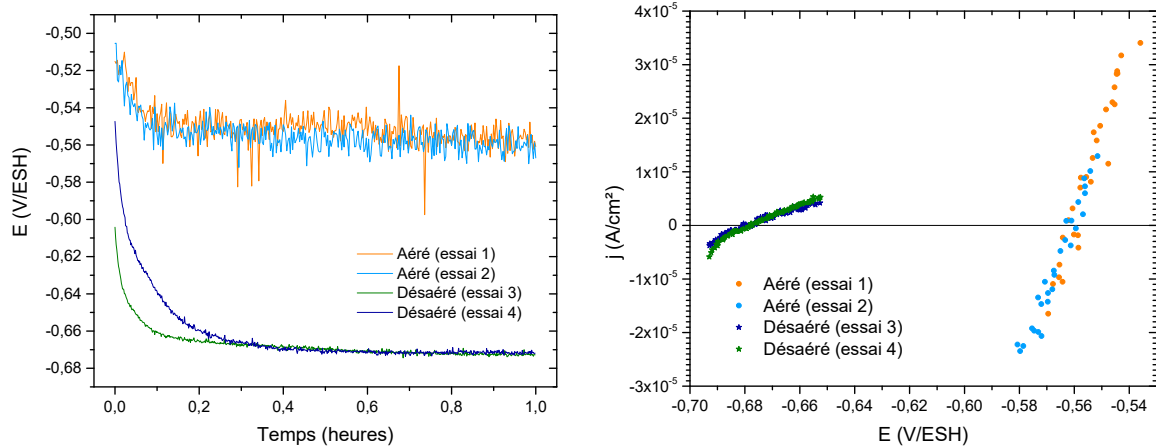


Figure IV-4 : suivi du potentiel d'abandon (à gauche) et superposition des courbes $j=f(E)$ (à droite) d'un acier API 5L X65 en solution **aérée** (essais 1 et 2) ou **déaérée** (essais 3 et 4) de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 à 80°C

	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Essai 1 (aérée)	637 ± 30
Essai 2 (aérée)	724 ± 20
Essai 3 (déaérée)	5100 ± 200
Essai 4 (déaérée)	4330 ± 80

Tableau IV-4 : valeurs de R_p extraites des courbes $j=f(E)$ pour un acier API 5L X65 immergé dans une solution **aérée** (essais 1 et 2) ou **déaérée** (essais 3 et 4) de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 à 80°C

A l'aide de la valeur de R_p , il est possible d'estimer la valeur de densité de courant de corrosion et donc la vitesse de corrosion. La formule de Stern-Geary relie en effet la densité de courant de corrosion (j_{corr}) à la résistance de polarisation (R_p) [8]. Au potentiel de corrosion, on a $E-E_{corr}=0$. La densité de courant de corrosion peut alors s'écrire :

$$j_{corr} = \frac{B}{R_p} \text{ avec } B = \frac{1}{\beta_a - \beta_c} \quad (9)$$

Où j_{corr} représente la densité de courant de corrosion en A/cm², R_p , la résistance de polarisation en $\Omega \cdot \text{cm}^2$, β_a et β_c sont les coefficients de Tafel exprimés en V⁻¹. La relation utilisée ici pour l'expression du coefficient B n'est valable que si les deux réactions, cathodique et anodique, sont contrôlées par le transfert de charges.

Pour estimer la valeur de la densité de courant de corrosion, et par suite la vitesse de corrosion, un essai de polarisation à ± 50 mV autour du potentiel d'abandon (VAOCP) a été effectué afin de déterminer les paramètres β_a et β_c et en déduire la valeur de la constante B .

VAOCP :

Les modélisations des courbes de polarisation pour les cas aéré et déaéré sont présentées en Figure IV-5 :

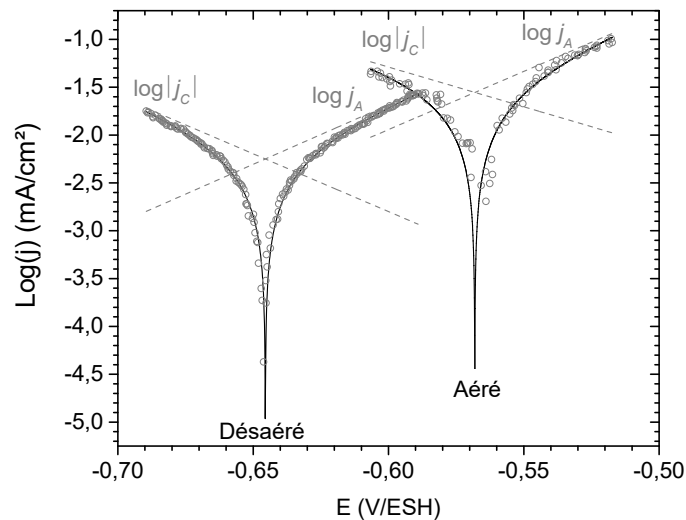


Figure IV-5 : modélisations des courbes de polarisation de l'acier API 5L X65 immergé dans une solution **aérée** (exemple de l'essai 1) ou **désaérée** (exemple de l'essai 3) de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 à 80°C

A l'aide de la méthode VAACP, les coefficients Ba et Bc ont pu être déterminés via les modélisations présentées en Figure IV-5. La valeur de B a pu être déterminée à l'aide de la formule (9) pour chaque cas. Les valeurs de B obtenues sont voisines de 20 mV, une situation fréquemment rencontrée et qui correspond à des pentes de Tafel de l'ordre de 100 mV/décade pour les deux réactions [9].

La réduction de l'eau étant contrôlée par le transfert de charges, la densité de courant de corrosion, pour les essais désaérés, peut donc être déterminée à partir des équations (9). Pour le cas des essais aérés, la réduction de l'oxygène peut être contrôlée partiellement ou totalement par le transport de matière (diffusion). La valeur de la densité de courant déduite de (9) doit donc dans ce cas être considérée comme une valeur estimative.

Les valeurs de j_{corr} ainsi estimées sont répertoriées dans le Tableau IV-5.

Essais	Estimation de la vitesse de corrosion à partir de Rp			
	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	B (mV)	j_{corr} (A/cm ²)	V _{corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)
1 (aéré)	637 ± 30	21	3,4.10 ⁻⁵ ± 2.10 ⁻⁶	387 ± 20
2 (aéré)	724 ± 20	21	2,90.10 ⁻⁵ ± 8.10 ⁻⁷	341 ± 10
3 (désaéré)	5100 ± 200	18	3,4.10 ⁻⁶ ± 1.10 ⁻⁷	40 ± 2
4 (désaéré)	4330 ± 80	18	4,15.10 ⁻⁶ ± 7.10 ⁻⁸	48 ± 1

Tableau IV-5 : grandeurs électrochimiques obtenues à l'aide des courbes de résistance de polarisation et des courbes de VAACP de l'acier API 5L X65 immergé dans une solution **aérée** (essais 1 et 2) ou **désaérée** (essais 3 et 4) de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 à 80°C

La modélisation des courbes de VAACP (cf. chapitre II), effectuée en supposant les réactions anodique et cathodique contrôlées par le transfert de charges et illustrée par la Figure IV-5, a par ailleurs permis de déterminer directement la densité de courant de corrosion, et donc la vitesse de corrosion. Des valeurs de l'ordre de 320 $\mu\text{m}/\text{an}$ en solution aérée et de 65 $\mu\text{m}/\text{an}$ en solution désaérée ont été obtenues. Elles sont comparables aux valeurs déduites des mesures de R_p, qui sont de l'ordre de 340-390 $\mu\text{m}/\text{an}$ et 40-50 $\mu\text{m}/\text{an}$, respectivement. En conclusion, les 2 méthodes électrochimiques (R_p et VAACP) ont permis d'estimer une vitesse de corrosion de l'ordre de 350 ± 30 $\mu\text{m}/\text{an}$ dans le cas d'un acier nu dans la solution **aérée** et de l'ordre de 55 ± 10 $\mu\text{m}/\text{an}$ dans le cas d'un acier nu dans la solution **désaérée** (de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à 80°C).

1.2. Etude électrochimique de l'acier API 5L X65 recouvert du matériau de remplissage (8 semaines de prise) dans la solution représentative de Bure

Dans cette partie, le comportement de l'acier API 5L X65 recouvert du matériau de remplissage a été étudié. 6 électrodes ont été testées. Chaque électrode d'acier a été polie au grade 600, avant d'être rincée et dégraissée. Le matériau de remplissage a été coulé directement après sa fabrication afin d'enrober les électrodes d'acier. L'ensemble a été placé dans une atmosphère fermée proche de 100% d'humidité relative durant 8 semaines à température ambiante, qui correspond au temps nécessaire à la prise du matériau de remplissage. Durant ce temps, l'oxygène traversant le matériau de remplissage et arrivant à la surface de l'acier est susceptible de favoriser la formation d'un film d'oxyde protecteur [10]. Les électrodes d'acier enrobées du matériau de remplissage ont ensuite été immergées dans une solution **aérée** ou **désaérée** de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ ajustée à pH = 7, à 80°C. Les résultats obtenus avec les 6 électrodes ainsi testées, 4 en solution désaérée et 2 en solution aérée, sont présentés dans les paragraphes suivants.

Cependant, les 6 électrodes n'ont pas été préparées au même moment. Dans le premier cas, les électrodes 1 et 2 préparées le même jour et testées en solution désaérée ont présenté un comportement initialement passif, tandis que les électrodes 3 à 6 préparées 6 mois plus tard et testées en solution désaérée (pour les électrodes 3 et 4) ou en solution aérée (pour les électrodes 5 et 6) n'ont pas présenté ce comportement passif. Ces essais mettent en évidence la différence de comportement entre un cas où la passivité est présente à l'interface acier/MREA et un cas où elle ne l'est pas.

1.2.1. Evaluation de la vitesse de corrosion

Afin d'évaluer la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X65 au contact du matériau de remplissage dans une solution **aérée** ou **désaérée** de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ ajustée à pH = 7 à 80°C, des mesures de résistance de polarisation et des essais de VAOCP ont été réalisés. La procédure est décrite dans le Tableau IV-6.

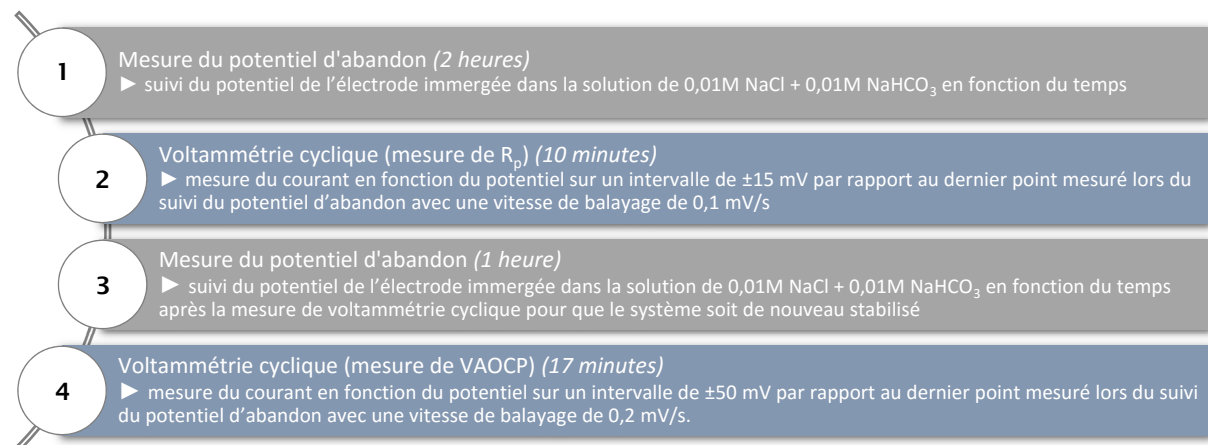


Tableau IV-6 : procédure utilisée pour la mesure de résistance de polarisation et de VAOCP sur un acier API 5L X65 en solution aérée/désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à 80°C

Remarque : une chute ohmique est prise en compte entre l'électrode de travail (acier) et l'électrode de référence. Elle est due à la présence du matériau de remplissage recouvrant l'électrode d'acier. En déterminant la résistance d'électrolyte (R_e) par SIE, il est possible de corriger la valeur du potentiel à l'aide de la formule suivante :

$$E = U - R_e \times j$$

Où E représente le potentiel corrigé (V/ESH), U le potentiel mesuré (V/ESH), et j la densité de courant (A/cm²). La valeur de résistance d'électrolyte est pour les électrodes 1 et 2 de 200 Ω.cm², et pour les électrodes 3 à 6 de 175 Ω.cm². L'épaisseur du matériau de remplissage au-dessus de l'acier est légèrement supérieure pour le cas des électrodes 1 et 2, par rapport aux électrodes 3 à 6, ce qui peut expliquer la différence entre les valeurs de résistance d'électrolyte.

Suivi du potentiel d'abandon et mesures de résistance de polarisation :

Les résultats sont présentés en Figure IV-6. Dans un souci de clarté et de précision, le potentiel corrigé de la chute ohmique est noté « E_{IR} ».

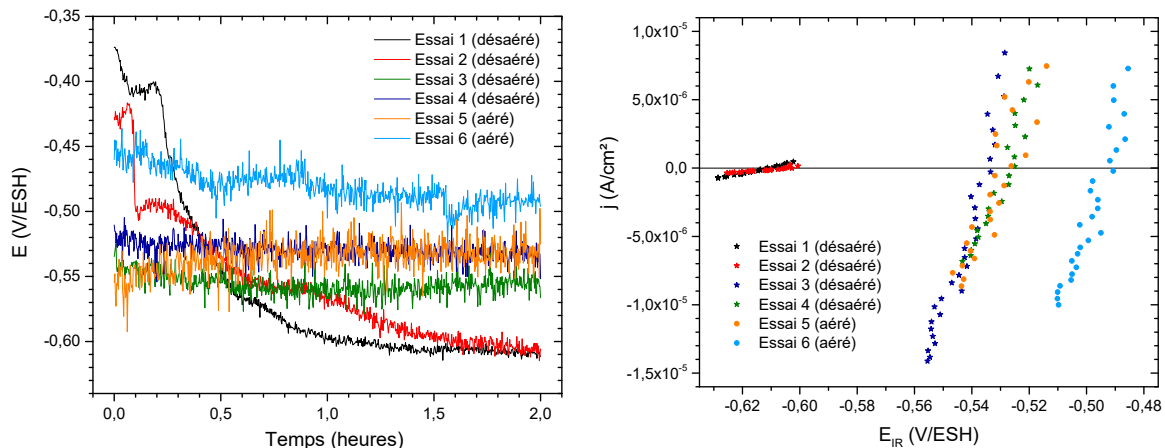


Figure IV-6 : suivi du potentiel d'abandon (à gauche) et superposition des courbes $j=f(E)$ (à droite) d'un acier API 5L X65 enrobé dans le MREA en solution désaérée (essais 1 à 4) et aérée (essais 5 et 6) de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 à 80°C

Le potentiel des électrodes 1 et 2 diminue rapidement durant les 30 premières minutes de l'immersion et fini par se stabiliser autour de -0,600 V/ESH après 2 heures. Pour les autres électrodes, le potentiel est rapidement stabilisé entre -0,550 et -0,480 V/ESH. Les mesures de résistance de polarisation présentées sur la Figure IV-6 (à droite) confirment clairement une différence de comportement entre les électrodes 1 et 2, et les électrodes 3 à 6. En effet, le coefficient directeur des droites des essais 1 et 2 est beaucoup plus faible que celui des droites des essais 3 à 6. Les valeurs de résistance de polarisation extraites des courbes $j=f(E_{IR})$ sont répertoriées dans le Tableau IV-7.

	R_p (Ω.cm ²)
Essai 1 (désaérée)	22200 ± 100
Essai 2 (désaérée)	33200 ± 150
Essai 3 (désaérée)	1800 ± 300
Essai 4 (désaérée)	2100 ± 300
Essai 5 (aérée)	2400 ± 400
Essai 6 (aérée)	2000 ± 250

Tableau IV-7 : résistances de polarisation extraites des courbes $j=f(E_{IR})$ pour un acier API 5L X65 enrobé de MREA et immergé dans une solution aérée (essais 1 et 2) ou désaérée (essais 3 et 4) de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 à 80°C

Les valeurs de R_p obtenues dans le cas des premiers essais (1 et 2) sont en accord avec un comportement « passif », tandis que les autres électrodes testées (3 à 6) ne présentent pas cette passivité.

Pour obtenir la valeur de densité de courant de corrosion, et par la suite la vitesse de corrosion, un essai de polarisation à ± 50 mV autour du potentiel d'abandon (VAOCP) a été effectué afin de trouver les paramètres B_a et B_c pour obtenir une valeur de la constante B .

VAOCP :

Afin de comparer ces résultats avec ceux obtenus pour l'acier nu, les valeurs de B prises dans les conditions aérée et désaérée sont les mêmes que celles présentées au paragraphe 1.1.2, à savoir 21 mV (aéré) et 18 mV (désaéré).

Essais	Estimation de la vitesse de corrosion à partir de R_p			
	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	B (mV)	j_{corr} (A/cm^2)	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)
1 (désaéré)	22200 ± 100	18	$8,10 \cdot 10^{-7} \pm 4 \cdot 10^{-9}$	10 ± 1
2 (désaéré)	33200 ± 150	18	$5,40 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-9}$	6 ± 1
3 (désaéré)	1800 ± 300	18	$1,0 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	116 ± 17
4 (désaéré)	2100 ± 300	18	$8 \cdot 10^{-6} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	99 ± 17
5 (aéré)	2400 ± 400	21	$8 \cdot 10^{-6} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	101 ± 18
6 (aéré)	2000 ± 250	21	$1,1 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	122 ± 16

Tableau IV-8 : grandeurs électrochimiques obtenues à l'aide des courbes de résistance de polarisation et des courbes de VAOCP de l'acier API 5L X65 immergé dans une solution **désaérée** (essais 1 à 4) et **aérée** (essais 5 et 6) de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 à 80°C

Comme indiqué par les valeurs de résistance de polarisation, les estimations de vitesses de corrosion présentées en Tableau IV-8 montrent clairement que les électrodes 1 et 2 sont dans un état plus ou moins passif, tandis que les autres ne le sont pas. L'état passif de l'acier au contact du MREA est donc instable puisque pour certaines électrodes, un film protecteur est présent, tandis que pour d'autres électrodes, ce n'est pas le cas. Ces différences de comportement peuvent s'expliquer par l'hétérogénéité du matériau de remplissage qui s'établit malgré le suivi du protocole détaillé au chapitre II paragraphe 1.2.3, mais également par l'état de surface de l'acier poli au grade 600 qui peut être plus ou moins réactif durant les premiers instants au contact du matériau de remplissage. Il est également possible que le pourcentage d'humidité relative de l'atmosphère dans laquelle ont évolué les électrodes lors des 8 semaines de prise ait été différent. L'humidité d'un béton est un paramètre important pour le processus de diffusion de l'oxygène qui influe grandement sur la vitesse de corrosion. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air (pores du béton ouverts) est d'environ 10 000 fois plus grand que dans une phase liquide (pores du béton remplis d'eau) [11]. En fonction de la porosité d'un béton, il est possible d'avoir des chemins préférentiels (pores ouverts) jusqu'à la surface de l'acier. Ce dernier serait alors en contact avec l'air, mais posséderait encore une très fine couche d'électrolyte à l'interface acier/béton. En fonction des conditions, la croissance du film passif à la surface de l'acier peut être différente, et le pouvoir protecteur de ce dernier peut alors grandement varier. Les fluctuations de ces paramètres peuvent être la ou les causes de la formation ou non du film passif.

Les 2 méthodes électrochimiques utilisées, R_p et voltammétrie donnent des résultats cohérents. Elles permettent d'estimer une vitesse de corrosion de l'ordre de $10 \pm 1 \mu\text{m}/\text{an}$ dans le cas d'un acier recouvert de MREA où un film passif est formé à la surface de l'acier (électrodes 1 et 2) en solution **désaérée** et de l'ordre de $130 \pm 30 \mu\text{m}/\text{an}$ dans le cas où le film formé n'est pas passif (électrodes 3 à 6) en solution **aérée** ou **désaérée**.

Enfin, il est important de noter que les électrodes 3-6 conduisent à des vitesses de corrosion identiques en conditions aérées ou désaérés, qui sont intermédiaires entre celles obtenues avec l'acier nu en solution désaérée ($55 \mu\text{m}/\text{an}$) et en solution aérée ($350 \mu\text{m}/\text{an}$). Ceci peut s'expliquer en admettant que le principal agent oxydant impliqué dans le processus de corrosion est ici l'oxygène initialement présent

au sein des pores du matériau de remplissage. La vitesse de corrosion est alors supérieure à celle mesurée avec l'acier nu en solution désaérée, où l'oxygène est absent, et celle mesurée avec l'acier nu en solution aérée, où le transport de l'oxygène s'effectue plus facilement qu'au sein du matériau de remplissage.

Caractérisation de la surface des électrodes après les 8 semaines de prise :

La couche de produits de corrosion présente à la surface de l'acier après 8 semaines de prise du matériau de remplissage a été analysée par micro-spectroscopie Raman. Les analyses montrent que le produit de corrosion majoritaire est la magnétite (Fe_3O_4). Elle est accompagnée de quelques traces de mackinawite partiellement oxydée ($\text{Fe}^{\text{II}}_{1-3x}\text{Fe}^{\text{III}}_{2x}\text{S}$). Les spectres de ces produits de corrosion sont présentés en Figure IV-7. Il est important malgré tout de noter que seule une petite partie de la surface était recouverte de ces produits de corrosion. Sur le reste de la surface, aucun produit de corrosion n'était visible.

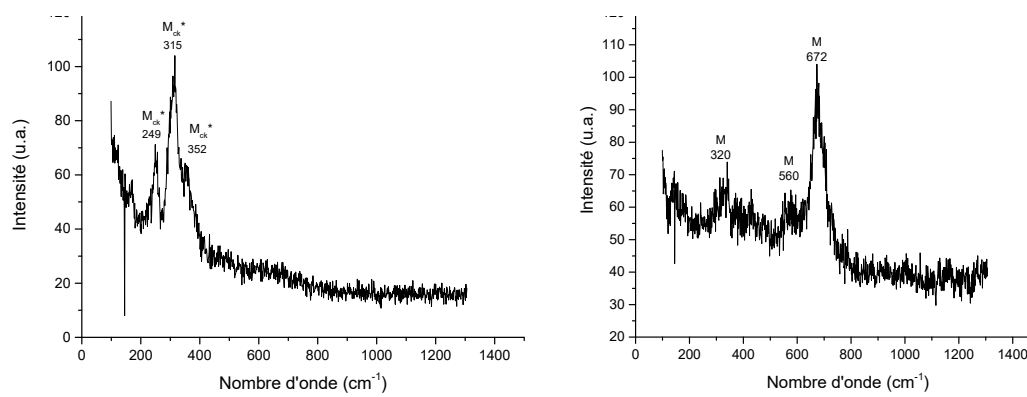


Figure IV-7 : spectres issus de l'analyse Raman sur la surface d'une l'électrode témoin (acier API 5L X65) recouverte de matériau de remplissage (8 semaines de prise) ; à gauche : M_{ck}^* : mackinawite partiellement oxydée ; à droite : M : magnétite

La magnétite est considérée comme le principal composant d'un film passif permettant de protéger la surface de l'acier [12]. Cependant, en raison de la présence de soufre au sein du matériau de remplissage, des sulfures de fer tels que la mackinawite (sous la forme « partiellement oxydée » dans ce cas) se sont également formés à la surface de l'acier.

1.2.2. Discussion

En conclusion, ces essais ont permis de mettre en évidence qu'une couche passive était susceptible de se former à la surface de l'acier enrobé de matériau de remplissage. Cette passivité semble cependant instable car elle n'est pas observée dans tous les cas. Dans le cas du béton Portland, caractérisé par une solution interstitielle à alcalinité élevée ($\text{pH} \approx 13$), il est généralement admis que l'acier au carbone se passive ou, a minima, se recouvre d'une mince couche protectrice. La stabilité de cette couche dépend fortement de la chimie de la solution (pH, effet tampon, teneur en carbonate et sulfate) [13]. Dans une solution de NaOH 1 M, dont l'alcalinité est similaire à celle des pâtes de ciment préparées à partir de ciment Portland standard, le film passif a été décrit comme ayant une structure de type magnétite [14], tandis que dans une solution de NaOH 0,05 M, il est composé d'oxyhydroxydes de Fe(III) et de maghémite [15]. Cependant, une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique d'électrodes d'acier immergées dans une solution synthétique représentative de la solution porale d'un ciment de laitier de haut fourneau (type CEM III, selon les normes européennes) a indiqué un comportement actif pendant 5 jours [16]. La présence de soufre dans la solution d'un tel ciment pourrait

être responsable de ce comportement en inhibant la formation du film d'oxyde passif ou en modifiant sa composition [17, 18]. La présence de sulfure, de chlorure, d'oxygène et de carbone imbrûlé dans les cendres volantes peut également avoir un effet sur le processus de corrosion [19-21]. Il semble qu'un état passif soit atteint selon le processus d'activation utilisé pour les cendres volantes et/ou les conditions environnementales [22]. Par conséquent, la formation d'un film passif à l'interface acier/MREA peut dépendre de nombreux paramètres et l'état passif obtenu semble plus instable dans le cas des bétons bas pH (≈ 10).

Enfin, une synthèse des vitesses de corrosion obtenues par les essais de R_p et de VAOCV est présentée en Tableau IV-9.

	API 5L X65 (désaérée)	API 5L X65 (aérée)	API 5L X65 + MREA (désaérée) film passif	API 5L X65 + MREA (aérée/désaérée) film non passif
Vitesse de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$)	55 ± 10	350 ± 30	10 ± 1	130 ± 30

Tableau IV-9 : vitesses de corrosion estimées à partir des mesures de R_p et de VAOCV de l'acier API 5L X65 nu ou enrobé du matériau de remplissage (8 semaines de prise) immergé en solution aérée/désaérée contenant 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à 80°C (moyennes des valeurs données par les deux méthodes)

Dans le cas d'un comportement passif initial induit par le contact avec le matériau de remplissage, la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X65 est faible (environ 10 $\mu\text{m}/\text{an}$).

Pour rappel, les valeurs de vitesses de corrosion sont données pour le cas d'une corrosion uniforme et ne s'applique pas dans le cas d'une corrosion localisée. Dans la suite du chapitre, différents essais vont montrer qu'il est possible d'obtenir des valeurs plus élevées dans le cas où ce film passif est déstabilisé, voire remplacé entièrement par une nouvelle couche de produits de corrosion.

Dans cette première partie, c'est l'état initial du système acier + MREA qui a été caractérisé, les techniques électrochimiques ayant été appliquées dans les heures suivant l'immersion des électrodes dans la solution de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃, pH = 7, à 80°C. Les effets induits par cette solution, qui se manifestent à plus long terme (quelques jours), sont décrits dans la deuxième partie du chapitre ci-après.

2. Etude électrochimique dans la solution de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à 80°C (20-30 jours)

2.1. Comportement de l'acier API 5L X65 dans la solution considérée

Dans cette partie, l'acier nu immergé au contact de la solution simplifiée et représentative de l'eau porale de Bure (0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃) a été succinctement étudié sur 20 jours. Pour cela, un suivi du potentiel d'abandon et une mesure quotidienne de R_p ont été effectués.

Les résultats sont présentés en Figure IV-8.

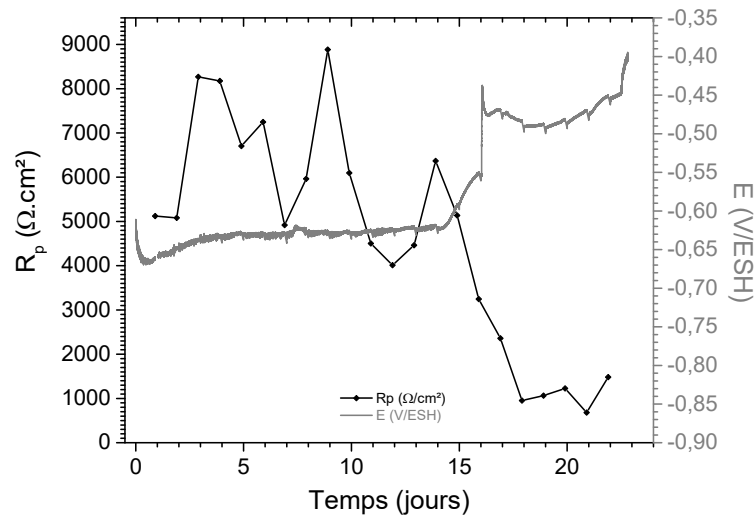


Figure IV-8 : suivis du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation en fonction du temps de l'électrode d'acier API 5L X65 immergée durant 22 jours à 80°C en solution 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃, pH=7

Le potentiel diminue au début de l'essai passant de -0,600 à -0,650 V/ESH en quelques heures. Cette baisse peut être attribuée à la stabilisation de l'électrode dans le milieu et notamment à la dissolution du film d'oxyde préalablement formé à l'air. A partir du 2^{ème} jour, le potentiel se stabilise autour de -0,625 V/ESH durant 13 jours. Cette valeur est proche de celle observée en paragraphe 1.1.2 de ce chapitre (-0,650 V/ESH) qui correspond au potentiel de l'acier API 5L X65 immergé dans la solution désaérée à 80°C. Durant ces 15 premiers jours d'essai, la résistance de polarisation a varié entre 4000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (12^{ème} jour) et 9000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (9^{ème} jour). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues après 1 heure d'immersion, à savoir 4300 et 5100 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Les fluctuations observées peuvent être dues à l'instabilité du film se formant à la surface de l'acier tout au long de l'essai, c'est-à-dire à des phénomènes de blocage/déblocage de l'électrode.

Il a été décidé de réaliser au 15^{ème} jour, un ajout volontaire de solution aérée et par conséquent de provoquer une entrée d'oxygène dissous. Ceci a engendré une brusque augmentation de potentiel en quelques heures allant jusqu'à un maximum de -0,450 V/ESH. La valeur de la résistance de polarisation a quant à elle diminué de 6000 à 1000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. A partir du 18^{ème} jour, le potentiel et la résistance de polarisation se sont stabilisés. L'ajout d'oxygène au sein de la solution au 15^{ème} jour a eu comme effet d'augmenter la vitesse de corrosion (d'un facteur 6 environ), comme en témoigne la chute de la résistance de polarisation. Cette augmentation est liée à l'accélération de la réaction cathodique, comme en témoigne l'augmentation du potentiel. L'essai a été arrêté autour du 22^{ème} jour, pour caractériser l'état de surface de l'électrode.

Le Tableau IV-10 synthétise les résultats déduits des mesures de R_p et notamment les estimations de la vitesse de corrosion.

Estimation de la vitesse de corrosion à partir de Rp				
Temps (j)	R _p (Ω.cm ²)	B (mV)	j _{corr} (A/cm ²)	V _{corr} (µm/an)
1 jour	5120 ± 200	18	3,5.10 ⁻⁶ ± 1.10 ⁻⁷	41 ± 2
5 jours	6700 ± 150	18	2,69.10 ⁻⁶ ± 6.10 ⁻⁸	31 ± 2
10 jours	6100 ± 100	18	2,95.10 ⁻⁶ ± 5.10 ⁻⁸	34 ± 1
15 jours	5130 ± 100	18	3,51.10 ⁻⁶ ± 7.10 ⁻⁸	41 ± 1
20 jours	1230 ± 250	21	1,71.10 ⁻⁶ ± 7.10 ⁻⁸	198 ± 34

Tableau IV-10 : estimation des vitesses de corrosion via la mesure de résistance de polarisation pour une électrode d'acier API 5L X65 immergée dans la solution désaérée/aérée (0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃) pendant 22 jours à 80°C

Les valeurs de *B* correspondant à ces conditions d'essais, déterminées dans le paragraphe 1.1.2, valent 18 mV en solution désaérée et 21 mV en solution aérée et ont été reprises ici. La vitesse déterminée au jour 1, de 41 µm/an, est similaire à celle déterminée précédemment (paragraphe 1.1.2) à 55 ± 10 µm/an. Elle tend à diminuer légèrement et est estimée à 31-34 µm/an aux jours 5 et 10. Ce phénomène peut être attribué à la couche de produits de corrosion en croissance (note : la chukanovite a été identifiée après l'expérience de polarisation décrite en 1.1.1). Après l'introduction d'une solution aérée au jour 15, la vitesse de corrosion augmente pour atteindre une valeur voisine de 200 µm/an au jour 20. Cette valeur est un peu inférieure à celle obtenue après 1 heure d'immersion dans la solution aérée, mesurée à 355 ± 35 µm/an. Cet écart peut être attribué à l'effet protecteur de la couche de produits de corrosion formée à l'issue des 20 jours d'immersion.

2.2. Comportement de l'acier API 5L X65 au contact du matériau de remplissage

Dans cette partie, le comportement de l'acier API 5L X65 recouvert du (ou enrobé par le) matériau de remplissage a été étudié dans une solution **aérée** dans un premier temps et **désaérée** dans un second temps. La solution utilisée est toujours la solution contenant 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ avec un pH ajusté à 7. A l'issue de la période de prise de 8 semaines à température ambiante et à 100% d'humidité relative, l'électrode a été immergée à 80°C pendant 30 jours. Deux configurations d'électrode de travail ont été utilisées. Dans la première configuration, 4 électrodes ont été préparées en **coulant** le matériau de remplissage à la surface de l'acier sur une hauteur de 2 cm (Figure IV-9). Dans la deuxième configuration, 2 électrodes ont été préparées avec le MREA **enrobant** entièrement l'électrode d'acier (Figure IV-21). Ce montage a permis de lever d'éventuels doutes sur la diffusion de l'oxygène et/ou des chlorures au niveau de l'interface MREA/téflon du montage. Toutes ces électrodes ont été préparées de la même façon, selon le protocole décrit en chapitre II. Dans chaque cas, les procédures utilisées pour les mesures électrochimiques sont détaillées en début de paragraphe.

2.2.1. Essais de 30 jours avec le MREA coulé sur la surface de l'électrode d'acier

Pour cette première configuration, le montage utilisé est présenté en Figure IV-9.

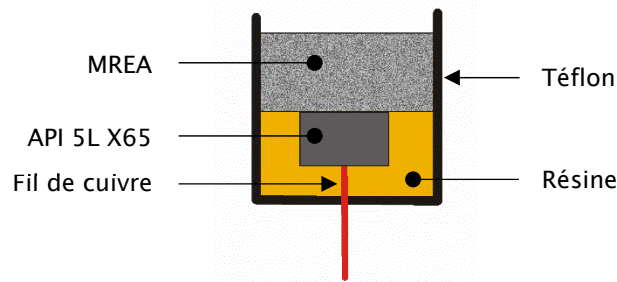


Figure IV-9 : montage de l'électrode de travail comprenant l'acier API 5L X65 avec le matériau de remplissage coulé à sa surface

Dans cette configuration, l'électrode d'acier est encastrée dans un moule en téflon, puis le matériau de remplissage fraîchement préparé est coulé directement sur la surface de l'électrode. Les espèces présentes en solution telles que les chlorures, mais également l'oxygène, peuvent atteindre la surface de l'acier en traversant la couche de matériau de remplissage. L'électrolyte pourrait éventuellement s'infiltrer entre le moule en téflon et la couche de MREA, bien que le téflon soit un matériau hydrophobe.

Pour cette série d'expériences, les électrodes 1 et 2 ont été étudiées avec la procédure 1, les électrodes 3 et 4, avec la procédure 2. Ces 2 procédures sont décrites dans le Tableau IV-11. Les 3 premières étapes des procédures 1 et 2 sont les mêmes. La seule différence concerne l'étape 4 où des mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées dans le cadre de la procédure 1 et des mesures de VAOCV dans le cadre de la procédure 2. La VAOCV est réalisée sur une plage de potentiel modérée, c'est-à-dire $E_{ab} \pm 50$ mV, considérée comme suffisamment faible pour avoir un impact sur le système de corrosion. Deux procédures, l'une avec VAOCV, l'autre sans VAOCV, ont été utilisées afin de vérifier cette dernière hypothèse.

1	<p>Mesure du potentiel d'abandon (procédure 1 : 20 heures et 10 minutes ; procédure 2 : 22 heures et 43 minutes)</p> <p>► suivi du potentiel de l'électrode immergée dans la solution de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ en fonction du temps</p>
2	<p>Voltammétrie cyclique (mesure de R_p) (10 minutes)</p> <p>► mesure du courant en fonction du potentiel sur un intervalle de ± 15 mV par rapport au dernier point mesuré lors du suivi du potentiel d'abandon avec une vitesse de balayage de 0,1 mV/s</p>
3	<p>Mesure du potentiel d'abandon (1 heure)</p> <p>► suivi du potentiel de l'électrode immergée dans la solution de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ en fonction du temps après la mesure de voltammétrie cyclique pour que le système soit de nouveau stabilisé</p>
4	<p>Spectroscopie d'impédance électrochimique (procédure 1 : 2 heures et 48 minutes)</p> <p>► mesures effectuées de 100 KHz à 1 mHz (10 pt/décade)</p> <p>Voltammétrie cyclique (mesure de VAOCV) (procédure 2 : 17 minutes)</p> <p>► mesure du courant en fonction du potentiel sur un intervalle de ± 50 mV par rapport au dernier point mesuré lors du suivi du potentiel d'abandon avec une vitesse de balayage de 0,2 mV/s.</p>

Tableau IV-11 : procédure 1 et 2 des mesures électrochimiques d'un acier API 5L X65 au contact du MREA ou enrobée de MREA et immergée en solution de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à 80°C durant 30 jours

Remarque : la valeur de la résistance d'électrolyte (R_e) donnée par la SIE est utilisée comme précédemment pour corriger le potentiel de la chute ohmique. Elle vaut 200 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

A la fin des 30 jours d'essai, des faciès de corrosion localisée ont été observés pour trois électrodes (n°1, 3 et 4) sur quatre. Des différences ont cependant été constatées entre les électrodes 1 et 4, d'une part, et l'électrode 3, d'autre part. Pour cette raison, le comportement des électrodes 1 et 4 est décrit dans la section 2.2.1.1, celui de l'électrode 3 dans la section 2.2.1.2 et celui de l'électrode 2 dans la section 2.2.1.3.

Il est intéressant de noter que l'utilisation de la VAOCF dans le cas de la procédure électrochimique 2 ne semble pas avoir impacté le comportement des électrodes, comportement identique entre les électrodes 1 et 4.

2.2.1.1. Résultats obtenus pour les électrodes 1 et 4 recouvertes de MREA et immergées en solution aérée à 80°C durant 30 jours

Pour l'électrode 1 (testée avec la procédure 1), les valeurs de résistance de polarisation sont comprises entre 1000 et 6000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Ces valeurs indiquent clairement que la surface de l'acier était initialement active et est restée dans un état actif durant tout l'essai. La passivation peut avoir lieu dans un ciment Portland standard avec une alcalinité élevée ($\text{pH} \approx 13$) [13] mais n'a pas été observée pour les électrodes 1 et 4. Ce phénomène a déjà été observé précédemment (paragraphe 1.3) et peut être lié au pH relativement faible ($\approx 10,75$) du matériau de remplissage, insuffisant pour garantir la formation d'un film passif stable.

Pour l'électrode 4 (testée avec la procédure 2), les suivis du potentiel et de la résistance de polarisation sont présentés en Figure IV-10.

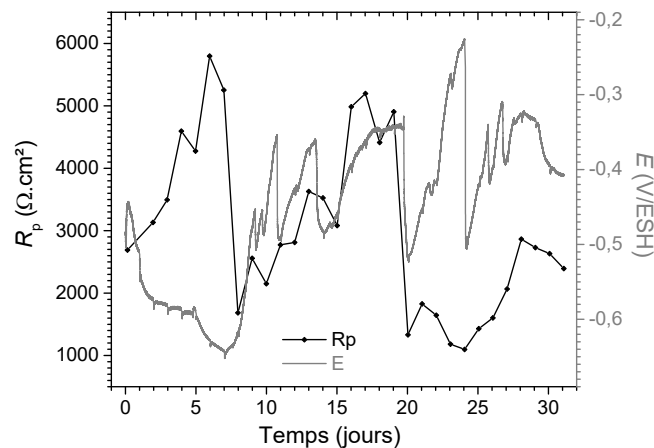


Figure IV-10 : évolution pendant 31 jours du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation de l'électrode 4 après son immersion à 80°C en solution aérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃

Le potentiel mesuré au début de l'essai vaut approximativement -0,450 V/ESH. Il a rapidement diminué jusqu'à -0,560 V/ESH au jour 2, puis est resté à peu près constant jusqu'au jour 5 et a chuté à un minimum de -0,650 V/ESH au jour 7. Pendant ce temps, la résistance de polarisation a augmenté, passant de 2600 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 6000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pendant les 6 premiers jours avant de chuter à 1800 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ au jour 8. Cette première période (jours 0-8) correspond probablement à la période de transition pendant laquelle les conditions à l'interface acier/MREA changent suite à l'immersion dans la solution 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ de $\text{pH} = 7$ à 80°C : augmentation de la température (de 20°C à 80°C), diminution du pH et augmentation des concentrations en oxygène dissous, chlorure et carbonate. Cette première période est appelée "période de transition" dans la suite. Durant la période suivante (jours 8 à 31), le potentiel a eu tendance à augmenter et a finalement atteint -0,400 V/ESH. Cependant, de fortes diminutions du potentiel se sont produites fréquemment. La plus importante avec une variation de potentiel de 280 mV a été observée au jour 24. D'une manière générale, cette augmentation régulière du potentiel peut être attribuée à la formation d'une couche de produits de corrosion et les baisses de

potentiel sont alors dues à des ruptures locales de cette couche. En effet, du jour 8 au jour 19, la résistance de polarisation a augmenté régulièrement, confirmant la formation de cette couche. Plus précisément, les valeurs de résistance de polarisation sont passées de $1700 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $5000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ce qui signifie que la vitesse de corrosion a été divisée par 3 du jour 8 au jour 19. Cependant, la résistance de polarisation a chuté à $1300 \Omega \cdot \text{cm}^2$ au jour 20, c'est-à-dire au moment de la première chute brutale du potentiel. Elle est restée faible pendant 4 jours et n'a augmenté qu'après la plus forte baisse de potentiel du jour 24.

Les résultats obtenus avec les mesures de VAOCP sont résumés en Figure IV-11.

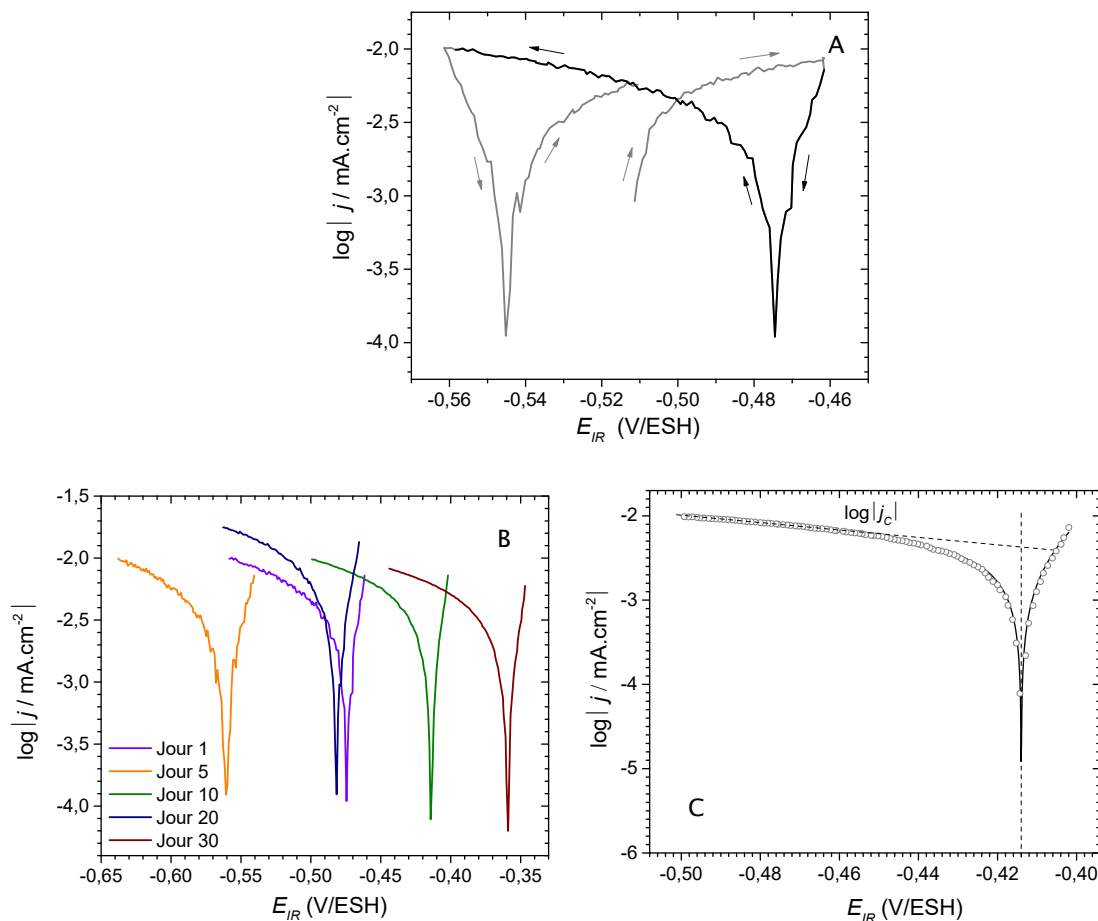


Figure IV-11 : courbes $(\log |j| = f(E_{IR}))$ obtenues par VAOCP ($\pm 50 \text{ mV}$) sur l'électrode 4 : courbe entière obtenue au jour 1 (A), balayages négatifs des courbes obtenues aux jours 1, 5, 10, 20 et 30 (B), et exemple montrant la méthode utilisée pour estimer la vitesse de corrosion avec une droite de Tafel cathodique pour le jour 10 (C)

Tout d'abord, la courbe de polarisation totale ($\pm 50 \text{ mV}/E_{ab}$) obtenue pour l'électrode 4 au jour 1 est présentée en Figure IV-11A. Une importante différence est observée entre les balayages « positifs » (potentiel croissant), en gris, et les balayages « négatifs » (potentiel décroissant), en noir. Il en résulte deux potentiels de corrosion, l'un sur le balayage positif ($-0,545 \text{ V/ESH}$) qui est inférieur au potentiel d'abandon et l'autre sur le balayage négatif ($-0,475 \text{ V/ESH}$) qui est supérieur à E_{ab} . Ce phénomène a déjà été observé et est dû à la présence d'un courant capacitif [23]. Lors d'une expérience de polarisation, un courant capacitif $I_c(E)$ est toujours ajouté au courant faradique $I_f(E)$ puisque la modification du potentiel de l'électrode (E) entraîne une modification de la densité de charge stockée à l'interface électrode/solution [23, 24]. Le courant capacitif est proportionnel au produit de la capacité interfaciale et de la vitesse de balayage. L'influence du courant capacitif dépend du sens de balayage, c'est-à-dire

qu'elle diffère selon que le potentiel augmente ou diminue, et les courants mesurés pendant le balayage positif, $I_p(E)$, et pendant le balayage négatif, $I_n(E)$, peuvent être exprimés comme [23] :

$$I_p(E) = I_f(E) + |I_c(E)| \quad (10)$$

$$I_n(E) = I_f(E) - |I_c(E)| \quad (11)$$

L'influence du courant de charge est très importante, comme le montre la Figure IV-11A, même si une faible vitesse de balayage (0,2 mV/s) a été utilisée. Cela implique que la capacité interfaciale est très élevée. Cela est probable puisque dans ce cas, la surface de l'électrode est initialement active et suggère que la couche formée à la surface de l'acier est principalement composée de magnétite, comme décrit au paragraphe 1.2.1 et plus loin dans ce paragraphe. Certes la magnétite est un conducteur électronique [25] mais d'une conductivité environ 1000 fois plus faible que celle de l'acier et la présence d'une couche poreuse constituée par l'accumulation de particules de magnétite sur la surface de l'acier augmente considérablement la surface électrochimiquement active, ce qui pourrait conduire probablement à une capacité de double couche très élevée.

Dans ce qui suit, seuls les balayages négatifs sont présentés et discutés. La Figure IV-11B montre l'évolution de ces courbes pour l'électrode 4 entre le jour 1 et le jour 30. Ces courbes sont similaires et la principale différence ne concerne que le déplacement du potentiel de corrosion (E_{corr}). Comme déjà observé en Figure IV-10, le potentiel diminue pendant la "période de transition" (jours 0-8) et a tendance à augmenter par la suite, pour atteindre un maximum (-0,360 V/ESH) après 30 jours d'essai. Toutefois, en bonne corrélation avec la Figure IV-10, une diminution du potentiel de corrosion est observée au jour 20 (-0,480 V/ESH) par rapport à la mesure précédente du jour 10 (-0,410 V/ESH).

La partie cathodique des balayages négatifs montre un comportement linéaire pour des potentiels plus bas, comme cela est présenté en Figure IV-11B. Ceci suggère que la réaction cathodique obéit à la loi de Tafel, c'est-à-dire qu'elle est principalement contrôlée par transfert de charge selon la réaction suivante :



En effet, dans les conditions aérées considérées ici, l'oxygène dissous est probablement l'oxydant principal. Il faut rappeler qu'à 80°C, bien que la concentration soit plus faible la diffusion de l'oxygène dissous est beaucoup plus rapide qu'à température ambiante [26]. La vitesse de corrosion a ensuite été estimée en extrapolant la partie linéaire de la branche cathodique jusqu'au potentiel de corrosion (E_{corr}), c'est-à-dire en traçant une droite de Tafel cathodique comme montré en Figure IV-11C. Comme le courant capacitif est important, la densité de courant de corrosion obtenue diffère nécessairement de la « vraie » densité de courant de corrosion. Selon l'équation (11), $I_n(E)$ est nécessairement plus petit que $I_f(E)$. Si la densité du courant de corrosion est déterminée à partir de la partie cathodique de la courbe, la valeur absolue du courant cathodique déterminé, $|I_{corr,c}|$ est alors supérieure à la valeur "vraie" correspondant à I_{corr} . Par conséquent, la densité de courant de corrosion $I_{corr,c}$ conduit à une surestimation de la vitesse de corrosion [22]. Si le comportement à long terme du système devait être prédit avec cette valeur, il devrait alors être considéré comme le "pire des cas", ce qui est une première approche intéressante.

Dans le cas de l'électrode 4, la vitesse de corrosion a été estimée, à partir des courbes de VAOCF présentées en Figure IV-11, entre 47 $\mu\text{m}/\text{an}$ (jours 5 et 30) et 116 $\mu\text{m}/\text{an}$ (jour 20). Cette variation est conforme aux valeurs observées de la résistance de polarisation, qui sont plus élevées aux jours 5 et 30 qu'au jour 20.

A l'aide des mesures de résistance de polarisation, une estimation approximative de la vitesse de corrosion peut être effectuée en considérant une valeur du coefficient B voisine de 0,02 V [9]. Cette valeur est également proche de celle déterminée dans le cas des essais désaéré (18 mV) et aérée (21 mV) présentés en paragraphe 1.2. Ceci conduit à des vitesses de corrosion comprises entre 52 $\mu\text{m}/\text{an}$ (jour 5) et 180 $\mu\text{m}/\text{an}$ (jour 20), ce qui est assez cohérent avec les résultats donnés par la VAOCF. Pour rappel,

dans le cas d'un comportement non passif, la vitesse de corrosion de l'acier enrobé du MREA a été estimée à $130 \pm 30 \mu\text{m}/\text{an}$ juste après les 8 semaines de prise (paragraphe 1.2).

Pour l'électrode 1, la VAOCP n'a pas été utilisée (procédure 1) et la vitesse de corrosion ne peut donc être estimée qu'à partir des valeurs de résistance de polarisation. Les valeurs obtenues indiquent des vitesses de corrosion plus importantes que pour l'électrode 4, comprises entre 150 et 200 $\mu\text{m}/\text{an}$.

Il est important de rappeler que ces valeurs s'appliquent pour une corrosion homogène et uniforme de la surface. Les caractérisations qui sont présentées dans la suite du paragraphe montrent une corrosion localisée impliquant par conséquent des vitesses de corrosion localement plus élevées que celles indiquées par la VAOCP ou déduites des mesures de résistance de polarisation.

Les caractérisations des électrodes précédemment étudiées (1 et 4) ont montré après essai et après le retrait du matériau de remplissage, une couche de produits de corrosion hétérogène. La Figure IV-12 présente la surface de l'électrode 1 avant et après desquamation. Il apparaît clairement que l'hétérogénéité de la couche de produits de corrosion est associée à la présence de corrosion localisée. Ces observations sont en accord avec les interprétations données pour les courbes de suivis du potentiel et de la résistance de polarisation en fonction du temps. Plus précisément, il témoigne que le système tend à produire une couche de produits de corrosion qui ne protège qu'imparfaitement la surface de l'électrode.

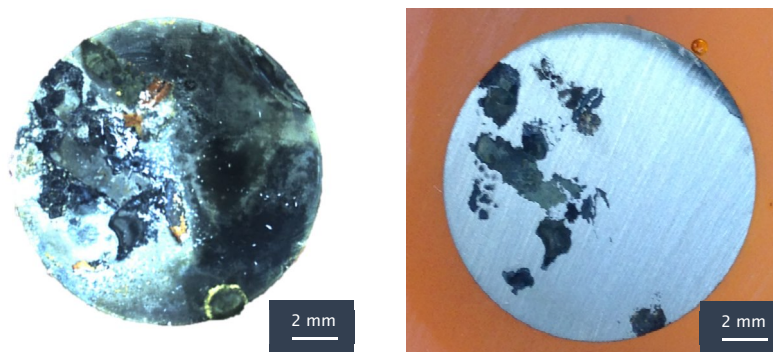


Figure IV-12 : photographie de la surface de l'électrode 1 avant retrait des produits de corrosion (à gauche) et après retrait des produits de corrosion (à droite)

Les caractérisations de la surface de l'acier sont présentées dans ce qui suit. Le résultat caractéristique des analyses DRX de l'électrode 4 est donné en Figure IV-13.

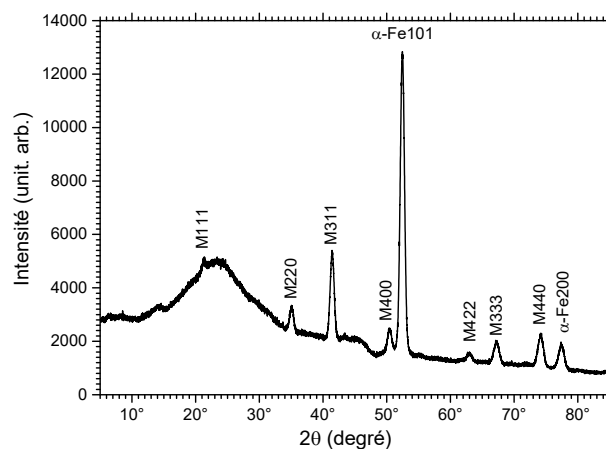


Figure IV-13 : diffractogramme X réalisé sur la surface de l'électrode 4 immergée dans la solution aérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH=7 pendant 30 jours à 80°C ; M : magnétite

Le diffractogramme X montre la présence d'une large bosse due au glycérol (16-32°), les pics du substrat en acier au carbone (c'est-à-dire ceux de la ferrite α -Fe) et les pics de la magnétite Fe_3O_4 . Ce même résultat a été obtenu pour les autres électrodes (1, 2 et 3). Cela montre que le composant principal de la couche de produits de corrosion en fin d'essai est la magnétite, qui était attendue puisque le pH alcalin du matériau de remplissage (pH \approx 10,75) et la faible concentration en carbonate sont favorables à sa formation selon les données thermodynamiques [5].

Les résultats obtenus par micro-spectroscopie Raman sont résumés en Figure IV-14.

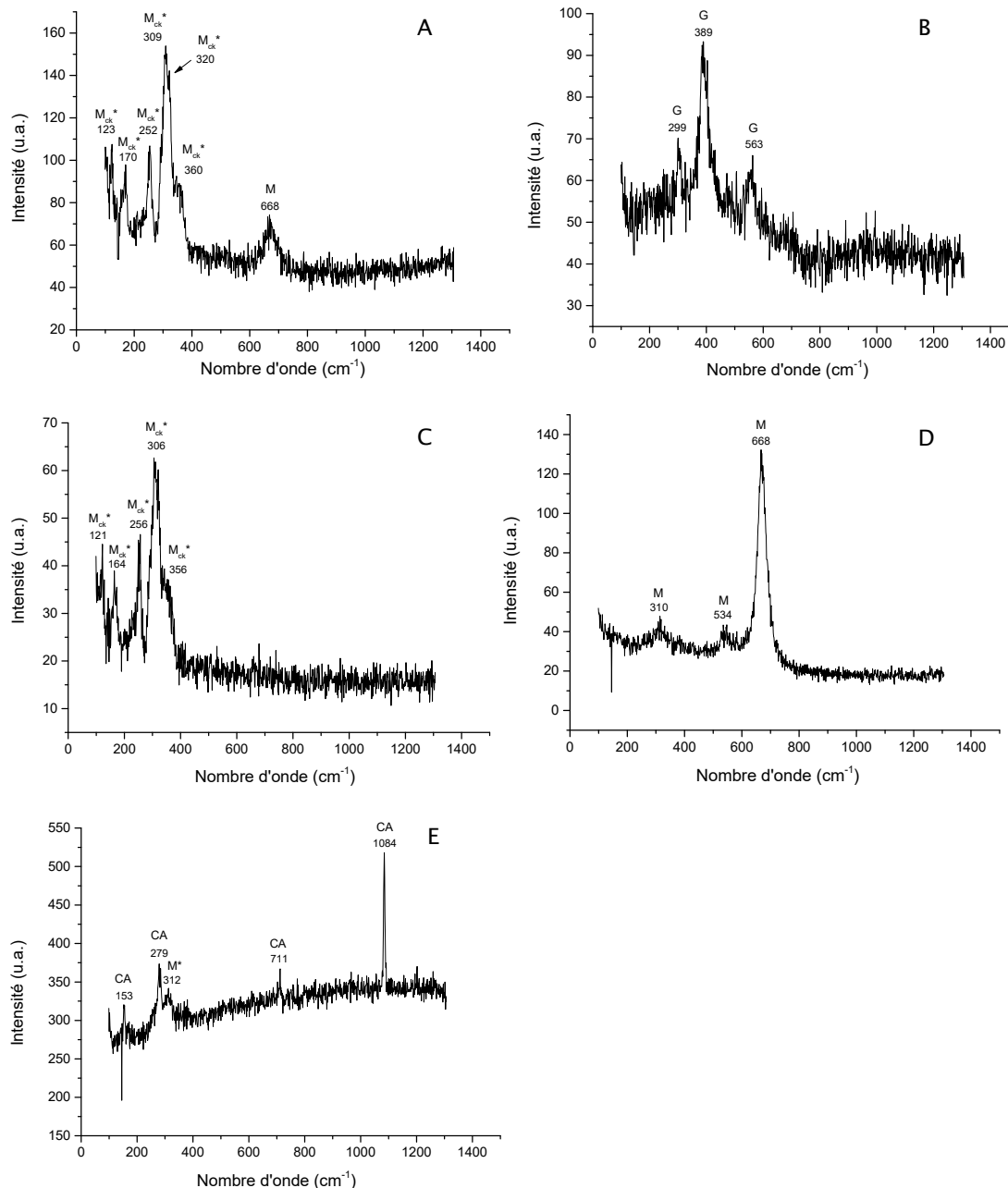


Figure IV-14 : spectres issus de l'analyse Raman sur la surface des électrodes 1 et 4 d'acier API 5L X65 immergées dans la solution aérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ pendant 30 jours à 80°C

Contrairement aux analyses DRX, la caractérisation par micro-spectroscopie Raman a révélé la présence majoritaire de mackinawite et de magnétite (Figure IV-14A), ainsi que la présence locale de goéthite (Figure IV-14B) et de calcite (Figure IV-14E) pour l'électrode 1. Dans le cas de cette dernière, la magnétite a toujours été observée en présence de mackinawite. En revanche, dans le cas de l'électrode 4, des zones composées uniquement de magnétite ou uniquement de mackinawite ont été observées

(Figure IV-14 C et D). Pour chaque cas, la mackinawite se présente sous la forme partiellement oxydée de formule $Fe^{I}_{1-3x}Fe^{III}_{2x}S$ [27, 28]. Son spectre Raman se distingue par la présence de 2 pics principaux situés entre 310 et 320 cm^{-1} flanqués d'un épaulement à 356 cm^{-1} pour le spectre C, et 360 cm^{-1} pour le spectre b, d'un pic à 250 cm^{-1} et de deux pics d'une intensité plus faible vers 125 et 175 cm^{-1} . Il est très probable que cette oxydation résulte de la présence d'oxygène dissous au sein du matériau de remplissage et dans la solution. Rappelons que dans les premiers stades de l'oxydation de la mackinawite, les cations Fe(II) sont oxydés en Fe(III) in situ au sein du réseau cristallin, sans modification notable de la structure [27], [28]. La formation de la mackinawite est nécessairement due à la faible proportion d'espèces du soufre, et plus probablement des espèces sulfures elles-mêmes, présentes dans le matériau de remplissage et provenant principalement du ciment CEM III C.

La mackinawite n'a pas été détectée par DRX, probablement parce qu'elle était présente à l'état nanocristalline. La cristallisation de la mackinawite est en effet entravée dans des conditions alcalines [27] et, par exemple, ce composé reste à l'état nanocristallin lorsqu'il est formé sur de l'acier au carbone dans des environnements marins (pH = 8,0-8,2) et n'est pas détecté par DRX [29, 30], comme dans le cas présent.

La goethite (α -FeOOH) retrouvée localement est un composé de Fe(III) et sa formation n'est possible que dans un environnement aéré [5], ce qui indique que l'oxygène a pu atteindre localement la surface métallique. Pour un pH \approx 11, la goethite peut se former pour un potentiel plus élevé que la mackinawite ou la magnétite en vertu du diagramme d'équilibre potentiel-pH du système fer/soufre ou fer dans l'eau à 75°C [5]. Il est intéressant de noter que la goethite a été identifiée dans les zones les plus corrodées, c'est-à-dire dans les zones anodiques. La goethite est un isolant à la surface de laquelle la réduction de O_2 ne peut avoir lieu. Il faut donc que l'oxygène diffuse au travers de la couche de goethite ou la contourne. La formation de la goethite renforce donc la nature anodique de la zone puisqu'elle entrave le transport de l'oxygène. Comme observée en corrosion marine [30], les composés de Fe(III) ne se forment pas dans les zones cathodiques car l'oxygène se réduit à la surface de la couche conductrice formée de Fe_3O_4 et FeS pour consommer les électrons produits par la dissolution du fer dans les zones anodiques. De ce fait, les composés de Fe(II) présents dans les zones cathodiques sont préservés de l'action oxydante de O_2 .

Enfin, la calcite (Figure IV-14E) a été identifiée par ces pics Raman caractéristiques à 279 et 1084 cm^{-1} [31]. Elle provient du matériau de remplissage.

2.2.1.2. Résultats obtenus pour l'électrode 3 recouverte de MREA et immergée en solution aérée à 80°C durant 30 jours

Concernant le deuxième cas (électrode 3), les courbes de suivis du potentiel et de résistance de polarisation en fonction du temps sont présentées en Figure IV-15.

La courbe de suivi de potentiel est similaire à celle des électrodes 1 et 4 (Figure IV-10). Durant la période de transition, le potentiel diminue passant de -0,430 à -0,580 V/ESH au jour 2, et reste stable jusqu'au jour 6, avant de diminuer une nouvelle fois pour atteindre un minimum de -0,650 V/ESH au jour 7. Par la suite, le potentiel a tendance à augmenter et atteint finalement une valeur proche de -0,350 V/ESH. Comme pour les électrodes 1 et 4, le potentiel a diminué brutalement à quelques reprises, par exemple au jour 15, ce qui peut être attribué à des ruptures locales de la couche de produits de corrosion qui se développe à la surface de l'acier.

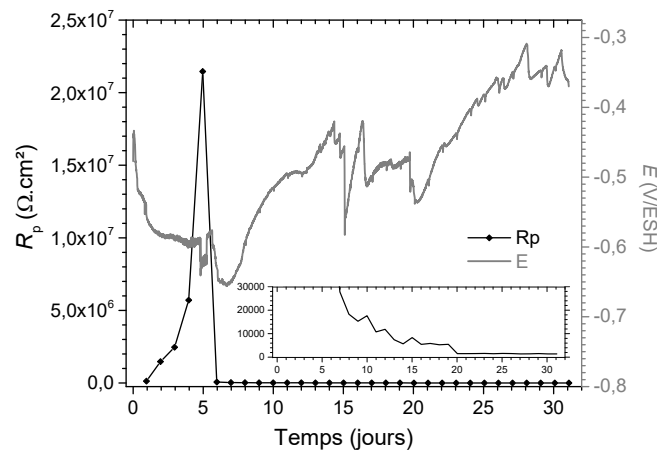


Figure IV-15 : évolution pendant 30 jours du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation de l'électrode 3 après son immersion à 80°C en solution aérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃

La courbe montrant l'évolution des valeurs de résistance de polarisation est cependant significativement différente de celle des électrodes 4 (Figure IV-10) et 1 (non représentée). La valeur initiale mesurée au jour 1 est déjà très élevée et est estimée à 132 kΩ.cm². Cette valeur indique clairement que la surface de l'acier était passive avant même d'être immergée dans la solution de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ de pH = 7 à 80°C. En utilisant par exemple l'équation (9) avec B = 0,02 V, une telle valeur de résistance de polarisation conduit à une densité de courant de corrosion de l'ordre de 0,15 μA/cm², c'est-à-dire une vitesse de corrosion de 1,7 μm/an. Après le premier jour, la résistance de polarisation a encore augmenté pour atteindre un maximum de 21 MΩ.cm² au jour 5. Une valeur aussi élevée est difficile à mesurer précisément avec cette méthode et doit être considérée comme une estimation approximative. Cependant, cette valeur montre clairement que la surface de l'acier tend, pendant les 5 premiers jours, vers un état passif "réel", c'est-à-dire que le film passif imparfait initialement formé sur la surface de l'acier (et associé à la faible vitesse de corrosion de l'ordre de 1,7 μm/an) a été renforcé pendant les 5 premiers jours de l'expérience. Un tel renforcement peut correspondre à une diminution du nombre de défauts présents dans le film passif et/ou une augmentation de son épaisseur. Il peut être attribué à l'augmentation combinée de la concentration en oxygène dissous et de la température.

En principe, une transition état « actif » vers état « passif » s'accompagne d'une augmentation du potentiel et non d'une diminution comme il a été observé dans ces essais entre le jour 1 et le jour 5. Dans le cas présent, de nombreux paramètres physiques changent simultanément, c'est-à-dire la température, la concentration en oxygène dissous et la vitesse de diffusion, le pH, etc... Les variations initiales du potentiel peuvent refléter ces changements. De plus, l'électrode était déjà en grande partie passive au jour 1 ($R_p = 132 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), c'est-à-dire que le film formé était déjà suffisant pour protéger la surface de l'acier, de sorte que son évolution et son renforcement ne peuvent être comparés à une transition actif-passif.

Ces résultats confirment qu'en présence du matériau de remplissage considéré ici, à 20°C, l'acier au carbone peut passer (électrode 3 ici et électrodes 1-2 du paragraphe 1.2) ou non (électrodes 1 et 4 ici et électrodes 3-6 du paragraphe 1.2). Cet état passif instable peut dépendre de légères variations, d'un échantillon à l'autre, de paramètres critiques (comme le pH interfacial et la concentration en oxygène, la composition de l'électrolyte, les propriétés du film d'oxyde natif préalablement formé à l'air...) de sorte que la surface de l'acier peut, dans certains cas, rester passive et, dans d'autres cas, devenir active.

Après le jour 5, les valeurs de résistance de polarisation diminuent rapidement, atteignant 30 kΩ.cm² au jour 7 et finalement 1500 Ω.cm² au jour 20. R_p est constante par la suite, variant entre 1400 Ω.cm² et 1600 Ω.cm². Cela montre qu'un phénomène de dépassivation a commencé au jour 5, de sorte que la surface de l'électrode est devenue active. Cette dépassivation est caractérisée également par une

diminution du potentiel entre le jour 5 et le jour 7. Ce phénomène, déjà observé dans diverses études portant sur l'acier revêtu de ciment ou de mortier [32, 33], est attribué à l'augmentation de la concentration en chlorure à l'interface acier/matériau de remplissage.

L'augmentation du potentiel après le jour 7 est associée à la croissance de la couche de produits de corrosion, principalement composée de magnétite, qui se développe progressivement sur la surface de l'acier.

En général, il est admis que plus le pH à l'interface acier/béton est élevé, plus la résistance aux chlorures est élevée [34]. Le matériau de remplissage spécifique utilisé ici possédant un pH bas (10,75 au lieu de 13 pour un ciment Portland commun) facilite l'action dépassivante des chlorures. Ce phénomène de dépassivation est souvent associé au concept de valeur critique, qui se définit comme la concentration minimale en chlorure à l'interface acier/béton nécessaire pour initier la dépassivation [35]. Cette valeur critique peut être influencée par divers facteurs [19, 36-38], tels que la concentration des ions hydroxydes (c'est-à-dire le pH), les propriétés de surface de l'acier, la disponibilité de l'oxygène et la température. Il est donc possible que le jour 5 corresponde au moment où la concentration de chlorures à l'interface acier/MREA est critique et initie la dépassivation. Notons que le phénomène est peut-être également favorisé par une diminution du pH, puisque l'ensemble électrode/MREA est immergé dans une solution de pH=7.

Quelques courbes $j=f(E)$ ont été superposées en Figure IV-16 pour mettre en évidence l'évolution de la résistance de polarisation au cours du temps. Le coefficient directeur de la partie linéaire des courbes $j=f(E)$ devient de plus en plus grand en fonction temps, ce qui se traduit par une diminution des valeurs de R_p comme décrit plus haut.

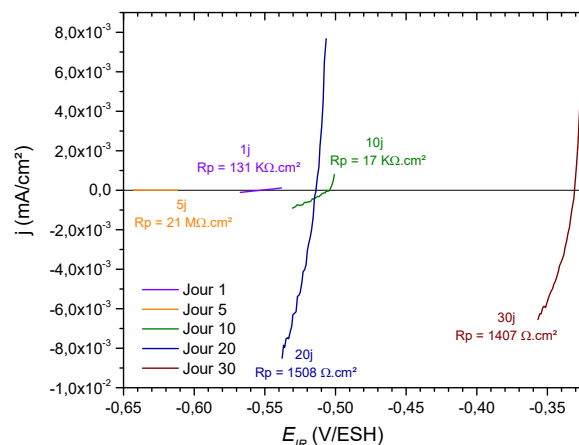


Figure IV-16 : évolution au cours du temps (1j, 5j, 10j, 20j et 30j) de la résistance de polarisation de l'électrode 3 suite à son immersion à 80°C en solution aérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃. Illustration via les courbes $j=f(E)$

Les observations visuelles et les analyses DRX et Raman réalisées sur l'électrode 3 ont donné des résultats similaires à ceux obtenus pour les électrodes 1 et 4. En effet, l'électrode était recouverte d'une couche de produits de corrosion hétérogène composée principalement de magnétite et de mackinawite. Cette couche a pu se former après la rupture du film passif vers le 7^{ème} jour, lorsque la surface de l'acier est devenue principalement active. En fin d'essai, une corrosion de nature localisée a été observée, comme pour les électrodes 1 et 4. Cela est probablement dû à la nature hétérogène de la couche de produit de corrosion, comme il a été observé dans des travaux antérieurs [39]. Ce point est examiné plus en détail au paragraphe 2.2.1.3.

Les résultats obtenus par VAOCV sont résumés en Figure IV-17.

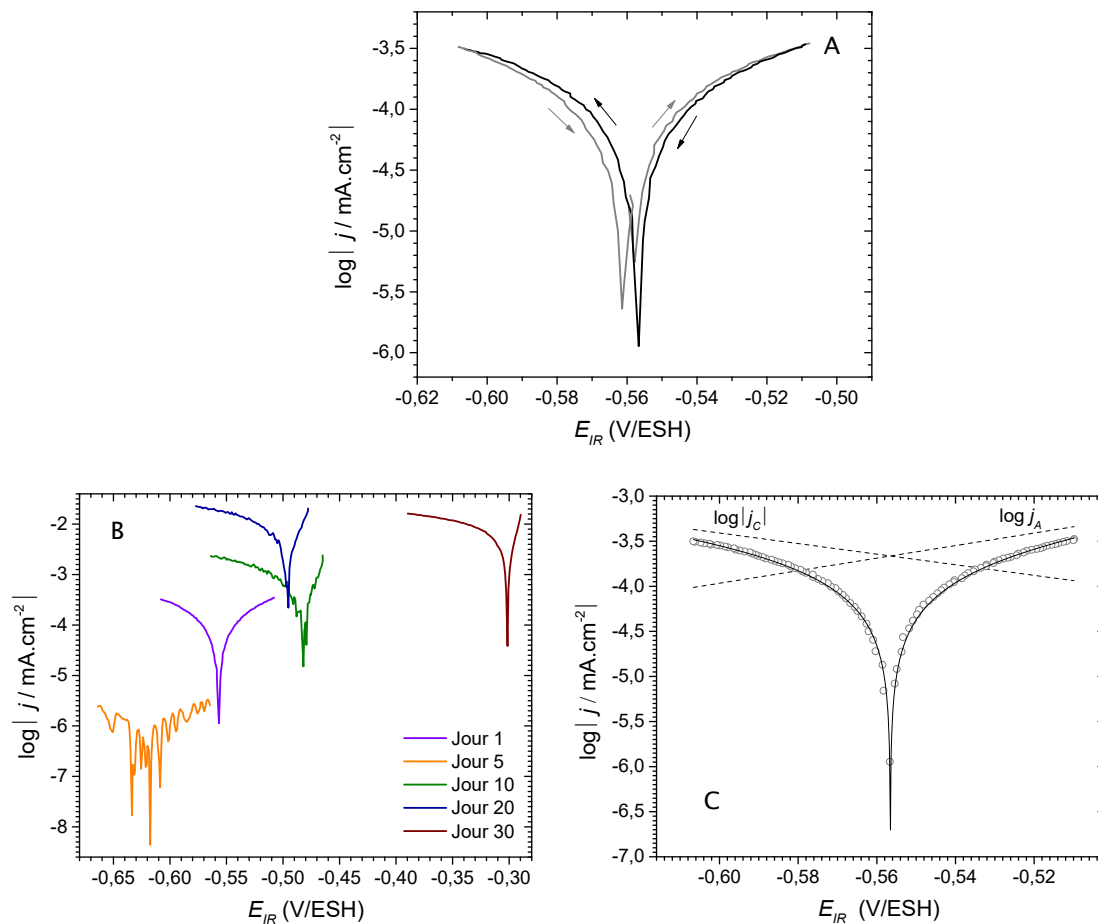


Figure IV-17 : courbes $\log |j| = f(E_{IR})$ obtenues par VAACP (± 50 mV) sur l'électrode 3 : courbe entière obtenue au jour 1 (A), balayages négatifs des courbes obtenues aux jours 1, 5, 10, 20 et 30 (B), et exemple illustrant la méthode utilisée pour estimer la vitesse de corrosion au jour 1 (C)

La Figure IV-17A montre à titre d'exemple la courbe $\log |j| = f(E_{IR})$ obtenue au jour 1. Il est clairement visible que l'écart entre les scans positifs et négatifs n'est pas significatif. Par conséquent, les valeurs de potentiel de corrosion obtenues lors des balayages négatifs et positifs, c'est-à-dire respectivement -0,557 V/ESH et -0,562 V/ESH, sont très proches du potentiel d'abandon, c'est-à-dire -0,559 V/ESH. L'influence du courant capacitif est dans ce cas négligeable, probablement parce que la surface de l'électrode 3 n'est pas encore recouverte de la couche de produits de corrosion constituée principalement de magnétite, mais plutôt d'un film passif de faible épaisseur et de structure différente comme en témoignent les valeurs de résistance de polarisation durant les 5 premiers jours d'essai.

La Figure IV-17B montre les balayages négatifs des courbes de VAACP obtenus aux jours 1, 5, 10, 20 et 30. En raison du très faible courant traversant l'électrode au jour 5, le signal est très perturbé. L'ordre de grandeur de la densité de courant de corrosion est de 10^{-9} A.cm², ce qui correspond à une vitesse de corrosion négligeable ($\approx 0,01$ $\mu\text{m}/\text{an}$) et confirme les conclusions tirées des mesures de résistance de polarisation, c'est-à-dire que la surface de l'acier est passive à ce moment-là. Après le jour 8 (courbes 10, 20 et 30 jours), c'est-à-dire après la période de transition, les courbes de voltammétrie se sont révélées similaires à celles obtenues pour l'électrode 4, c'est-à-dire caractérisées par une forte influence du courant capacitif provoquant ainsi un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques comme présenté en Figure IV-11A. En revanche, celles obtenues avant le jour 5 ne présentaient pas ce phénomène. La transition passive/active qui se produit après le jour 5 est clairement révélée par les positions respectives des différents voltamogrammes puisque la densité du courant augmente de manière conséquente (environ trois ordres de grandeur).

Le balayage négatif de la courbe de polarisation obtenue au jour 1 a été modélisé selon la procédure décrite dans les travaux précédents [40, 41], en supposant que les réactions cathodiques et anodiques sont contrôlées par le transfert de charge (cf. chapitre II). Comme présenté en Figure IV-17C, les données expérimentales du jour 1 ont été modélisées de façon satisfaisante et ont conduit à la valeur $j_{corr} = 0,220 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, soit une vitesse de corrosion de $2,6 \mu\text{m}/\text{an}$. Cette valeur est en accord avec celle estimée par la mesure de résistance de polarisation à $1,7 \mu\text{m}/\text{an}$.

Les balayages négatifs des courbes obtenues pour les jours 10-30 ont été traités comme ceux obtenus pour l'électrode 4. Une ligne droite a été tracée à partir de la partie linéaire de la branche cathodique observée aux faibles potentiels (Figure IV-11C). Dans ce cas, la réaction cathodique principale est la réduction de O_2 dissous. La vitesse de corrosion estimée avec cette procédure une fois que la surface de l'électrode a été complètement dépassivée, c'est-à-dire après 20 jours, est de $115 \pm 15 \mu\text{m}/\text{an}$. Elle est similaire à la valeur la plus élevée obtenue pour l'électrode 4 ($116 \mu\text{m}/\text{an}$).

Il est important de rappeler que dans le cas des électrodes étudiées jusqu'à présent (1, 3 et 4), la présence de corrosion localisée en fin d'essai a été observée. Par conséquent, les vitesses de corrosion moyennes estimées ne reflètent pas les vitesses « réelles » des zones anodiques qui sont nécessairement plus élevées.

Un traitement d'image de la surface de l'électrode 1 montrée en Figure IV-12 a conduit à une estimation de la surface représentée par les zones anodiques (les plus dégradées), d'environ 20% de la surface totale de l'électrode. La vitesse de corrosion de l'électrode 1 a été estimée à partir de mesures de résistance de polarisation à $150\text{-}200 \mu\text{m}/\text{an}$. La vitesse moyenne de corrosion dans les zones anodiques peut alors être estimée approximativement à $750\text{-}1000 \mu\text{m}/\text{an}$. Cet ordre de grandeur montre à quel point la corrosion est active dans ces zones. Il est à noter que des valeurs similaires ont été observées dans le cas d'une corrosion localisée de l'acier au carbone dans un sol argileux à température ambiante [42].

2.2.1.3. Résultats obtenus pour l'électrode 2 recouverte de MREA et immergée en solution aérée à 80°C durant 30 jours

Les résultats de ce paragraphe concernent l'électrode 2 testée avec la procédure 1 (sans mesures de VAOCF). Les courbes de suivi du potentiel d'abandon et de résistance de polarisation en fonction du temps sont présentées en Figure IV-18 :

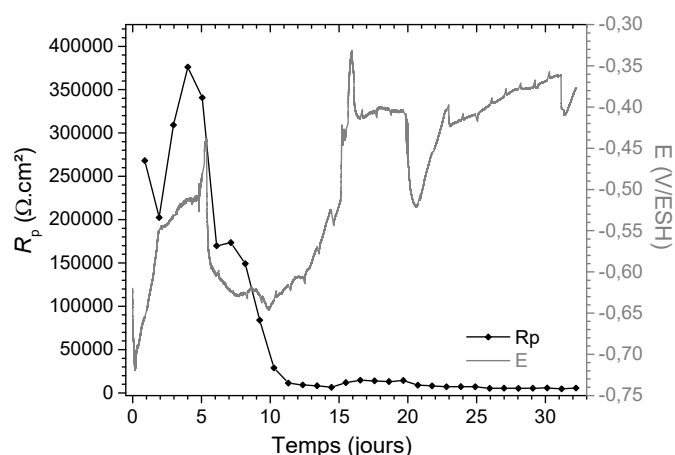


Figure IV-18 : Evolution pendant 30 jours du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation de l'électrode 2 après son immersion à 80°C en solution aérée de $0,01\text{M NaCl} + 0,01\text{M NaHCO}_3$

Les valeurs de résistance de polarisation mesurées pendant les 5 premiers jours sont élevées (entre 200 et 375 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) ce qui montre que la surface de l'électrode était initialement passive. Comme pour l'électrode 3, la passivité a été améliorée jusqu'au jour 5, pour obtenir la valeur de résistance de

polarisation la plus élevée de l'essai. Cependant, à l'inverse de l'électrode 3, le potentiel a augmenté à partir d'une valeur initiale de -0,700 V/ESH, mesurée quelques heures après l'immersion dans la solution à 80°C, jusqu'à -0,440 V/ESH au jour 5. Comme vu précédemment pour l'électrode 3, les variations initiales du potentiel reflètent plus probablement les changements de conditions (température, concentration d'oxygène dissous...) de l'essai, et non les modifications du film passif. Dans ce cas, l'augmentation du potentiel d'abandon pourrait être due à une transition de conditions désaérées vers des conditions aérées à l'interface acier/MREA. En effet, le potentiel d'abandon d'une électrode d'acier en solution désaérée a été mesurée à -0,650 V/ESH après 1 heure comme montré au paragraphe 1.1.2. L'électrode 2 est la seule parmi les 4 électrodes à avoir présentée une valeur de potentiel d'abandon aussi faible en début d'expérience.

Au jour 5, comme observé pour l'électrode 3, la résistance de polarisation commence à diminuer signalant le début de la dépassivation induite par les ions chlorures. La résistance de polarisation diminue à 170 k Ω .cm² au jour 6, se stabilise pendant 2 jours, puis chute après le jour 8, atteignant finalement 12 k Ω .cm² au jour 11. Par la suite, elle fluctue entre 5 et 15 k Ω .cm² pour le reste de l'expérience. Pendant la dépassivation de l'électrode, c'est-à-dire entre les jours 5 et 11, le potentiel d'abandon diminue, passant de -0,440 V/ESH à -0,650 V/ESH. Après le jour 11, le potentiel augmente à nouveau, ce qui signifie que la couche de produits de corrosion commence à se développer sur la surface de l'acier. Comme observé pour les électrodes précédentes, une forte diminution du potentiel s'est produite au jour 20, en raison d'une rupture locale de la couche de produits de corrosion. Le potentiel de l'électrode 2 est cependant plus stable que celui des électrodes 4 (Figure IV-10), 1 (données non montrées) et 3 (Figure IV-15). Après une augmentation rapide entre les jours 11 et 17 et à l'exception de la fluctuation observée aux jours 20-22, le potentiel est resté constant autour d'une valeur moyenne de -0,400 V/ESH.

En utilisant l'équation (9) et $B = 0,02$ V, la vitesse de corrosion a été estimée à partir de la résistance de polarisation. La valeur moyenne, $R_p = 10 \pm 5$ k Ω cm² observée entre le jour 11 et 30 conduit alors à une vitesse moyenne de corrosion de 23 μ m/an, avec un maximum de 47 μ m/an et un minimum de 16 μ m/an. Ces valeurs sont inférieures au minimum observé pour l'électrode 4 (47 μ m/an) et illustrent l'effet protecteur de la couche de produits de corrosion dans le cas particulier de cette électrode.

Après le retrait de cette couche, aucune corrosion localisée visible n'a été observée, ce qui signifie que la corrosion pour cette électrode s'est produite de manière uniforme. Les analyses Raman et DRX présentées en Figure IV-19 n'ont révélé que la présence de magnétite, c'est-à-dire que la mackinawite n'a pas pu être identifiée même par micro-spectroscopie Raman (20 zones analysées et 7 spectres enregistrés non montrés ici). Ceci démontre qu'une couche homogène de magnétite a recouvert l'électrode 2.

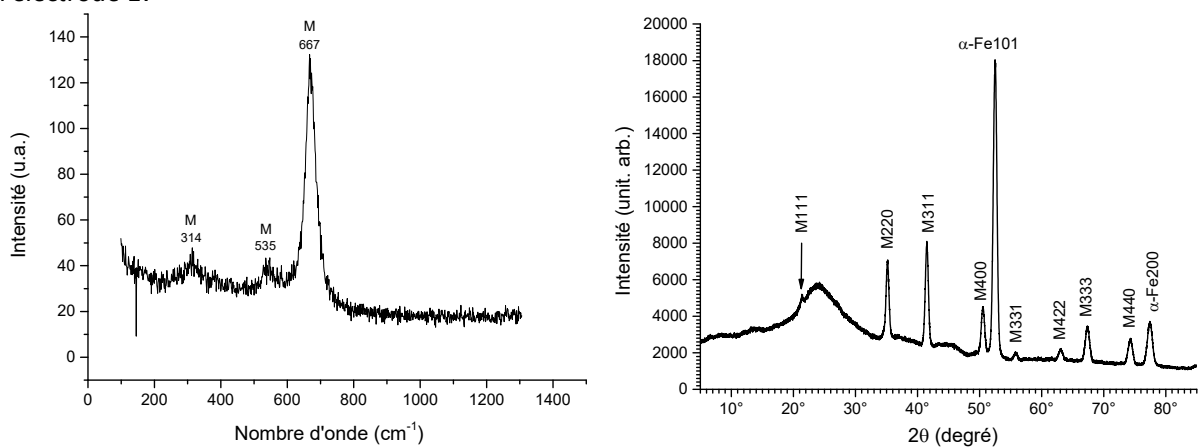


Figure IV-19 : spectre issu de l'analyse Raman (à gauche) et diffractogramme X (à droite) réalisés sur la surface de l'électrode 2 immergée dans la solution aérée S2 (0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃) pendant 30 jours à 80°C ; M : magnétite

2.2.1.4. Discussion

Ce résultat confirme que le processus de corrosion localisée observé pour les électrodes 1, 3 et 4 est associé à la nature hétérogène de la couche de produits de corrosion formée. Dans une étude précédente [39], portant sur des électrodes en acier au carbone recouvertes de couches hétérogènes de magnétite/mackinawite, une conclusion similaire a été tirée. La mackinawite est, comme la magnétite, un conducteur électronique [43]. Les deux composés peuvent alors agir comme cathode et favoriser la formation de couplages galvaniques. Dans le cas présent, le matériau de remplissage induit principalement la formation d'une couche de magnétite plutôt protectrice, comme l'illustrent les résultats obtenus pour l'électrode 2. Cette couche offre cependant une protection imparfaite comme le révèle les variations de potentiel et de résistance de polarisation. Des ruptures locales de la couche de magnétite créent des zones actives sur la surface de l'acier où des phénomènes de corrosion localisée sont initiés comme schématisés en Figure IV-20.



Figure IV-20 : schéma d'un phénomène représentant la formation de mackinawite (à gauche) ou la formation de magnétite (à droite) suite à la création d'une zone anodique

Un défaut créé dans la couche de magnétite devient immédiatement une zone anodique entourée d'une grande surface cathodique, c'est-à-dire une surface d'acier recouverte de magnétite. Dans le cas où la magnétite se forme sur la surface de l'acier dans les endroits présentant ces défauts, le couplage galvanique n'a pas lieu, et aucune corrosion localisée n'est observée (cas de l'électrode 2). En revanche, dans le cas où un autre produit de corrosion se forme, un couplage galvanique peut apparaître. Ces résultats montrent que le matériau de remplissage contient une quantité suffisante de sulfure pour induire localement, dans certains cas (électrodes 1, 3 et 4), la formation de mackinawite dans les zones anodiques. Si le couplage galvanique persiste, le pH des zones anodiques diminue, ce qui favorise la formation de mackinawite aux dépens de la magnétite [5, 39]. Inversement, le pH devrait augmenter dans les zones cathodiques, ce qui est favorable à la formation de la magnétite [5, 39]. Le phénomène est alors auto-entretenu car il crée des conditions qui favorisent sa propre persistance.

2.2.2. Essais de 30 jours avec le MREA enrobant l'électrode d'acier

Pour cette deuxième configuration et dans le but de mettre la surface du métal en condition parfaitement anoxique, le montage présenté en Figure IV-21 a été utilisé.

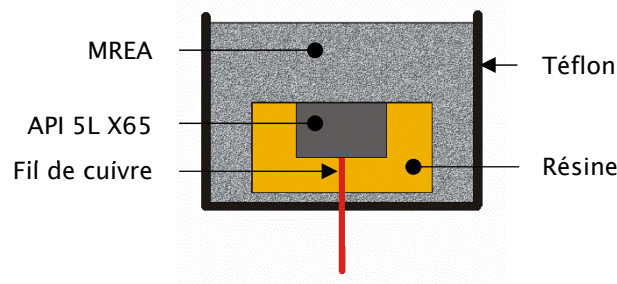


Figure IV-21 : montage de l'électrode de travail comprenant le matériau de remplissage enrobant l'électrode d'acier API 5L X65

Dans ce cas, l'électrode d'acier est placée dans un moule en téflon, puis le matériau de remplissage est coulé par-dessus afin de remplir entièrement le moule. Dans la suite, on parlera d'enrobage de l'électrode d'acier par le MREA. Les espèces de la solution telles que les chlorures, l'oxygène, etc. peuvent arriver à la surface de l'acier seulement en traversant le matériau de remplissage. Cette configuration a été utilisée dans le but de démontrer qu'il n'y avait pas de différence de comportement entre le premier montage et celui-ci. L'épaisseur du matériau de remplissage par-dessus la surface de l'acier est de 2 cm. Deux électrodes (n°5 et 6) ont été étudiées selon la procédure 2 (avec VAOC) décrite en paragraphe 2.2.1.

L'électrode 5 a été testé en solution **aérée** et l'électrode 6 en solution **désaérée** afin de montrer l'effet éventuel de l'oxygène sur le système.

2.2.2.1. Electrode 5 : API 5L X65 enrobé de MREA en solution aérée

Cette électrode a donné des résultats similaires à ceux présentés en paragraphe 2.2.1.3, caractéristiques de l'électrode 2. Les suivis de potentiel et de résistance de polarisation sont présentés en Figure IV-22.

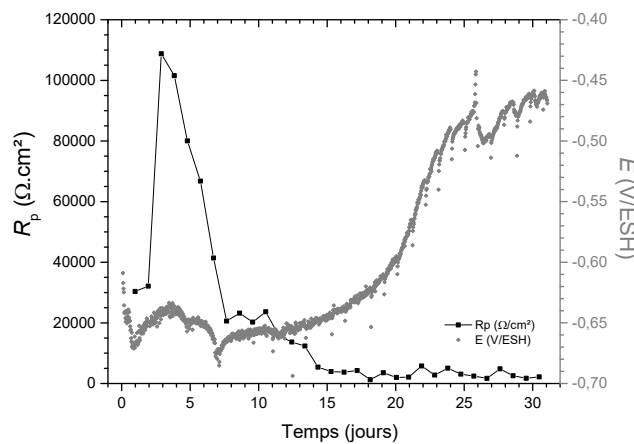


Figure IV-22 : évolution pendant 30 jours du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation de l'électrode 5 après son immersion à 80°C en solution aérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃

Le potentiel d'abandon a diminué rapidement lors des premières heures de l'essai avant d'augmenter par la suite jusqu'au jour 4 passant de -0,680 à -0,635 V/ESH. En parallèle, la résistance de polarisation a fortement augmenté pour atteindre 110 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$ au jour 3. Comme pour le cas de l'électrode 2, ces phénomènes sont liés aux changements de conditions suite à l'immersion de l'électrode (température, oxygène dissous ...). La résistance de polarisation et le potentiel ont ensuite diminué jusqu'au jour 7, variations traduisant la dépassivation de la surface de l'acier. A l'issue de cette période de transition, c'est-à-dire au jour 7, le potentiel a atteint un minimum de -0,690 V/ESH. A partir de là, il augmente jusqu'à la fin de l'essai avec quelques fluctuations autour des jours 24-30 et atteint environ -0,450 V/ESH au jour 30. Les valeurs de résistance de polarisation ont quant à elles continué à diminuer pour atteindre environ 2500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ en fin d'expérience. Comme dans le cas des électrodes 1-4 précédentes, les phénomènes qui suivent la période de transition traduisent la croissance d'une couche de produits de corrosion plus ou moins protectrice.

Les résultats obtenus par VAOCV sont présentés en Figure IV-23.

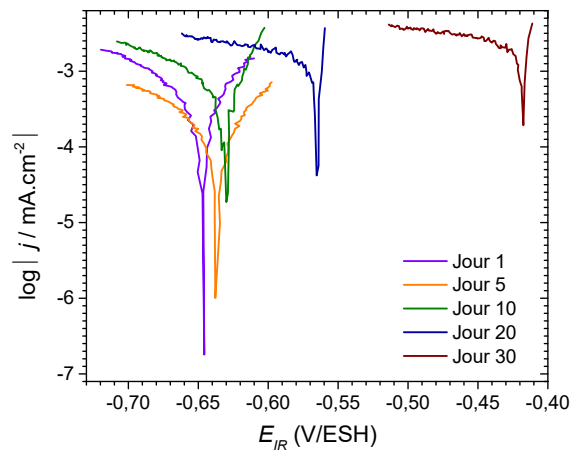


Figure IV-23 : balayages négatifs des courbes $\log|j|=f(E_{IR})$ ($\pm 50 \text{ mV}/E_{ab}$) sur l'électrode 5 d'acier API 5L X65 **enrobée** de MREA et immergée à 80°C dans la solution aérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃

Durant les 7 premiers jours, les courbes de VAOCV peuvent être modélisées en supposant les réactions anodique et cathodique contrôlées par le transfert de charge (cf. chapitre II). Les vitesses de corrosion pour les jours 1 et 5 sont estimées respectivement à 6 et 2 $\mu\text{m}/\text{an}$. A partir du 7^{ème} jour et jusqu'à la fin, comme expliqué précédemment, la présence d'un fort courant capacitif lié à la formation d'une couche principalement constituée de magnétite ne permet pas d'utiliser cette procédure de modélisation. Ainsi, la vitesse de corrosion est estimée en extrapolant la partie linéaire de la large partie cathodique du balayage négatif jusqu'au potentiel de corrosion (cf. Figure IV-11C). Les vitesses de corrosion estimées pour les jours 10, 20 et 30 sont respectivement 10, 19 et 30 $\mu\text{m}/\text{an}$.

Les analyses par micro-spectroscopie Raman présentées en Figure IV-24 ont permis de déterminer la nature des produits de corrosion. Comme pour l'électrode 2, la magnétite a été identifiée sur toute la surface, parfois accompagnée de la calcite provenant du matériau de remplissage. Ce résultat a été confirmé par des analyses DRX complémentaires.

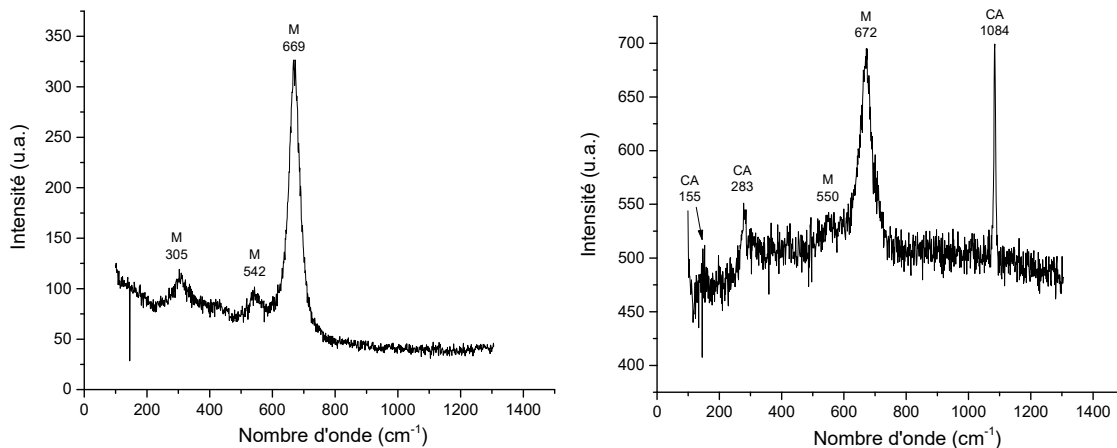


Figure IV-24 : spectres issus de l'analyse Raman de la surface de l'électrode 5 **enrobée** de MREA et immergée dans une solution aérée S2 de 0,01M NaCl + 0,01M NaHCO₃ pendant 30 jours à 80°C ; M : magnétite ; CA : calcite

Les observations présentées en Figure IV-25 montrent qu'après desquamation, aucune corrosion localisée n'est observée visuellement. Ce résultat confirme que le phénomène de corrosion localisée observée sur les électrodes 1, 3 et 4 est associée à la formation d'une couche hétérogène constituée de magnétite et de mackinawite.

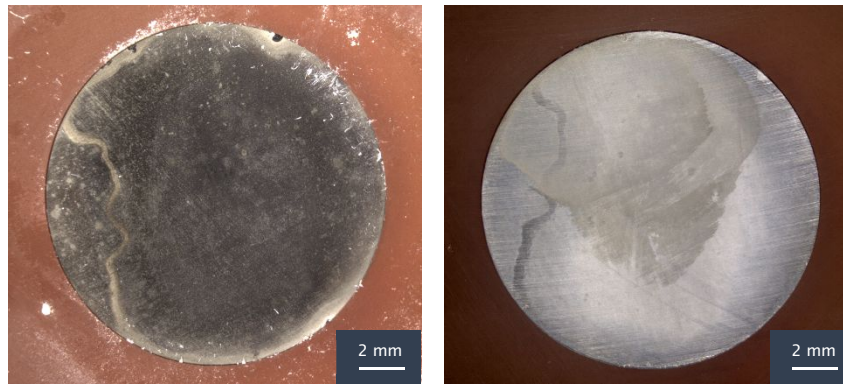


Figure IV-25 : photographie de la surface de l'électrode 5 avant retrait des produits de corrosion (à gauche) et après retrait des produits de corrosion (à droite)

2.2.2.2. Electrode 6 : API 5L X65 enrobé de MREA en solution désaérée

Dans cet essai, l'électrode d'acier enrobée du matériau de remplissage a été testée en solution désaérée avec la procédure 2. Les suivis du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation de l'électrode 6 sont présentés en Figure IV-26 :

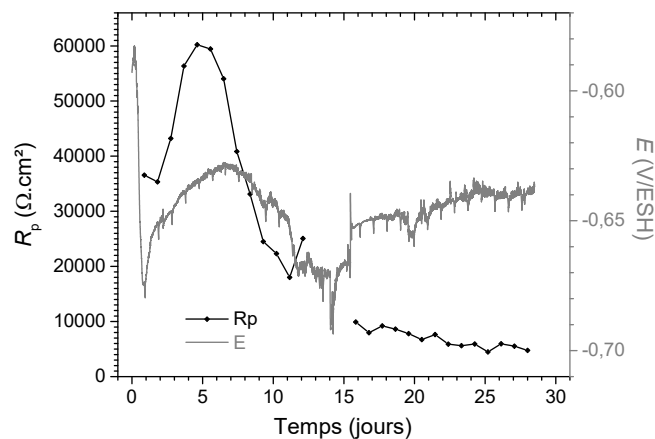


Figure IV-26 : évolution pendant 30 jours du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation de l'électrode 6 après son immersion à 80°C en solution désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃

Tout au long de l'essai, le potentiel d'abandon est faible, entre -0,630 V/ESH et -0,700 V/ESH, après une première baisse qui s'est produite au jour 1. Ces faibles valeurs sont dues aux conditions désaérées. Pour les électrodes immergées dans des conditions aérées, le potentiel a atteint des valeurs d'environ -0,350 V/ESH. Cette différence entre les deux cas confirme que l'oxygène dissous joue un rôle majeur dans le processus de corrosion des électrodes 1-5. La baisse initiale du potentiel d'abandon, de -0,590 V/ESH à -0,680 V/ESH, peut être associée à la consommation de l'oxygène dissous initialement piégé dans le matériau de remplissage, phénomène lui-même associé au fort effet de la température sur la diffusion de l'oxygène.

Concernant les valeurs de résistance de polarisation, l'activation de la diffusion de l'oxygène dissous présent dans le matériau de remplissage par la température peut à nouveau expliquer l'augmentation conséquente de la résistance à la polarisation qui passe de 36 kΩ.cm² à 60 kΩ.cm² entre le jour 1 et le jour 5. Dans un premier temps, l'électrode présente un comportement passif. Il est malgré tout important de noter que l'augmentation initiale de R_p est beaucoup plus faible que celle observée en conditions aérées, où des valeurs maximales de 375 kΩ cm² et 21 MΩ cm² ont été atteintes (pour les électrodes 2 et 3, respectivement). Ceci confirme que l'oxygène dissous est nécessaire pour obtenir un véritable état

passif. Après la période de transition, c'est-à-dire après le jour 6, comme observé pour les autres électrodes, les valeurs de résistance de polarisation diminuent pour atteindre $17 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ au jour 11 et finalement $4700 \Omega.\text{cm}^2$ à la fin de l'expérience. Cette dépassivation est, comme pour le cas de toutes les électrodes, associée à l'augmentation de la concentration en chlorure et à la probable diminution du pH à l'interface acier/matériau de remplissage. Le potentiel a légèrement diminué, passant de $-0,620 \text{ V/ESH}$ à $-0,670 \text{ V/ESH}$ pendant la première partie du processus de dépassivation (jours 6-11) et est resté constant autour de $-0,650 \text{ V/ESH}$ par la suite.

Quelques courbes de voltammétrie (VAOCP) sont présentées en Figure IV-27 à titre d'exemple.

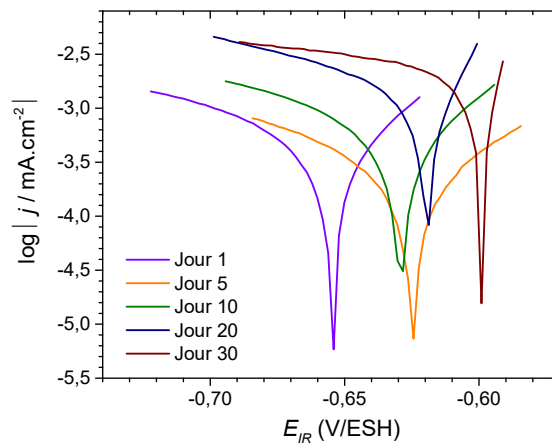


Figure IV-27 : courbes $\log|j|=f(E_{IR})$ ($\pm 50 \text{ mV}$) obtenues avec l'électrode 6 : balayages négatifs des courbes obtenues aux jours 1, 5, 10, 20 et 30

Aux jours 1, 5 et 10, avant que la couche de produit de corrosion ne se développe, l'influence du courant capacitif est négligeable, c'est-à-dire que les balayages négatifs et positifs sont similaires. Les balayages négatifs peuvent être modélisés en supposant que les réactions anodique et cathodique sont contrôlées par des phénomènes de transfert de charge comme présenté en Figure IV-28. La réaction cathodique étant ici la réduction de l'eau, cette hypothèse s'impose. Les vitesses de corrosion ont ainsi été estimées à 10, 5 et $15 \mu\text{m}/\text{an}$ aux jours 1, 5 et 10, respectivement, en accord avec les variations correspondantes de résistance de polarisation (Figure IV-26). Aux jours 20 et 30, l'influence du courant capacitif est importante, comme le révèlent les balayages négatifs avec des déplacements de potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques. Comme précédemment, la vitesse de corrosion a été estimée dans ce cas en utilisant la branche cathodique et en extrapolant une droite de Tafel jusqu'au potentiel de corrosion. Ces estimations ont donné une vitesse de corrosion de $18 \mu\text{m}/\text{an}$ au jour 20 et $36 \mu\text{m}/\text{an}$ au jour 30. Ces valeurs sont inférieures à celles observées dans le cas des électrodes présentant une corrosion localisée. L'augmentation de la vitesse de corrosion au cours du temps traduit ici la dépassivation progressive de l'électrode.

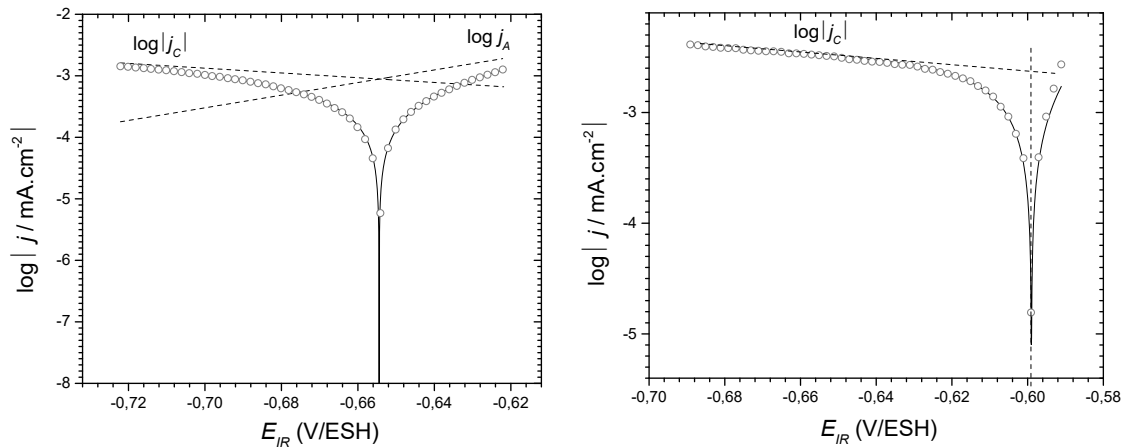


Figure IV-28 : courbes $\log |j| = f(E_{IR})$ (± 50 mV) de l'électrode 6 : modélisation pour estimer la vitesse de corrosion avec des droites de Tafel pour le jour 1 (à gauche) et avec une droite de Tafel cathodique pour le jour 30 (à droite)

Les analyses par micro-spectroscopie Raman présentées en Figure IV-29 ont révélé que la couche de produits de corrosion était comme dans le cas des électrodes 1, 3 et 4 composée majoritairement de magnétite et de mackinawite. Les analyses ont permis de montrer que certaines zones étaient recouvertes uniquement de magnétite (Figure IV-29A), d'autres zones uniquement de mackinawite nanocristalline (Figure IV-29B) et d'autres encore des deux composés (Figure IV-29C). La ferrihydrite a également été observée ponctuellement avec la magnétite (Figure IV-29D). Sa présence est dû à l'oxydation à l'air des composés de Fe(II), notamment de la mackinawite nanocristalline, lors de l'analyse.

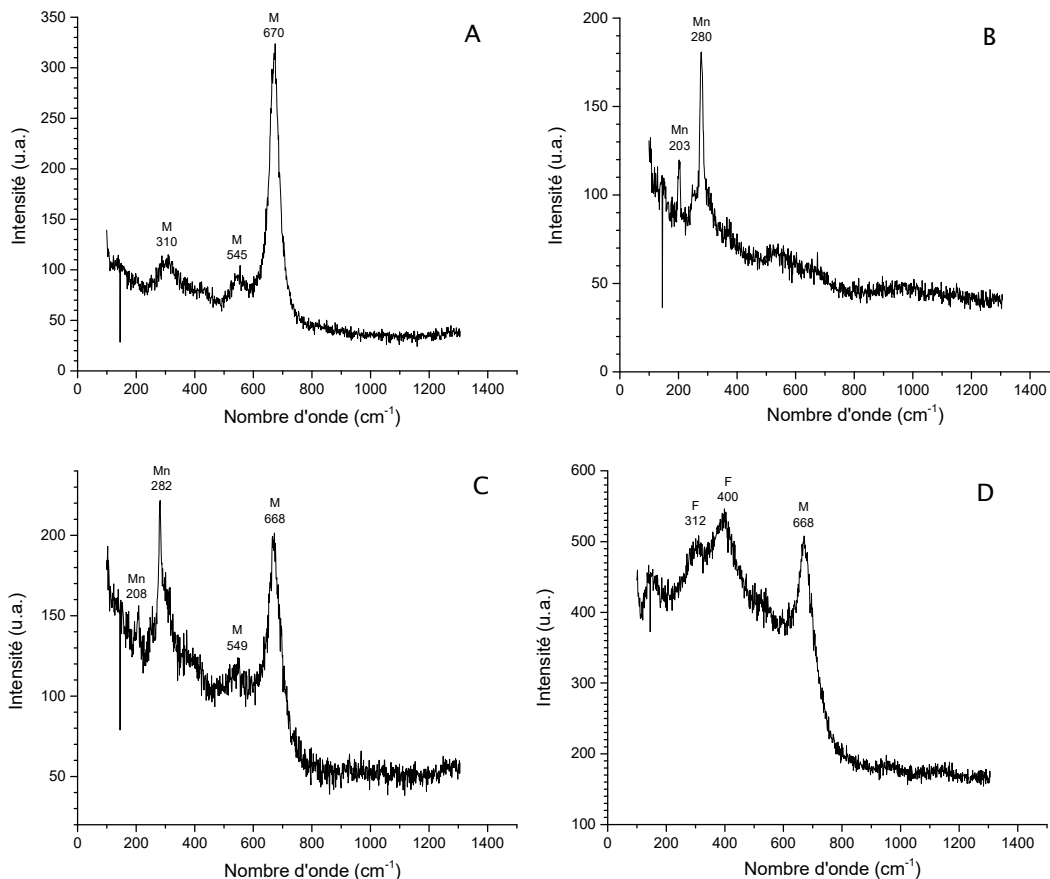


Figure IV-29 : spectres issus de l'analyse Raman de la surface de l'électrode 6 *enrobée* de MREA et immergée dans la solution désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ pendant 30 jours à 80°C ; M : magnétite ; Mn : mackinawite nanocristalline ; F : ferrihydrite

L'observation de la surface de l'acier après desquamation présentée en Figure IV-30 n'a révélé que de faibles dégradations malgré l'hétérogénéité de la couche de produits de corrosion. Ceci peut être attribué aux conditions anoxiques : l'effet galvanique est probablement beaucoup moins important en l'absence d'oxygène dissous. De plus, des gradients de concentration d'oxygène peuvent avoir été présents dans le matériau de remplissage. Dans ce cas, les zones anodiques peuvent correspondre à des zones désaérées sous la couche de produits de corrosion bloquante et les faibles zones dégradées proviendraient alors de phénomène de piles d'aération différentielle.

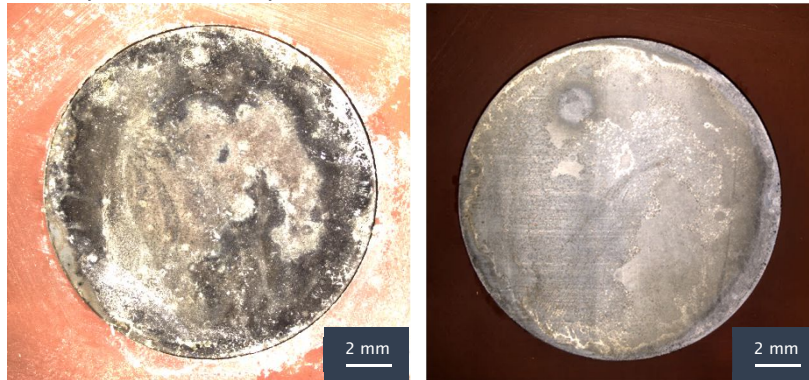


Figure IV-30 : photographie de la surface de l'électrode 6 avant desquamation des produits de corrosion (à gauche) et après desquamation des produits de corrosion (à droite)

2.2.3. Synthèse des résultats

Six électrodes sont restées 8 semaines sous une couche de MREA (électrodes 1-4) ou enrobées d'une matrice de MREA (électrodes 5-6), dans une atmosphère humide (proche de 100%) à température ambiante avant d'être immergées dans une solution de NaCl 0,01 M + 0,01 M NaHCO₃ de pH = 7,0 ± 0,1 à 80°C. Les principales conclusions tirées de ces essais sont les suivantes :

- Initialement quatre électrodes étaient essentiellement passives (2, 3, 5 et 6, $R_p > 30 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) alors que deux étaient déjà actives (1 et 4, $R_p < 3000 \Omega \cdot \text{cm}^2$) lorsqu'elles ont été immergées dans la solution de test. Cela montre qu'un état passif stable ne peut pas être assuré pour l'acier au carbone dans un tel matériau de remplissage, probablement parce que son pH $\approx 10,75$ est trop bas.
- Lorsque les électrodes passives ont été immergées dans la solution à 80°C, un renforcement du film passif a été observé, et les valeurs maximales de résistance de polarisation ont été atteintes autour du jour 5. Ces phénomènes sont principalement liés à l'augmentation de la température de 25°C à 80°C, qui active fortement la diffusion de l'oxygène dissous. Le renforcement du film passif a été moins important pour l'essai effectué en solution désaérée. Dans tous les cas étudiés, ce renforcement a été suivi d'un phénomène de dépassivation qui peut être attribué à l'augmentation de la concentration en ions chlorures à l'interface acier/MREA (éventuellement accompagnée d'une baisse du pH). Ce phénomène s'est produit autour des jours 5-6 et il est supposé que ce temps corresponde au moment où la concentration en chlorure atteint la valeur critique requise pour dépassiver la surface de l'acier.

Pour les six électrodes, quel que soit leur état initial (passif/actif), une couche de produits de corrosion constituée principalement de magnétite se développe finalement à la surface de l'acier. Dans des conditions aérées, 3 électrodes sur 5 ont cependant montré la présence de corrosion localisée. Ces électrodes étaient recouvertes d'une couche hétérogène de magnétite/mackinawite avec parfois d'autres produits de corrosion tels que la goethite. Il est proposé que les sulfures de fer se forment dans les zones anodiques résultant de défauts/fissure de la couche de magnétite qui agit principalement comme cathode. Cette hypothèse est cohérente avec les travaux antérieurs [39] et est confirmé par le

comportement des électrodes dont la surface n'était recouverte que de magnétite. En effet, la dégradation observée dans le cas des électrodes 2 et 5 (avec les 2 configurations : recouvrement et enrobage du MREA) s'est avérée uniforme. La vitesse de corrosion moyenne correspondante a été estimée à 20 $\mu\text{m}/\text{an}$, une valeur plutôt modérée qui illustre la capacité de protection de la couche de magnétite.

La teneur en sulfure du matériau de remplissage est théoriquement très faible (0,77 % de sulfure dans le ciment CEM III) mais s'est avérée suffisante pour conduire à la formation d'un sulfure de fer tel que la mackinawite (FeS) dans les zones anodiques. Les expériences décrites ici n'ont duré que 30 jours. Il est possible de penser que pour des périodes plus longues, le couplage galvanique soit interrompu après la consommation totale des sulfures à proximité des zones anodiques. En effet, si aucun sulfure de fer ne peut se former sur les zones anodiques, la magnétite pourrait alors se former de nouveau, et un phénomène similaire à la repassivation pourrait alors supprimer le couplage galvanique.

Finalement, la seule électrode testée dans des conditions désaérées (électrode 6) s'est recouverte d'une couche hétérogène de magnétite/mackinawite mais n'a pas présenté de corrosion localisée. Ceci indique que les effets galvaniques associés aux défauts de la couche de magnétite et à son hétérogénéité ne pourraient être significatifs qu'en présence d'oxygène dissous ou, en conditions anoxiques, pour des temps plus longs.

Une synthèse des essais effectués avec les électrodes 1 à 6 est présentée en Tableau IV-12.

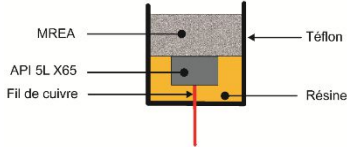
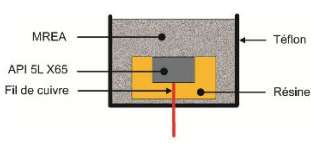
Electrode d'acier API 5L X65 recouvert ou enrobé de MREA						
	1	2	3	4	5	6
Montage						
0,01M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 à 80°C	Aéré	Aéré	Aéré	Aéré	Aéré	Désaérée
Comportement 1 jour	Actif	Passif	Passif	Actif	Passif	Passif
Comportement 30 jours	Actif	Actif	Actif	Actif	Actif	Actif
Corrosion localisée	Oui	Non	Oui	Oui	Non	Non

Tableau IV-12 : récapitulatif des comportements obtenus par les essais sur les électrodes 1 à 5 en solution aérée et 6 en solution désaérée de 0,01 M NaHCO_3 + 0,01 M NaCl à 80°C durant 30 jours

3. Essais de longue durée (6 mois) : comportement à court terme et long terme

Ces essais de longue durée (6 mois) ont été réalisés en milieu anoxique avec l'acier API 5L X65 au contact du matériau de remplissage saturé d'une solution simulant le comportement du stockage à court terme dans un premier cas (cellule 1) et d'une solution simulant le comportement à long terme dans un second cas (cellule 2). Pour rappel, les éprouvettes d'acier API 5L X65 sont positionnées dans un porte éprouvette en téflon, puis l'ensemble est ajusté dans un béccher également en téflon. Le matériau de remplissage fraîchement préparé est alors coulé dans le béccher en téflon afin de recouvrir entièrement l'ensemble des éprouvettes. Le béccher en téflon est ensuite placé dans une cellule en acier inoxydable, qui est par la suite fermée. Enfin, une circulation d'argon est générée dans le but de retirer l'air présent au-dessus du matériau de remplissage durant quelques heures, permettant ainsi d'avoir un ciel d'argon. L'ensemble est alors laissé 8 semaines en conditions anoxiques, ce qui correspond au temps nécessaire pour la prise du matériau de remplissage. Après cette période, une solution simulant le comportement voulu, à court terme pour la cellule 1, et à long terme pour la cellule 2, est introduit. Enfin, les cellules 1 et 2 sont alors placées en étuve à 80°C pendant 6 mois.

Un récapitulatif des analyses et observations effectuées est présenté en Tableau IV-13.

Cellule	N° éprouvette	RAMAN et DRX	Perte de masse	Observations microscopiques	MEB	En attente
1	1 et 2					X
	3 et 4				X	
	5 et 6	X	X	X		
2	13 et 14	X	X	X		
	15 et 16				X	
	17 et 18					X

Tableau IV-13 : caractérisations des éprouvettes d'acier API 5L X65 en fonction des comportements testés (cellule 1 : comportement à court terme ; cellule 2 : comportement à long terme)

Parmi les six éprouvettes testées, deux ont été caractérisées par spectroscopie Raman et DRX, utilisées pour estimer la vitesse de corrosion du métal par perte de masse, et enfin observées au microscope optique. Deux autres éprouvettes ont été utilisées pour des analyses MEB en surface et en coupe transverse. Les deux dernières éprouvettes ont été stockées dans l'attente d'analyses ultérieures.

3.1. Cellule 1 : comportement à court terme

Dans cette partie, le comportement de l'acier au contact du matériau de remplissage dans la solution 12 simulant le comportement à court terme est étudié.

3.1.1. Résultats Raman et DRX

Des analyses par micro-spectroscopie Raman et DRX ont été réalisées dans le but d'identifier les composés présents à la surface de deux éprouvettes. Les résultats obtenus par les caractérisations Raman sur les éprouvettes 5 et 6 sont répertoriés dans le Tableau IV-14.

Epreuve 5		
	Face 1 (gravée)	Face 2 (non gravée)
Produits majoritaires	greigite ; mackinawite ; composé non identifié	greigite ; mackinawite ; composé non identifié
Produits ponctuels	mackinawite partiellement oxydée ; gypse ; magnétite ; anhydrite	magnétite ; mackinawite partiellement oxydée ; gypse
Epreuve 6		
	Face 1 (gravée)	Face 2 (non gravée)
Produits majoritaires	greigite ; composé non identifié	greigite ; magnétite ; composé non identifié
Produits ponctuels	mackinawite partiellement oxydée ; mackinawite ; gypse ; magnétite ; soufre α -S ₈	mackinawite ; soufre α -S ₈

Tableau IV-14 : récapitulatif des produits identifiés à l'interface acier/MREA pour les éprouvettes d'acier API 5L X65 5 placées dans une matrice de MREA saturé de la solution 12 pendant 6 mois à 80°C en conditions anoxiques

Les produits de corrosion majoritairement retrouvés sont des sulfures de fer, notamment la greigite et la mackinawite. La magnétite a également été identifiée, mais plus rarement. Le spectre d'un mélange greigite/mackinawite/magnétite est présenté en Figure IV-31A. Un autre produit de corrosion a été fréquemment observé. Cependant, sa signature Raman ne correspond à aucun spectre répertorié dans la littérature (Figure IV-31B). Son pic principal à 315 cm⁻¹ et ces autres pics à 334, 366 et 376 cm⁻¹, laissent penser qu'il pourrait s'agir d'un sulfure de fer dont la formule chimique serait proche de celle de la pyrite et de la marcassite (FeS₂) et pourrait être écrite sous la forme Fe_xS_y. En effet, les spectres Raman de ces deux composés présentent des pics à 343 et 379 cm⁻¹ pour la pyrite et 323 et 386 cm⁻¹ pour la marcassite [44]. Les analyses DRX, illustrées par l'exemple présenté en Figure IV-32, ont confirmé la présence de la greigite, de la mackinawite et de la magnétite. Comme sur les spectres Raman, certains pics n'ont pu être attribués. Ils correspondent très certainement au composé inconnu soupçonné être un sulfure de fer. Ils ne peuvent cependant en aucun cas être attribués à la marcassite ou à la pyrite (fiche ICDD-JCPDS 01-073-8127 pour la pyrite et 03-065-2567 pour la marcassite), même si l'analyse Raman suggère une certaine similitude entre ce composé non identifié et les phases FeS₂.

D'autres produits ont été retrouvés ponctuellement sur la surface des éprouvettes 5 et 6. Parmi eux, la mackinawite sous la forme partiellement oxydée a été observée, avec également des sulfates de calcium (gypse en Figure IV-31C et anhydrite), et du soufre élémentaire (Figure IV-31D). Le gypse, sulfate de calcium hydraté de formule CaSO₄ · 2H₂O, et l'anhydrite, forme anhydre CaSO₄, sont des minéraux fréquents présents dans certaines formations géologiques. Le gypse est utilisé comme adjuvant aux ciments. Ces sulfates de calcium sont des produits pouvant provenir du matériau de remplissage, mais également de la solution 12.

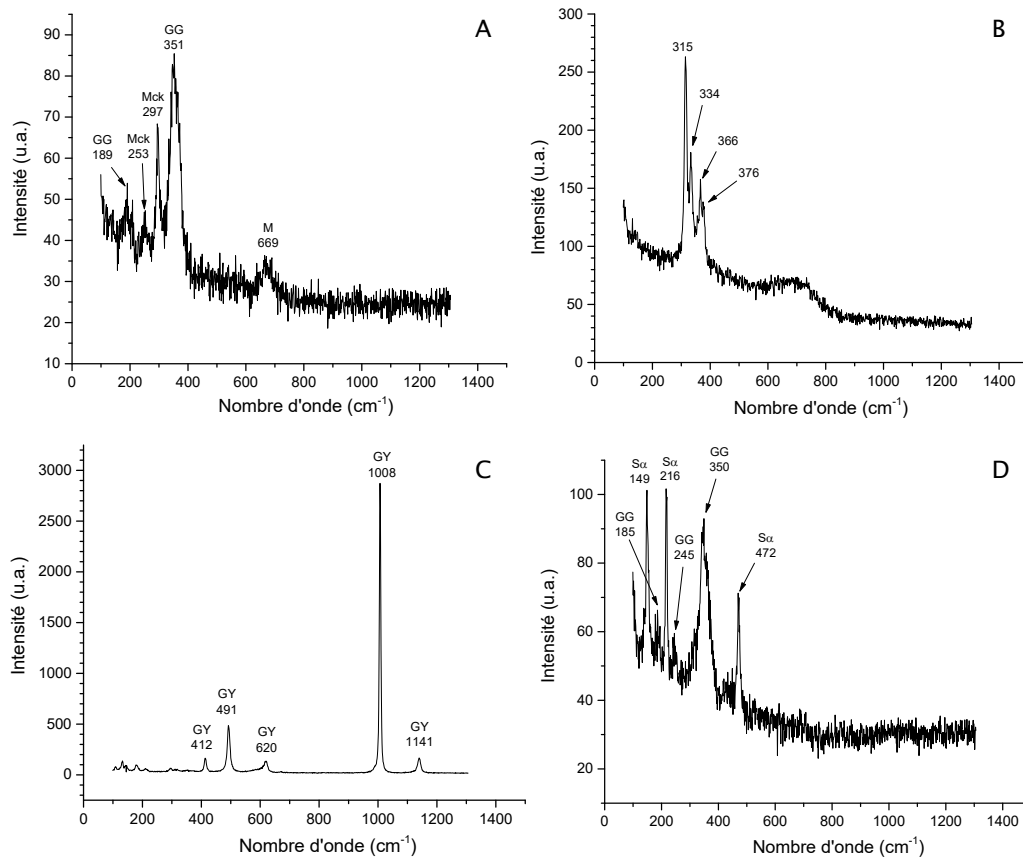


Figure IV-31 : spectres issus de l'analyse Raman de la surface des éprouvettes 5 et 6 enrobées d'une matrice de MREA saturé de la solution 12 pendant 6 mois à 80°C en conditions anoxiques ; GG : greigite ; Mck : mackinawite ; M : magnétite ; GY : gypse ; Sα : soufre élémentaire

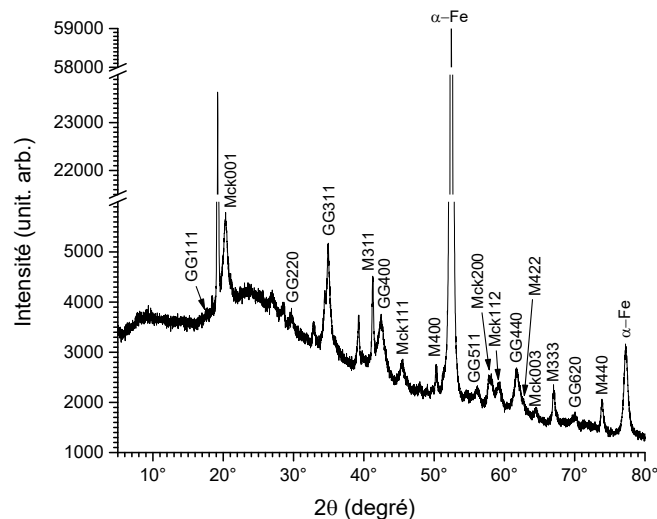
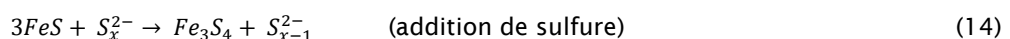
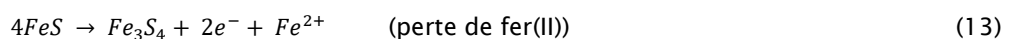


Figure IV-32 : diffractogramme X réalisé sur la surface de l'éprouvette 5 enrobée d'une matrice de MREA saturé de la solution 12 pendant 6 mois à 80°C en conditions anoxiques ; GG : greigite ; Mck : mackinawite ; M : magnétite

Afin de comprendre la formation des sulfures de fer à la surface de l'acier dans ces conditions d'essais, c'est-à-dire au contact du matériau de remplissage, à 80°C, saturé par la solution 12, il convient de faire un parallèle avec des études déjà effectuées. La composition chimique du matériau de remplissage étant proche de celle des argilites, des études archéologiques réalisées dans des environnements souterrains en présence de sulfures peuvent aider à la compréhension des résultats

obtenus. Parmi eux, des études menées sur plusieurs objets en fer datant du 5^{ème} et 2^{ème} siècles avant J-C extrait d'un sol saturé d'eau, sur le site de Fiskerton (Lincolnshire, Royaume-Uni) et des échantillons de fer datant du 16^{ème} siècle provenant du site de Glinet (ancienne forge en Normandie, France), ont montré la présence de greigite, de mackinawite et de pyrite dans les couches de produits de corrosion [45, 46]. La présence de sulfures de fer sur des échantillons de fer enfouis dans des sols en conditions anoxiques confortent les résultats obtenus sur les éprouvettes 5 et 6. Cependant, de nombreux auteurs ont montré que la formation de la greigite était favorisée en conditions acides anoxiques puisque les protons agissaient comme des agents oxydants, pour une température autour de 70°C et avec un ratio de concentration Fe/S de 3/4 [28, 47-50]. Or dans notre cas, le matériau de remplissage enrobant les éprouvettes d'acier possède un pH de l'ordre de 10,75 après 8 semaines de prise, et le pH de la solution de saturation 12 a été mesuré autour de 10 avant le début de l'essai. Cependant, la mackinawite qui a comme la greigite été retrouvée majoritairement à la surface des éprouvettes peut se former à l'interface acier/MREA. En effet, les précédents essais présentés en paragraphe 2.2 ont montré la présence de mackinawite associée à la magnétite lorsque le MREA était en contact de l'acier API 5L X65 en solution aérée et désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7. Sa formation a été attribuée aux différentes espèces soufrées présentes dans la composition du matériau de remplissage, notamment le ciment CEM III. Le mécanisme d'obtention d'un sulfure de fer par les espèces présentes dans le matériau de remplissage n'est pas connu à ce jour. Cependant, il a été montré dans la littérature que le soufre élémentaire solide peut réagir avec l'eau pour former du sulfure d'hydrogène (HS⁻) ou de l'hydrogène sulfuré (H₂S), et des polysulfures pour un pH supérieur à 7 [51]. Les espèces ainsi formées peuvent réagir avec le fer dissous en surface pour former une couche de sulfure de fer. Dans le cas des essais de 6 mois, il semblerait que les conditions anoxiques n'impactent pas la formation de la mackinawite. Il est également important de noter que la préparation du matériau de remplissage est réalisée à l'air ambiant. Or l'oxygène dissous présent au sein du matériau de remplissage peut réagir durant les premiers instants de l'essai pour favoriser la formation de la mackinawite. Des essais de précipitation en solutions mélangeant du FeCl₂ avec du NaHS à 65°C pour des pH compris entre 7,7 et 8,6 ont montré la formation de mackinawite [49]. Un autre essai a montré que le mélange de (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ et de (NH₄)₂S avec un ratio de Fe/S = 1 en solution désaérée à 25°C pour un pH = 7,1 - 7,4, permettait d'obtenir la mackinawite [52]. Cette dernière peut donc se former dans les conditions de ces essais où le pH à l'interface acier/MREA pourrait être en-dessous de 10,75. A partir de la formation de la mackinawite qui est le précurseur des sulfures de fer, la greigite peut se former via deux réactions [53] :



Les données isotopiques sur le soufre présentées par Wilkin et Barnes [54] indiquent que, même en présence d'un excès de sulfure en solution, la réaction se poursuit par la perte de Fe(II). Le Fe²⁺ qui est libéré au cours de la transformation de la mackinawite, se retrouve à l'interface acier/MREA, et servira par la suite à former de nouveau de la mackinawite dans le cas où la source de sulfure n'est pas épuisée.

Il a été démontré que la greigite pouvait résulter de la transformation de la mackinawite via les réactions (13) ou (14) à des températures de l'ordre de 60°C [54-56]. Avec un excès de soufre en solution, à 200°C, la mackinawite est complètement transformée en pyrite, tandis qu'un mélange de mackinawite, de greigite et de pyrite est observé dans des conditions où le soufre se trouve en quantité limitée. En conclusions, bien que la solubilité du Fe(II) soit plus faible dans une solution alcaline, en comparaison avec une solution acide, il est possible en fonction des conditions d'essais, et de la quantité d'espèces sulfures présentes, de former de la mackinawite pouvant par la suite se transformer en greigite. De nombreuses études montrent également que la greigite peut par la suite se transformer en pyrite (FeS₂). Cependant, cette dernière n'a pas été clairement identifiée lors de nos essais. Le sulfure de fer non identifié présente néanmoins, au vu de son spectre Raman, des similitudes avec les phases FeS₂ que sont la pyrite et la marcssite.

3.1.2. Résultats des mesures de perte de masse

Dans le but d'estimer une vitesse de corrosion de l'acier API 5L X65 dans ces conditions d'essais simulant le comportement à court terme de l'acier au contact du matériau de remplissage, des mesures de perte de masses ont été effectuées et sont présentées en Figure IV-33 :

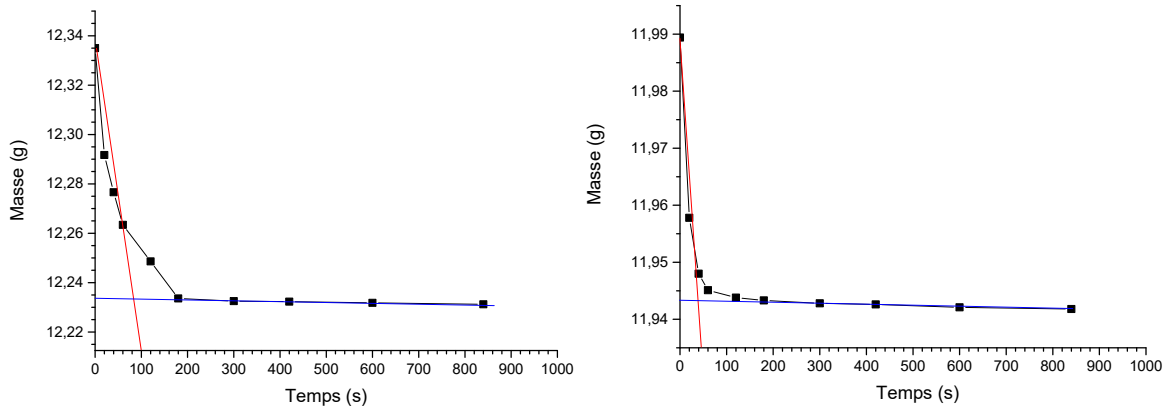


Figure IV-33 : courbes de perte de masse des éprouvettes 5 (à gauche) et 6 (à droite) au contact du MREA après 6 mois de test en solution 12, à 80°C, en conditions désaérées

Les masses initiales des éprouvettes 5 et 6 avant le début de l'essai sont respectivement : 12,2769 g et 11,9660 g. Après desquamation, la perte de masse pour les éprouvettes 5 et 6 correspond à :

- ⇒ Eprouvette 5 : $12,2769 - 12,2333 = 0,0436$ g
- ⇒ Eprouvette 6 : $11,9660 - 11,9436 = 0,0224$ g

Après calcul, la vitesse de corrosion est de 6 µm/an pour l'éprouvette 5 et 3 µm/an pour l'éprouvette 6. La couche de sulfures de fer formée à la surface de l'acier semble donc plutôt protectrice puisqu'après 6 mois d'essais à 80°C et en conditions anoxiques, la vitesse de corrosion estimée de l'acier est faible.

Les photographies des surfaces des éprouvettes après desquamation sont présentées en Tableau IV-15. Aucun phénomène de corrosion localisée n'est observé visuellement.



Tableau IV-15 : faciès de corrosion des éprouvettes 5 et 6 après desquamation

3.1.3. Observations microscopiques et profilométrie

Les observations microscopiques ont été réalisées sur 3 zones de chaque face par éprouvette, à l'aide d'un modèle. Ce dernier permet d'effectuer des clichés de la zone au même endroit avant et après essai. Les observations ont été réalisées sur les éprouvettes 5 et 6 de la cellule 1. Seules les photographies de l'éprouvette 5 décrites en Tableau IV-16, sont présentées ici.

Dans certaines zones (ex : 2, 3 et 6), les photographies montrent la présence des stries de polissage après desquamation en fin d'essai. Ce constat confirme clairement la faible vitesse de corrosion. Cependant dans d'autres zones (ex : 1, 4 et 5), l'état de surface après l'essai ne correspond plus à celui avant essai. En effet, la surface présente une rugosité caractéristique d'une dégradation de l'acier avec parfois quelques crevasses.

Echantillon face gravée	Zone 1	Zone 2	Zone 3
5 avant essai			
5 après essai			
Echantillon face non gravée	Zone 4	Zone 5	Zone 6
5 avant essai			
5 après essai			

Tableau IV-16 : observations microscopiques des 3 zones par face de l'éprouvette 5 avant et après essai (acier API 5L X65 dans une matrice de MREA saturé de la solution 12 à 80°C en conditions anoxiques durant 6 mois) ; échelle : 200 µm

Des mesures de profilométrie ont également été réalisées afin d'obtenir des valeurs de rugosité moyenne de la surface (Ra) et l'écart maximale entre un pic et un creux correspond à la valeur de rugosité totale (Rt). Le résultat présenté en Figure IV-34 correspond à une dégradation obtenue l'éprouvette 6.

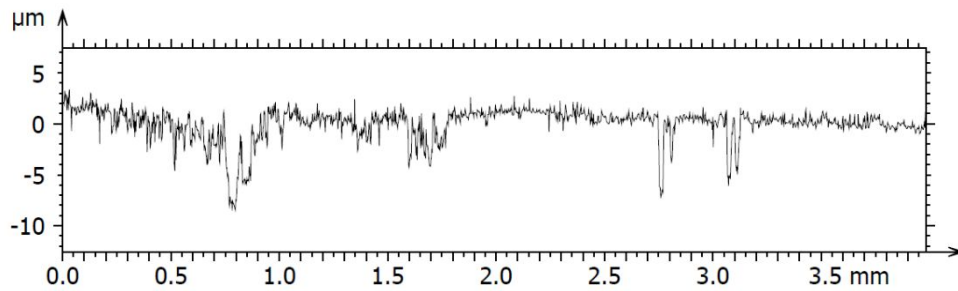


Figure IV-34 : profil de rugosité réalisé sur l'éprouvette 6 (face gravée) après essai (acier API 5L X65 dans une matrice de MREA saturé de la solution 12 à 80°C en conditions anoxiques durant 6 mois)

Dans le cas de cette mesure réalisée sur la face gravée de l'éprouvette 6, la rugosité moyenne R_a vaut 0,920 μm tandis que la valeur maximale retrouvée de R_t vaut 10,6 μm . Pour rappel, la vitesse de corrosion obtenue par mesures de perte de masse présentés en paragraphe 3.1.2 est de 3 $\mu\text{m}/\text{an}$. Les mesures de profilométrie ont montré que dans certaines zones, il était possible d'avoir des profondeurs de dégradation de l'ordre de 10 μm , ce qui se traduit par des vitesses de corrosion locales de 20 $\mu\text{m}/\text{an}$.

3.1.4. Caractérisation MEB

Les éprouvettes 3 et 4 ont été analysées à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) dans le but d'observer la morphologie en surface de la couche de produits de corrosion (éprouvette 3), mais également son éventuelle stratification via une analyse en coupe transverse (éprouvette 4). Des cartographies des éléments provenant du MREA et de la solution de saturation 12, à savoir le soufre (S), le calcium (Ca), le silicium (Si) et l'aluminium (Al) ont été réalisées, avec également le fer (Fe) et l'oxygène (O). Des pointés ont également été effectués afin d'identifier localement les espèces présentes et ainsi déterminer plus précisément la nature des composés présents en surface, mais également à différentes profondeurs. Les analyses en surface sont décrites dans un premier temps, celles réalisées sur des coupes transverses dans un second temps.

Analyse en surface :

Après retrait du matériau de remplissage, plusieurs zones de la surface de la couche minérale présentent sur le coupon d'acier ont été observées et analysées. Les résultats obtenus pour 2 zones caractéristiques sont détaillés dans la suite. La Figure IV-35 est relative à la première de ces zones.

La surface de la couche recouvrant l'acier est hétérogène. En effet, il est observé des zones constituées de larges particules rectangulaires (1) et d'autres constituées de conglomerats de petites particules sphériques (3). Ces deux types de particules semblent cependant recouvrir une couche sous-jacente, visible sur le reste de l'image (2) et présentant à sa surface différentes fissures. Les cartographies élémentaires associées sont présentées en Figure IV-36.

Il semblerait que les composés présents dans les parties externes de la couche, à savoir les particules rectangulaires et sphériques, soient constitués principalement de calcium et de silicium. Ces éléments proviennent du matériau de remplissage. En revanche, la couche « fissurée » sous-jacente contient principalement du fer et du soufre. Ce résultat est cohérent avec les analyses par micro-spectroscopie Raman où des sulfures de fer tels que la greigite et la mackinawite ont été identifiés. Afin d'avoir des informations plus précises, 3 pointés définis par les cibles jaunes en Figure IV-35 ont été réalisés et sont présentés en Figure IV-37. La quantification massique pour chaque pointé est détaillée en Tableau IV-17 et une synthèse graphique est présentée en Figure 38.

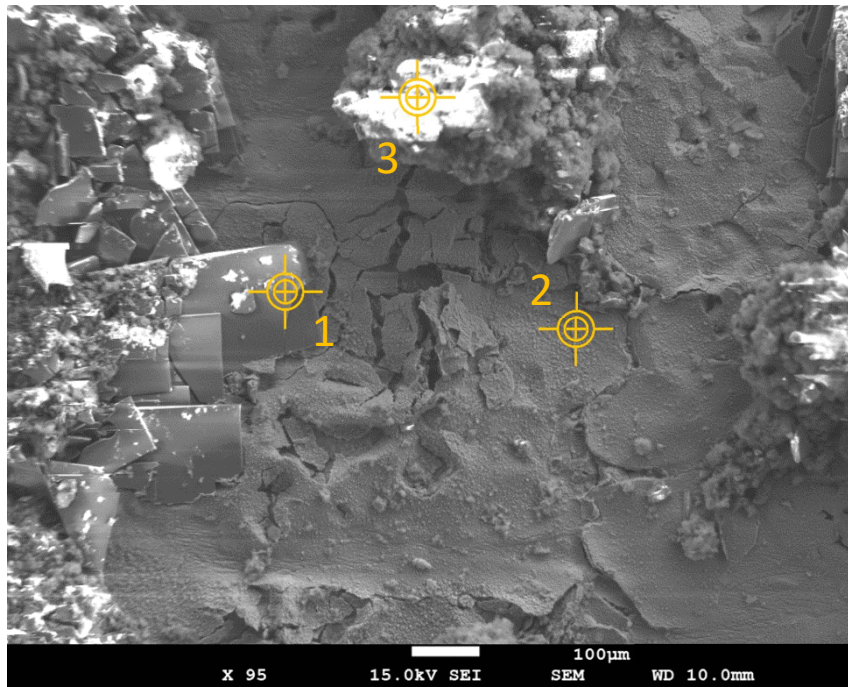


Figure IV-35 : image en électrons rétrodiffusés de la surface de la couche minérale présente sur acier API 5L X65 après 6 mois au contact du MREA à 80°C en présence de la solution de saturation 12

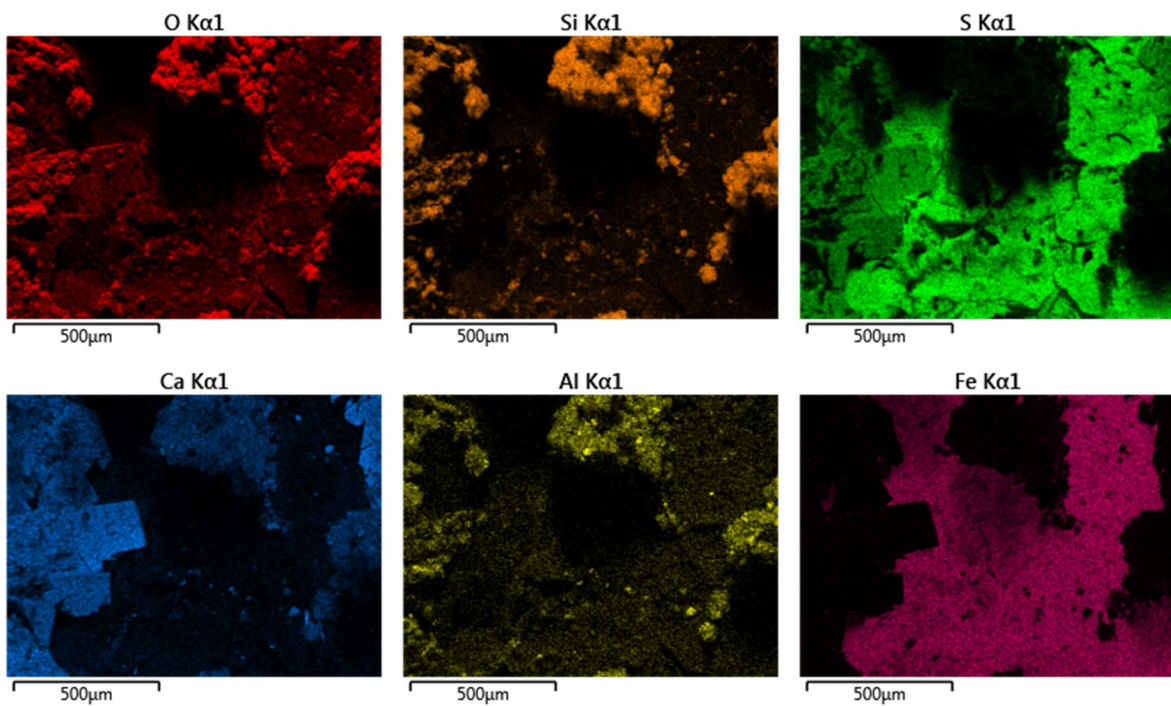


Figure IV-36 : cartographie des éléments (O, Si, S, Ca, Al et Fe) présents sur la zone décrite en Figure IV-35

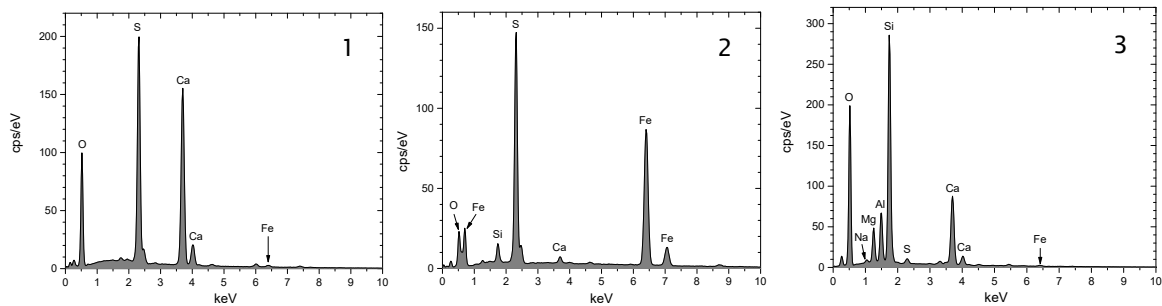


Figure IV-37 : spectres des pointés EDS effectués aux 3 endroits décrits en Figure IV-35 (pointé 1 : à gauche ; pointé 2 : au milieu ; pointé 3 : à droite)

Spectre	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Mn	Fe	Total
Pointé 1	43,71	0	0	0	0,2	0,09	21,79	0	33,15	0	1,06	100
Pointé 2	4,72	0,11	0,3	0,06	1,42	0,06	20,41	0	0,9	0,35	71,65	100
Pointé 3	49,24	0,29	3,54	5,01	23,44	0	0,5	0,62	16,21	0,3	0,85	100

Tableau IV-17 : quantification massique des éléments identifiés lors des analyses aux pointés 1, 2 et 3

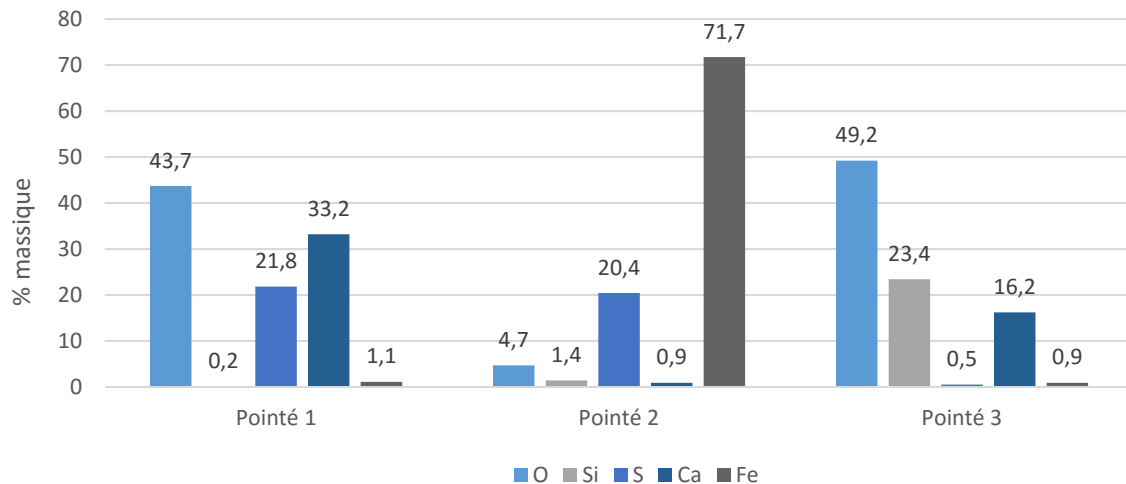


Figure IV-38 : récapitulatif des éléments majoritairement retrouvés (O : oxygène ; Si : silicium ; S : soufre ; Ca : calcium ; Fe : fer) sur les pointés 1, 2 et 3.

Les particules rectangulaires (pointé 1) sont constituées principalement d'oxygène, de soufre et de calcium. Ces éléments proviennent du matériau de remplissage. Lors des analyses par micro-spectroscopie Raman, des sulfates de calcium (CaSO_4) tels que le gypse et l'anhydrite ont été retrouvés. De plus, ce type de morphologie a déjà été retrouvé dans des études concernant du plâtre contenant du gypse broyé [57], mais aussi plus récemment, dans l'étude de la transformation du gypse en fonction de la température [58]. Par conséquent, les particules rectangulaires bien définies retrouvées localement à la surface de l'acier sont très certainement constituées de sulfates de calcium.

Dans la seconde zone (pointé 2) correspondant à la partie interne de la couche, les éléments S et Fe sont majoritaires. Les sulfures de fer tels que la mackinawite (FeS) et la greigite (Fe_3S_4) ont été observés régulièrement à la surface de l'acier par micro-spectroscopie Raman. Ceci confirme que les sulfures de fer sont effectivement les principaux produits de corrosion de l'acier au contact du matériau de remplissage en présence de la solution 12 à 80°C.

Enfin, un dernier pointé (3) a été réalisé sur l'agglomérat de particules sphériques. Ces agglomérats, composés majoritairement d'éléments provenant du matériau de remplissage (silicium, calcium et

aluminium), sont très certainement des restes de ce dernier qui ont adhéré à la couche de produits de corrosion sous-jacente.

Une autre zone caractéristique de la surface de la couche recouvrant l'acier a été analysée. La Figure IV-39 est relative à cette deuxième zone.

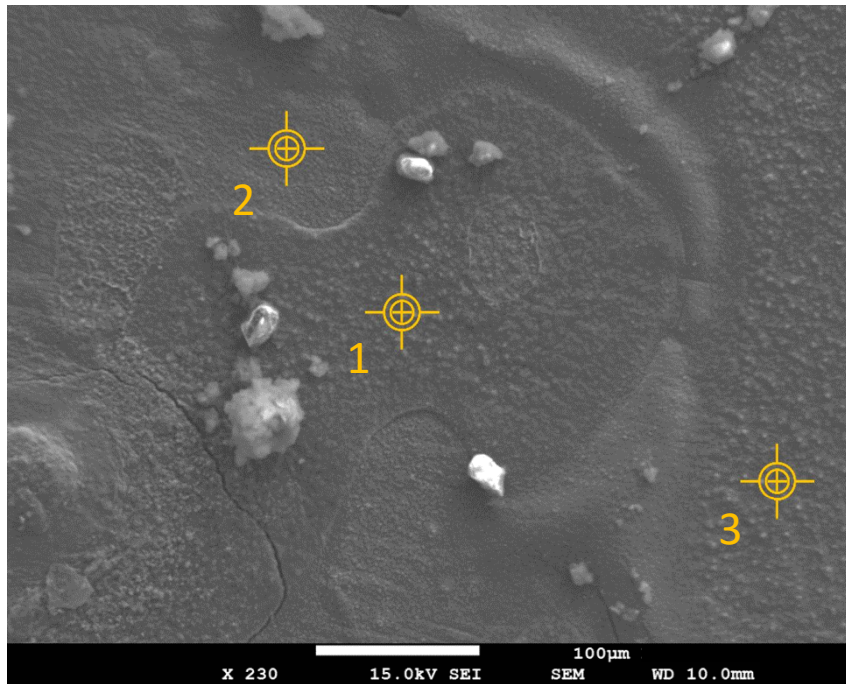
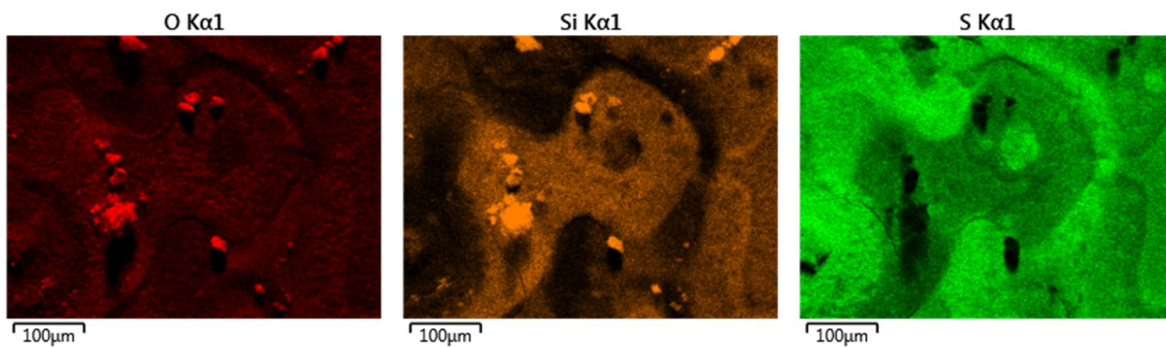


Figure IV-39 : image en électrons rétrodiffusés de la surface de la couche minérale présente sur acier API 5L X65 après 6 mois au contact du MREA à 80°C en présence de la solution de saturation 12

La surface de ce type de zone montre des particules disséminées sur une couche sous-jacente. Cette couche comporte une partie lisse (2) et une partie plus rugueuse (1 et 3). La cartographie élémentaire associée est présentée en Figure IV-40.



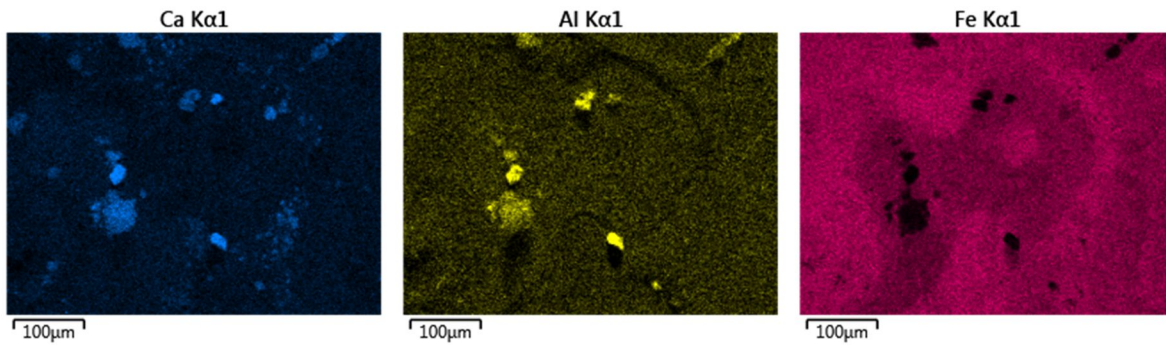


Figure IV-40 : cartographie des éléments (O, Si, S, Ca, Al et Fe) présents sur la zone décrite en figure 39

La répartition des éléments révèle clairement 2 zones. La zone présentant la surface lisse est principalement constituée de soufre et de fer, tandis que la zone plus rugueuse est constituée de soufre, de fer et de silicium. Des quantifications sur 3 zones symbolisées par des cibles en Figure IV-39 ont été réalisées. Les spectres EDS sont présentés en Figure IV-41 et la quantification pour chaque pointé est détaillée en Tableau IV-18.

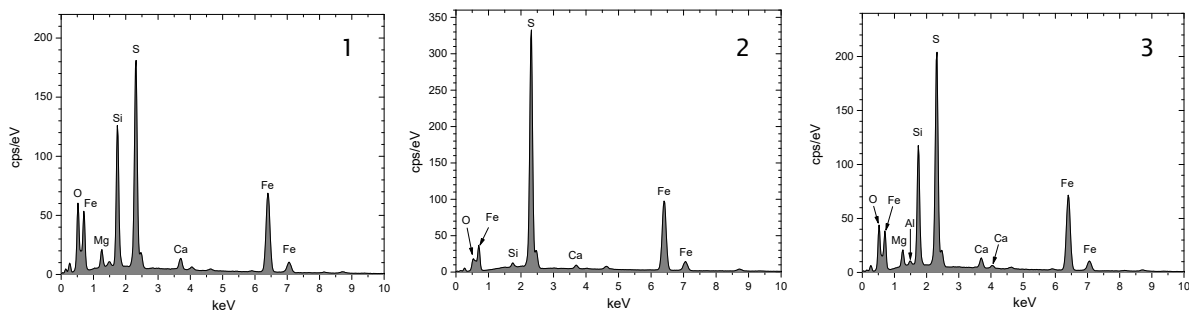


Figure IV-41 : spectres des pointés EDS effectués aux 3 endroits décrits en Figure IV-39 (pointé 1 : à gauche ; pointé 2 : au milieu ; pointé 3 : à droite)

Spectre	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Mn	Fe	Total
Pointé 1	12,62	0,09	1,89	0,39	12,03	0,14	21,62	0	1,96	0,49	48,77	100
Pointé 2	2,95	0	0	0	0,48	0,14	33,82	0	0,88	0,12	61,61	100
Pointé 3	9,38	0	1,92	0,39	11,08	0,09	24,17	0,07	1,87	0,66	50,36	100

Tableau IV-18 : quantification massique des éléments identifiés lors des analyses aux pointés 1, 2 et 3

Comme révélé par les cartographies, les pointés 1 et 3 présentent un pourcentage massique plus élevé en silicium, mais également en oxygène, par rapport au pointé 2. La couche de produits de corrosion recouvrant la surface de l'acier est néanmoins, en accord avec l'analyse Raman, principalement constituée de sulfures de fer. Le silicium et l'oxygène détectés aux pointés 1 et 3 proviennent probablement de constituants du MREA ; il pourrait s'agir en l'occurrence de la fumée de silice.

Ces analyses montrent une nouvelle fois l'hétérogénéité de certaines zones présentes à la surface de la couche recouvrant l'acier. Cependant, il convient de rappeler que la surface de l'acier est principalement recouvert d'une couche protectrice de sulfures de fer, et que la vitesse de corrosion a été estimée autour de 5 μm/an dans le cas de cet essai.

Analyse en coupe :

Une coupe transverse a été réalisée sur le système acier/produits de corrosion/MREA afin de mettre en évidence une éventuelle stratification. Plusieurs zones ont été analysées et parmi elles, un cas représentatif de la tendance observée a été sélectionné. L'image obtenue en électrons rétrodiffusés est présentée en Figure IV-42.

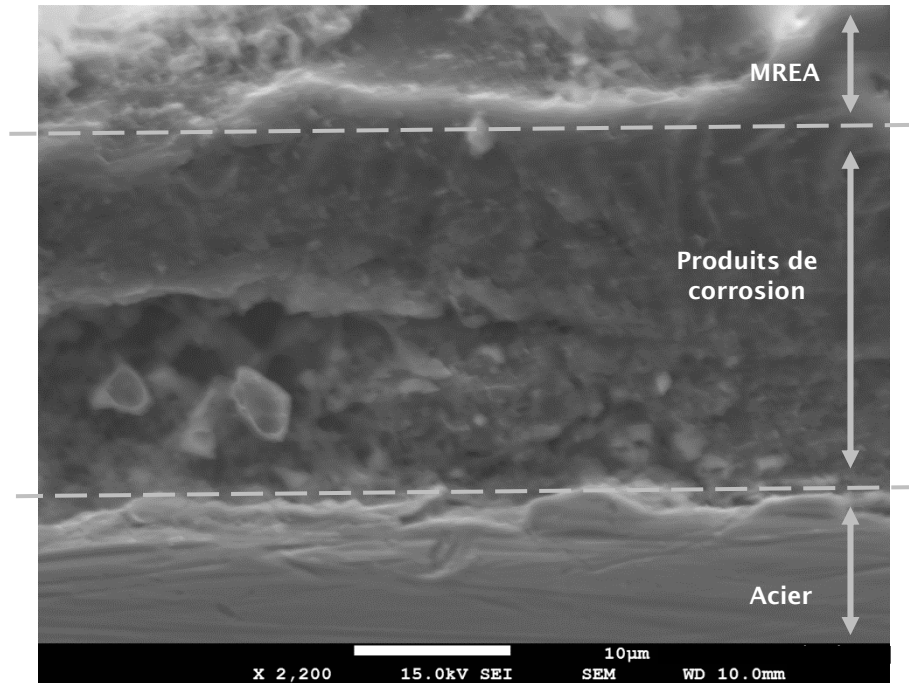


Figure IV-42 : image en électrons rétrodiffusés du système acier/produits de corrosion/MREA après 6 mois à 80°C en présence de la solution de saturation 12 : coupe transverse.

La vue en coupe détaille une zone de l'acier API 5L X65 possédant une surface avec quelques zones un peu plus dégradées, ainsi qu'une zone comprenant la couche de produits de corrosion avec par-dessus, le matériau de remplissage. La cartographie élémentaire associée est présentée en Figure IV-43.

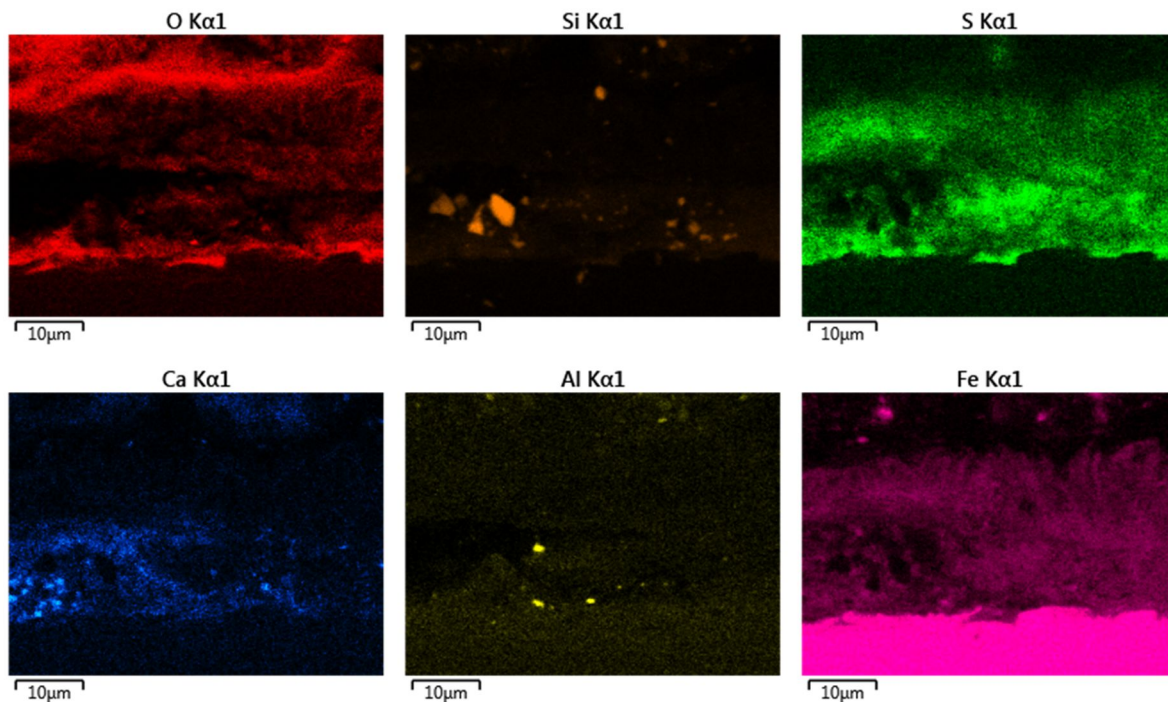


Figure IV-43 : cartographie des éléments (O, Si, S, Ca, Al et Fe) présents sur la zone décrite en Figure IV-42

Ces analyses montrent clairement la présence de l'acier API 5L X65 qui apparaît en rose (Figure IV-43 Fe K α 1) recouvert d'une couche de produits de corrosion contenant les éléments soufre (S) et oxygène (O), avec la présence de calcium (Ca) et quelques particules contenant du silicium (Si) et de l'aluminium (Al). L'épaisseur de cette couche peut être estimée à partir des cartographies de Fe et S à environ 20 µm. A l'interface acier/produits de corrosion, le soufre et l'oxygène sont associés au fer sur une épaisseur d'environ 5 µm. Ainsi, il est difficile de distinguer dans cette zone, deux couches superposées qui pourraient être une couche d'oxyde de fer et une couche de sulfure de fer. Visuellement, quelques zones un peu plus dégradées sont observées à la surface de l'acier. Elles pourraient être associées aux hétérogénéités de la couche recouvrant la surface. Au-dessus de cette fine couche constituée des éléments fer, soufre et oxygène, il apparaît clairement que l'oxygène est moins présent, tandis que le soufre et le fer se retrouvent associés dans ce qui est manifestement une couche de sulfures de fer. Ce résultat est cohérent avec les analyses par micro-spectroscopie Raman, où la greigite et la mackinawite sont les deux composés retrouvés majoritairement. Il est également important de noter que dans la zone étudiée, le calcium a été identifié au sein de la couche de produits de corrosion. Ce dernier provient très certainement comme révélé par les analyses de surface, du sulfate de calcium présent au sein du matériau de remplissage. Enfin, des particules contenant du silicium et de l'aluminium apparaissent dans la couche de produits de corrosion. Ces particules proviennent probablement du matériau de remplissage, mais il est également possible que le silicium provienne des papiers utilisés pour le polissage.

Ces analyses confirment donc la formation d'une couche de produits de corrosion principalement constituée de sulfures de fer. L'association fer-oxygène observée à proximité de la surface du métal doit correspondre à la magnétite observée par DRX et spectroscopie Raman. Des particules provenant du MREA constituées de sulfate de calcium et d'un composé à base d'aluminium et de silicium sont également observées.

Il est également important de noter que la mackinawite a été observée lors de ces analyses par DRX pour les éprouvettes des cellules 1 et 2. Or, cette technique permet d'identifier uniquement les produits cristallisés. Les spectres Raman obtenus ici pour la mackinawite ont de fait été plutôt caractéristiques du composé bien cristallisé.

3.2.2. Perte de masse

Une estimation de la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X65 a été réalisée par des mesures de perte de masse. Les résultats sont présentés en Figure IV-45.

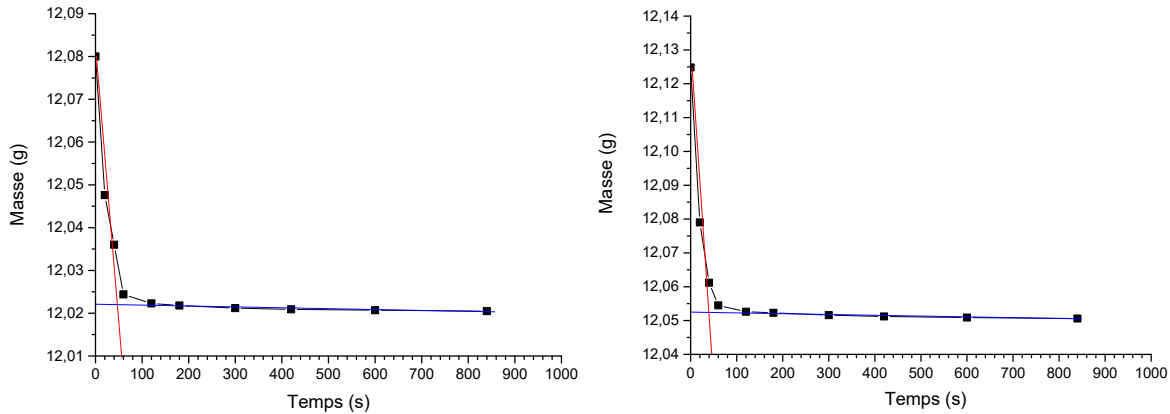


Figure IV-45 : courbes de perte de masse des éprouvettes 13 (à gauche) et 14 (à droite) au contact du MREA après 6 mois de test en solution 15, à 80°C, en condition désaérée

Les masses initiales des éprouvettes 13 et 14 avant le début de l'essai sont respectivement : 12,049 g et 11,085 g. Après desquamation, la perte de masse pour les éprouvettes 13 et 14 correspond à :

- ⇒ Eprouvette 5 : $12,0493 - 12,0222 = 0,0271$ g
- ⇒ Eprouvette 6 : $12,0847 - 12,0523 = 0,0323$ g

Après calcul, la vitesse de corrosion est de 4 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour les deux éprouvettes.

Tout comme dans la solution 12 sans sulfures, la vitesse de corrosion obtenue est faible. Par conséquent, la présence de sulfures dans la solution de saturation n'a pas ou très peu d'impact. Une fois de plus, la couche de produits de corrosion formée à l'interface acier/MREA semble être protectrice.

Après desquamation, les surfaces des éprouvettes 13 et 14 ne présentent pas visuellement de corrosion localisée.

3.2.3. Observations microscopiques et profilométrie

Comme dans le cas des éprouvettes de la cellule 1, des observations microscopiques ont été réalisées. Celles effectuées sur l'éprouvette 14 de la cellule 2 sont présentées en Tableau IV-20.




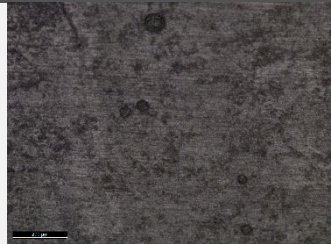
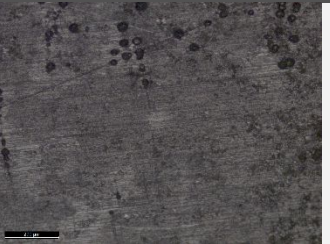
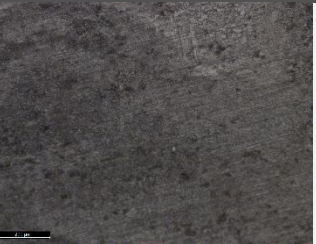



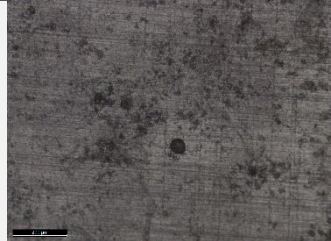
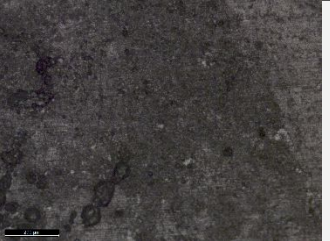
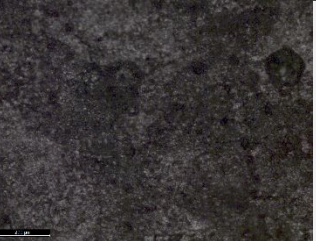
Echantillon face gravée	Zone 1	Zone 2	Zone 3
14 avant essai			
14 après essai			
Echantillon face non gravée	Zone 4	Zone 5	Zone 6
14 avant essai			
14 après essai			

Tableau IV-20 : observations microscopiques de 3 zones sur chaque face de l'éprouvette 14 avant et après essai (acier API 5L X65 dans une matrice de MREA saturé de la solution 15 à 80°C en conditions anoxiques durant 6 mois) ; échelle : 200 µm.

Certaines zones (ex : 2, 3 et 4) semblent avoir été protégées plus efficacement que d'autres (ex : 1, 5 et 6) pour lesquelles les stries de polissage ne sont plus visibles. L'hétérogénéité de la couche de produits de corrosion, évoquée plus haut, peut être associée à cette non-uniformité de la dégradation de l'acier. Cette observation est cohérente avec l'ensemble de nos résultats, qui démontrent qu'une couche constituée de magnétite et de mackinawite peut être associée à des phénomènes de couplage galvanique entre différentes zones du métal et donc à une dégradation non uniforme [39].

Comme pour les éprouvettes de la cellule 1, des mesures de profilométrie ont été réalisées. Parmi ces mesures, le cas présentant une dégradation est décrit en Figure IV-46.

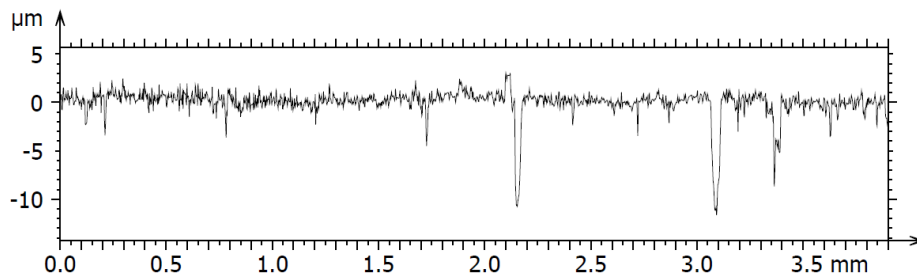


Figure IV-46 : profil de rugosité réalisé sur l'éprouvette 13 (face non gravée) après essai (acier API 5L X65 dans une matrice de MREA saturé de la solution 15 à 80°C en conditions anoxiques durant 6 mois)

Pour ce cas, la valeur moyenne de rugosité R_a vaut $0,569 \mu\text{m}$ et la plus grande dégradation R_t vaut $13,6 \mu\text{m}$ ce qui correspond à une valeur de vitesse de corrosion locale d'environ $27 \mu\text{m}/\text{an}$. Pour rappel, la vitesse de corrosion estimée par les mesures de perte de masse est de $4 \mu\text{m}/\text{an}$. En comparaison avec la mesure de profilométrie de l'éprouvette 6 présenté en paragraphe 3.1.3, la valeur de rugosité est dans ce cas plus faible mais les profondeurs de dégradations sont plus importantes. Ces résultats ont également été obtenus pour les autres mesures (non présentées). Il semblerait que même si les vitesses de corrosion sont pratiquement les mêmes entre les éprouvettes des cellules 1 et 2 (entre 3 et $6 \mu\text{m}/\text{an}$), l'état de surface à la fin d'essai et après desquamation présente des différences. Rappelons que les solutions 12 et 15 se caractérisent par le même pH autour de 10,5 mais ont des compositions différentes, notamment en chlorures (moins d'1 mg/kg pour la solution 12, 2 g/kg pour la solution 15) et sulfures (pas de sulfures en solution 12, 0,19 mg/L en solution 15). La solution 15 est de fait plus agressive et plus propice à générer des phénomènes de corrosion localisée.

3.2.4. Caractérisations en coupe : MEB

Les résultats des analyses Raman ayant montré que la couche de produits recouvrant la surface de l'acier était sensiblement la même que celle des éprouvettes de la cellule 1 testées avec la solution 12, seule une analyse en coupe de l'éprouvette 15 est présentée dans ce paragraphe. Une zone caractéristique de la coupe transverse du système acier/produits de corrosion/MREA est présentée en Figure IV-47.

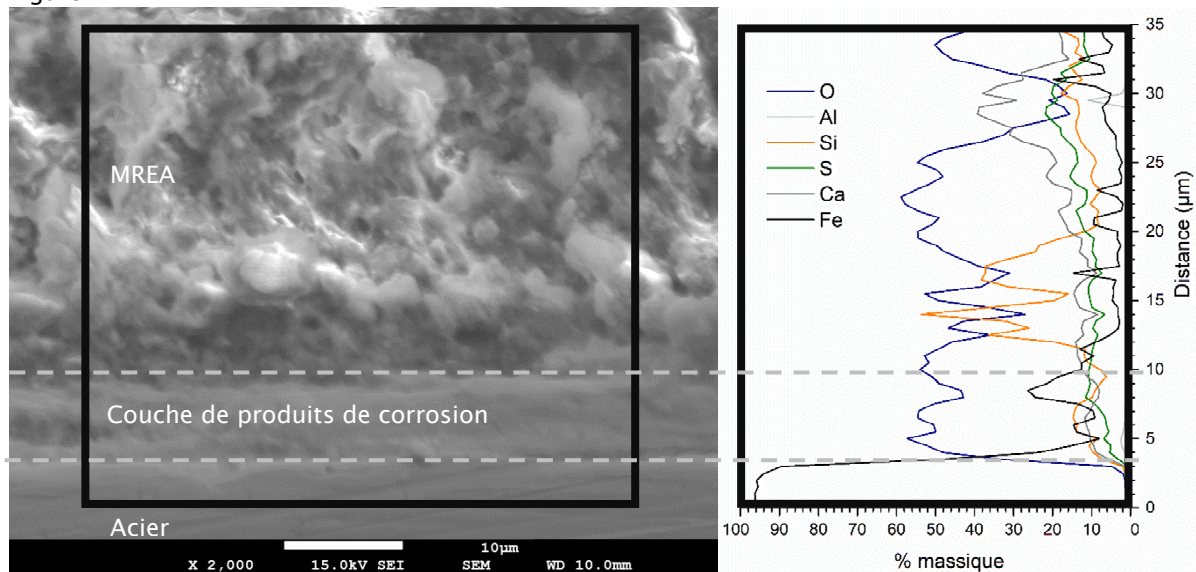


Figure IV-47 : image en électrons rétrodiffusés du système acier/produits de corrosion/MREA (coupe transverse) après 6 mois à 80°C en présence de la solution de saturation 15 (à gauche) et profil d'éléments (O : oxygène, Al : aluminium, Si : silicium, S : soufre, Ca : calcium, Fe : fer) en pourcentage massique en fonction de la distance (à droite)

La zone analysée est composée de l'acier API 5L X65 (état de surface lisse en bas de l'image), recouvert d'une couche de produits de corrosion et du matériau de remplissage. Un profil des éléments O, Al, Si, S, Ca et Fe a été réalisé sur la zone cadrée en noir. L'épaisseur de la couche de produits de corrosion dans cette zone est comprise entre 5 et 10 μm . Cette dernière est composée de fer, d'oxygène, de soufre et de silicium. Elle comprend donc non seulement les produits de corrosion (sulfures de fer et magnétite) mais également des constituants du MREA. De même, le fer est identifié dans la zone correspondant au matériau de remplissage, c'est-à-dire au-delà de la couche de produits de corrosion. La composition de la couche minérale recouvrant le métal évolue en fait plus ou moins graduellement.

L'hétérogénéité du matériau de remplissage est ici révélée par des variations de composition. On note par exemple un pic de concentration en silicium autour de 15 μm et une augmentation de la teneur en calcium autour de 30 μm .

Une cartographie des éléments O, Si, S, Ca, Al et Fe a été réalisée. Les analyses ont montré que la principale différence avec le cas précédent (solution 12) résidait dans une concentration de soufre plus importante au sein du matériau de remplissage. Ce résultat est cohérent avec le fait que la solution 15 utilisée pour simuler le comportement à long terme contenait du soufre tandis que la solution 12 utilisée pour simuler le comportement à court terme n'en contenait pas.

3.3. Synthèse des résultats

12 éprouvettes (6 par cellules) en acier API 5L X65 ont été enrobées de matériau de remplissage, et sont restées 8 semaines en environnement fermé sous un ciel d'argon. Après cette durée, la solution 12 simulant le comportement à court terme du stockage (solution porale du matériau de remplissage), a été ajoutée à saturation dans la cellule 1, tandis que la solution 15 simulant le comportement à long terme (solution porale après interaction avec les argilites) a été ajoutée dans la cellule 2. Les cellules ont ensuite été placées en étuve à 80°C et l'essai s'est déroulé en conditions anoxiques.

Après 6 mois d'essais, les caractérisations et analyses ont permis de déduire les conclusions suivantes :

- Dans le cas des 2 solutions (12 et 15) testées, une couche principalement composée de sulfures de fer (greigite et mackinawite) et d'un composé encore non identifié, recouvre la surface de l'acier. Cette couche a été considérée comme protectrice puisque les vitesses de corrosion ont été estimées à $5 \pm 1 \mu\text{m}/\text{an}$. Pour rappel, cette estimation est donnée pour le cas d'une corrosion uniforme.
- Les composés constituant le MREA sont détectés principalement dans les parties externes de la couche de produits de corrosion et au-delà de cette couche mais peuvent être présents y compris dans les parties internes, proches du métal, de cette couche. Ainsi, la composition de la couche minérale recouvrant le métal évolue plus ou moins graduellement
- Les observations microscopiques ont montré la présence locale de dégradations à la surface des éprouvettes. Ces dégradations ont atteint une profondeur de 10 μm dans le cas de la solution 12 et de 13,5 μm dans le cas de la solution 15 a priori plus agressive (vitesse de corrosion atteignant localement 20 et 27 $\mu\text{m}/\text{an}$, respectivement).

4. Conclusions

Les deux premières parties de ce chapitre ont traité du comportement de l'acier seul et de l'acier au contact du matériau de remplissage dans une solution simplifiée et représentative de celle de Bure à pH = 7 à 80°C (0,01 M NaHCO₃ + 0,01 M NaCl). Les conclusions tirées de ces essais à l'état initial (partie 1) et de l'état après 30 jours (partie 2) sont les suivantes :

- L'acier seul présente une vitesse de corrosion estimée à 350 ± 30 µm/an en solution aérée et à 55 ± 10 µm/an en solution désaérée.
- Pour des essais de 20 jours, la vitesse de corrosion de l'acier seul a diminué jusqu'à 32 ± 2 µm/an en solution désaérée en raison de la formation d'une couche de produits de corrosion à la surface de l'acier. Le passage en conditions aérées après 15 jours a provoqué l'augmentation de la vitesse de corrosion pour atteindre 200 µm/an après 5 jours dans ces nouvelles conditions.
- La présence du matériau de remplissage sur la surface de l'acier peut provoquer la formation d'une couche passive. Ce phénomène n'a cependant pas été observé dans tous les cas, ce qui traduit une certaine instabilité de l'état passif. Cette instabilité à l'interface acier/MREA est liée au faible pH mais également à l'hétérogénéité du MREA et plus précisément à la présence de soufre pouvant dans certaines conditions entraver la formation du film passif. Dans le cas d'une électrode initialement recouverte d'un film passif, la vitesse de corrosion a été estimée à 10 ± 1 µm/an, alors qu'elle vaut 130 ± 30 µm/an lorsque ce film passif n'est pas présent.
- Pour les essais de 30 jours, les 6 électrodes testées ont également montré des comportements initiaux différents, confirmant le fait que le film se formant à la surface de l'acier est instable. Dans le cas des électrodes initialement recouvertes d'un film passif, un renforcement du pouvoir protecteur de ce dernier a été constaté durant les 5 premiers jours de l'étude dû aux changements de conditions (immersion, température, concentration d'oxygène...). Dans un deuxième temps, un phénomène de dépassivation lié à une concentration critique en chlorures à l'interface est apparu autour du jour 5. Il s'en est suivi, pour toutes les électrodes, une diminution de la résistance de polarisation traduisant ainsi une augmentation de la vitesse de corrosion. En fin d'essai, les électrodes recouvertes d'une couche hétérogène de magnétite/mackinawite ont présenté des phénomènes de corrosion localisée.

La troisième partie détaillant le comportement de l'acier pour des périodes de 6 mois au contact du matériau de remplissage et en présence de solutions simulant le court et le long terme a montré que les éprouvettes présentaient des vitesses de corrosion voisines de 5 ± 1 µm/an. L'acier s'est avéré ici recouvert d'une couche de sulfures de fer apparemment protectrice. Des dégradations locales, probablement associées à une certaine hétérogénéité de la couche de produits de corrosion, ont cependant été observées. Les vitesses de corrosion locales restent cependant modérées, avec 20 µm/an dans le cas de la solution 12 simulant le comportement à court terme et 27 µm/an dans le cas de la solution 15, plus agressive, qui simule le comportement à long terme.

Références

- [1]. Romaine, A., et al., *Corrosion processes of carbon steel in argillite: Galvanic effects associated with the heterogeneity of the corrosion product layer*. *Electrochimica Acta*, 2015. **182**: p. 1019-1028.
- [2]. Romaine, A., et al., *Electrochemical synthesis and characterization of corrosion products on carbon steel under argillite layers in carbonated media at 80 °C*. *Electrochimica Acta*, 2013. **114**: p. 152-158.
- [3]. Vinsot, A., S. Mettler, and S. Wechner, *In situ characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition*. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2008. **33**: p. S75-S86.
- [4]. Suzuki-Muresan, T., et al., *Solution controls for dissolved silica at 25, 50 and 90°C for quartz, Callovo-Oxfordian claystone, illite and MX80 bentonite*. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2011. **36**(17): p. 1648-1660.
- [5]. Chivot, J., et al., *Thermodynamique des produits de corrosion : Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température*. 2004, Châtenay-Malabry, France: ANDRA.
- [6]. Rabald, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques, par M. Pourbaix, Directeur du Centre Belge d'Etude de la Corrosion „CEBELCOR”, Chargé de cours à l'Université Libre de Bruxelles en E. Deltbombe, J. Schmits, C. Vanleughenaghe, Chercheurs au „Cebelcor” et Mme M. Moussard, MM. J. Besson, J.-P. Brenet, W. G. Burgers, G. Charlot, R.-M. Garrels, T.-P. Hoar, F. Jolas, W. Kunz, M. Maraghini, R. Piontelli, K. Schwabe, G. Valensi, P. Van Rysselberghe, Members du „C.I.T.C.E.” et A. L. Pitaman, Officie of Naval Research „O.N.R.” Format 4° (21 × 27) 644 Seiten, Preis kart. frs. 140,- (\$ 29,-). 1963, Paris, Verlag Gauthier-Villars. Materials and Corrosion, 1963. **14**(8): p. 717-717.*
- [7]. Misawa, T., K. Hashimoto, and S. Shimodaira, *The Mechanism of Formation of Iron Oxide and Oxyhydroxides in Aqueous Solutions at Room Temperature*. Vol. 14. 1974. 131-149.
- [8]. Stern, M. and A.L. Geary, *Electrochemical Polarization: I . A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1957. **104**(1): p. 56-63.
- [9]. Frankel, G., *Electrochemical Techniques in Corrosion: Status, Limitations, and Needs*. 2008.
- [10]. Andrade, C., et al., *Passivation of Reinforcing Steel in Concrete*. Vol. 192-194. 1995. 891-898.
- [11]. Gjørsv, O.E., Ø.E. Vennesland, and A.H.S. El-Busaidy, *Electrical Resistivity Of Concrete In The Oceans*. *Offshore Technology Conference*.
- [12]. Mao, X., X. Liu, and R.W. Revie, *Pitting Corrosion of Pipeline Steel in Dilute Bicarbonate Solution with Chloride Ions*. *CORROSION*, 1994. **50**(9): p. 651-657.
- [13]. Huet, B., et al., *Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution*. *Electrochimica Acta*, 2005. **51**(1): p. 172-180.
- [14]. Joiret, S., et al., *Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1 M NaOH*. *Cement and Concrete Composites*, 2002. **24**(1): p. 7-15.
- [15]. Nieuwoudt, M.K., J.D. Comins, and I. Cukrowski, *The growth of the passive film on iron in 0.05 M NaOH studied in situ by Raman microspectroscopy and electrochemical polarization. Part II: In situ Raman spectra of the passive film surface during growth by electrochemical polarization*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011. **42**(6): p. 1353-1365.
- [16]. Koleva, D.A., et al., *Steel corrosion resistance in model solutions, containing waste materials*. *Electrochimica Acta*, 2011. **58**: p. 628-646.
- [17]. Macphee, D.E. and H.T. Cao, *Theoretical description of impact of blast furnace slag (BFS) on steel passivation in concrete*. *Magazine of Concrete Research*, 1993. **45**(162): p. 63-69.
- [18]. Tromans, D., *Anodic Polarization Behavior of Mild Steel in Hot Alkaline Sulfide Solutions*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1980. **127**(6): p. 1253-1256.
- [19]. Angst, U.M., et al., *Chloride induced reinforcement corrosion: Electrochemical monitoring of initiation stage and chloride threshold values*. *Corrosion Science*, 2011. **53**(4): p. 1451-1464.

- [20]. Muralidharan, S., et al., *Competitive role of inhibitive and aggressive ions in the corrosion of steel in concrete*. Journal of Applied Electrochemistry, 2000. **30**(11): p. 1255-1259.
- [21]. Saraswathy, V., et al., *Influence of activated fly ash on corrosion-resistance and strength of concrete*. Cement and Concrete Composites, 2003. **25**(7): p. 673-680.
- [22]. Bastidas, D.M., et al., *A study on the passive state stability of steel embedded in activated fly ash mortars*. Corrosion Science, 2008. **50**(4): p. 1058-1065.
- [23]. Zhang, X.L., et al., *Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density*. Corrosion Science, 2009. **51**(3): p. 581-587.
- [24]. J Bard, A. and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications / Allen J. Bard, Larry R. Faulkner*. Vol. 18. 1980.
- [25]. Lopez Maldonado, K.L., et al., *Effects of grain boundary width and crystallite size on conductivity and magnetic properties of magnetite nanoparticles*. Vol. 16. 2014. 2482.
- [26]. Baccay, M.A., et al., *Influence of Cement Type and Temperature on the Rate of Corrosion of Steel in Concrete Exposed to Carbonation*. CORROSION, 2006. **62**(9): p. 811-821.
- [27]. Bourdoiseau, J.A., et al., *Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation*. Corrosion Science, 2008. **50**(11): p. 3247-3255.
- [28]. Bourdoiseau, J.-A., et al., *The transformation of mackinawite into greigite studied by Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 2011. **42**(3): p. 496-504.
- [29]. Pineau, S., et al., *Formation of the Fe(II-III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase*. Corrosion Science, 2008. **50**(4): p. 1099-1111.
- [30]. Refait, P., et al., *Localized corrosion of carbon steel in marine media: Galvanic coupling and heterogeneity of the corrosion product layer*. Corrosion Science, 2016. **111**: p. 583-595.
- [31]. Zorica, T., M. Petre, and G. Boško, *Identification and spectra-structure determination of soil minerals: Raman study supported by IR spectroscopy and X-ray powder diffraction*. Journal of Raman Spectroscopy, 2010. **41**(5): p. 582-586.
- [32]. Morris, W., A. Vico, and M. Vázquez, *Chloride induced corrosion of reinforcing steel evaluated by concrete resistivity measurements*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(25): p. 4447-4453.
- [33]. Yonezawa, T., V. Ashworth, and R.P.M. Procter, *Pore Solution Composition and Chloride Effects on the Corrosion of Steel in Concrete*. CORROSION, 1988. **44**(7): p. 489-499.
- [34]. Mundra, S., et al., *Chloride-induced corrosion of steel rebars in simulated pore solutions of alkali-activated concretes*. Cement and Concrete Research, 2017. **100**: p. 385-397.
- [35]. Angst, U., et al., *Critical chloride content in reinforced concrete — A review*. Cement and Concrete Research, 2009. **39**(12): p. 1122-1138.
- [36]. Elsener, B., *Corrosion of Steel in Concrete*, in *Materials Science and Technology*. 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [37]. Glass, G.K. and N.R. Buenfeld, *The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete*. Corrosion Science, 1997. **39**(5): p. 1001-1013.
- [38]. Glass, G.K., B. Reddy, and N.R. Buenfeld, *The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete*. Corrosion Science, 2000. **42**(11): p. 2013-2021.
- [39]. Robineau, M., et al., *Galvanic corrosion of carbon steel in anoxic conditions at 80°C associated with a heterogeneous magnetite (Fe₃O₄)/mackinawite (FeS) layer*. Electrochimica Acta, 2017. **255**(Supplement C): p. 274-285.
- [40]. Rahal, C., et al., *Olive leaf extract as natural corrosion inhibitor for pure copper in 0.5M NaCl solution: A study by voltammetry around OCP*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016. **769**(Supplement C): p. 53-61.
- [41]. Akkouche, R., et al., *Influence of soil moisture on the corrosion processes of carbon steel in artificial soil: Active area and differential aeration cells*. Electrochimica Acta, 2016. **213**(Supplement C): p. 698-708.

- [42]. Akkouche, R., et al., *Electrochemical Monitoring of Steel/Soil Interfaces during Wet/Dry Cycles*. Journal of The Electrochemical Society, 2017. **164**(12): p. C626-C634.
- [43]. Enning, D., et al., *Marine sulfate-reducing bacteria cause serious corrosion of iron under electroconductive biogenic mineral crust*. Environmental Microbiology, 2012. **14**(7): p. 1772-1787.
- [44]. White, S.N., *Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals*. Chemical Geology, 2009. **259**(3-4): p. 240-252.
- [45]. Saheb, M., et al., *Multiseccular corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils: Characterisation of corrosion system on archaeological artefacts*. Materials and Corrosion, 2009. **60**(2): p. 99-105.
- [46]. Rémazeilles, C., et al., *Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts: characterisation of iron(II) sulfides by Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 2010. **41**(11): p. 1425-1433.
- [47]. Rickard, D. and G.W. Luther, *Chemistry of Iron Sulfides*. Chemical Reviews, 2007. **107**(2): p. 514-562.
- [48]. Yamaguchi, S. and H. Wada, *Aging of colloidal iron sulfide*. Journal of Colloid and Interface Science, 1972. **40**(3): p. 477-478.
- [49]. Schoonen, M.A.A. and H.L. Barnes, *Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991. **55**(6): p. 1505-1514.
- [50]. Li, Y., R.A. van Santen, and T. Weber, *High-temperature FeS-FeS₂ solid-state transitions: Reactions of solid mackinawite with gaseous H₂S*. Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(11): p. 3151-3162.
- [51]. Arntson, R.H., F.W. Dickson, and G. Tunell, *Systems S-Na 2 O-H 2 O and S-H 2 O--Application to the mode of origin of natural alkaline polysulfide and thiosulfate solutions*. American Journal of Science, 1960. **258**(8): p. 574-582.
- [52]. Harmandas, N.G. and P.G. Koutsoukos, *The formation of iron(II) sulfides in aqueous solutions*. Journal of Crystal Growth, 1996. **167**(3): p. 719-724.
- [53]. Hunger, S. and L.G. Benning, *Greigite: a true intermediate on the polysulfide pathway to pyrite*. Geochemical Transactions, 2007. **8**: p. 1-1.
- [54]. Wilkin, R.T. and H.L. Barnes, *Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996. **60**(21): p. 4167-4179.
- [55]. Benning, L.G., R.T. Wilkin, and H.L. Barnes, *Reaction pathways in the Fe-S system below 100°C*. Chemical Geology, 2000. **167**(1): p. 25-51.
- [56]. Hunger, S., et al., *The formation and preservation of greigite*. Vol. 70. 2006.
- [57]. Jaffel, H., *Multi-scales characterization of porous materials in evolution : case of plaster*. 2006, Ecole Polytechnique X.
- [58]. Rong, Y., et al. *Hydrothermal recrystallization of alpha calcium hemihydrate from gypsum: effect of temperature and solid content on the kinetics and morphology of the product*. in SFGP 2017 - 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés. 2017. Nancy, France: SFGP.

Chapitre V : Comportement de l'acier au contact d'un milieu hétérogène MREA/argilites

1. ETUDE DU COUPLAGE ZRA ENTRE UNE ELECTRODE D'ACIER API 5L X65 RECOUVERTE DE MREA ET UNE ELECTRODE D'ACIER API 5L X65 RECOUVERTE D'ARGILITES.....	202
1.1. PROTOCOLE D'ESSAI	202
1.2. RESULTATS ELECTROCHIMIQUES.....	202
1.3. RESULTATS RAMAN	204
1.4. OBSERVATIONS VISUELLES	207
2. ESSAIS DE LONGUES DUREES (6 MOIS) EN MILIEU HETEROGENE MREA/ARGILITES	208
2.1. CELLULE 3 : MILIEU HETEROGENE MREA/ARGILITES.....	208
2.1.1. Résultats Raman et DRX	210
2.1.2. Pertes de masse	215
2.1.3. Observations microscopiques et profilométrie.....	217
2.1.4. MEB	220
3. CONCLUSIONS	222

Introduction :

Dans ce chapitre, les résultats présentés concernent le comportement de l'acier du chemisage dont une grande partie de la surface est au contact du matériau de remplissage, le reste étant au contact des argilites. Pour rappel, il est prévu que les tronçons du chemisage soient posés directement sur les argilites des alvéoles HA. Le matériau de remplissage sera par la suite injecté pour combler le vide présent entre la surface du chemisage et la roche. Ainsi, des zones peu étendues du chemisage seront au contact des argilites, tandis que le reste de la surface sera au contact du matériau de remplissage. Il est également probable que des débris d'excavation soient directement au contact de l'acier. Les zones de l'acier au contact des argilites pourraient se recouvrir de produits de corrosion différents des zones au contact du matériau de remplissage, pouvant ainsi créer une pile de corrosion.

La première partie de ce chapitre traite par conséquent, du couplage susceptible de se former entre une électrode recouverte d'argilites et une électrode recouverte de MREA. Ainsi, 3 essais de couplage en mode ZRA ont été réalisés durant 26 jours dans la solution désaérée simplifiée et représentative de Bure déjà utilisée pour les études présentées en paragraphe 1 et 2 du chapitre IV et des études antérieures [1, 2]. Les suivis du potentiel et de la densité de courant de couplage sont présentés. Des estimations de vitesse de corrosion sont données dans le cas du couplage présentant les plus grands courants galvaniques. La seconde partie de ce chapitre synthétise les résultats obtenus lors d'essais de 6 mois, où l'acier a été au contact des argilites et du matériau de remplissage et en présence de la solution de saturation 6 simulant un comportement d'hétérogénéité d'interface. Différents rapports de surface ont été testés dans le but d'évaluer l'impact de ce paramètre sur les phénomènes de couplage et le comportement du système.

1. Etude du couplage ZRA entre une électrode d'acier API 5L X65 recouverte de MREA et une électrode d'acier API 5L X65 recouverte d'argilites

1.1. Protocole d'essai

Les essais de couplage galvanique ont été réalisés selon les différentes étapes suivantes :

- 1^{ère} étape : 3 électrodes d'acier API 5L X65 ont été recouvertes de matériau de remplissage fraîchement coulé sur la surface de l'acier comme présenté lors des essais de 30 jours au paragraphe 2.2 du chapitre IV (Figure 9). Ces électrodes (MREA 4, 5 et 6) ont ensuite été placées dans une atmosphère proche de 100% d'humidité relative à température ambiante durant 8 semaines, temps nécessaire à la prise du MREA.
- 2^{ème} étape : 3 électrodes d'acier API 5L X65 ont été recouvertes d'une couche d'argilites broyées (Argilites 1, 2 et 3) quelques minutes avant le lancement de l'essai.
- 3^{ème} étape : les électrodes MREA 4, 5 et 6 (recouvertes d'une couche de MREA) et les électrodes argilites 1, 2 et 3 (recouvertes d'une couche d'argilites) ont été placées par paires dans un même électrolyte (0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃, pH = 7) en conditions désaérées à 80°C pour effectuer un couplage en mode ZRA (Zero Resistance Ammeter). Le potentiel et la densité de courant ont été suivis durant toute la durée de l'essai.

3 essais de couplages ont été réalisés selon le Tableau V-1 :

Solution	Electrode recouverte d'argilites	Electrode recouverte de MREA
0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO ₃ A pH = 7 ; 80°C	Argilites 1	MREA 4
	Argilites 2	MREA 5
	Argilites 3	MREA 6

Tableau V-1 : couplage entre électrodes recouvertes d'argilites et de matériau de remplissage (MREA)

Les électrodes recouvertes d'argilites ont été placées en position d'électrodes de travail, tandis que les électrodes recouvertes de matériau de remplissage ont été placées en position de contre-électrode.

1.2. Résultats électrochimiques

Les courbes de suivi du potentiel en fonction du temps sont présentées en Figure V-1 :

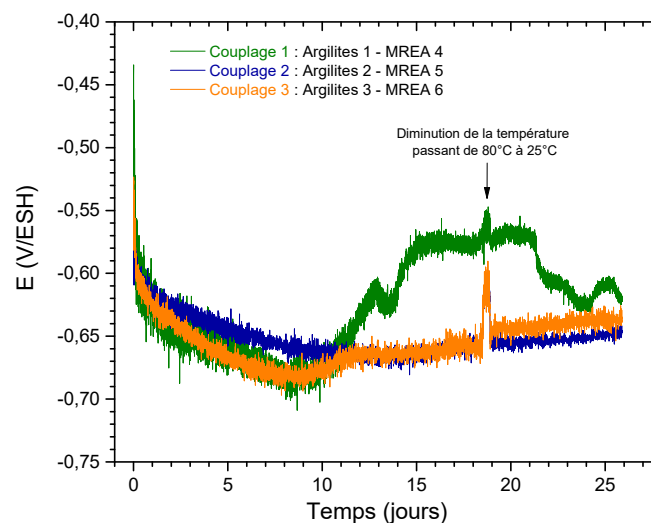


Figure V-1 : superposition des suivis du potentiel en fonction du temps pour les 3 expériences de couplage réalisées en solution désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à 80°C

Les 3 expériences ont produit des résultats très similaires. Durant les 10 premiers jours de l'essai, le potentiel de couplage diminue passant de -0,550 à -0,680 V/ESH. Cette diminution correspond très certainement à la consommation de l'oxygène résiduel présent au sein du matériau de remplissage et de la couche d'argilites. Ainsi, le phénomène observé durant les 10 premiers jours d'essai traduit très certainement l'évolution du système vers des conditions de plus en plus désaérées. Après le 10^{ème} jour, le potentiel du couplage 1 augmente rapidement en 5 jours passant de -0,680 à -0,580 V/ESH, tandis que celui des couplages 2 et 3 augmente lentement jusqu'à la fin de l'essai passant de -0,680 à -0,640 V/ESH. Ce phénomène peut être dû à la croissance d'une couche de produits de corrosion à la surface d'une au moins des deux électrodes. En fin d'essai, après le jour 22, le potentiel du couplage 1 diminue et se rapproche de celui des deux autres couplages pour atteindre -0,630 V/ESH.

Les courbes montrant l'évolution du courant galvanique en fonction du temps sont présentées en Figure V-2. Il apparaît que ce courant est globalement positif, ce qui signifie que l'électrode se comportant comme anode est celle recouverte d'argilites. Ainsi, l'augmentation du potentiel de couplage est certainement liée à la formation d'une couche de produits de corrosion à l'interface acier/argilites.

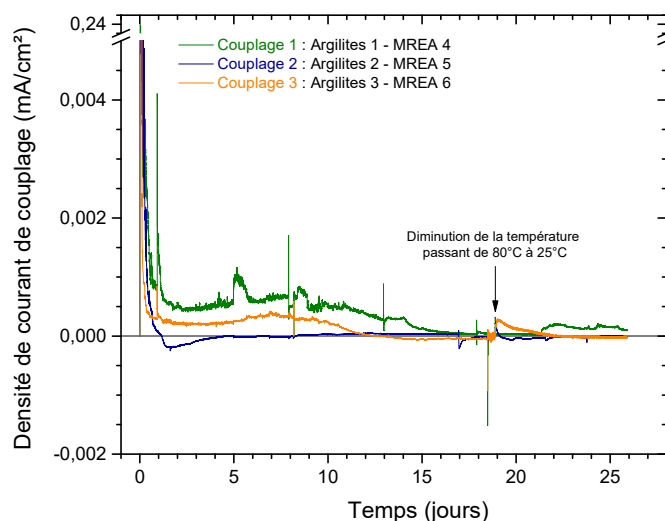


Figure V-2 : superposition des suivis de la densité de courant de couplage en fonction du temps pour les 3 expériences réalisées en solution désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à 80°C

Lors du lancement de l'essai, la densité de courant de couplage a été mesurée pour le couplage 1 autour de 0,240 mA/cm². Elle a ensuite diminué de façon significative après quelques heures d'immersion. La valeur initiale correspond plus à la mise en équilibre du système, qu'au courant existant entre les 2 électrodes. Il est probable que ce courant soit associé à la réduction du dioxygène dissous initialement présent dans les couches de MREA et d'argilites. Après un jour d'essai, la densité de courant de couplage est d'environ 0,5 µA/cm² pour les couplages 1 et 3, tandis qu'elle est pratiquement nul pour le cas du couplage 2. Après 15 jours d'essai, le courant devient négligeable et le reste jusqu'à la fin de l'essai.

Les effets galvaniques initiaux, où l'électrode recouverte d'argilites est anode, peuvent avoir plusieurs origines qui ne s'excluent pas mutuellement. Tout d'abord, ce phénomène pourrait être dû au fait que la surface de l'acier au contact du matériau de remplissage est recouverte d'un film plus ou moins protecteur rendant ainsi la surface plus noble. En effet, il a été vu dans le chapitre IV, qu'après les 8 semaines de prise du MREA, un film passif plus ou moins instable se formait à la surface de l'acier. A défaut c'est une couche plus ou moins protectrice de magnétite/sulfures de fer qui se forme. A l'inverse, les électrodes argilites ont été couplées aux électrodes MREA dès leur préparation et leur surface d'acier nu, non recouverte d'une couche de produits de corrosion formée au préalable, qui est certainement beaucoup plus réactive. Par ailleurs, les milieux ont initialement des pH différents, l'interface acier/MREA est au départ à un pH voisin de 10,5, tandis que l'interface acier/argilites est à un pH neutre. Enfin, le

phénomène pourrait aussi être associé à une différence notable des concentrations en oxygène dissous résiduel.

Des vitesses de corrosion instantanées et moyennées liées au couplage ont été estimées à partir des valeurs les plus défavorables obtenues pour le couplage 1 (Argilites 1 – MREA 4) et sont présentées dans le Tableau V-2 :

Temps d'essai	Densité de courant de couplage (A/cm ²)	V _{corr} instantanée (µm/an)	Quantité de charges (C)	V _{corr} moyenne (µm/an)
1 jour	7,04 x 10 ⁻⁷	8	0,49	37
6 jours	5,99 x 10 ⁻⁷	7	0,62	8
25 jours	1,74 x 10 ⁻⁷	2	0,83	3

Tableau V-2 : estimation des vitesses de corrosion en fonction du temps pour le couplage des électrodes acier/argilites et acier/MREA

La vitesse de dégradation associée aux effets du couplage a été estimée à 8 µm/an dans le cas du couplage 1 au jour 1. La vitesse moyenne calculée à partir de la quantité de charges, vaut quant à elle 37 µm/an, et est due aux réactions d'oxydation du fer et à la réduction du dioxygène résiduel au sein du matériau de remplissage dans les premiers instants. A partir du jour 15, elle devient faible, c'est-à-dire autour de 2 µm/an. Autrement dit aucune pile de corrosion durable n'est observée.

1.3. Résultats Raman

Des caractérisations par micro-spectroscopie Raman ont été réalisées dans le but de connaître la nature des produits de corrosion présents à la surface de chaque électrode. La synthèse des résultats obtenus est présentée dans le Tableau V-3 :

Couplage	API 5L X65 + argilites	API 5L X65 + MREA
Argilites 1 MREA 4	Mackinawite partiellement oxydée ; mackinawite ; magnétite ; calcite	Magnétite ; mackinawite ; goethite ; calcite ; rouille verte ; lépidocrocite ; quartz ; espèce sulfatée ; gypse
Argilites 2 MREA 5	Mackinawite ; mackinawite partiellement oxydée	Mackinawite ; magnétite ; ferrihydrite ; calcite ; rouille verte
Argilites 3 MREA 6	Magnétite et mackinawite partiellement oxydée ; mackinawite	Mackinawite partiellement oxydée ; mackinawite nanocristalline ; magnétite ; calcite ; greigite

Tableau V-3 : récapitulatif des analyses par micro-spectroscopie Raman après couplage pour chaque électrode testée

Les produits de corrosion majoritaires sont présentés en gras.

D'une manière générale, la surface des électrodes recouvertes d'argilites présente après couplage une couche de produits de corrosion majoritairement composée de mackinawite partiellement oxydée. Comme l'a montré dans sa thèse, A. Romaine [3], l'obtention de la mackinawite s'explique par la présence de pyrite dans les argilites, qui constitue une source potentielle d'espèces sulfures. Les spectres des Figure V-3A et 3B montrent les pics caractéristiques de la mackinawite partiellement oxydée. Cette oxydation se produit probablement durant l'analyse effectuée au contact de l'air. Les pics de la magnétite sont également observés sur le spectre de la Figure V-3B. La magnétite n'a été identifiée que sur les électrodes argilites 1 et 3, et toujours en association avec la mackinawite. La calcite a été identifiée ponctuellement sur la surface de l'électrode argilites 1 (Figure V-3D). Ce composé est l'un des constituants des argilites.

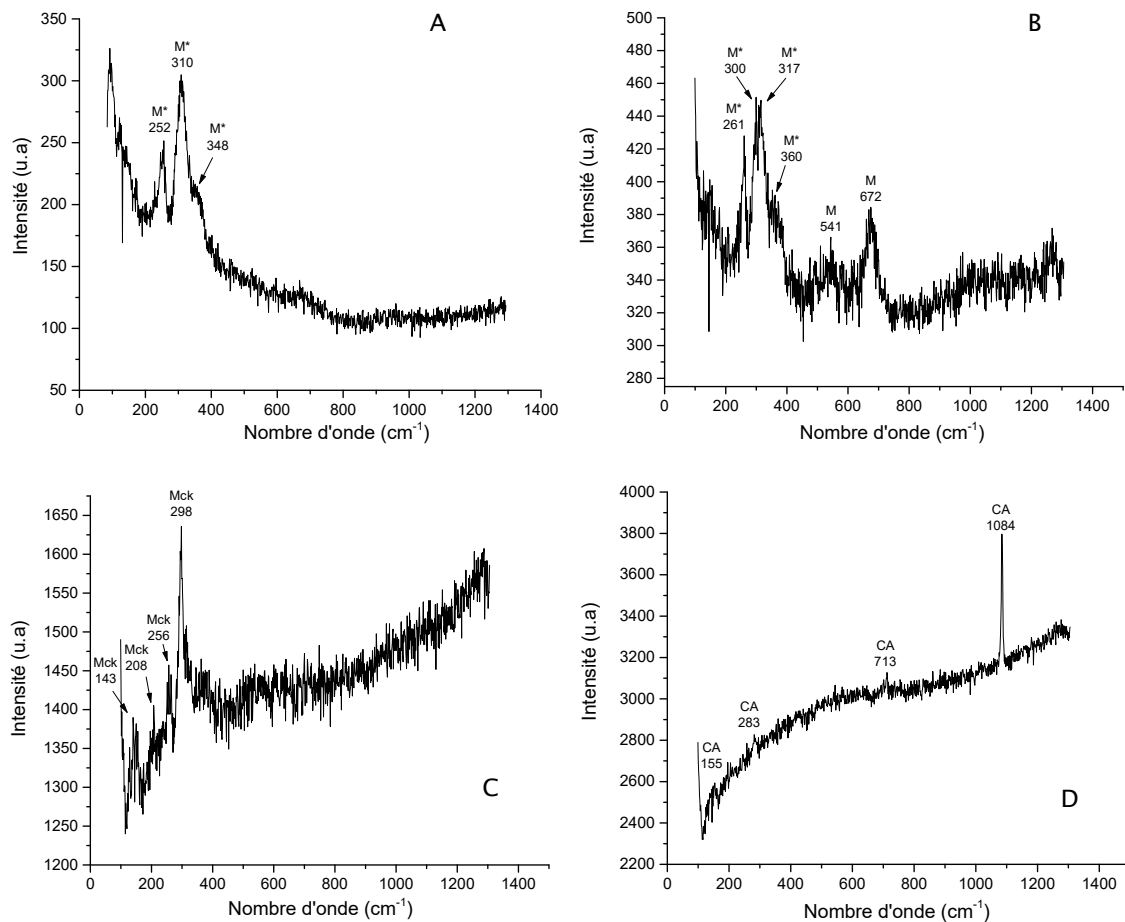


Figure V-3 : spectres issus de l'analyse Raman de la couche de produits de corrosion recouvrant la surface des électrodes d'acier API 5L X65 1, 2 et 3 recouvertes d'argilites après 26 jours de couplage en mode ZRA M* : mackinawite partiellement oxydée (électrodes argilites 1, 2 et 3) ; Mck : mackinawite (électrodes argilites 1, 2 et 3) ; M : magnétite (électrodes argilites 1 et 3) ; CA : calcite (électrode argilites 1)

La surface des électrodes recouvertes de MREA présente une couche de produits de corrosion hétérogène. En effet, de nombreux produits de corrosion ont été identifiés pour les 3 électrodes. La magnétite et la mackinawite partiellement oxydée apparaissent majoritaires. Ils ont été observés soit ensemble, soit séparément comme le montrent les Figure V-4A (magnétite + mackinawite) et 4B (magnétite seule). La mackinawite a également été retrouvée sous la forme nanocristalline (spectre non présenté). La greigite a été observée seulement sur l'électrode 6. La formation de ces composés est due à la présence de sulfures au sein du matériau de remplissage comme discuté précédemment. L'inhomogénéité des couches de produits de corrosion sur les 3 électrodes suggère une nouvelle fois que la distribution de ces sulfures au sein du matériau de remplissage est hétérogène. Ce résultat est cohérent avec ceux décrits en chapitre IV.

Plus ponctuellement, la calcite présente dans la composition du matériau de remplissage a été identifiée. La goéthite (α -FeOOH), un composé du Fe(III), a été trouvée localement sur la surface de l'électrode 4. Sa formation n'est possible qu'en milieu aéré et témoigne que l'oxygène dissous au sein de la couche de MREA a pu atteindre localement le voisinage de la surface métallique, nécessairement durant les 8 semaines de prise, puisque l'essai de couplage est réalisé en condition désaérée.

Des traces de ferrihydrite, de lépidocrocite et de rouille verte ont été mises en évidence sur les électrodes 4 et 5 (Figure V-4E et 4F). La présence de ces trois produits de corrosion est due à l'oxydation par l'oxygène de composés à base de Fe(II), notamment FeS. Cette oxydation a pu survenir lors de l'analyse des éprouvettes. Du gypse, provenant du matériau de remplissage et déjà observé dans les analyses

Raman et MEB lors des essais de 6 mois présentés dans le chapitre IV, a été également identifié (Figure V-4E). Enfin, il a été observé la présence d'espèces sulfates en présence de la calcite et de la greigite (Figure V-4C). Ces ions sulfates sont peut-être adsorbés à la surface des cristaux de calcite et/ou de greigite.

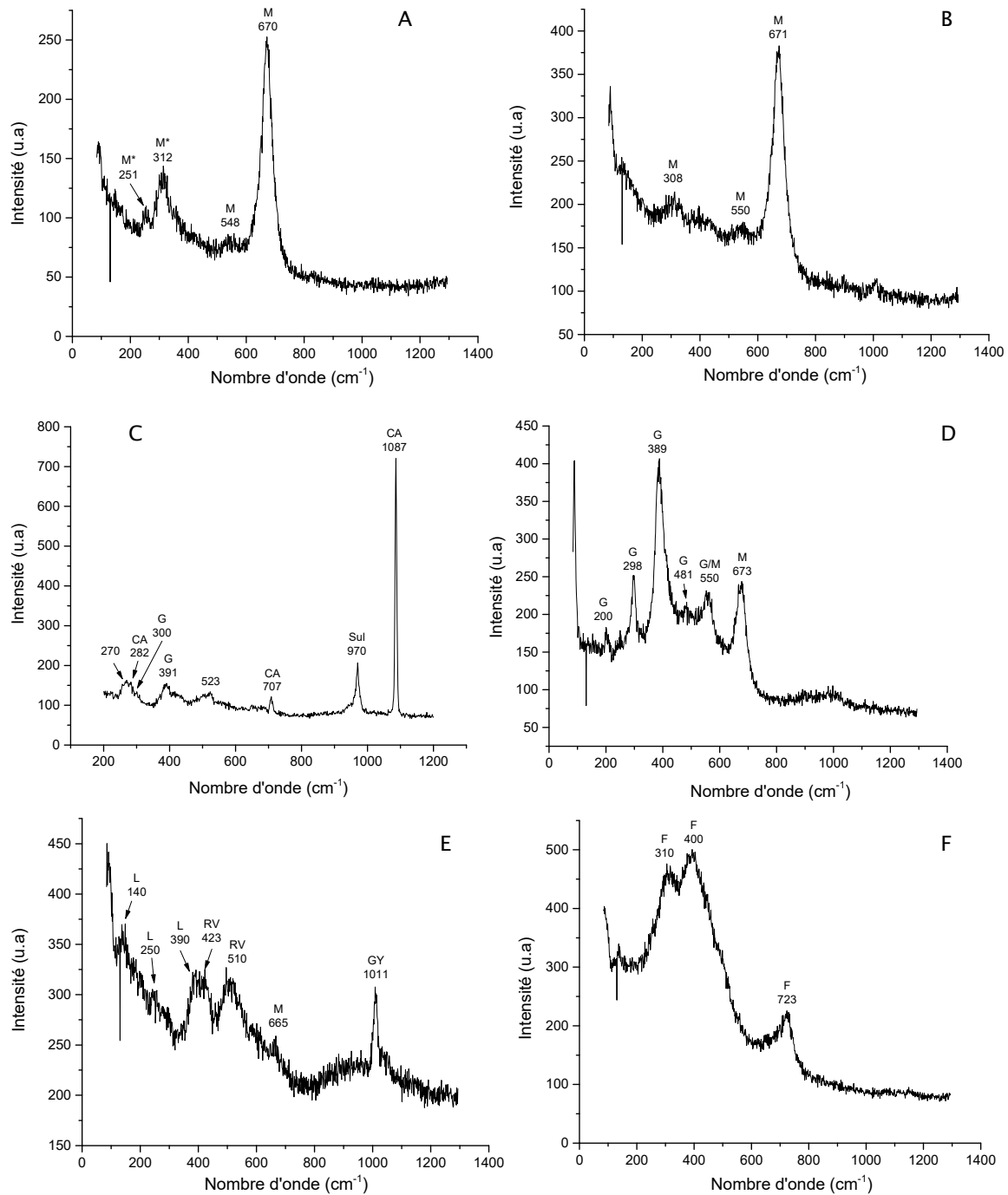


Figure V-4 : spectres issus de l'analyse Raman de la couche de produits de corrosion recouvrant la surface des électrodes d'acier API 5L X65 4, 5 et 6 recouvertes de MREA après 26 jours de couplage en mode ZRA ; M* : mackinawite partiellement oxydée (électrodes 4, 5 et 6) ; M : magnétite (électrodes 4, 5 et 6) ; CA : calcite (électrodes 4, 5 et 6) ; G : goethite (électrode 4) ; L : lépidocrocite (électrode 4) ; RV : rouille verte (électrode 4) ; F : ferrihydrite (électrode 5) ; Sul : espèce sulfate (électrode 4) ; GY : gypse (électrode 4)

1.4. Observations visuelles

Des observations après les essais de couplage, ainsi qu'après desquamation ont été réalisées pour chaque électrode et sont répertoriées dans le Tableau V-4.

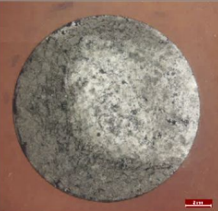


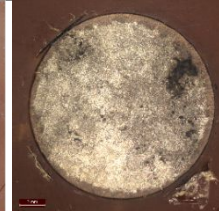



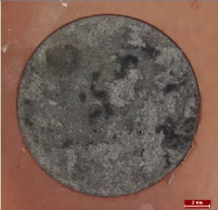



	Après essai ZRA	Après desquamation	Après essai ZRA	Après desquamation
	Argilites 1		MREA 4	
Couplage 1				
	Argilites 2		MREA 5	
Couplage 2				
	Argilites 3		MREA 6	
Couplage 3				

Tableau V-4 : observations réalisées dans le cadre de l'étude du couplage entre des électrodes d'acier API 5L X65 recouvertes d'argilites et de matériau de remplissage dans la solution désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 à 80°C

D'une manière générale, les observations après les 26 jours de couplage montrent la formation d'une couche de produits de corrosion pour toutes les électrodes, que ce soient celles recouvertes d'argilites ou celles recouvertes du matériau de remplissage. Les électrodes recouvertes de MREA ne se sont donc pas passivées. Visuellement, toutes les couches formées semblent hétérogènes avec la présence de zone grises claires et foncées pour celles formées à l'interface acier/argilites et une surface noire avec des zones plus claires pour celles formées à l'interface acier/MREA. Les analyses par micro-spectroscopie Raman ont d'ailleurs confirmé ce point. Après desquamation, il semblerait que les électrodes MREA soient plus corrodées que les électrodes argilites. Cependant, cette constatation n'est pas cohérente avec les mesures électrochimiques où le courant était positif, signifiant alors que les électrodes argilites se comportaient comme des anodes dans le système. Il est utile ici de rappeler pour comprendre ce phénomène que les mesures de courant en mode ZRA ne prennent pas en compte la corrosion propre de l'acier au contact de son milieu. En effet, seul le courant de couplage, c'est-à-dire le courant passant d'une électrode à l'autre, est mesuré. Plus important, il faut rappeler que les électrodes MREA sont demeurées 8 semaines en conditions aérées proche de 100% d'humidité relative avant l'expérience de couplage. Les valeurs de densité de courant de couplage entre les deux électrodes sont néanmoins faibles, comme en témoignent les vitesses de corrosion instantanée comprise entre 8 et 2 $\mu\text{m}/\text{an}$ au jour 1 et 25. Par conséquent, les phénomènes cathodiques se produisant au niveau des électrodes MREA ralentissent faiblement la corrosion de l'électrode elle-même immergée dans la solution de test à 80°C. Rappelons également, que les essais au contact du matériau de remplissage ont montré que dans la plupart des cas, la surface de l'acier présentait une couche contenant des zones actives et

des zones passives. Ainsi, cette couche instable et hétérogène, composée de magnétite et de mackinawite entraîne durant l'essai de 26 jours, et peut être également durant les 8 semaines de prise, la dégradation de la surface de l'acier.

Les dégradations observées sur les électrodes recouvertes du matériau de remplissage ne sont donc pas associées au couplage avec les électrodes argilites et témoignent qu'un processus de corrosion actif a eu lieu durant l'essai de 26 jours pouvant également inclure la période de prise de 8 semaines.

2. Essais de longues durées (6 mois) en milieu hétérogène MREA/argilites

Dans le cadre des essais de longues durées présentés en chapitre IV, où le comportement de l'acier au contact du matériau de remplissage a été étudié avec des solutions simulant le court terme (cellule 1) et le long terme (cellule 2), l'acier est, dans cette partie, étudié en présence du matériau de remplissage et des argilites (cellule 3). Pour cela, les éprouvettes d'acier ont été positionnées au contact du matériau de remplissage selon 3 rapports de surface :

- 90 % de la surface de l'éprouvette en contact du matériau de remplissage et 10% en contact des argilites (**90/10**)
- 50 % de la surface de l'éprouvette en contact du matériau de remplissage et 50% en contact des argilites (**50/50**)
- 10 % de la surface de l'éprouvette en contact du matériau de remplissage et 90% en contact des argilites (**10/90**)

Pour chaque rapport de surface, 2 éprouvettes ont été testées. Pour rappel, après les 8 semaines de prise du matériau de remplissage dans une atmosphère proche de 100% d'humidité relative, permettant également le maintien des éprouvettes, les argilites et la solution 6 de pH = 7,2 à 25°C simulant l'hétérogénéité d'interface ont été versées dans la cellule 3.

Cette seconde partie du présent chapitre V décrit les caractérisations des éprouvettes d'acier après les 6 mois de test effectuées selon le Tableau V-5.

Cellule	N° éprouvette	RAMAN et DRX	Perte de masse	Observations microscopiques	MEB	En attente
3	26, 27 et 30	X	X	X		
	25				X	
	28 et 29					X

Tableau V-5 : caractérisations des éprouvettes d'acier API 5L X65 après 6 mois d'essais en solution 6

2.1. Cellule 3 : milieu hétérogène MREA/argilites

Après les 8 semaines de prise du matériau de remplissage, des mesures de la surface réelle émergée (surface qui sera en contact des argilites) ont été réalisées pour chaque éprouvette. Une représentation fidèle des éprouvettes au contact des 2 milieux est présentée en Figure V-5.

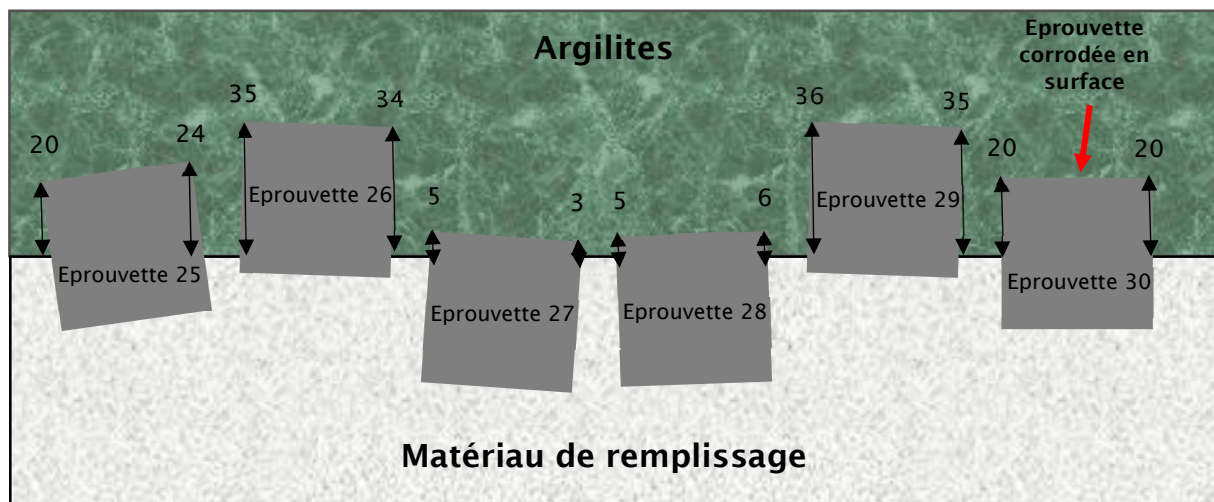


Figure V-5 : rapports de surface réelle des éprouvettes d'acier API 5L X65 au contact du matériau de remplissage et des argilites pour la cellule 3

La surface réelle des éprouvettes d'acier en contact avec le matériau de remplissage a été calculée. Ainsi les rapports réels argilites/MREA sont répertoriés dans le Tableau V-6 :

Eprouvettes	25	26	27	28	29	30
% théorique (MREA/argilites)	50/50	10/90	90/10	90/10	10/90	50/50
% réel (MREA/argilites)	45/55	14/86	90/10	86/14	11/89	50/50

Tableau V-6 : comparaison après calcul des rapports de surface théoriques et réels de l'acier au contact du matériau de remplissage et des argilites

Avant la mise en place du bloc de matériau de remplissage contenant les éprouvettes dans la cellule, il a été observé comme montré en Figure V-6 que l'éprouvette 30 était recouverte de produits de corrosion de couleur noir-orangé et que l'éprouvette 29 présentait quelques traces de ces mêmes produits. Les conditions permettant la prise du MREA, à savoir 100% d'humidité relative à température ambiante, et les observations visuelles laissent penser que la surface de cette éprouvette est recouverte d'une couche d'oxyhydroxyde de fer [4] formée selon l'équation suivante :



L'éprouvette a pu être recouverte d'un film mince d'électrolyte provoquant la formation d'une couche de produits de corrosion. En solutions fortement aérées, il a été démontré que la lépidocrocite γ -FeOOH était le produit de corrosion majoritairement formé, tandis que dans des solutions avec peu d'oxygène, il s'agissait de la magnétite Fe_3O_4 [4]. Par la suite, il est possible que la lépidocrocite se transforme en goethite (α -FeOOH), thermodynamiquement plus stable, par un mécanisme de dissolution/reprécipitation [5, 6].

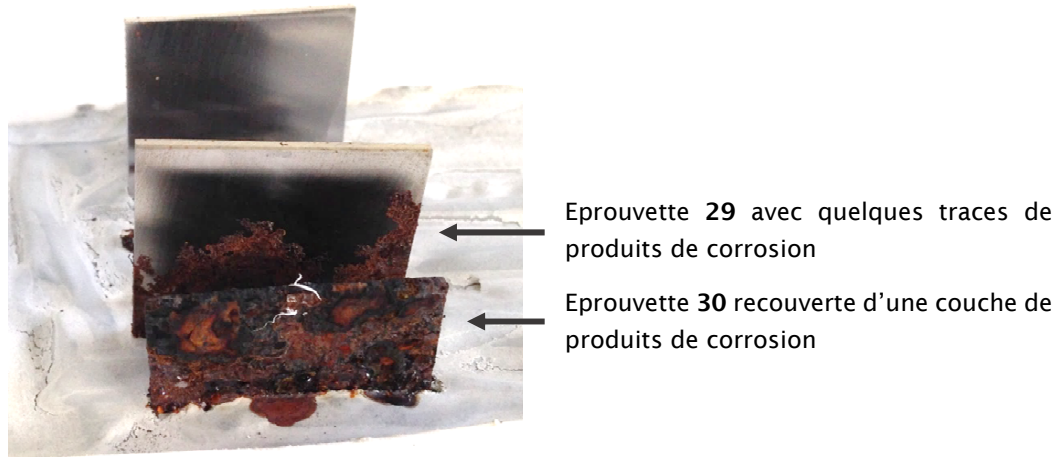


Figure V-6 : photographie des éprouvettes 29 (11% MREA - 89% argilites) et 30 (50% MREA - 50% argilites), après les 8 semaines de prise du matériau de remplissage dans une atmosphère proche de 100% d'humidité relative à température ambiante

Dans la suite, les éprouvettes 26, 27 et 30 ont été caractérisées par micro-spectroscopie Raman, DRX et mesures de pertes de masse. L'éprouvette 25 a par ailleurs été caractérisée en coupe transverse au MEB.

2.1.1. Résultats Raman et DRX

Les produits identifiés à la surface des éprouvettes 26, 27 et 30 lors des analyses par micro-spectroscopie Raman sont listés dans le Tableau V-7.

Eprouvette 26 (14% MREA - 86% argilites)		
	Face 1 (gravée)	Face 2 (non gravée)
Produit majoritaire	mackinawite	Mackinawite
Produits ponctuels	magnétite, greigite, mackinawite partiellement oxydée, mackinawite nanocristalline	greigite, rouille verte, sulfure de fer (non identifié), magnétite, mackinawite partiellement oxydée
Eprouvette 27 (90% MREA - 10% argilites)		
	Face 1 (gravée)	Face 2 (non gravée)
Produit majoritaire	magnétite	Magnétite
Produits ponctuels	mackinawite, mackinawite partiellement oxydée, mackinawite nanocristalline, goethite, soufre α -S ₈	mackinawite nanocristalline, anhydrite, goethite, espèces sulfatées, gypse, lépidocrocite
Eprouvette 30 (50% MREA - 50% argilites)		
	Face 1 (gravée)	Face 2 (non gravée)
Produits majoritaires	mackinawite nanocristalline, magnétite	mackinawite nanocristalline, magnétite
Produits ponctuels	mackinawite, rouille verte, lépidocrocite, chukanovite, espèces sulfatées, anhydrite	goethite, lépidocrocite, chukanovite, ferrihydrite, espèces sulfatées

Tableau V-7 : récapitulatif des produits retrouvés à la surface des éprouvettes d'acier API 5L X65 26 (14% MREA - 86% argilites), 27 (90% MREA - 10% argilites) et 30 (50% MREA - 50% argilites) placées au contact d'un milieu hétérogène MREA/argilites saturé de la solution 6 pendant 6 mois à 80°C en conditions anoxiques

2.1.1.1. Eprouvette 26 (14% MREA - 86% argilites)

Le produit de corrosion majoritaire à la surface de l'éprouvette 26 est la mackinawite dont le spectre Raman est présenté en Figure V-7A. Cette dernière a été observée dans de nombreuses études concernant l'acier au contact des argilites [1, 3] et sa formation est due à la présence de pyrite (FeS_2) au sein de la roche. La mackinawite a également été identifiée ponctuellement sous les formes nanocristalline et partiellement oxydée, dont les spectres Raman, rappelons-le, diffèrent de celui de la mackinawite (bien) cristallisée et non oxydée de formule Fe^nS [7]. La greigite, majoritaire dans le cas des éprouvettes des cellules 1 et 2 présenté en chapitre IV, n'est cette fois-ci observée que ponctuellement. Comme expliqué au chapitre précédant, sa formation provient de la transformation de la mackinawite [8]. Ce résultat peut s'expliquer en admettant que le constituant majoritaire, c'est-à-dire la mackinawite, provient essentiellement de l'interaction fer/argilites et non de l'interaction fer/MREA, car l'acier était ici principalement au contact des argilites. La magnétite, également observée ponctuellement ici, a déjà été observée en présence d'argilites [1, 9, 10] mais aussi en présence du MREA (Cf. chapitre IV). Elle est identifiée via son pic principal à 671 cm^{-1} sur la Figure V-7B où elle est accompagnée par la mackinawite sous les formes nanocristalline et partiellement oxydée.

Les analyses DRX n'ont pas permis d'identifier les produits de corrosion et ne montrent en fait que les pics des constituants des argilites, à savoir, l'illite, la kaolinite, le quartz et la calcite (Figure V-8).

En conclusion, la couche de produits de corrosion s'avère majoritairement constituée d'un composé issu de l'interaction fer/argilites, en l'occurrence la mackinawite, une conséquence du fait que cette électrode était principalement en contact avec les argilites.

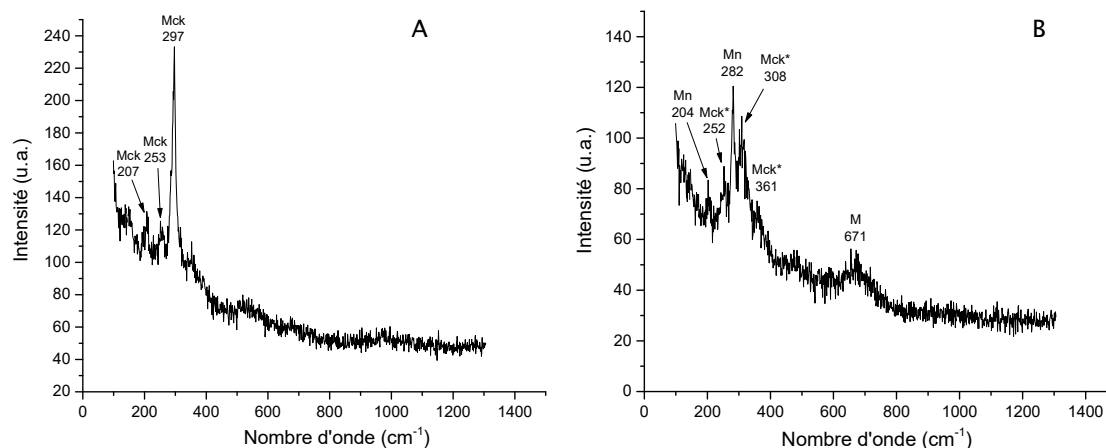


Figure V-7 : spectres issus de l'analyse Raman sur la surface de l'éprouvette 26 (14% MREA - 86% argilites); Mck : mackinawite ; Mck* : mackinawite partiellement oxydée ; Mn : mackinawite nanocristalline ; M : magnétite

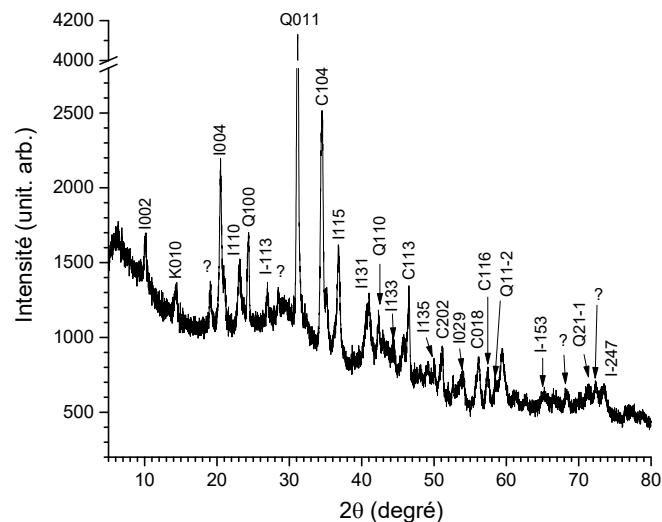


Figure V-8 : diffractogramme X réalisé sur la surface de l'éprouvette 26 (14% MREA - 86% argilites) : illite ; K : kaolinite ; Q : quartz ; C : calcite

2.1.1.2. Eprouvette 27 (90% MREA - 10% argilites)

Concernant l'éprouvette 27, la magnétite a été majoritairement identifiée (Figure V-9A). Sa formation est favorisée par l'alcalinité du matériau de remplissage ($\text{pH} \approx 10,75 \pm 0,1$) [11], avec lequel cette électrode a été principalement en contact. Le processus a probablement débuté durant les 8 semaines de prise en conditions d'humidité proche de la saturation. Rappelons que la magnétite peut également se former sur l'acier lorsqu'il est au contact des argilites [9]. Des zones de couleur noir-orangée ont été analysées comme étant de la lépidocrocite et de la goethite (Figure V-9B). Ces produits de corrosion ont pu se former durant les 8 semaines de prises, car leur formation ne peut avoir lieu qu'en présence d'oxygène [4],[12]. La mackinawite a été trouvée ponctuellement au sein de la couche de produits de corrosion. Elle a déjà été observée dans le cas des essais de 30 jours au contact du MREA dans une solution de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO_3 à $\text{pH} = 7$ à 80°C présenté au chapitre IV. Sa formation a été attribuée à la présence de soufre dans la composition du matériau de remplissage et plus précisément dans le ciment CEM III C. Des sulfates de calcium ont été identifiés sur la face 2 de l'éprouvette. Le gypse et l'anhydrite sont des composés pouvant provenir de la solution 6, mais également du MREA. Les pics caractéristiques du gypse à 414, 495, 1008 et 1136 cm^{-1} sont visibles sur la Figure V-9C. Ils sont accompagnés par ceux de la mackinawite nanocristalline et de la magnétite. Enfin, le composé non identifié de formule Fe_xS_y , déjà observé dans le cas des caractérisations des éprouvettes des cellules 1 et 2, a été retrouvé ici associé au soufre élémentaire. (Figure V-9D). Le pic supplémentaire situé 284 cm^{-1} n'a pas pu être interprété.

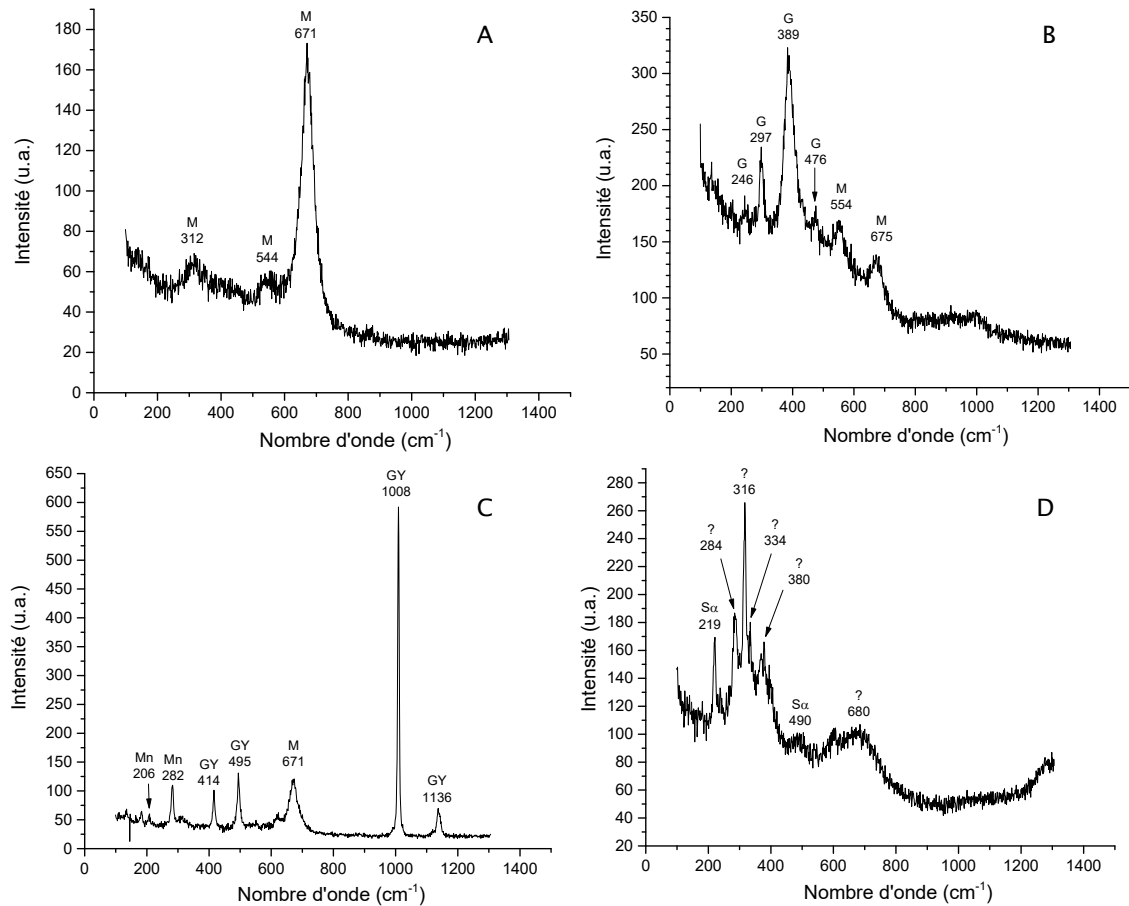


Figure V-9 : spectres issus de l'analyse Raman sur la surface de l'éprouvette 27 (90% MREA - 10% argilites); M : magnétite ; G : goéthite ; Mn : mackinawite nanocristalline ; S α : soufre élémentaire

Les informations complémentaires apportées par les analyses DRX (Figure V-10) ont permis de confirmer la présence de magnétite à la surface de l'éprouvette 27. Le gypse, déjà identifié par microspectroscopie Raman, est également retrouvé. La DRX a permis en outre d'identifier l'hydrotalcite, un autre constituant du matériau de remplissage.

En conclusion, la couche de produits de corrosion s'avère majoritairement constituée d'un composé issu de l'interaction fer/MREA, en l'occurrence la magnétite, une conséquence du fait que cette électrode était principalement en contact avec le matériau de remplissage.

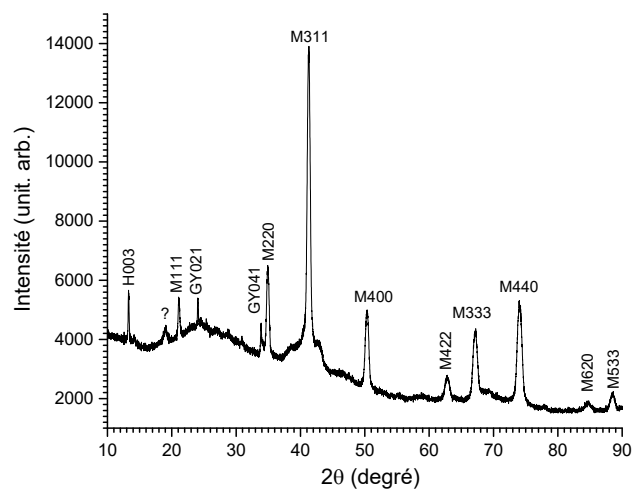


Figure V-10 : diffractogramme X réalisé sur la surface de l'éprouvette 27 (90% MREA - 14% argilites) ; M : magnétite ; GY : gypse ; H : hydrotalcite

2.1.1.3. Electrode 30 (50% MREA - 50% argilites)

Les caractérisations par micro-spectroscopie Raman réalisées sur la couche de produits de corrosion pour l'éprouvette 30 ont permis de mettre en évidence deux produits majoritaires, la mackinawite (nanocristalline) d'une part et la magnétite d'autre part. La rouille verte a été détectée, parfois associée à des espèces sulfates comme montré en Figure V-11A. Il s'agit probablement d'ions sulfates adsorbés sur les cristaux de rouille verte. Les analyses DRX (Figure V-12A) ont permis de déterminer la nature de cette rouille verte. Il s'agit du composé carbonaté $RV(CO_3^2)$. Elles ont également révélé la présence de deux autres produits de corrosion carbonatés, la sidérite $FeCO_3$ (Figure V-12A et Figure V-12B) et la chukanovite $Fe_2(OH)_2CO_3$ (Figure V-12B). Ces produits sont plutôt caractéristiques de la corrosion de l'acier au contact des argilites [1-3].

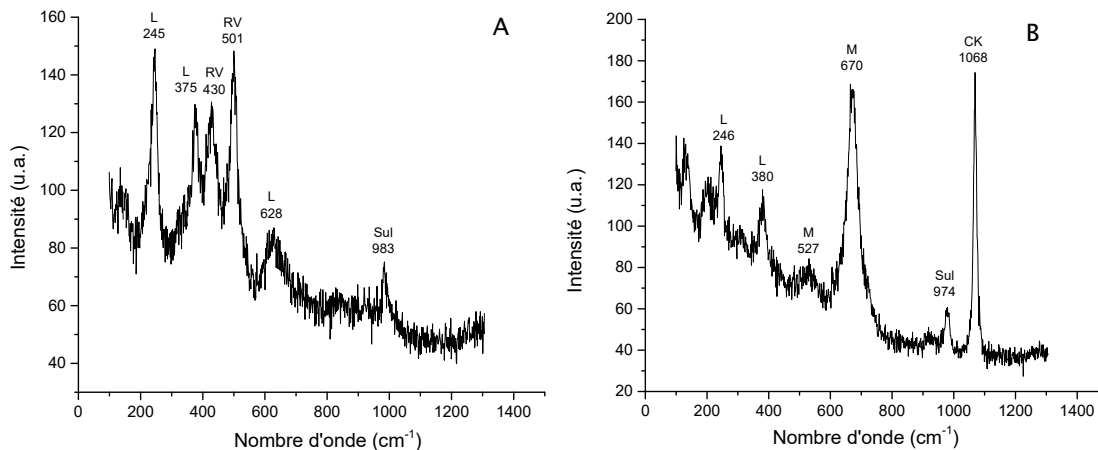


Figure V-11 : spectres issus de l'analyse Raman sur la surface de l'éprouvette 30 (50% MREA - 50% argilites); L : lépidocrocite ; RV : rouille verte ; M : magnétite ; G : goethite ; Mn : mackinawite nanocristalline ; Sα : soufre élémentaire

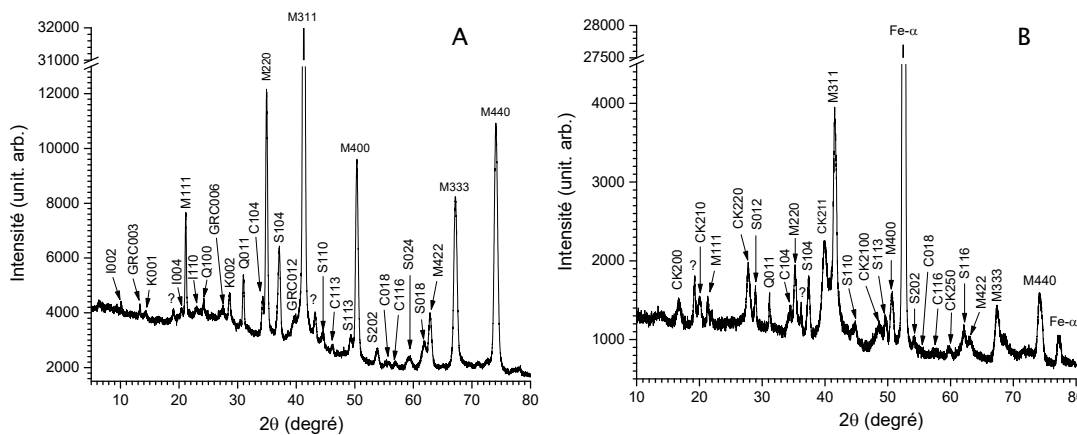


Figure V-12 : diffractogrammes X de la couche de produits de corrosion recouvrant l'éprouvette 30 (50% MREA - 50% argilites); I = illite ; K = kaolinite ; Q = quartz ; C = calcite ; D = dolomite ; S = sidérite ; CK = chukanovite ; M : magnétite ; GRC : rouille verte carbonatée

Des produits de corrosion du fer se formant généralement à l'atmosphère ont également été détectés. En effet, les pics caractéristiques de la lépidocrocite (Figure V-11A et B) et de la goethite (non représentée), ont été observés lors des analyses Raman. La formation de ces produits est très certainement le résultat d'une corrosion atmosphérique lors des 8 semaines de prise du MREA, où il est probable qu'une pellicule d'eau ait recouvert l'éprouvette. En effet, les observations présentées en Figure V-6 montrent très clairement la présence de produits noir-orangé caractéristiques des oxyhydroxydes de fer.

En conclusion, la couche de produits de corrosion est ici principalement constituée à la fois de composés provenant de l'interaction fer/MREA et de l'interaction fer/argilites. Ceci est lié au fait que les surfaces de contact acier/MREA et acier/argilites étaient dans ce cas équivalentes.

2.1.2. Pertes de masse

Des mesures de pertes de masses ont été réalisées sur les 3 éprouvettes (26, 27 et 30) après caractérisation Raman et DRX. Les résultats sont présentés en Figure V-13.

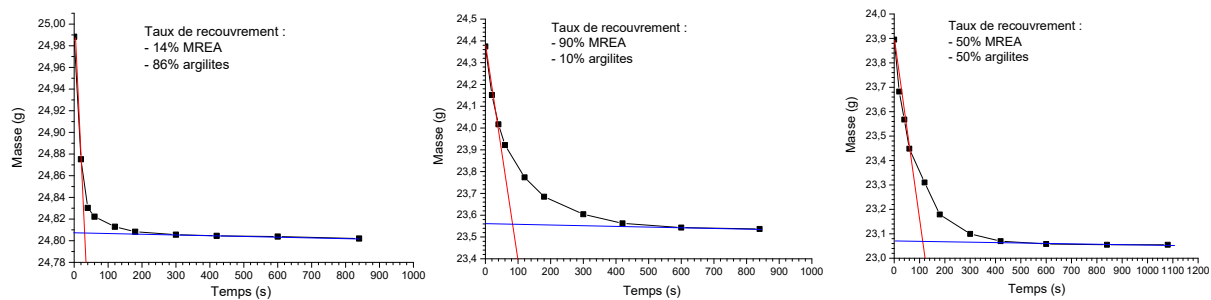


Figure V-13 : courbe de perte de masse de l'éprouvette 26 14% MREA - 86% argilites (à gauche), 27 90% MREA - 10% argilites (au centre) et 30 50% MREA - 50% argilites (à droite) en acier API 5L X65 après 6 mois de test (solution 6, 80°C, désaéré)

Les masses initiales des éprouvettes avant le début de l'essai sont : 25,2143 g (éprouvettes 26), 25,3001 g (éprouvette 27) et 25,2052 g (éprouvette 30). Après desquamation, la perte de masse pour les éprouvettes 26, 27 et 30 correspond à :

Éprouvette 26 : $25,2143 - 24,8073 = 0,4070$ g

Éprouvette 27 : $25,3001 - 23,5577 = 1,7424$ g

Éprouvette 30 : $25,2052 - 23,0765 = 2,1287$ g

Après calcul, la vitesse de corrosion est estimée à **30 $\mu\text{m}/\text{an}$** pour l'éprouvette 26 (14% MREA / 86% argilites), **128 $\mu\text{m}/\text{an}$** pour l'éprouvette 27 (90% MREA / 10% argilites) et **144 $\mu\text{m}/\text{an}$** pour l'éprouvette 30 (50% MREA / 50% argilites). Les observations macroscopiques qui ont suivi la desquamation ont montré dans la plupart des cas, une surface plus dégradée pour l'acier au contact du MREA. Ces observations présentées en Figure V-14 pour les faces gravées et en Figure V-15 pour les faces non gravées sont en accord avec les résultats de pertes de masse. En effet, l'éprouvette 26 avec 84 % de sa surface en contact avec les argilites présente la plus faible vitesse de corrosion parmi les 3 éprouvettes.

Il faut noter que ces valeurs données pour la vitesse de corrosion ne tiennent pas compte de la période initiale de 8 semaines de prise en atmosphère à 100% d'humidité relative. Or l'éprouvette 30 qui se caractérise par la vitesse de corrosion la plus élevée était recouverte, avant même le début de l'essai, d'une couche d'oxyhydroxyde de fer. Un phénomène de corrosion a donc clairement eu lieu durant les 8 semaines de prises où comme expliqué précédemment, une pellicule d'électrolyte a recouvert la surface provoquant une corrosion atmosphérique dans les conditions de prise du MREA. Sur cette éprouvette, aucune réelle démarcation n'a été observée entre la zone en contact des argilites et celle en contact du MREA (figures 14 et 15), ce qui laisse penser qu'un processus de corrosion actif a également eu lieu au niveau du métal en contact du MREA. En considérant alors une durée totale de 6 mois + 8 semaines, et à partir des mesures de perte de masse, une vitesse de corrosion de **110 $\mu\text{m}/\text{an}$** est alors déduite. L'électrode 27, dont 90% de la surface était au contact du MREA, peut être également considérée comme ayant subi une corrosion active au sein du MREA pendant les 8 semaines de prise. Sa vitesse de

corrosion moyenne serait alors en fait après ajustement de **98 $\mu\text{m}/\text{an}$** . Pour l'électrode 26, dont la surface était principalement au contact des argilites et qui ne présentait pas de trace de corrosion après les 8 semaines de prise, aucun ajustement de la vitesse de corrosion (**30 $\mu\text{m}/\text{an}$**) n'est à effectuer.

Les surfaces des éprouvettes après desquamation sont présentées en Figure V-14 (faces gravées) et Figure V-15 (faces non gravées).

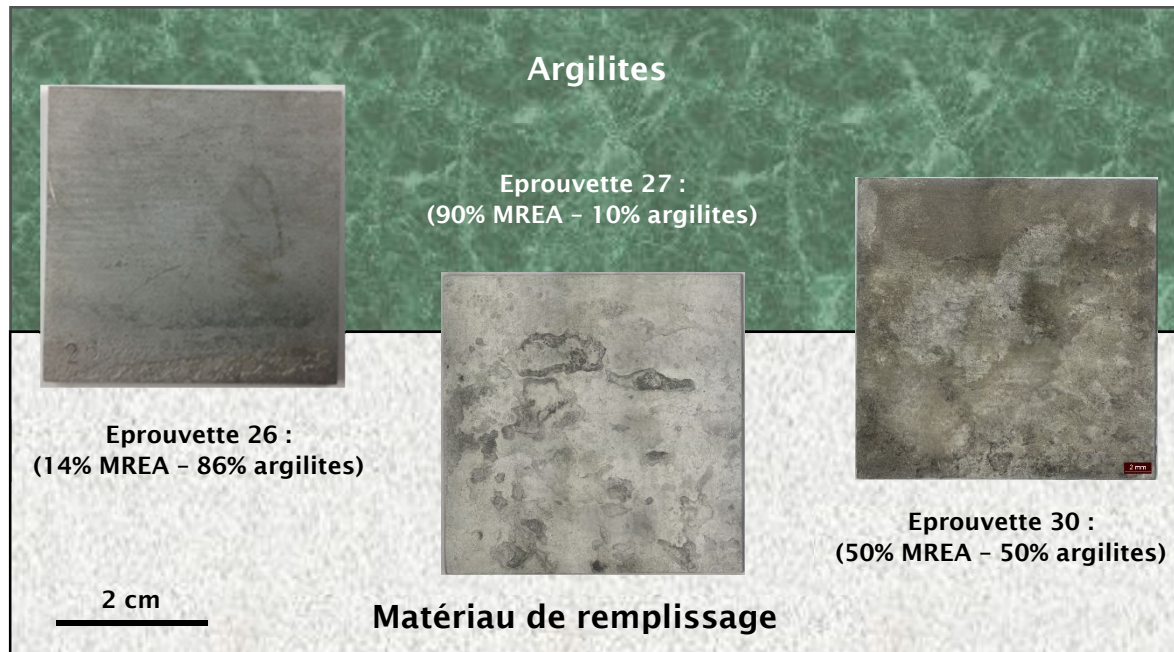


Figure V-14 : observations des faces gravées des éprouvettes après desquamation en fonction des rapports de surfaces testées

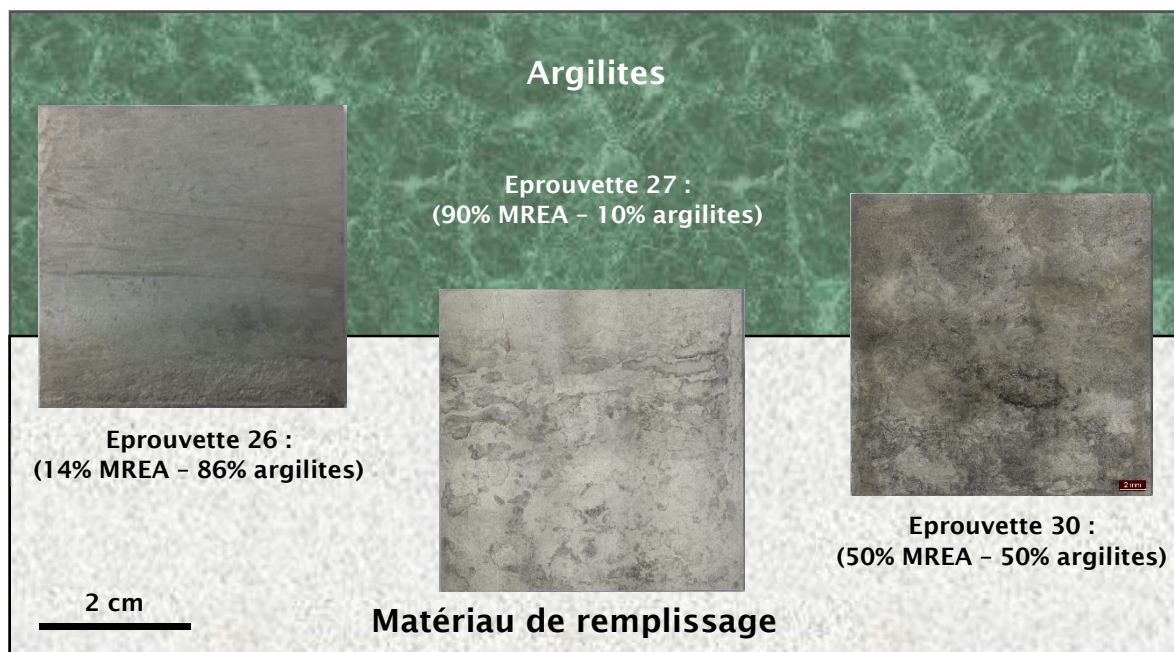


Figure V-15 : observations des faces non gravées des éprouvettes après desquamation en fonction des rapports de surfaces testées

Dans le cas de l'électrode 27, on note la présence de corrosion localisée au niveau de l'interface MREA/argilites. La présence de goëthite observée par micro-spectroscopie Raman dans ces zones

suggère que le phénomène ayant provoqué cette dégradation est lié à des différences de concentrations d'oxygène. Dans les zones anodiques, la goethite formée entrave le passage de l'oxygène qui se réduit aux abords de cette dernière, créant ainsi une pile d'aération différentielle. Ce phénomène a déjà été observé récemment dans le cas d'étude des effets de différents dépôt d'oxydes de fer à la surface de l'acier pour des systèmes de distribution d'eau chaude par S.Y. Kim [13]. Dans ces travaux, il a été démontré que la vitesse de corrosion était plus importante lorsque l'acier était recouvert d'une couche de goethite (α -FeOOH).

2.1.3. Observations microscopiques et profilométrie

3 zones par face ont été observées selon la méthode décrite en chapitre II. Cependant, seules les zones les plus corrodées visuellement après desquamation sont présentées dans la suite.

2.1.3.1. Eprouvette 26 (14% MREA - 86% argilites)

Les observations de l'état de surface avant l'essai, c'est-à-dire après le polissage au grade 600, et après essai dans une zone au contact du matériau de remplissage et une au contact des argilites, sont présentées en Figure V-16.

Ces images confirment les observations macroscopiques et montrent une nouvelle fois que la fraction de surface recouverte de matériau de remplissage présente des dégradations plus importantes que celle recouverte d'argilites.

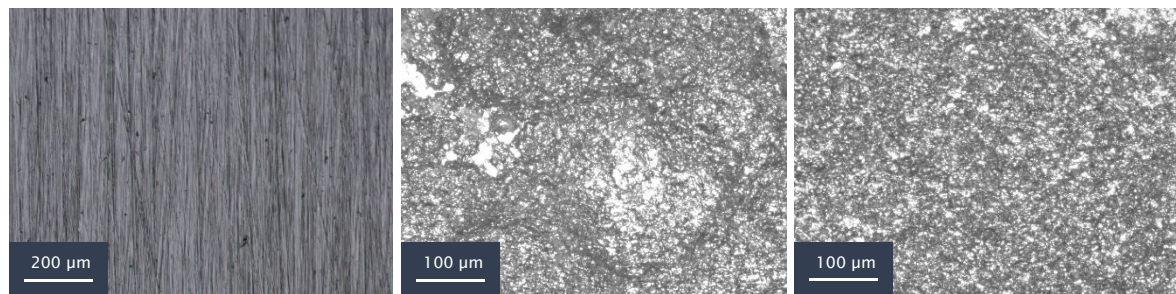


Figure V-16 : observations microscopiques de l'éprouvette 26 (14% MREA - 86% argilites) avant essai (à gauche), et après essai avec une zone recouverte de MREA (au centre) et une zone recouverte d'argilites (à droite)

2.1.3.2. Eprouvette 27 (90% MREA - 10% argilites)

Dans le cas de l'éprouvette 27, la zone la plus dégradée, située proche de l'interface MREA/argilites, est présentée en Figure V-17.

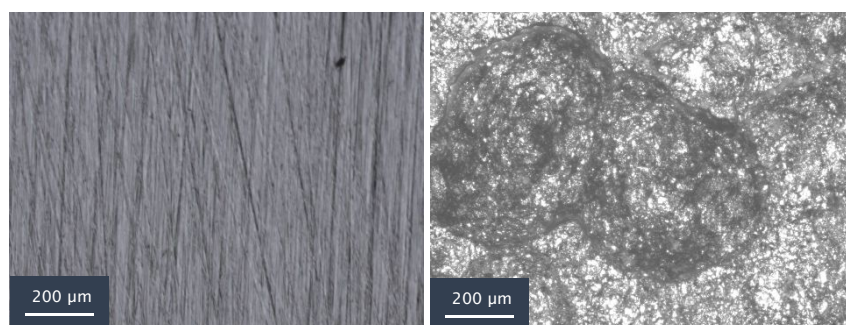


Figure V-17 : observations microscopiques de l'éprouvette 27 (10% argilites - 90% MREA) avant essai (à gauche), et après essai sur une zone recouverte de MREA présentant une corrosion localisée (à droite)

Une mesure de profondeur a été réalisée et a permis d'estimer une vitesse de corrosion de l'ordre de 750 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour cette zone. Une telle vitesse implique que l'oxygène a joué un rôle prépondérant. Par conséquent, le phénomène s'est donc essentiellement produit lors de la période initiale des 8 semaines de prise (ceci implique que la vitesse de corrosion est donc bien plus grande que 750 $\mu\text{m}/\text{an}$). Ces dégradations importantes ont été observées à quelques millimètres de l'interface MREA/atmosphère, ce qui suggère que le phénomène est la conséquence de la formation d'une pile d'aération différentielle au niveau de cette interface. Un schéma présentant le phénomène est décrit en Figure V-18.

Les couches d'oxyhydroxydes de fer vues sur les électrodes 29 et 30 dans la partie hors MREA indique qu'un mince film d'eau s'est formé à la surface de l'acier. Ceci n'est pas surprenant puisque le taux d'humidité relative est proche de 100%. Un tel film s'est donc également formé sur les autres électrodes (sur tout ou partie de la surface exposée à l'atmosphère). L'absence de corrosion à l'issue des 8 semaines de prise pour ces électrodes, dont la 27, suggère que la partie située hors du MREA, très aérée, a joué un rôle de cathode vis-à-vis de zones du métal au contact du MREA, très peu aérées, et non passivées. La présence d'un film passif instable ou ne recouvrant que partiellement la surface de l'acier au contact du MREA peut en effet expliquer le caractère localisé de la dégradation présentée en Figure V-17.

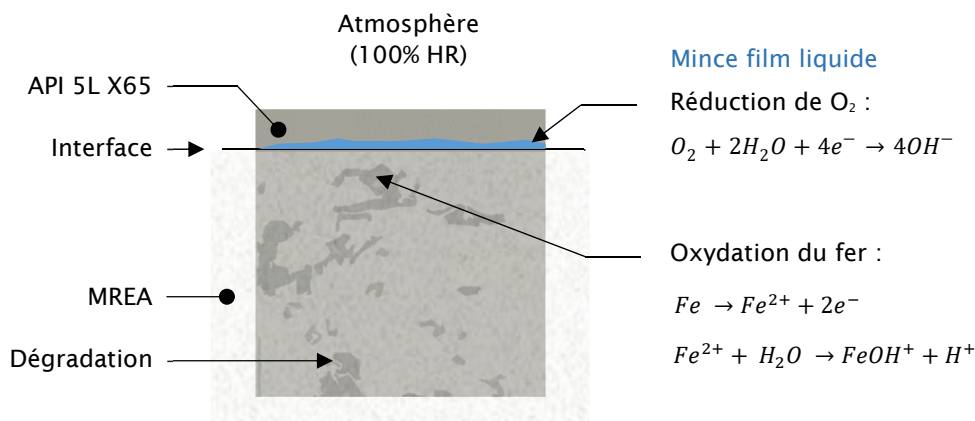


Figure V-18 : mécanisme de dégradation par pile d'aération différentielle dans le cas de l'éprouvette 27 durant les 8 semaines de prise

La réaction cathodique alcalinise le mince film d'eau ne recouvrant que partiellement la surface de l'acier et présent dans ce cas à l'interface acier/MREA, tandis que le pH local diminue dans les zones anodiques. Ceci aggrave encore la situation. Il est même possible que la surface cathodique se soit passivée suite à l'augmentation du pH interfacial.

Notons que ce même phénomène peut expliquer la morphologie de la dégradation de l'électrode 26 décrite plus haut. La dégradation dans la zone MREA est néanmoins plus uniforme que pour l'électrode 27, peut-être en raison de l'absence totale de film passif sur cette zone. En effet, il a été montré au chapitre IV que la passivation de l'électrode au sein du MREA n'avait pas nécessairement lieu.

2.1.3.3. Electrode 30 (50% MREA – 50% argilites)

La zone la plus dégradée a été une nouvelle fois observée en présence du matériau de remplissage. Elle est présentée en Figure V-19 avec une surface typique de l'éprouvette avant essai :

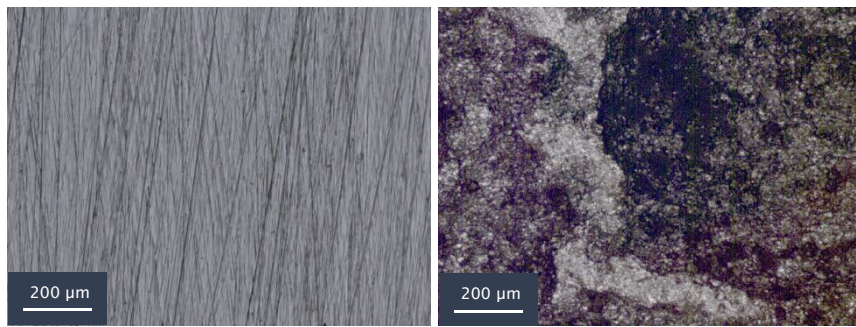


Figure V-19 : observations microscopiques de l'éprouvette 30 (50% argilites - 50% MREA) avant essai (à gauche), et après essai sur une zone recouverte de MREA présentant une corrosion localisée (à droite)

Pour rappel, l'éprouvette 30 est celle dont la vitesse de corrosion moyenne est la plus élevée. Ceci provient peut-être du fait que la totalité de la surface a subi une dégradation, y compris pendant les 8 semaines de prise, comme révélé par la présence d'oxyhydroxydes de fer sur la zone hors MREA.

Des mesures de profilométrie ont été réalisées à la surface de l'éprouvette 30. La zone dégradée présentée en Figure V-19 retrouvée sur la face non gravée à environ 10 mm sous l'interface argilites/MREA a été analysée et le profil est présenté en Figure V-20.

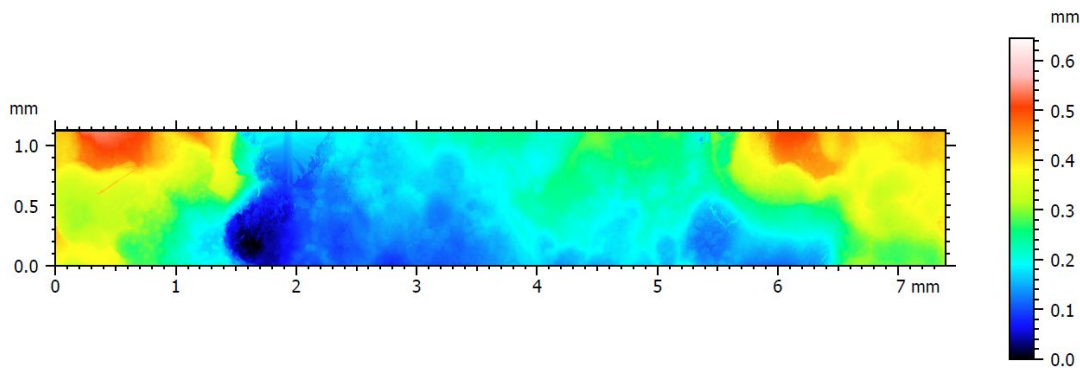


Figure V-20 : profil de rugosité d'une zone de l'éprouvette 30 (face non gravée montrée en Figure V-15) après essai (acier API 5L X65 dans une matrice de MREA saturé de la solution 6 à 80°C en conditions anoxiques durant 6 mois)

La zone représentée en bleu foncée correspond aux plus importantes dégradations et constitue le point 0 des mesures de la profilométrie. La valeur moyenne de rugosité vaut 8,54 µm et la valeur de R_t correspondant à la hauteur de la dégradation vaut 416 µm. La vitesse de corrosion peut alors être estimée à environ 830 µm/an dans la zone bleue foncée. Dans ce cas, le phénomène de corrosion localisée n'est pas dû à la formation d'une pile d'aération différentielle, étant donné que la zone hors MREA est recouverte de produits de corrosion durant les 8 semaines de prise. Il est plus probable que la corrosion localisée soit le résultat d'une hétérogénéité de la couche de produits de corrosion recouvrant la surface de l'acier. En effet, ce phénomène déjà observé lors des essais de 30 jours dans le cas des électrodes 1 et 4 immergées dans la solution aérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à 80°C présenté au chapitre IV, est lié à une instabilité de la couche de produits de corrosion composé majoritairement de magnétite et de mackinawite se formant à la surface de l'acier. Pour rappel, dans le pire des cas, une vitesse de corrosion de l'ordre de 1 mm/an a été obtenue sur l'électrode 1. Cette valeur est relativement proche de celle obtenue dans ce cas (830 µm/an), où l'essai s'est pourtant déroulé en conditions anoxiques après les 8 semaines de prise et en solution 6 à pH = 7,2. Il est possible que la quantité d'oxygène dans le cadre de cet essai est plus importante de par la présence des argilites broyées. Par conséquent, la consommation de cet oxygène résiduel au sein de la cellule a pu être de plus longue durée, provoquant ainsi des dégradations plus importantes, qu'en milieu purement anoxique comme observé pour le cas des cellules 1 et 2.

2.1.4. MEB

Dans cette partie, l'éprouvette 25 (50% MREA - 50% argilites) a été caractérisée en coupe transverse par microscopie électronique à balayage (MEB). La zone située au contact du matériau de remplissage est décrite dans un premier temps, la zone située au contact des argilites dans un second temps.

2.1.4.1. Zone au contact du matériau de remplissage

Une zone caractéristique des observations effectuées sur la partie acier/MREA est présentée en Figure V-21.

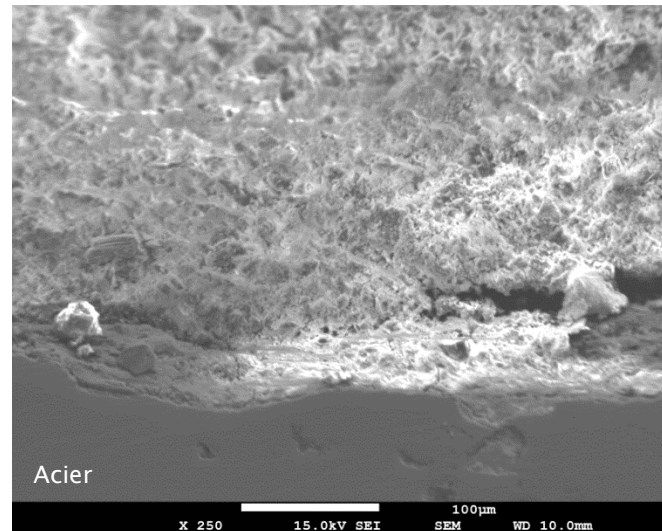
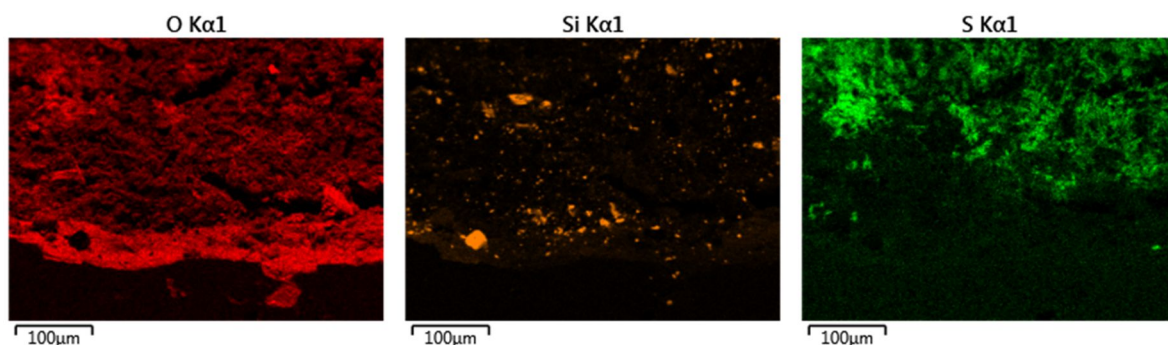


Figure V-21 : image en électrons secondaires du système acier/produit de corrosion/MREA en coupe transverse après 6 mois à 80°C en présence de la solution de saturation 6

La partie grise et lisse en bas de l'image correspond à l'acier. Sa surface présente néanmoins une corrosion non uniforme caractéristique de la présence locale de dégradations de l'ordre de quelques µm de profondeur. Au-dessus, une couche de produits de corrosion est observée. Elle est elle-même recouverte du matériau cimentaire. La cartographie des éléments O, Si, S, Ca, Al et Fe, présentée en Figure V-22, permet de distinguer plus clairement cette stratification.



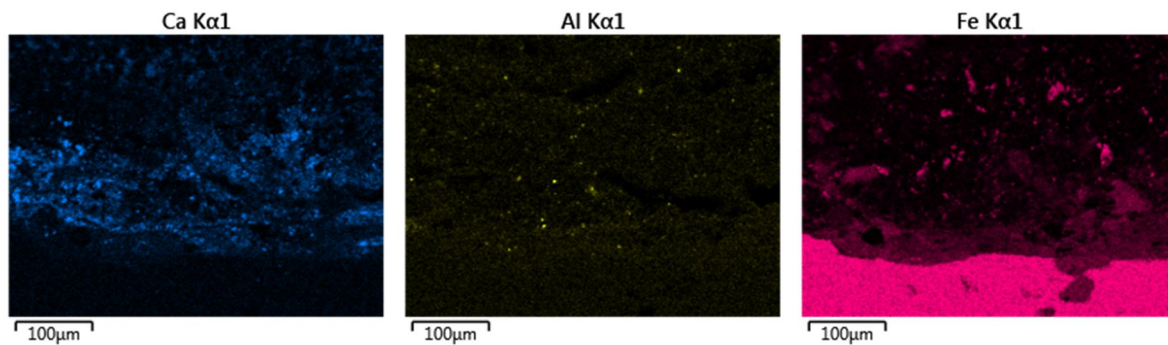


Figure V-22 : cartographie des éléments (O, Si, S, Ca, Al et Fe) du système acier/produit de corrosion/MREA en coupe transversale après 6 mois à 80°C en présence de la solution de saturation 6

La couche de produits de corrosion correspond à la zone enrichie en Fe et O présente au contact de l'acier. Son épaisseur est comprise entre 50 et 75 µm. Ce résultat est cohérent avec les analyses Raman qui ont démontré que la magnétite constituait le produit de corrosion majoritaire dans la zone MREA. Au-dessus de cette couche de magnétite, une forte concentration de calcium est observée. Rappelons que cet élément a été identifié lors des analyses en coupe présentées au chapitre IV et provient du matériau de remplissage. Plus éloigné de la surface de l'acier (environ 100 µm), le soufre est observé. Ce dernier provient du matériau de remplissage et est présent à hauteur de 0,77% massique. Enfin, du fer a été identifié dans de petites particules au sein de ce qui semble être la couche de matériau de remplissage. La nature et l'origine de ces particules restent à déterminer.

2.1.4.2. Zone au contact des argilites

Une image d'une zone de l'acier au contact des argilites est présentée en Figure V-23.

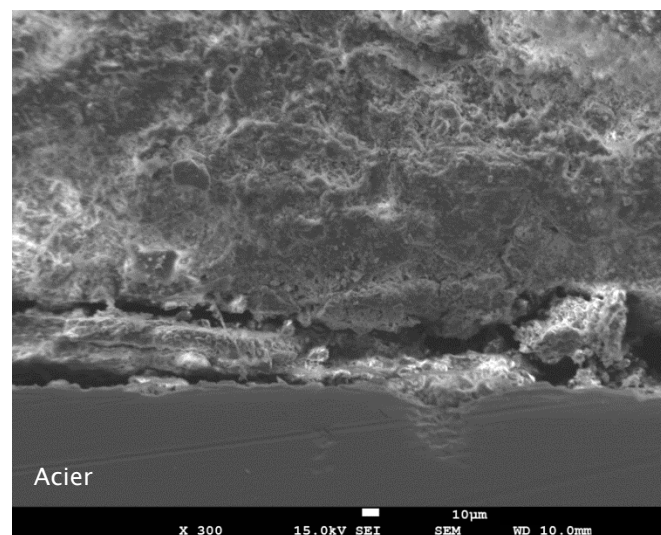


Figure V-23 : image en électrons secondaires du système acier/produit de corrosion/argilites en coupe transversale après 6 mois à 80°C en présence de la solution de saturation 6

L'acier est recouvert d'une couche de produits de corrosion, elle-même recouverte d'une couche d'argilites. Une zone localement plus dégradée est observée sous un amas de particules. Les fissurations (zones noires) observées sont dues à l'enrobage sous vide ayant fracturé la couche de produits recouvrant l'acier. Ces vides ont entièrement été comblés par la résine. Les cartographies des éléments habituellement analysés lors de ces caractérisations sont présentées Figure V-24.

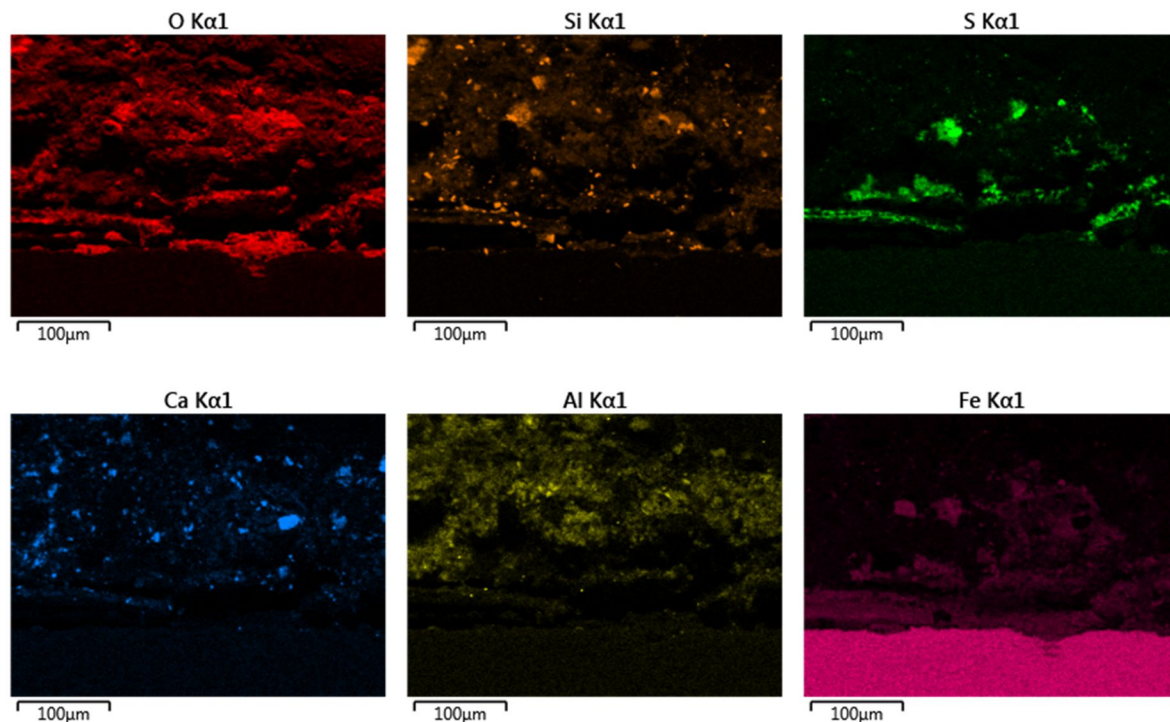


Figure V-24 : cartographie des éléments (O, Si, S, Ca, Al et Fe) du système acier/produit de corrosion/argilites en coupe transverse après 6 mois à 80°C en présence de la solution de saturation 6

La couche de produits de corrosion correspond à la zone enrichie en fer située au contact de l'acier. Le fer y est associé soit à l'oxygène soit au soufre. Les composés concernés sont Fe_3O_4 , FeCO_3 , $\text{RV}(\text{CO}_3^{2-})$ et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ dans le premier cas, et FeS dans le second cas, si l'on se réfère aux analyses Raman et DRX.

Enfin, le calcium et le silicium ont été identifiés au sein de particules réparties sur toute la zone analysée. Pour rappel, la calcite (CaCO_3), le quartz (SiO_2) et les argiles (aluminosilicates) sont les principaux constituants des argilites.

3. Conclusions

L'objectif principal de ce chapitre était d'étudier le comportement d'un système hétérogène où l'acier est au contact, pour une partie de sa surface, du matériau de remplissage, et, pour le reste de sa surface, des argilites. Dans la première partie, des essais de couplage entre une première électrode recouverte d'une couche de MREA et une seconde recouverte d'une couche d'argilites ont été réalisés. Les deux électrodes ont été immergées 26 jours dans un même électrolyte (0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO_3 à pH = 7) à 80°C en conditions désaérées. Les principales conclusions sont les suivantes :

- L'électrode recouverte d'argilites joue initialement le rôle d'anode, tandis que l'électrode recouverte de MREA constitue la cathode. Cet effet galvanique est néanmoins faible (vitesse de corrosion équivalente atteignant un maximum de 5-10 $\mu\text{m}/\text{an}$) et diminue rapidement pour devenir quasiment nul après 15 jours.
- Les caractérisations par micro-spectroscopie Raman et DRX ont montré que les surfaces des électrodes après essai étaient principalement recouvertes d'une couche de magnétite/mackinawite, la magnétite se formant majoritairement dans la zone MREA, la mackinawite dans la zone argilites. Des produits de corrosion carbonatés (sidérite, chukanovite et rouille verte ($\text{RV}(\text{CO}_3^{2-})$)) ont également été identifiés dans la zone argilites.

- Après desquamation, les électrodes recouvertes de MREA apparaissent plus corrodées que les électrodes recouvertes d'argilites, ce qui confirme la faible amplitude du court phénomène de couplage observé. La plus grande dégradation des électrodes MREA s'explique notamment par l'imparfaite passivité de la couche recouvrant l'électrode induisant l'apparition de couplage galvanique dû à une couche hétérogène de magnétite/mackinawite. Ceci montre que les électrodes MREA ne présentaient pas un comportement entièrement passif après les 8 semaines de prise. Ce résultat est en lien avec ceux présentés en chapitre IV durant les essais d'immersion de 30 jours en solution aérée 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7) à 80°C. Cette absence de passivité explique l'absence d'un fort effet galvanique entre les deux électrodes. Le couplage entre une électrode réellement passive (MREA) et une électrode active (argilites) aurait conduit à des effets plus importants et durables.

La deuxième partie a traité des résultats obtenus après 6 mois d'essai avec des coupons d'acier placés dans un milieu hétérogène MREA/argilites. Ces essais ont cependant essentiellement mis en évidence un phénomène d'aération différentielle se produisant pendant la période de prise de 8 semaines précédant l'expérience proprement dite. Ce phénomène a conduit à des dégradations plus ou moins localisées, associées à des vitesses de corrosion parfois très importantes, de la zone au contact du MREA. Ces résultats confirment néanmoins que **tant que la surface de l'acier au contact du MREA ne se passive pas**, il ne se produit pas de couplages galvaniques entre les deux zones susceptibles de provoquer une dégradation importante de la zone du métal située au contact des argilites.

Références

- [1]. Romaine, A., et al., *Corrosion processes of carbon steel in argillite: Galvanic effects associated with the heterogeneity of the corrosion product layer*. *Electrochimica Acta*, 2015. **182**: p. 1019-1028.
- [2]. Romaine, A., et al., *Electrochemical synthesis and characterization of corrosion products on carbon steel under argillite layers in carbonated media at 80 °C*. *Electrochimica Acta*, 2013. **114**: p. 152-158.
- [3]. Romaine, A., *Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés : hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages galvaniques*. 2014.
- [4]. Stratmann, M., *The Atmospheric Corrosion of Iron — A Discussion of the Physico-Chemical Fundamentals of this Omnipresent Corrosion Process Invited Review*. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1990. **94**(6): p. 626-639.
- [5]. Misawa, T., et al., *The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels*. *Corrosion Science*, 1971. **11**(1): p. 35-48.
- [6]. Misawa, T., K. Hashimoto, and S. Shimodaira, *The Mechanism of Formation of Iron Oxide and Oxyhydroxides in Aqueous Solutions at Room Temperature*. Vol. 14. 1974. 131-149.
- [7]. Bourdoiseau, J.A., et al., *Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation*. *Corrosion Science*, 2008. **50**(11): p. 3247-3255.
- [8]. Bourdoiseau, J.-A., et al., *The transformation of mackinawite into greigite studied by Raman spectroscopy*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011. **42**(3): p. 496-504.
- [9]. Schlegel, M.L., et al., *Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron–clay interface: A microscopic-scale study*. *Applied Geochemistry*, 2008. **23**(9): p. 2619-2633.
- [10]. Robineau, M., et al., *Galvanic corrosion of carbon steel in anoxic conditions at 80°C associated with a heterogeneous magnetite (Fe₃O₄)/mackinawite (FeS) layer*. *Electrochimica Acta*, 2017. **255**(Supplement C): p. 274-285.
- [11]. Chivot, J., et al., *Thermodynamique des produits de corrosion : Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température*. 2004, Châtenay-Malabry, France: ANDRA.
- [12]. Sherar, B.W.A., et al., *Nominally Anaerobic Corrosion of Carbon Steel in Near-Neutral pH Saline Environments*. *CORROSION*, 2010. **66**(4): p. 045001-045001-11.
- [13]. Kim, Y.-S., J.-G. Kim, and W.-C. Kim, *Corrosion behavior of pipeline steel under different iron oxide deposit in the district heating system*. 2016.

Chapitre VI : conclusions et perspectives

Cette étude financée par l'Andra avait pour sujet la corrosion du chemisage en acier API 5L X65 dans le cadre du projet Cigéo visant au stockage des déchets radioactifs de haute activité (HA) et moyenne activité à vie longue (MA-VL) en site géologique profond. L'objectif premier de ce travail était d'obtenir une description générale des piles de corrosion pouvant être induites par les hétérogénéités de l'interface acier/milieu, le milieu étant l'environnement argileux du site envisagé pour le stockage des déchets radioactifs. Le deuxième objectif était de déterminer le comportement de l'acier API 5L X65 au contact du matériau de remplissage envisagé dans le cadre du projet Cigéo, dont la fonction principale est de neutraliser l'acidité due à l'oxydation des espèces soufrées présentes dans les argilites, par exemple la pyrite [1, 2]. Enfin le troisième et dernier objectif était d'étudier le comportement de l'acier au contact du MREA et des argilites, puisqu'il était prévu de poser le chemisage directement au contact des argilites au niveau de sa génératrice inférieure et que lors de sa mise en place il peut être également en contact avec les argilites latéralement. Pour répondre aux problématiques proposées, il est apparu nécessaire dans un premier temps de déterminer les paramètres optimaux pour la réalisation de façon reproductible de couches des produits de corrosion susceptibles de se former en conditions de stockage. Par la suite, les électrodes d'acier recouvertes par ces différents produits de corrosion ont été couplées dans une même cellule en mode ZRA (Zero Resistance Ammeter) afin d'établir l'importance des couplages galvaniques générés et d'étudier leur évolution dans le temps. Dans un second temps, le système acier/MREA a été étudié sur différents temps et avec différentes solutions simulant l'évolution du système dans le cadre du stockage. Enfin, les travaux se sont achevés par l'étude du comportement de l'acier lorsqu'il est à la fois au contact du matériau de remplissage et des argilites. Les principales conclusions apportées par ce travail sont répertoriées en 3 points correspondant aux 3 grands objectifs de cette thèse.

1. Piles de corrosion associées à l'hétérogénéité de la couche de produits de corrosion

Les conditions nécessaires pour former des couches homogènes de magnétite (Fe_3O_4), de mackinawite (FeS) et de sidérite (FeCO_3), ont tout d'abord été établies. Ces produits de corrosion sont ceux majoritairement formés lorsque les argilites sont en contact avec l'acier [3, 4]. La méthode utilisée pour la formation de couches de produits de corrosion a été inspirée des résultats de la thèse d'A. Romaine [5]. La polarisation anodique s'est avérée être une technique électrochimique simple et adaptée pour obtenir des couches de magnétite, de mackinawite et de sidérite dans des temps relativement courts, c'est-à-dire n'excédant pas 7 jours.

Cette partie du travail a permis de mettre en évidence les différents paramètres qui influent sur la nature des produits de corrosion générés. En fonction du produit de corrosion souhaité, les paramètres sont les suivants :

- ❖ Couche de sidérite : réalisée sous une couche d'argilites de 5 mm d'épaisseur
 - Une augmentation de la concentration en carbonate de la solution à 25°C favorise la formation de la sidérite.
 - Les deux densités de courant imposé testées ($50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) dans une solution de 0,01 M NaCl (donc dépourvue d'espèces carbonate) à 80°C ont permis d'obtenir la sidérite.

Il a été montré que la présence d'une couche d'argilites compactée à la surface de l'acier permettait d'obtenir une interface métal/milieu pratiquement désaérée [5]. Ainsi, ces essais ont démontré que la formation de la sidérite aura nécessairement lieu à la surface d'une électrode recouverte d'argilites, y

compris lorsque l'électrolyte est dépourvu de carbonates. Tous les essais réalisés avec ce procédé ont permis d'obtenir une couche de sidérite.

❖ Couche de mackinawite :

- Une augmentation du pH de la solution inhibe la cristallisation de la couche de mackinawite obtenue qui se présente alors sous la forme nanocristalline.
- La présence d'oxygène influe sur la mackinawite qui se présente sous la forme partiellement oxydée en solution aérée.
- Un temps d'essai plus court empêche la formation de nouveaux produits parasites (environ 2 jours) notamment celle de la magnétite.

Cependant, ces essais ont également permis d'observer des phénomènes plus complexes. En effet, dans une solution de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃, contenant des concentrations de 0,001 M et 0,01 M Na₂S, il a été observé, après 7 jours d'immersion à 80°C avec une densité de polarisation de 50 µA/cm², la formation d'une **couche hétérogène de magnétite/mackinawite associée à la présence de corrosion localisée**.

Ces essais ont permis de montrer que la formation de la mackinawite provoquait un blocage partiel de la surface de l'électrode où la dissolution du fer devenait non uniforme. Ainsi, les variations de pH et de potentiel entre ces différentes zones de l'électrode ont renforcé le caractère hétérogène de la couche de produits de corrosion. Dans les zones anodiques, caractérisées par un potentiel plus faible, la dissolution du métal provoque la diminution locale du pH et favorise alors la formation de la mackinawite. A l'inverse, dans les zones cathodiques, caractérisées par un potentiel plus élevé, la réduction de l'eau provoque la production d'espèces hydroxydes augmentant ainsi le pH et favorisant la formation de la magnétite. Le caractère protecteur de la mackinawite est capable d'entraver la dissolution du métal en induisant alors une augmentation de potentiel qui conduit ensuite à la formation de la magnétite. Les essais en solution contenant des espèces sulfures n'ont pas permis d'éviter la formation de la magnétite ce qui prouve qu'il est difficile d'obtenir des couches homogènes de mackinawite pour des durées voisines de 7 jours dans ces conditions de test.

❖ Couche de magnétite :

En recouvrant l'acier d'une couche de bentonite, il a été possible de former une couche de magnétite. Cependant, cette dernière est accompagnée localement de chukanovite, dont la formation est induite par la présence de carbonates au sein de la bentonite. La formation d'une fine couche de magnétite a été obtenue en changeant la méthode de synthèse, c'est-à-dire en imposant un potentiel au lieu d'une densité de courant. La couche ainsi formée était uniquement composée de magnétite, mais n'atteignait pas l'épaisseur souhaitée. Ces essais n'ont pas permis d'obtenir une couche homogène et représentative des conditions du stockage, mais la méthode utilisant une couche de bentonite au-dessus la surface de l'acier semble être la plus prometteuse, à conditions que la bentonite soit exempte de carbonates ou d'autres espèces pouvant former un produit de corrosion autre que la magnétite.

Le caractère souvent hétérogène des couches de produits de corrosion formées soit au contact du MREA, soit au contact des argilites, a suscité l'étude de piles de corrosion susceptibles de résulter de cette hétérogénéité. En utilisant les paramètres optimaux établis précédemment pour l'obtention des différents produits de corrosion envisagés, des essais de couplage en mode ZRA ont été réalisés. Tout d'abord, le couplage d'une électrode recouverte de sidérite (+ argilites) avec une électrode recouverte de mackinawite (+ argilites) a été étudié. Trois essais de 28 jours ont été réalisés, en solution aérée, simplifiée et représentative de Bure (0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7) à 80°C. La couche d'argilites présente sur chaque électrode entrave le transport de O₂ de sorte que la surface de chaque électrode est en conditions désaérées. Les mesures de densité de courant de couplage ont montré que les électrodes recouvertes d'une couche de mackinawite + argilites, constituaient la cathode, tandis que les électrodes

recouvertes de sidérite + argilites, constituaient l'anode. Les effets du couplage, initialement importants, décroissent rapidement. Convertie en vitesse de corrosion instantanée, la densité de courant de couplage induit une évolution de la vitesse passant de 48 $\mu\text{m}/\text{an}$ au jour 1 à 17 $\mu\text{m}/\text{an}$ au jour 6, puis à 3 $\mu\text{m}/\text{an}$ au jour 25. La vitesse de corrosion moyenne calculée après 25 jours d'essai vaut quant à elle 10 $\mu\text{m}/\text{an}$. L'absence d'une source de sulfures dans le système induit la formation de produits de corrosion isolants (chukanovite notamment) sur la mackinawite, entravant son rôle de cathode. Il en est déduit, **qu'en conditions désaérées de par la présence d'une couche d'argilites, l'effet galvanique associé à l'hétérogénéité de la couche de produits de corrosion est dans ce cas plutôt faible.**

Le couplage d'une électrode recouverte de mackinawite avec une électrode recouverte de magnétite a été étudié dans les mêmes conditions, mais sans la présence d'une couche d'argilites. Il a été observé de nouveau que les **effets galvaniques étaient peu importants et de courtes durées.** Ce second point s'explique une nouvelle fois par l'absence de sulfures dans le milieu considéré, qui conduit inévitablement à la disparition de la différence de potentiel initiale, les deux électrodes tendant à se recouvrir de magnétite. En présence d'oxygène, les effets initiaux du couplage peuvent néanmoins être importants.

En conclusion, ces essais montrent **qu'un éventuel phénomène de corrosion localisée associée à une source locale d'ions sulfures ne peut perdurer que si la source de sulfures reste active.** Par ailleurs, ils semblent indiquer que **les effets des piles de corrosion associées à l'hétérogénéité de la couche de produits de corrosion ne pourraient être importants qu'en présence d'oxygène.**

2. Etude du comportement de l'acier API 5L X65 au contact du MREA

Le second objectif de ce travail était d'étudier le comportement de l'acier du chemisage (API 5L X65) au contact du matériau de remplissage. Pour cela, il est apparu intéressant d'analyser les systèmes acier seul et acier/MREA pour différents temps (1 h, 30 j et 6 mois) afin de constater l'évolution du comportement de l'acier.

❖ Ainsi, des vitesses de corrosion ont été estimées après 1 heure d'immersion dans la solution aérée/désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 dans le cas de l'acier nu, et 2 heures dans le cas de l'acier enrobé de matériau de remplissage à 80°C. Les méthodes électrochimiques utilisées, à savoir la mesure de résistance de polarisation (R_p) et la voltammétrie autour du potentiel d'abandon (VAOCP) ont permis d'obtenir les résultats suivants :

- Acier seul
 - Aéré : $V_{\text{corr}} = 350 \pm 30 \mu\text{m}/\text{an}$
 - Désaéré : $V_{\text{corr}} = 55 \pm 10 \mu\text{m}/\text{an}$
- Acier enrobé du matériau de remplissage
 - Désaéré avec formation d'un film (pseudo-)passif : $V_{\text{corr}} = 10 \pm 1 \mu\text{m}/\text{an}$
 - Aéré/désaéré avec absence de passivation : $V_{\text{corr}} = 130 \pm 30 \mu\text{m}/\text{an}$

Pour le système acier/MREA, 2 comportements sont observés. Dans certains cas, un film (pseudo-)passif se forme durant les 8 semaines de prise du matériau de remplissage dans une atmosphère proche de 100% d'humidité relative. Il résulte de l'alcalinité du milieu et de la présence d'oxygène [6-9]. Cependant, ce phénomène de passivation n'est pas systématiquement observé, signalant **une situation de passivité instable.** Cette instabilité peut avoir plusieurs origines :

- La chimie de la solution à l'interface acier/MREA (pH, effet tampon, teneur en carbonate, en sulfate, en chlorure...)

- L'hétérogénéité du matériau de remplissage : présence de sulfure dans la composition du ciment CEM III C pouvant entraver la formation du film passif
- Le pH (relativement) bas du MREA conduit à un domaine de stabilité imparfaite de la couche formée à la surface du métal

❖ Après avoir obtenu les informations sur le comportement initial de l'acier seul et au contact du matériau de remplissage, des essais de 30 jours ont été réalisés avec des mesures électrochimiques journalières. Ainsi, 4 électrodes recouvertes de MREA et 2 autres enrobées d'une matrice de MREA ont été immergées après les 8 semaines de prise dans une solution aérée/désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 à 80°C. De nouveau, deux types de comportement ont été observés. En effet, 4 électrodes étaient initialement passives ($R_p > 30 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), tandis que 2 étaient principalement actives ($R_p < 3000 \Omega\cdot\text{cm}^2$) lorsqu'elles ont été immergées dans la solution de test. Durant les 5 premiers jours de l'essai, la résistance de polarisation des électrodes initialement passives a augmenté, ce qui traduit un renforcement du film (pseudo-)passif. Il a été déduit que ce renforcement provenait des modifications du milieu induit par l'immersion dans la solution considérée et de l'augmentation de la température de 25°C à 80°C. La diffusion de l'oxygène dissous est fortement activée par l'effet de la température, ce qui a pour conséquence de renforcer le film passif soit en augmentant son épaisseur, soit en diminuant le nombre de défauts à sa surface. Il a également été observé qu'en conditions désaérées, l'augmentation de la résistance de polarisation était modérée, ce qui confirme le rôle de l'oxygène dissous sur le renforcement du film passif.

Dans tous les cas étudiés, ce renforcement a néanmoins été suivi d'un phénomène de dépassivation attribué à l'augmentation de la concentration en ions chlorures à l'interface acier/MREA, éventuellement associée à une baisse du pH. Ce phénomène s'est produit autour du 5^{ème} jour, ce qui correspondrait alors au temps nécessaire pour que la concentration en Cl⁻ atteigne la valeur critique requise pour dépassiver la surface de l'acier. Ce temps peut être lié à l'épaisseur de la couche de matériau de remplissage recouvrant la surface de l'acier (2 cm dans ces essais). Il est important de noter que pour les valeurs de pH plus élevées caractéristiques du ciment Portland (pH ≈ 13), la résistance aux chlorures est accrue.

Les mesures électrochimiques et les caractérisations en fin d'essai ont permis d'établir qu'après la dépassivation, une couche de produits de corrosion majoritairement constituée de magnétite se développait. En conditions aérées, 3 électrodes sur 5 présentaient des signes de corrosion localisée, avec **une vitesse de corrosion instantanée pouvant atteindre dans les zones anodiques, 1 millimètre par an** (pour des essais d'une durée d'immersion de 30 jours). **Les électrodes présentant ces dégradations étaient toutes recouvertes d'une couche hétérogène essentiellement constituée de magnétite et de mackinawite** avec la présence locale de goethite. Pour expliquer ce phénomène, il a été proposé que les sulfures de fer se formaient dans les zones anodiques résultant de défauts/fissures de la couche de magnétite, cette dernière constituant la cathode. Cette hypothèse est cohérente avec les résultats du chapitre III (également décrits dans [10]) et est confirmée par le comportement des électrodes dont la surface était recouverte d'une couche homogène de magnétite. En effet, la dégradation observée pour les 2 autres électrodes s'est avérée uniforme. La vitesse de corrosion moyenne correspondante a été estimée à $20 \pm 2 \mu\text{m}/\text{an}$, une valeur plutôt modérée qui illustre **la capacité de protection de la couche de magnétite**. Le ciment CEM III C, un des constituants du matériau de remplissage, contient une teneur en sulfure de l'ordre de 0,77% massique. Cette faible quantité s'est néanmoins avérée suffisante pour conduire à la formation de sulfures de fer tels que la mackinawite.

Pour des périodes plus longues que les durées de 30 jours considérés ici, il est probable que les effets galvaniques s'atténuent. En effet, si les sulfures sont entièrement consommés à proximité des zones anodiques, la magnétite pourrait alors si les conditions le permettent, c'est-à-dire si le pH est suffisamment élevé, se former progressivement sur les zones anodiques, **ce qui supprimerait le**

couplage galvanique et donc la propagation en profondeur de la corrosion localisée. Ce phénomène peut être comparé à la repassivation d'une piqure.

L'essai réalisé en conditions désaérées a montré par ailleurs que la couche hétérogène magnétite/mackinawite n'était pas ici associée à un phénomène de corrosion localisée, du moins pour une période de 30 jours d'essai. Ceci indique que **les effets galvaniques associés aux défauts de la couche de magnétite et à son hétérogénéité pourraient n'être significatifs qu'en présence d'oxygène dissous.**

❖ Dans le cadre des essais de 6 mois, 2 cellules contenant 6 éprouvettes d'acier API 5L X65 intégrées à une matrice de MREA ont été étudiées. Le système est resté 8 semaines en environnement fermé sous un ciel d'argon avant d'accueillir, pour la 1^{ère} cellule une solution simulant le comportement à court terme du système, et pour la 2^{ème} cellule une solution simulant le comportement à long terme. Les cellules ont ensuite été placées à 80°C et l'essai s'est déroulé en conditions anoxiques.

Les caractérisations par micro-spectroscopie Raman et DRX ont permis de constater la présence d'une couche constituée principalement de sulfures de fer (greigite, mackinawite, et composé non encore identifié), et de magnétite (minoritaire ici). Les analyses MEB et EDS en coupe ont permis d'évaluer l'épaisseur de la couche de produits de corrosion, qui est de l'ordre de 20 µm.

En supposant la corrosion uniforme, la vitesse de corrosion de l'acier a été estimée dans les deux cas à 5 ± 1 µm/an. La couche principalement composée de sulfures de fer peut donc être considérée comme plutôt protectrice. Les observations au microscope et les mesures de profilométrie ont néanmoins montré la présence de dégradations localisées où la vitesse de corrosion a pu atteindre 27 µm/an (moyenne sur 6 mois, le phénomène a pu être très intense sur une courte durée). Ce phénomène semble une nouvelle fois associée à l'hétérogénéité de la couche de produits de corrosion. Dans une zone localement dégradée observée au MEB, les cartographies EDS ont permis de montrer que l'acier était recouvert d'une couche d'oxyde de fer (probablement la magnétite) elle-même recouverte de sulfures de fer.

3. Etude du comportement de l'acier API 5L X65 au contact du MREA et des argilites

Le concept de Cigéo prévoit un contact ponctuel de l'acier du chemisage avec les argilites, la majeure partie de la surface étant en contact avec le matériau de remplissage. Il est alors apparu nécessaire d'étudier cette zone où l'acier sera au contact des deux matériaux. Pour cela, des essais de couplages de 26 jours en mode ZRA avec une électrode recouverte de MREA et une recouverte d'argilites dans la solution d'étude désaérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 à 80°C, ont été réalisés. De plus, des coupons d'acier ont été laissés 6 mois au contact du MREA et des argilites en conditions anoxiques à 80°C, le milieu étant saturé avec une solution simulant la zone interfaciale MREA/argilites.

❖ Les 3 essais de couplage de 26 jours en mode ZRA ont permis de mettre en évidence que les électrodes d'acier recouvertes des argilites se comportaient comme des anodes, alors que celles recouvertes de MREA se comportaient comme des cathodes. **Les effets galvaniques associés sont néanmoins faibles** (vitesse de corrosion instantanée équivalente due au seul couplage atteignant un maximum de 5-10 µm/an) et diminuent rapidement pour devenir quasiment nuls après 15 jours. Paradoxalement, les électrodes recouvertes de MREA (en position de cathodes) sont apparues plus dégradées que les électrodes recouvertes d'argilites, ce qui confirme la faible amplitude du court phénomène de couplage observé. La plus grande dégradation des électrodes MREA peut s'expliquer notamment par la présence locale de dégradation lié à une couche instable et hétérogène à la surface de l'acier. Ceci montre aussi que les électrodes MREA n'étaient pas passives au cours de cette période. **Cette absence de passivité explique l'absence d'un fort effet galvanique entre les deux électrodes.** Le couplage entre une électrode réellement passive (MREA) et une électrode active (argilites) aurait pu conduire à des effets plus importants et plus durables.

❖ Les essais de 6 mois effectués avec des coupons d'acier ont donné des résultats non représentatifs du comportement réel en conditions de stockage, de l'acier au contact des argilites et du matériau de remplissage. En effet, les résultats observés mettent essentiellement en évidence un phénomène d'aération différentielle s'étant produit pendant la période de prise de 8 semaines précédant l'expérience proprement dite. Ce phénomène a conduit à des dégradations plus ou moins localisées, associées à des vitesses de corrosion parfois très importantes, de la zone au contact du MREA. Ces résultats confirment néanmoins que **tant que la surface de l'acier au contact du MREA ne se passive pas, il ne se produit pas de couplages galvaniques entre les deux zones susceptibles de provoquer une dégradation importante de la zone du métal située au contact des argilites.**

Perspectives :

Ces travaux ouvrent sur de nouvelles perspectives d'essais :

I. Dans un premier temps, les études de 30 jours réalisées en solution aérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7 à 80°C ont permis d'obtenir de nombreuses informations, mais il serait intéressant de connaître l'impact de l'épaisseur de la couche de matériau de remplissage dans le processus de corrosion lié au transport de l'oxygène dissous provenant de la solution de test, et également l'impact des solutions de saturation simulant le comportement à court et long terme du système. Pour une meilleure compréhension des phénomènes, les essais envisageables sont les suivants :

- ❖ Etude électrochimique (E_{ab} , R_p , VAOCP, SIE) du comportement de 3 électrodes d'acier API 5L X65 recouvertes de MREA sur une hauteur de 50 mm et immergées durant 30 jours à 80°C dans une solution aérée de 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃ à pH = 7.

- ❖ Etude électrochimique (E_{ab} , R_p , VAOCP, SIE) du comportement de 3 électrodes d'acier API 5L X65 nues ou recouvertes de MREA sur une hauteur de 20 mm et immergées durant 30 jours à 80°C dans une solution aérée de :

- Solution 12 (comportement à court terme)
- Solution 15 (comportement à long terme)

II. Dans un second temps, afin de se rapprocher des conditions réelles, il serait intéressant de concevoir une électrode de travail divisée en 2 sous-électrodes connectables individuellement. Ces sous-électrodes pourraient être recouvertes de différents produits de corrosion, ou des deux matériaux rencontrés dans le cas du stockage (argilites et MREA). Ce concept est présenté Figure 1.

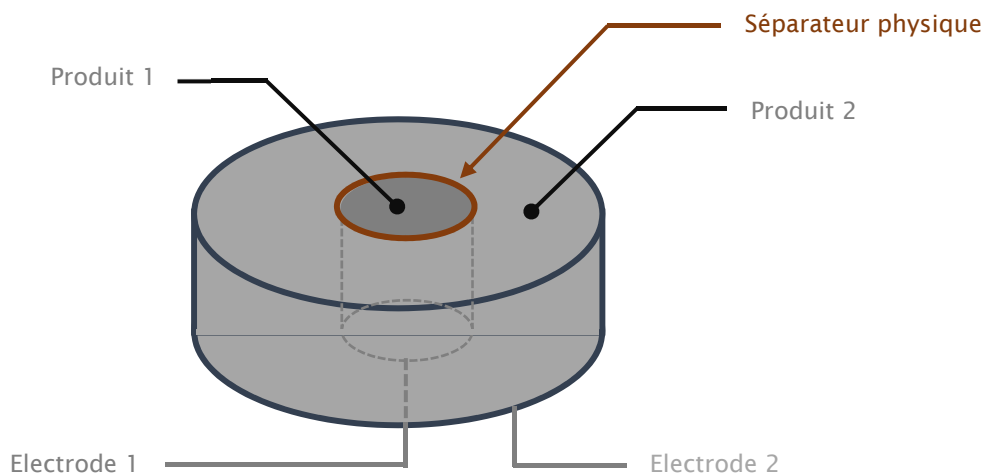


Figure 1 : électrode de travail divisée en deux sous-électrodes

Entre les sous-électrodes, un séparateur physique en matière inerte et utilisable à 80°C (résine ou téflon) serait utilisé afin d'obtenir la réponse électrochimique de chaque partie indépendamment de l'autre. Ces mesures ponctuelles permettraient de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu dans le couplage des surfaces recouvertes de différents produits, ou de différents matériaux en supprimant les biais induits par la distance séparant les deux électrodes. L'essai représentatif du cas réel impliquerait une petite zone recouverte d'argilites (électrode 1) entourée par une zone plus importante recouverte de MREA (électrode 2).

III. Dans un dernier temps, nos travaux ont montré que le couple de produits de corrosion magnétite/mackinawite pouvait être associé à des dégradations locales pouvant atteindre des vitesses de corrosion non négligeables de l'ordre de 1 mm/an en conditions aérées. Ainsi, dans le but de comprendre l'impact des deux produits de corrosion, il serait nécessaire de les étudier indépendamment.

Pour cela, l'idée serait de réaliser des couches de magnétite et de mackinawite, non pas par polarisation anodique comme il a été fait dans ce travail, mais par électrodéposition. En effet, une étude portant sur l'électrodéposition de magnétite sur un acier au carbone a montré qu'il était possible d'obtenir une couche homogène d'environ 3,5 μm d'épaisseur à la surface de l'acier [11]. En changeant certains paramètres tels que le temps et/ou la densité de courant, il est envisageable d'obtenir des couches d'une épaisseur plus importante et caractéristiques de celles obtenues ici suite aux essais de 6 mois, c'est-à-dire environ 20 μm . La synthèse d'une couche de mackinawite peut également être réalisée selon le même principe en ajoutant une source de sulfure (Na_2S par exemple) au sein de la solution. Les électrodes recouvertes de leurs couches de produits de corrosion peuvent être caractérisées par électrochimie dans une solution telle que celle de l'étude, à savoir 0,01 M NaCl + 0,01 M NaHCO_3 à $\text{pH} = 7$ à 80°C , dans le but d'obtenir les grandeurs nécessaires pour analyser les différences de comportement (potentiel de corrosion, densité de courant de corrosion, coefficients de Tafel ...). Enfin, il est également envisageable de déposer des couches de magnétite et de mackinawite sur l'électrode présentée en Figure 1 pour étudier le comportement de différents couplages : acier/magnétite, acier/mackinawite et magnétite/mackinawite.

Références :

- [1]. Gaucher, E.C., et al., *ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling*. Physics and Chemistry of The Earth, 2004. **29**(1): p. 55-77.
- [2]. de Combarieu, G., P. Barboux, and Y. Minet, *Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling*. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2007. **32**(1): p. 346-358.
- [3]. Romaine, A., et al., *Corrosion processes of carbon steel in argillite: Galvanic effects associated with the heterogeneity of the corrosion product layer*. Electrochimica Acta, 2015. **182**: p. 1019-1028.
- [4]. Romaine, A., et al., *Electrochemical synthesis and characterization of corrosion products on carbon steel under argillite layers in carbonated media at 80°C* . Electrochimica Acta, 2013. **114**: p. 152-158.
- [5]. Romaine, A., *Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés : hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages galvaniques*. 2014.
- [6]. Joiret, S., et al., *Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1 M NaOH*. Cement and Concrete Composites, 2002. **24**(1): p. 7-15.
- [7]. MacDonald, D.D. and B. Roberts, *The cyclic voltammetry of carbon steel in concentrated sodium hydroxide solution*. Electrochimica Acta, 1978. **23**(8): p. 781-786.
- [8]. Schrebler Guzmán, R.S., J.R. Vilche, and A.J. Arvía, *The potentiodynamic behaviour of iron in alkaline solutions*. Electrochimica Acta, 1979. **24**(4): p. 395-403.
- [9]. Schmuki, P., et al., *Passivity of Iron in Alkaline Solutions Studied by In Situ XANES and a Laser Reflection Technique*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(6): p. 2097-2102.
- [10]. Robineau, M., et al., *Galvanic corrosion of carbon steel in anoxic conditions at 80°C associated with a heterogeneous magnetite (Fe_3O_4)/mackinawite (FeS) layer*. Electrochimica Acta, 2017. **255**(Supplement C): p. 274-285.
- [11]. Jeon, S.-H., G.-D. Song, and D.-H. Hur, *Electrodeposition of Magnetite on Carbon Steel in Fe(III)-Triethanolamine Solution and Its Corrosion Behavior*. MATERIALS TRANSACTIONS, 2015. **56**(7): p. 1107-1111.

Risques de corrosion associés à une interface hétérogène acier/matériau de remplissage/argilites : couplages galvaniques, cinétique et évolution dans le temps

Résumé : la présente étude porte sur les problématiques d'entreposage de colis de déchets nucléaires. En France, via le projet Cigéo, il est envisagé d'entreposer les déchets radioactifs de moyenne et haute activité à vie longue à 500 mètres de profondeur dans un conteneur en acier API 5L X65 (chemisage) déposé dans des galeries creusées au sein d'une formation argileuse (argilites). Une température maximum de 90°C est attendue à la surface de l'acier en raison de l'intense radioactivité. Finalement, un coulis cimentaire (matériau de remplissage) sera injecté entre le chemisage et les argilites.

La synthèse de couches de produits de corrosion susceptibles d'être rencontrées à la surface de l'acier dans les conditions de stockage a constitué le premier objectif de ce travail. Les conditions pour l'obtention de sidérite (FeCO_3), de mackinawite (FeS) et de magnétite (Fe_3O_4) ont été déterminées. Par la suite, des essais de couplage impliquant deux électrodes recouvertes de produits différents ont été réalisés dans le but de simuler le comportement d'une surface d'acier recouverte d'une couche hétérogène de produits de corrosion. Il est apparu que l'acier recouvert d'une couche de mackinawite se comportait dans chaque cas comme une cathode. Ce phénomène est associé au caractère plutôt protecteur de la couche de mackinawite. Parallèlement, les essais de formation de la mackinawite par polarisation anodique ont montré que la formation d'une couche de produits de corrosion composée de magnétite/mackinawite était associée à un phénomène de corrosion localisée.

Le comportement de l'acier au contact du matériau de remplissage envisagé pour combler l'espace entre le chemisage et les argilites a ensuite été étudié. Ce deuxième volet de l'étude a montré que la couche de produits de corrosion se formant à la surface de l'acier était principalement composée de magnétite, associée à des sulfures de fer tels que la mackinawite. L'hétérogénéité du matériau de remplissage, la présence de sulfures en son sein et la présence d'oxygène dissous dans les solutions de test sont les principales causes de l'apparition d'un phénomène de corrosion localisée. Ce résultat traduit également le caractère imparfaitement protecteur des couches d'oxyde se formant sur l'acier au contact du matériau cimentaire.

Enfin, la dernière partie de ce travail de recherche a porté sur l'étude d'éventuels effets galvaniques entre une zone recouverte d'argilites et une zone recouverte de matériau de remplissage impliquant la présence de magnétite et de mackinawite et pouvant faire office de cathode. De tels effets n'ont pas été mis en évidence, ce qui est attribué à l'absence d'un véritable état passif de l'acier en contact avec le matériau cimentaire.

Mots clés : produits de corrosion du fer, sulfures, couplage galvanique

Corrosion risks associated with a heterogeneous steel/cement grout/argillites interface: galvanic effects, kinetic and time evolution

Abstract: the present study relates to the problem of long-term disposal of nuclear waste. In France, with the Cigéo project, it is envisaged to store high and intermediate level long lived radioactive waste at a depth of 500 m inside a carbon steel (API 5L X65) casing in a deep geological disposal, drilled in a very stiff clay formation. A maximum temperature of 90°C is expected at the carbon steel surface, because of the intense radioactivity. Finally, a specific cement grout will be injected between the carbon steel casing and the argillites.

The synthesis of corrosion product layers likely to form on the steel surface was the first objective of this work. The different parameters to obtain siderite (FeCO_3), mackinawite (FeS) and magnetite (Fe_3O_4) have been determined. Subsequently, coupling tests were carried out with two steel electrodes covered with different corrosion products in order to simulate the behaviour of a steel surface covered with a heterogeneous corrosion product layer. It appeared that the steel electrode covered with mackinawite was in each case the cathode. This phenomenon is associated with the somewhat protective properties of the mackinawite layer. Besides, anodic polarization experiments conducted to prepare mackinawite layers showed that the formation of a corrosion product layer composed of magnetite/mackinawite was associated with localized corrosion.

The behaviour of carbon steel in contact with cement grout envisaged to fill the gap between casing and argillites was studied next. This second part of the study showed that the corrosion product layer forming on the steel surface was mainly composed of magnetite, associated with iron sulphides such as mackinawite. Heterogeneity of the cement grout, presence of sulphide within it, and presence of dissolved oxygen in the test solutions are the main causes of the appearance of localized corrosion processes. This result also shows that the oxide layers forming on the steel surface in the specific cement grout only provides an imperfect protection.

Finally, the last part of this research work focused on the study of possible galvanic effects between a zone covered with argillites, and a zone covered with cement grout implying the presence of magnetite and mackinawite and thus able to act as cathode. Such effects could not be evidenced which is attributed to the absence of a real passive state of the steel in contact with the cement grout.

Keywords: iron corrosion products, sulfides, galvanic coupling

