



**HAL**  
open science

# Mécanismes électrochimiques de la corrosion des alliages de magnésium en milieu cimentaire

Caroline de Faria Barros

► **To cite this version:**

Caroline de Faria Barros. Mécanismes électrochimiques de la corrosion des alliages de magnésium en milieu cimentaire. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. INSA de Toulouse, 2020. Français. NNT : 2020ISAT0030 . tel-03510903

**HAL Id: tel-03510903**

**<https://theses.hal.science/tel-03510903>**

Submitted on 4 Jan 2022

**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.



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :  
Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA Toulouse)

---

Présentée et soutenue par  
**Caroline DE FARIA BARROS**

Le 30 juin 2020

## Mécanismes électrochimiques de la corrosion des alliages de magnésium en milieu cimentaire

---

École doctorale MEGeP : Génie mécanique, mécanique des matériaux

Unité de recherche :  
Laboratoire d'Études du Comportement des Bétons et des Argiles, CEA Saclay  
Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, INSA Toulouse

Directeurs de Thèse :  
Raoul FRANÇOIS et Valérie L'HOSTIS

### Jury

Bernard TRIBOLLET	Sorbonne Université	Rapporteur
Stéphanie BONNET	Université de Nantes	Rapporteuse
X. Ramón NÓVOA	Université de Vigo	Examineur
Lavinia STEFAN	ORANO	Invitée
Raoul FRANÇOIS	INSA Toulouse	Directeur
Valérie L'HOSTIS	CEA Saclay	Co-directrice
Benoist MUZEAU	CEA Saclay	Encadrant

## Remerciements

---

L'année 2020 sera toujours marquée par la crise sanitaire mondiale. Cependant, cela n'a pas pu empêcher la finalisation de ce travail de recherche. Tout cela a été possible grâce au soutien de nombreuses personnes qui ne peuvent être oubliées et doivent être remerciées.

Un grand merci à tous les membres du jury d'avoir gentiment accepté de rapporter et examiner mon manuscrit et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Merci à M. Bernard Tribollet, Mme Stéphanie Bonnet et M. X Ramon Novoa pour toutes les discussions enrichissantes qui ont fait de la journée de soutenance un moment inoubliable pour moi.

Un bateau sans un bon capitaine ne peut pas beaucoup avancer. J'ai eu la chance d'avoir les deux meilleurs capitaines que l'on puisse souhaiter. Merci à M. Raoul François et Mme Valérie L'Hostis pour m'avoir guidé et avoir si bien dirigé cette thèse. Grâce à votre gentillesse, bonne humeur, créativité et votre immense expertise technique, j'ai pu m'aventurer dans les océans de la corrosion en milieu cimentaire. Comme vous pouvez le voir, ce bateau n'a pas naufragé, alors merci !

La corrosion du magnésium a également été une aventure pour moi, qui a débuté sous l'encadrement de M. Benoist Muzeau, qui m'a lancé dans cette thématique en 2014 lors de mon stage et a assuré le suivi de cette thématique pendant cette thèse. Je lui serai toujours reconnaissante pour toutes ces années de travail et pour tout ce que j'ai appris de lui. Il aura toujours mon admiration.

Merci également à Orano pour le soutien financier qui a permis la réalisation de ce travail. Cette collaboration a été bien suivie par Mme Lavinia Stefan, à qui je dois mes remerciements.

J'ai eu de la chance d'être accueilli dans un laboratoire comme le LECBA. Merci à Wissem, chef du LECBA, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Merci à Patrick, pour sa gentillesse et pour toutes les discussions enrichissantes que nous avons eues autour de la chimie des solutions porales. Merci à Pascal pour sa gentillesse et sa bonne humeur et de m'avoir fait réaliser que je mange vraiment beaucoup d'ananas ! Merci à Céline d'être toujours aussi gentille avec moi et d'avoir suscité mon intérêt pour la sécurité au travail. Un merci plus que spécial à mon grand ami Etienne (Estêvão do Brasil), qui m'a toujours soutenue et a été mon fidèle écuyer pendant toutes ces années. Même le « Saci » n'a pas pu nous empêcher de travailler ensemble.

Un merci spécial à mes grands collègues du deuxième étage : Aliaksandra, qui m'a fait aimer et en même temps avoir peur des Biélorusses ; David, pour les grandes discussions (peu concluantes) sur HP ; Ekoe, qui m'a fait goûter le meilleur (et le seul) gâteau paléovegane de ma vie ; et Nassim, que je considère comme mon frère de thèse, qui a apporté plus de légèreté à mes journées.

Un grand merci à mon ancien stagiaire Man K. Etienne, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et qui a bien contribué à ce travail de thèse.

Je ne peux pas oublier de remercier les autres membres du LECBA (actuels et anciens) : Alexandra, Fabien, Véronique, Stéphane, Angelique, Benoît, Bernard, Christophe, William, Gaëtan, Joffrey, Blanca, Julia, Fengjuan, Yushan, Amine, Suzy et Farah. Je garderai un bon souvenir de tous. LECBA un jour, LECBA toujours !

Merci à mes meilleurs amis Lariane, Carolina, Lincom, Darienny, Nicolas, Daniel, Heitor, Daniely, Andreia, Barban, Bianca et Barbara. Ils ont été toujours présents pendant ces 3 années, même avec un océan de distance entre nous, apportant de la joie à mes journées. Merci aussi aux amis que la France m'a donnés, Vittoria et Paola.

Un merci spécial à Mme Silmara B. Kabayama et Mme Milady R. Apolinario. Sans leur soutien dans le passé, je n'aurais jamais pu venir en France et devenir docteur aujourd'hui.

Merci également à mon adorable mari Victor, qui a vécu avec moi toutes les joies et difficultés de ce long parcours. Rien de tout cela ne serait possible sans lui. Je l'aime et je le remercie pour tout.

Pour finir, merci à ma famille, en particulier ma sœur Isabele, et mes frères Everton et Carlos Eduardo, mes grands-parents Almerinda et Gerino et mes parents Rita et José. Ce travail les est entièrement dédié. C'est grâce à eux efforts, aux difficultés qu'ils ont eues dans leurs vies que j'ai pu devenir ce que je suis.



Le retraitement des assemblages combustible de la filière UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) en France a généré un volume important des déchets composés principalement d'alliages de magnésium. La gestion de ces déchets implique leur immobilisation dans des liants hydrauliques, dont les solutions porales sont très basiques ( $\text{pH} > 12,5$ ).

Dans le cas de la corrosion du magnésium, le choix des matrices pour l'immobilisation de ces déchets est complexe, du fait de la forte réactivité de ces alliages. Ainsi, le potentiel électrochimique du magnésium le place comme une anode par rapport à la majorité des matériaux (par exemple, le graphite résiduel initialement présent dans les assemblages combustibles ou l'acier du conteneur de stockage), ce qui peut créer des couplages galvaniques et accélérer la corrosion. Par ailleurs, la corrosion du magnésium est fortement influencée par le pH et par la composition chimique de l'électrolyte (les solutions porales des liants hydrauliques).

Des travaux antérieurs ont identifié le mortier de géopolymère contenant du NaF (inhibiteur de corrosion du magnésium) et le mortier de laitier activé comme étant des matrices prometteuses pour enrober les déchets magnésiens. Néanmoins, les mécanismes électrochimiques impliqués dans le processus de corrosion du magnésium doivent être identifiés dans ces deux scénarios de référence. L'objectif de cette thèse est la compréhension des mécanismes électrochimiques mis en œuvre une fois que les alliages de magnésium seront en contact avec les matrices cimentaires, que ce soit dans le cas d'une corrosion généralisée, mais aussi en situation de couplage galvanique. À partir de ces lignes directrices, une étude des matrices cimentaires (porosité et résistivité) et

de leurs solutions interstitielles (pH, espèces ioniques et conductivité) a été réalisée afin d'identifier les principaux paramètres qui peuvent limiter la vitesse de corrosion du magnésium. Le comportement du magnésium face à ces conditions a été testé dans des solutions modèles et dans les matrices d'enrobage à l'aide de techniques d'électrochimie (OCP, polarisation potentiodynamique et potentiostatique et ZRA), de gravimétrie, de caractérisation du solide (DRX, MEB-EDS et FIB-STEM) et de modélisation (COMSOL Multiphysics®).

Les deux matrices sont pertinentes pour l'immobilisation des déchets de magnésium et présentent un pH thermodynamiquement favorable à la passivation du métal en raison de la précipitation de la Brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) sur la surface des alliages de magnésium. Cependant, chacune a ses particularités. La haute résistivité du laitier activé, ainsi que la consommation de l'oxygène par les sulfures présents dans la matrice, sont des aspects favorables à la réduction de la vitesse de corrosion galvanique du couple Mg-Mn/Graphite.

Dans le cas du géopolymère, l'étude de corrosion généralisée et galvanique ont montré que la présence d'inhibiteurs de corrosion (silicates et fluorures) est majoritairement responsable de la réduction de la corrosion du magnésium dans cette matrice en raison de la formation d'un film protecteur à l'interface Mg-Zr/géopolymère. La vitesse de corrosion peut toutefois varier en fonction de la concentration de NaF ajouté à la formulation de la matrice, ce qui est lié à la nature et morphologie du produit de corrosion formé sur la surface du magnésium.

**Mots clés :** magnésium, graphite, corrosion, laitier activé, géopolymère, inhibiteurs.

## Abstract

The reprocessing of spent fuels from UNGG (Uranium Natural Graphite Gas) nuclear reactors in France generates cladding wastes mainly composed of Mg alloys. The management of these wastes involves their immobilization in hydraulic binders with high pH interstitial solutions (pH>12.5).

In the case of magnesium corrosion, the choice of these materials for immobilization and storage is not straightforward due to the characteristic reactivity of these alloys, which is caused by several aspects. First, magnesium corrosion is strongly influenced by the pH and the composition of the electrolyte (the pore solution of hydraulic binder). Furthermore, the electrochemical potential of Mg places this metal as an anode with respect to several materials (e.g. residual graphite materials initially present in the fuel assemblies), which can create galvanic couplings and accelerate corrosion.

Previous work has found Na-geopolymer mortar in the presence of fluorides (magnesium corrosion inhibitor) and alkali-activated slag mortar appropriate materials for embedding these wastes. Nevertheless, the electrochemical mechanisms involved in the magnesium corrosion process must be identified in these two reference scenarios.

The purpose of this work is to investigate the corrosion processes that occur once the Mg alloys are embedded in their immobilization matrices. The goal is to understand the phenomena that lead to low corrosion rates in these materials, in the case of general and galvanic corrosions.

From these guidelines, a study of the cementitious matrices (porosity and resistivity) and their interstitial solutions (pH, ionic species and conductivity) was carried out in order to identify the main parameters that can limit the corrosion rate of magnesium. The corrosion behavior of Mg alloys against these conditions has been tested in model solutions and in each cementitious binders using electrochemical techniques (OCP, ZRA and polarization curves), gravimetry, surface characterization (XRD, SEM/EDS and FIB/STEM) and numerical simulation (COMSOL Multiphysics®).

Both matrices are relevant for the storage of Mg wastes and have a thermodynamically favorable pH for magnesium passivation due to the precipitation of Brucite ( $Mg(OH)_2$ ) on their surfaces. The high resistivity of the alkali-activated slag and the consumption of  $O_2$  by the sulphides of the pore solution are favorable aspects to reduce the galvanic corrosion rate of magnesium (Mg-Mn/Graphite).

In the case of the geopolymer, general and galvanic corrosions of magnesium were evaluated by electrochemical and gravimetric measurements and in both cases, the nature of the corrosion products was characterized. The results revealed that the presence of corrosion inhibitors (silicates and fluorides) is mainly responsible for the reduction of Mg corrosion, because of a protective film formed at the Mg-Zr/geopolymer interface. However, the corrosion rate may vary with the concentration of NaF, which is related to the nature and the morphology of the corrosion product formed on the magnesium surface.

**Keywords:** magnesium, graphite, corrosion, alkali-activated slag, geopolymer, inhibitors.

---

Liste des Tableaux .....	i
Liste des Figures .....	iv
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>13</b>
Contexte et problématique .....	13
Approche générale et structure de la thèse .....	15
Organisation du manuscrit .....	17
<b>CHAPITRE I - Etude bibliographique .....</b>	<b>19</b>
1.1. Les matériaux cimentaires et leur application à la gestion des déchets radioactifs .....	19
1.1.1. Les matériaux alcali-activés et les géopolymères .....	22
1.1.1.1. Les géopolymères alumino-silicatés .....	23
1.1.1.2. Les laitiers de haut-fourneau .....	26
1.2. Le magnésium et ses alliages .....	30
1.3. Aspects généraux de la corrosion du magnésium .....	35
1.3.1. Les réactions électrochimiques .....	36
1.3.1.1. L'aspect thermodynamique .....	36
1.3.1.2. Aspect cinétique .....	39
Le phénomène NDE .....	41
1.3.2. Les propriétés des liants hydrauliques .....	45
1.3.2.1. La nature du ciment et les ions en solution .....	45
1.3.2.2. La résistivité .....	51
1.3.2.3. La disponibilité d'oxygène .....	52
1.3.2.4. Le rapport de surface anode/cathode .....	52
1.4. La corrosion des déchets nucléaires magnésiens en milieu cimentaire .....	53
1.4.1. Corrosion du magnésium dans le géopolymère contenant du NaF.....	53
1.4.2. Corrosion du magnésium dans le laitier activé .....	55
<b>CHAPITRE II - Conditions expérimentales et techniques d'étude .....</b>	<b>57</b>
2.1. Matériaux cimentaires .....	57
2.1.1. Composition des ciments, agrégats et solutions d'activation .....	57

2.1.2. Protocole de préparation et conditionnement .....	59
2.1.2.1. Préparation en milieu aéré .....	59
2.1.2.2. Milieu désaéré .....	60
2.1.3. Caractérisation des mortiers .....	60
2.1.3.1. Porosimétrie par intrusion de mercure .....	60
2.1.3.2. Résistivité électrique .....	61
2.1.3.3. Extraction et analyse de la solution interstitielle ...	63
2.2. Electrodes .....	65
2.2.1. Composition et dimensions .....	65
2.2.1.1. Alliages de magnésium .....	65
2.2.1.2. Le graphite et l'acier .....	65
2.2.1.3. Electrodes de référence et contre-électrodes .....	66
2.2.2. Préparation des électrodes .....	66
2.3. Electrolytes .....	71
2.3.1. Solution porale synthétique de géopolymère .....	72
2.3.2. Solution alcaline modèle de NaOH .....	74
2.3.3. Solutions alcalines contenant des fluorures et des silicates	75
2.4. Suivi de la corrosion .....	77
2.4.1. Electrochimie .....	77
2.4.1.1. Courbes de polarisation .....	77
2.4.1.2. Ampérométrie à résistance nulle .....	81
2.4.2. Gravimétrie .....	82
2.4.3. Caractérisation des produits de corrosion .....	84
2.4.4. Modélisation multiphysique COMSOL® .....	87
2.4.5. Modélisation chimique : reconstruction d'une solution porale synthétique .....	87
<b>CHAPITRE III - Corrosion du magnésium dans le géopolymère .....</b>	<b>89</b>
3.1. Corrosion généralisée de Mg-Zr en milieu alcalin .....	89
3.1.1. Etude préliminaire : Solution modèle de NaOH pH 12,5 .....	89
3.1.2. Effet des ions en solution : fluorures et silicates .....	91
3.1.3. Impact de l'ajout de NaF .....	101
3.2. Corrosion galvanique de Mg-Zr/Graphite en milieu alcalin .....	108

3.2.1. Réactions électrochimiques .....	108
3.2.2. Corrosion galvanique du couple Mg-Zr/Graphite : impact du pH .....	112
3.3. Bilan des résultats de corrosion du magnésium en milieu alcalin et lien avec la corrosion en milieu cimentaire .....	117
3.4. Caractérisation des géopolymères .....	119
3.4.1. Structure poreuse et résistivité – impact de l’ajout de NaF	119
3.4.2. Solution interstitielle .....	121
3.5. Processus de corrosion dans le géopolymère .....	123
3.5.1. Cinétique de corrosion au cours du temps d’hydratation : Mesures gravimétriques .....	123
3.5.2. Caractérisation des produits de corrosion .....	125
3.5.2.1. Corrosion généralisée .....	125
3.5.2.2. Corrosion galvanique : Mg-Zr/Graphite (1/1) .....	131
3.5.2.3. Corrosion galvanique : Mg-Zr/Acier (1/1) .....	137
3.6. Corrosion généralisée du magnésium dans le géopolymère : impact de la présence de NaF .....	141
3.6.1. Caractérisation de l’interface Mg-Zr/géopolymère : Impact de l’ajout de NaF .....	144
3.6.2. Discussion sur la corrosion du magnésium dans le géopolymère en présence des fluorures .....	148
3.7. Corrosion galvanique du couple Mg-Zr/Graphite dans le géopolymère en présence de NaF .....	149
3.8. Bilan des résultats dans le géopolymère .....	155
<b>CHAPITRE IV - Corrosion du magnésium dans le laitier activé .....</b>	<b>157</b>
4.1. Evolution des propriétés du laitier activé au cours du temps d’hydratation .....	157
4.1.1. Résistivité .....	157
4.1.2. La solution interstitielle du laitier activé .....	159
4.2. Processus de corrosion galvanique du couple Mg-Mn/Graphite dans le laitier activé .....	170
4.2.1. Couplage galvanique Mg-Mn/Graphite (1/0,66) : milieu désaéré .....	173
4.2.2. Couplage galvanique Mg-Mn/Graphite (1/0,66) : milieu aéré .....	175

4.2.3. Couplage galvanique Mg-Mn/Graphite (1/5) : milieu aéré	178
<b>CHAPITRE V - Conclusions et perspectives</b>	<b>182</b>
5.1. Conclusions générales	182
5.1.1. Corrosion du magnésium en milieu alcalin : étude préliminaire	182
5.1.2. Corrosion du magnésium dans le géopolymère	185
5.1.3. Corrosion du magnésium dans le laitier activé	186
5.2. Perspectives	187
<b>Annexes</b>	<b>190</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>217</b>

## Liste des Tableaux

### CHAPITRE I

Tableau 1-1 : Avantages et inconvénients de l'utilisation des matériaux cimentaires pour l'immobilisation des déchets radioactifs [16].	20
Tableau 1-2 : Propriétés du magnésium pur [88].	31
Tableau 1-3 : Propriétés des alliages utilisées dans les réacteurs UNGG [92].	32
Tableau 1-4 : Concentrations seuils d'ions chlorure requis pour initier la corrosion par piqûre sur l'alliage Magnox à des solutions à différents pH [143].	47
Tableau 1-5 : Vitesses de corrosion de Mg-Zr calculées à partir des mesures de dégagement d'hydrogène à différentes échéances de temps [6].	52
Tableau 1-6 : Vitesses de corrosion de Mg-Zr enrobé dans des mortiers de géopolymère avec et sans NaF [32].	53

### CHAPITRE II

Tableau 2-1 : Composition chimique des ciments en % massique.	57
Tableau 2-2 : Formulations pour la fabrication des mortiers de géopolymère.	58
Tableau 2-3 : Formulations pour la fabrication des mortiers de laitier activé et de CEM I.	59
Tableau 2-4 : Composition chimique des alliages de magnésium étudiés.	65
Tableau 2-5 : Composition chimique de l'acier E24 étudié.	66
Tableau 2-6 : Protocole pour la fabrication de la solution d'attaque métallographique [165], [166].	66
Tableau 2-7 : Solutions alcalines modèles et leurs applications dans chaque contexte d'immobilisation.	72
Tableau 2-8 : Formulation pour la fabrication de 1L de solution interstitielle synthétique de géopolymère.	73
Tableau 2-9 : Mesures de pH et de conductivité ( $\sigma$ ) des solutions interstitielles extraites des géopolymères Pieri et Argical après 28 jours d'hydratation.	74
Tableau 2-10 : Composition des solutions d'hydroxyde de sodium.	75
Tableau 2-11 : Composition des solutions contenant des inhibiteurs de corrosion.	76
Tableau 2-12 : Corrélations entre les mortiers géopolymères et les solutions alcalines.	77

Tableau 2-13 : Protocole pour la fabrication de la solution de desquamation extrait de la norme NF ISO 8407. ....	83
--	----

### CHAPITRE III

Tableau 3-1 : $E_{\text{corr}}$ , $j_{\text{corr}}$ et $v_{\text{corr}}$ estimés à partir des courbes de polarisation de Mg-Zr dans différents électrolytes à pH 12,5. ....	93
Tableau 3-2 : $E_{\text{corr}}$ , $j_{\text{corr}}$ et $v_{\text{corr}}$ calculés à partir des courbes de polarisation du magnésium en présence et absence de NaF. ....	102
Tableau 3-3 : Paramètres de Butler-Volmer pour le Mg-Zr et le graphite : solution de NaOH naturellement aérée à pH 12,5. ....	110
Tableau 3-4 : Résultats des essais de porosimétrie par intrusion de mercure effectués sur des échantillons de mortier de géopolymère après 28 jours d'hydratation. ....	119
Tableau 3-5 : Résistivité électrique des mortiers de polymères contenant différentes concentrations de NaF après 28 jours d'hydratation. ....	120
Tableau 3-6 : pH, conductivité et composition chimique des solutions porales extraites des mortiers de géopolymère après 28 jours d'hydratation. Eléments analysés par ICP-AES (Na, Al, K et Si) et par chromatographie ionique (F <sup>-</sup> ). ....	121
Tableau 3-7 : Bilan de masse pour estimer le pourcentage des ions fluorures dans la solution porale de 1L de mortier de géopolymère après 28 jours d'hydratation. ....	122
Tableau 3-8 : Vitesses moyennes de corrosion généralisée et galvanique de l'alliage Mg-Zr dans le géopolymère GP 1,25 NaF, calculées à partir des essais de gravimétrie. ....	124
Tableau 3-9 : $E_{\text{corr}}$ , $j_{\text{corr}}$ et $v_{\text{corr}}$ calculés à partir des courbes de polarisation de Mg-Zr immobilisé dans différents mortiers de géopolymère à 28 jours de cure. ...	142
Tableau 3-10 : Paramètres de Butler-Volmer pour le Mg-Zr et le graphite enrobés dans le géopolymère GP 1,25 NaF en milieu aéré et désaéré. ....	151
Tableau 3-11 : Valeurs de $E_{\text{galv}}$ et $j_{\text{galv}}$ obtenus par le modèle et par les mesures ZRA dans le cas de la corrosion galvanique du couple Mg-Zr/Graphite en milieu aéré et désaéré. ....	152
Tableau 3-12 : Paramètres électrochimiques obtenus par les courbes de polarisation à l'état désaéré avant et après couplage galvanique. ....	155

### CHAPITRE IV

Tableau 4-1 : Résistivité du mortier de laitier activé par rapport au mortier GP 1,25 NaF, au CEM I Blanc et au CEM I SR0 après 32 mois d'hydratation. ....	158
Tableau 4-2 : Concentration chimique des éléments majeurs contenus dans la solution interstitielle de laitier activé. ....	161
Tableau 4-3 : Calcul des sulfates et sulfites par rapport aux données de la littérature. ....	166

Tableau 4-4 : Comparaison entre les mesures de Eh, pH et [O <sub>2</sub> ] dissous dans les solutions alcalines avant et après l'ajout de différentes concentrations de LA hydraté. ....	168
Tableau 4-5 : Bilan de masse pour estimer la quantité de sulfures présents dans les 2,5 grammes de laitier activé par rapport à la concentration d'oxygène dissous. ....	169
Tableau 4-6 : Paramètres de Butler-Volmer pour le Mg-Mn et le graphite : laitier activé en milieu aéré et désaéré. ....	172
Tableau 4-7 : Résultats obtenus par la simulation numérique pour le couplage	173
Tableau 4-8 : Paramètres électrochimiques obtenus par les courbes de polarisation après 28 jours de couplage galvanique (rapport 1/0,66). ....	177
Tableau 4-9 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux simulés à partir des nouvelles données d'entrée obtenues après 28 jours de couplage galvanique (rapport 1/0,66). ....	178
Tableau 4-10 : Paramètres électrochimiques obtenus par les courbes de polarisation après 14 et 28 jours de couplage galvanique (rapport 1/5). ....	179
Tableau 4-11 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux simulés à partir des nouvelles données d'entrée obtenues après 14 et 28 jours	180

## ANNEXES

Tableau A-1 : Composition chimique de la solution interstitielle de laitier activé à différentes échéances de temps. ....	208
Tableau A-2 : Réactifs nécessaires pour la fabrication de 1L de solution interstitielle synthétique de laitier activé. ....	209
Tableau A-3 : Tableau comparatif entre les concentrations obtenues par l'analyse chimique et celles calculées par JChess. ....	210
Tableau A-4 : Comparaison du pH, de la conductivité et du potentiel redox de la solution porale extraite de laitier activé et de la solution synthétique fabriquée à partir de la simulation avec JChess. ....	210
Tableau A-5 : Formulation de la solution porale synthétique représentative du laitier activé ECOCEM après 28 jours d'hydratation. ....	211
Tableau A-6 : L'impact de l'ajout de laitier activé hydraté sur les solutions alcalines. Diamètre des particules comprises entre 0,63 et 1mm. ....	212
Tableau A-7 : Formulation de la solution porale synthétique représentative du laitier activé ECOCEM après 28 jours d'hydratation : méthode par ajout de la matrice hydraté. ....	213

## Liste des Figures

### INTRODUCTION

Figure 0-1 : Exemple d'assemblage combustible standard de réacteur UNGG de type Chinon, St-Laurent et Vandellos [2], [3].	13
Figure 0-2 : Approche utilisée pour l'étude de la corrosion du magnésium en milieu cimentaire.	16
Figure 0-3 : Type d'analyse en fonction du scénario étudié.	17

### CHAPITRE I

Figure 1-1 : Répartition des volumes et des niveaux de radioactivité des déchets en France en 2016 [14].	19
Figure 1-2 : Exemples d'immobilisations cimentaires de déchets nucléaires métalliques : (a) déchets magnésiens provenant de la filière nucléaire anglaise MAGNOX et (b) alliages de zirconium issus de la filière nucléaire américaine [20].	20
Figure 1-3 : Quantité d'éléments toxiques piégés dans la matrice de	21
Figure 1-4 : Diagramme ternaire CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (adapté de Pouhet [55]).	23
Figure 1-5 : Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al [35].	24
Figure 1-6 : Modèle conceptuel de la géopolymérisation. Adapté de Duxson [59].	24
Figure 1-7 : Production d'hydrogène de l'alliage Mg-Zr enrobé dans différents liants hydrauliques [32].	26
Figure 1-8 : Schématisation de l'attaque hydroxylique sur les sites d'aluminium [72].	28
Figure 1-9 : Schématisation du passage en solution des silicates [72].	28
Figure 1-10 : Evolution microstructurale d'une pâte de laitier activé à la soude entre 3 heures et 28 jours. Adapté de Gebregsiabiher [78].	29
Figure 1-11 : Schéma des possibles états d'oxydation du soufre en milieu aqueux [79].	29
Figure 1-12 : Structures d'échantillons de magnésium avant (a) et (b) après l'addition de 1% de zirconium [98].	32
Figure 1-13 : Distribution des précipités de zirconium dans la matrice de Mg-Y-RE-Zr : (a) centres de grains riches en zirconium et (b) distribution homogène des petites particules de zirconium [105].	33
Figure 1-14 : Valeurs de densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) en fonction de la teneur en élément d'alliage : (a) alliage binaire Mg-Mn, (b) alliage binaire Mg-Zr et (c) alliage ternaire Mg-Mn-Zr [94].	34

Figure 1-15 : (a) Image MEB-BSD de la particule de Mn-Fe dans l'alliage de magnésium .....	34
Figure 1-16 : Facteurs qui influencent la corrosion (adapté de Zhang [112]). .....	36
Figure 1-17 : Diagramme de Pourbaix du système magnésium-eau, à 25°C [81].	37
Figure 1-18 : Courbe de polarisation d'une électrode réversible (en noir) et comportement des composantes anodiques (rouge) et cathodiques (bleue). .....	39
Figure 1-19 : Droites de Tafel. ....	41
Figure 1-20 : Explication schématique du « <i>Negative Difference Effect</i> » [103]. ..	42
Figure 1-21 : Phénomène NDE – modèle portant sur l'existence d'un ion monovalent $Mg^+$ dans le processus de dissolution anodique du magnésium [4]. .....	43
Figure 1-22 : Phénomène NDE – théorie associée au développement et à la rupture d'une couche partiellement protectrice formée sur la surface du magnésium [4]. .....	43
Figure 1-23 : Phénomène NDE – théorie sur le détachement de particules plus nobles pendant le processus de dissolution anodique [4]. .....	44
Figure 1-24 : Phénomène NDE - théorie sur la formation des hydrures de magnésium [4]. .....	44
Figure 1-25 : Phénomène NDE – modèle combinant l'intervention de l'intermédiaire réactionnel $Mg^+$ et la présence d'une couche partiellement protectrice sur la surface du magnésium [4]. .....	45
Figure 1-26 : Relation entre la saturation d'une solution et le mécanisme de précipitation des produits (adapté de Lee [139]). .....	46
Figure 1-27 : Effet du pH sur la morphologie des produits de corrosion [141]. .....	46
Figure 1-28 : Corrosion filiforme d'un alliage Magnox dans un milieu contenant des ions chlorures à pH 11,7 [143]. .....	48
Figure 1-29 : Densité de courant galvanique de Mg-Zr//Platine dans des solutions de NaOH 10 M avec des ajouts de NaF et de silice [5]. .....	48
Figure 1-30 : $MgF_2$ sous différentes morphologies en présence de $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$ de NaF et $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$ de $MgCl_2$ : (a) plaquettes (pH 11) ; (b) cubes (pH 6) et (c) sphères (pH 6) [158]. .....	50
Figure 1-31 : Densités de courant de corrosion galvanique du couple Mg-Zr/Acier E24 enrobé dans différents liants hydrauliques [5]. .....	54
Figure 1-32 : Vitesses de corrosion mesurées par gravimétrie après un an de corrosion dans différents liants hydrauliques (adapté de Rifai [8]). .....	55
Figure 1-33 : Caractérisation MEB de l'interface Mg-Mn/Laitier activé et Mg-Mn/CEM I SR0 après un an de corrosion généralisée et galvanique (adapté de Rifai [8]). .....	56

**CHAPITRE II**

Figure 2 -1 : Montage expérimental pour la mesure de la résistivité électrique..	62
Figure 2 -2 : Méthode d'obtention de la résistance électrique des mortiers par les mesures d'impédance électrochimiques. ....	62
Figure 2 -3 : Poste d'extraction de la solution porale. ....	63
Figure 2-4 : Surface polie des échantillons de (a) Mg-Zr et (b) Mg-Mn au microscope optique avant et après l'attaque métallographique.....	67
Figure 2-5 : Micrographie MEB et analyse qualitative EDS des précipités retrouvés sur la surface des échantillons de Mg-Zr avant attaque métallographique. ....	68
Figure 2-6 : Schéma des électrodes simples. ....	69
Figure 2-7 : Electrodes enrobées destinées aux mesures électrochimiques. ....	70
Figure 2-8 : Electrode de graphite enrobée dans le laitier activé (4 x 4 x 16 cm). 70	
Figure 2-9 : Electrodes destinées aux essais gravimétriques et de caractérisation des produits de corrosion. Formulation de géopolymère : GP 1,25 NaF. ....	71
Figure 2-10 : Composition chimique des solutions interstitielles extraites des éprouvettes de géopolymère fabriquées avec le métakaolin Pieri ou Argical après 28 jours d'hydratation. ....	74
Figure 2-11 : Systèmes utilisés pour l'acquisition des courbes de polarisation : (a) électrodes enrobées dans le géopolymère et (b) électrodes simples. ....	78
Figure 2-12 : Obtention du courant (I) à partir des essais de polarisation potentiostatique. ....	79
Figure 2-13 : Balayage anodique et cathodique effectuée sur les échantillons immobilisés.....	80
Figure 2-14 : Couplage des échantillons de magnésium et de graphite utilisés dans les essais ZRA. ....	82
Figure 2-15 : Méthodologie pour la préparation des échantillons avant la caractérisation des produits de corrosion. ....	85
Figure 2-16 : Schéma des dimensions choisies pour les analyses FIB-STEM. ....	86
Figure 2-17 : Schéma simplifié pour l'obtention des lames FIB pour des analyses MEB-EDS en utilisant comme exemple le couplage avec le graphite. ....	86

**CHAPITRE III**

Figure 3-1 : Courbes de polarisation de Mg-Zr en milieu aéré et désaéré : (a) représentation linéaire et (b) représentation d'Evans. Concentration d'oxygène dissous dans les solutions ( $P_{atm} = 999,7$ mbar) : 6,52 ppm (aérée) et 0,01 ppm (désaérée). ....	90
---	----

Figure 3-2 : (a) Diffraction de rayons X et (b) micrographie MEB de la couche formée à la surface de Mg-Zr dans la solution de NaOH à pH 12,5 (milieu aéré).....	91
Figure 3-3 : Evolution du potentiel de corrosion libre de Mg-Zr dans la solution porale synthétique de géopolymère (SPS) et dans les solutions contenant NaF, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> et le mélange NaF + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , pendant 72 heures. ....	92
Figure 3-4 : Courbes de polarisation de Mg-Zr dans la solution porale synthétique de géopolymère (SPS) et dans les solutions contenant NaF, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> et le mélange NaF + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> à pH 12,5 après (a) 24 et (b) 72 heures d'immersion.....	93
Figure 3-5 : Surface des échantillons de Mg-Zr après 28 jours d'exposition à différentes solutions alcalines à pH 12,5.....	94
Figure 3-6 : Diffractogrammes de la surface de Mg-Zr après 28 jours d'exposition à différentes solutions alcalines. ....	95
Figure 3-7 : Micrographie MEB et analyse EDS après 28 jours d'immersion dans les solutions de 0,735 NaF et Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> à pH 12,5.....	96
Figure 3-8 : Micrographie MEB et quantification EDS de la surface de Mg-Zr après 28 jours d'immersion dans la solution 0,735 NaF + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> . ....	97
Figure 3-9 : Analyse élémentaire en MEB-EDS sur une coupe en profondeur de Mg-Zr exposé à une solution de NaF+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> pendant 28 jours.....	98
Figure 3-10 : Micrographie MEB et quantification EDS de la surface des échantillons de Mg-Zr exposés à la solution de 0,735 NaF + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> à 90 jours. ....	98
Figure 3-11 : Caractérisation des produits formés sur la surface du magnésium après 90 jours d'immersion dans la solution porale synthétique de géopolymère en corrosion généralisée. ....	99
Figure 3-12 : Courbes de polarisation du magnésium dans des solutions alcalines à différentes concentrations de NaF.....	101
Figure 3-13 : Photos des échantillons de Mg-Zr après les essais de polarisation potentiodynamique dans des solutions contenant différentes concentrations de NaF. ....	102
Figure 3-14 : Diffractogrammes de la surface de Mg-Zr après 28 jours d'immersion dans des solutions contenant différentes concentrations de NaF. ....	103
Figure 3-15 : Analyses MEB-EDS des produits formés à la surface du magnésium exposé à : (a) 0,03 et (b) 0,215 mol.L <sup>-1</sup> de NaF pendant 28 jours. ....	104
Figure 3-16 : Analyses MEB-EDS des produits formés à la surface du magnésium exposé à .....	105
Figure 3-17 : Proposition pour le processus de formation des films à la surface du magnésium en absence et présence de NaF et son impact sur les vitesses de corrosion. ....	107

Figure 3-18 : Courbes de polarisation cathodiques du graphite en milieu aéré et désaéré. Solution de NaOH à pH 12,5.....	109
Figure 3-19 : Simulation du couplage galvanique entre Mg-Zr/Graphite (1/1) dans une solution de NaOH à pH 12,5 naturellement aéré. ....	110
Figure 3-20 : Lignes de courant de corrosion pour le couplage galvanique Mg-Zr/Graphite à pH 12,5 et résultats simulés ( $E_{galv}$ et $j_{galv}$ ).....	111
Figure 3-21 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés pour le couplage galvanique Mg-Zr/Graphite (1/1) dans une solution de NaOH à pH 12,5.....	111
Figure 3-22 : Valeurs de densité de courant et potentiels de corrosion en fonction du temps de couplage entre le Mg-Zr et le graphite en mode ZRA dans des solutions de NaOH à différents pH.....	113
Figure 3-23 : (a) Comparaison entre les vitesses de corrosion à 12 heures, 3, 28 et 90 jours dans des solutions alcalines à différents pH et (b) morphologie des produits de corrosion formés à pH 10,5 et 12,4.....	114
Figure 3-24 : Formation de la Brucite à la surface du magnésium après 90 jours de couplage galvanique avec le graphite à (a) pH 10,5 et (b) pH 11,9 et (c) 12,4.....	115
Figure 3-25 : Comparaison entre les diffractogrammes de la surface de Mg-Zr après 90 jours de corrosion galvanique à pH 11 et 11,4.....	116
Figure 3-26 : Comparaison de la (a) distribution porale et (b) de la porosité cumulative des mortiers de géopolymère en fonction de l'ajout de NaF, mesurées par porosimétrie par intrusion de mercure.....	120
Figure 3-27 : Cartographie EDS d'un échantillon de géopolymère GP 1,25 NaF après 28 jours d'hydratation. ....	123
Figure 3-28 : Evolution des vitesses moyennes de corrosion généralisée et galvanique de Mg-Zr dans le géopolymère GP 1,25 NaF.....	124
Figure 3-29 : Comparaison entre la distribution des produits de corrosion à l'interface.....	125
Figure 3-30 : Caractérisation MEB-EDS de l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF après 90 jours de corrosion généralisée : première zone analysée.....	126
Figure 3-31 : Caractérisation MEB-EDS de l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF après 90 jours de corrosion généralisée : deuxième zone analysée.....	126
Figure 3-32 : Micrographie MEB et cartographie EDS de Mg-Zr après 90 jours de corrosion généralisée dans le GP 1,25 NaF.....	127
Figure 3-33 : Micrographie MEB et analyse EDS de Mg-Zr après 3 jours de corrosion dans le géopolymère.....	128
Figure 3-34 : Analyse quantitative EDS de Mg-Zr après 3 jours d'enrobage dans le géopolymère GP 1,25 NaF.....	128

Figure 3-35 : Cartographie et analyses quantitatives EDS de Mg-Zr après 28 jours d'enrobage dans le géopolymère GP 1,25 NaF.....	129
Figure 3-36 : La distribution non uniforme de la couche contenant des fluorures à l'interface Mg-Zr/ GP 1,25 NaF après 28 jours.....	130
Figure 3-37 : Distribution des produits de corrosion à l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF après 90 jours de couplage galvanique avec le graphite.....	131
Figure 3-38 : Micrographie MEB et cartographie EDS de l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF d'un échantillon couplé au graphite pendant 90 jours (Zone N°1) .	132
Figure 3-39 : Micrographie MEB et analyse EDS de l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF d'un échantillon couplé au graphite pendant 90 jours (Zone N°3).....	133
Figure 3-40 : Schéma de la zone choisie pour la sortie des lames FIB. Interface Mg-Zr/Graphite. ....	133
Figure 3-41 : Micrographie MEB et cartographie EDS de l'échantillon de Mg-Zr couplé avec du graphite pendant 90 jours : lame de 100 nm d'épaisseur. ....	134
Figure 3-42 : Micrographie de l'interface Mg-Zr/NaMgF <sub>3</sub> . Echantillon en couplage galvanique avec le graphite pendant 90 jours dans le GP 1,25 NaF. ....	135
Figure 3-43 : Micrographie MEB et cartographie EDS de la deuxième lame FIB choisie pour les analyses EDS.....	136
Figure 3-44 : Comparaison de la distribution des produits de corrosion à l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF après 90 jours de couplage galvanique avec l'acier E24 en fonction de l'éloignement du point de contact entre Mg-Zr et l'acier E24 : zones n°1 et 2 à proximité immédiate du contact, zones n°2 et 3 éloignées du contact Mg-Zr/E24. ....	137
Figure 3-45 : Micrographie MEB et cartographie EDS de Mg-Zr/Acier E24 après 90 jours de corrosion dans le géopolymère : zone n°1 de la Figure 3-44, sur le corps du cylindre.....	138
Figure 3-46 : Analyse EDS de l'échantillon de Mg-Zr couplé avec acier pendant 90 jours dans le GP 1,25 NaF.....	138
Figure 3-47 : Micrographie de la couche formée sur la surface de Mg-Zr. Echantillon en couplage galvanique avec l'acier pendant 90 jours dans le GP 1,25 NaF. ....	139
Figure 3-48 : Evolution du potentiel de corrosion libre de Mg-Zr dans les mortiers de géopolymère pendant 24 heures. Temps 0 = 28 jours .....	141
Figure 3-49 : Courbes de polarisation potentiostatique de Mg-Zr immobilisé dans différents mortiers de géopolymère à 28 jours de cure. ....	142
Figure 3-50 : Micrographies MEB de l'interface Mg-Zr/géopolymère après 28 jours d'hydratation (électrodes non polarisées).....	143
Figure 3-51 : Analyse de l'interface Mg-Zr/géopolymère (GP) sans NaF, avec PC = produits de corrosion et MT = milieu transformé.....	144

Figure 3-52 : Analyse MEB-EDS de l'interface Mg-Zr/géopolymère avec (a) 0,05 mol.L <sup>-1</sup> et (b) 0,36 mol.L <sup>-1</sup> de NaF ajouté à la solution d'activation.....	145
Figure 3-53 : Cartographie EDS de l'interface Mg-Zr/GP 0,36 NaF après 28 jours d'enrobage.....	146
Figure 3-54 : Analyse quantitative élémentaire EDS de l'interface Mg-Zr/GP 0,80 NaF à 28 jours d'hydratation.....	146
Figure 3-55 : Analyse quantitative élémentaire EDS du fluor sur différentes zones du géopolymère GP 0,80 NaF après 28 jours d'hydratation.....	147
Figure 3-56 : Représentation du processus de corrosion de Mg-Zr dans le géopolymère en fonction de la concentration de NaF, avec MT = milieu transformé.....	148
Figure 3-57 : Courbes de polarisation de Mg-Zr et de graphite immobilisés dans GP 1,25 NaF dans un milieu naturellement aéré et désaéré.....	149
Figure 3-58 : Impact de la résistivité du milieu sur la détermination de la densité de courant de couplage galvanique entre les électrodes immobilisées dans le géopolymère en milieu aéré et désaéré.....	150
Figure 3-59 : Simulation du couplage galvanique Mg-Zr/Graphite (1/1) dans le géopolymère en milieu naturellement aéré et désaéré.....	151
Figure 3-60 : Suivi du potentiel et de la densité de courant galvanique par ZRA.....	152
Figure 3-61 : Courbes de polarisation avant et après couplage galvanique en milieu désaéré.....	154
 <b>CHAPITRE IV</b>	
Figure 4-1 : Comparaison de la résistance d'électrolyte des matrices cimentaires par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) après 32 mois d'hydratation.....	158
Figure 4-2 : Evolution de la (a) conductivité et du (b) pH de la solution interstitielle extraite de LA au cours du temps d'hydratation.....	159
Figure 4-3 : Evolution du potentiel redox (Eh) de la solution interstitielle de LA au cours du temps d'hydratation, avec zoom sur les 28 premiers jours.....	160
Figure 4-4 : Composition chimique de la solution porale de laitier activé au cours du temps d'hydratation mesuré par chromatographie ionique et ICP-AES....	161
Figure 4-5 : Evolution de la concentration de Na, K et S <sub>total</sub> au cours du temps d'hydratation mesuré par ICP-AES.....	162
Figure 4-6 : Diagramme Eh/pH du (a) phosphore et du (b) soufre dans des solutions aqueuses à 25°C [201].....	163
Figure 4-7 : Comparaison des analyses chimiques des solutions porales extraites de laitiers activés obtenues pour la formulation ECOCEM et celles trouvées dans la littérature (A. Gruskovnjak et coll.[83]).....	164

Figure 4-8 : Spéciation du soufre répertoriée dans la littérature [83] comparée à celle du laitier ECOCEM. ....	165
Figure 4-9 : Changement de coloration d'une pâte de laitier activé hydraté (32 mois) en fonction de la surface de contact avec l'oxygène pendant une semaine. ....	166
Figure 4-10 : Test pour évaluer les interactions entre le laitier et l'oxygène dissous en milieu alcalin. ....	167
Figure 4-11 : Aspect visuel des solutions alcalines après une semaine de contact avec différentes quantités de laitier activé hydraté. ....	168
Figure 4-12 : Potentiel de corrosion libre des électrodes enrobées dans le mortier de laitier activé en milieu naturellement aéré et désaéré. Temps 0 = 28 jours. ....	170
Figure 4-13 : Courbes de polarisation potentiostatique dans le mortier de LA en milieu aéré et désaéré : courbes anodiques de Mg-Mn et cathodiques du graphite. ....	171
Figure 4-14 : Distribution des lignes de courant pour le couplage galvanique Mg-Mn/graphite dans le laitier activé en milieu naturellement aéré. Rapports de surface 1/0,66 et 1/5. ....	172
Figure 4-15 : Valeurs de courant et de potentiel de couplage galvanique en fonction du temps de couplage Mg-Mn/graphite (1/0,66) en milieu désaéré. Temps 0 = 28 jours. ....	173
Figure 4-16 : Concentration d'oxygène dissous dans les solutions alcalines de NaOH à pH 13,7 au cours du temps de couplage galvanique. ....	174
Figure 4-17 : Photos des échantillons de (a) Mg-Mn et (b) graphite après 28 jours de couplage galvanique en milieu désaéré. ....	175
Figure 4-18 : Valeurs de courant et de potentiel en fonction du temps de couplage Mg-Mn/graphite (1/0,66) en milieu aéré. Temps 0 = 28 jours. ....	175
Figure 4-19 : Photos des échantillons de (a) Mg-Mn et (b) graphite après 28 jours de couplage galvanique en milieu aéré. ....	176
Figure 4-20 : Courbes de polarisation avant et après 28 jours de couplage galvanique en milieu aéré. Rapport Mg-Mn/graphite de 1/0,66. ....	176
Figure 4-21 : Courbes de polarisation potentiostatique après 14 et 28 jours de couplage galvanique. Surface des électrodes : Mg-Mn : 10,6 cm <sup>2</sup> et graphite : 80 cm <sup>2</sup> . ....	179
Figure 4-22 : (a) Valeurs de courant et de potentiel en fonction du temps de couplage. ....	180

## ANNEXES

Figure A-1 : Méthode pour la préparation des solutions interstitielles représentatives des solutions porales extraites de laitier activé. ....	212
--	-----



## Introduction

### Contexte et problématique

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du traitement des déchets nucléaires, en particulier des gaines des assemblages de combustibles de la filière UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz). Les premiers réacteurs nucléaires UNGG français ont été construits sur le site du CEA de Marcoule à partir de 1954. Leur fonctionnement repose sur l'utilisation de l'uranium naturel métallique comme élément combustible, du graphite comme modérateur de neutrons et du dioxyde de carbone comme caloporteur (transport de la chaleur vers les turbines et pour la production d'électricité).

Cette filière a été progressivement abandonnée et les réacteurs de ce type sont actuellement tous à l'arrêt. Le retraitement des assemblages combustibles provenant de ces réacteurs a généré un volume important de déchets. Ces assemblages sont constitués d'un barreau d'uranium métallique gainé par un alliage de magnésium Mg-Zr et muni de deux bouchons aux extrémités, fabriqués en alliage de Mg-Mn. Cet ensemble est positionné dans des chemises tubulaires en graphite [1], [2] (Figure 0-1).

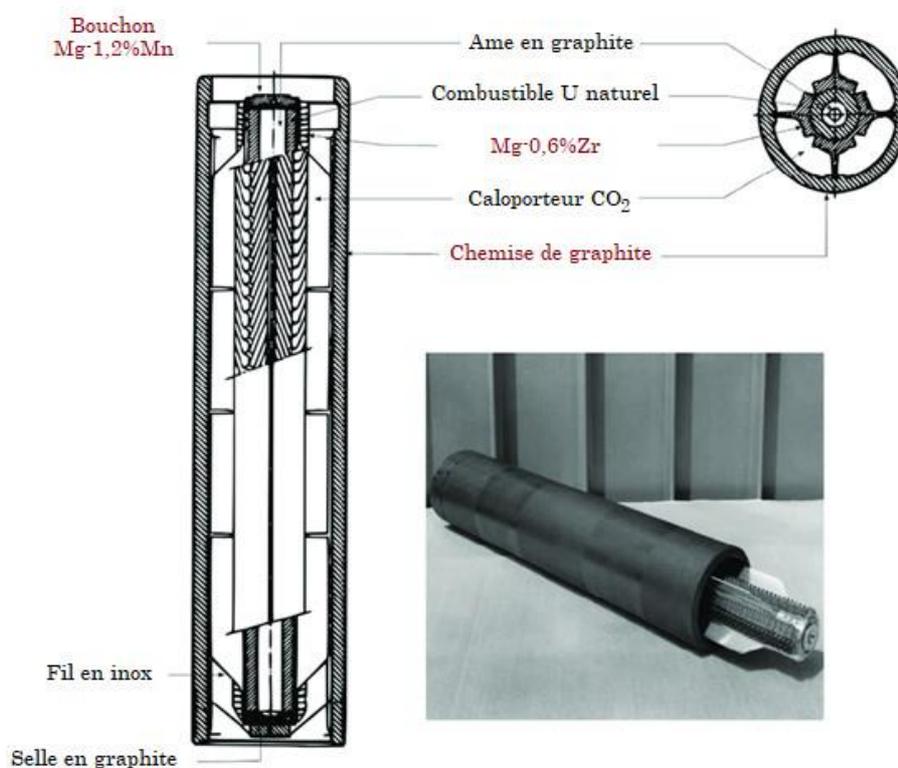


Figure 0-1 : Exemple d'assemblage combustible standard de réacteur UNGG de type Chinon, St-Laurent et Vandellos [2], [3].

Les déchets magnésiens, qui dans certains cas sont accompagnés de graphite, sont actuellement entreposés dans des fosses. La gestion de ces déchets implique leur immobilisation dans des liants hydrauliques contenus dans des conteneurs métalliques.

Le choix des matrices pour l'immobilisation de ces déchets dans des conteneurs appropriés doit prendre en compte la forte réactivité de ces alliages et en particulier le couplage galvanique possible vis-à-vis de nombreux matériaux [4]. Il faut également garantir certaines exigences de sûreté (*e.g.* dégagement de  $H_2$  généré par la corrosion), en plus d'une stabilité dimensionnelle et de la durabilité du colis. Pour atteindre ces exigences, deux concepts d'immobilisation sont actuellement étudiés conformément aux spécificités des entreposages de déchets.

Le premier type de déchet est composé principalement d'alliage Mg-Zr, partiellement recouvert d'une « peinture » au graphite (Aquadag®). La gestion de ces déchets prévoit leur immobilisation dans un mortier de géopolymère contenant du NaF (inhibiteur de corrosion du magnésium), dans un conteneur métallique en acier. Cette conception s'est avérée prometteuse, atteignant une faible vitesse de corrosion des alliages Mg-Zr traduite par un faible dégagement de  $H_2$  produit en présence des ions fluorures [5], [6].

Le deuxième déchet est composé principalement de graphite (>90% en masse) et des alliages de Mg-Zr et Mg-Mn. Dans ce cas, la stratégie d'immobilisation envisagée implique l'utilisation d'un mortier de laitier activé à la soude. Ce concept a permis d'obtenir, lors d'études précédentes, un faible dégagement de  $H_2$  de corrosion lors du couplage galvanique entre Mg-Mn et le graphite, ainsi qu'une faible épaisseur de produits de corrosion formée à l'interface Mg-Mn/matrice cimentaire [7], [8].

Tous ces résultats, notamment ceux liés à la production d'hydrogène, ont contribué à ce que ces deux liants soient considérés comme les plus appropriés comme matrice d'enrobage des déchets magnésiens. Néanmoins, les mécanismes électrochimiques responsables de cette corrosion plus faible doivent être identifiés, dans ces deux scénarios de référence, par opposition à des matrices cimentaires plus classiques.

Les liants hydrauliques fournissent une protection physique et chimique aux déchets nucléaires. Ils agissent comme une barrière physique qui minimise le contact entre les alliages et l'environnement externe. L'interaction matrice/déchet provient des réactions chimiques et/ou électrochimiques avec la solution interstitielle de la matrice cimentaire. Le pH élevé de cette solution, combiné à la présence de certains ions, peut dans certaines conditions limiter la corrosion du magnésium et par conséquent réduire le dégagement d'hydrogène.

Une méthode couramment utilisée pour l'étude de la corrosion en milieu cimentaire consiste à effectuer des tests de corrosion directement dans la solution porale extraite de la pâte de ciment ou dans des solutions représentatives de la solution interstitielle [9]–[11]. La préférence pour les études en solutions réside dans la facilité de leur mise en œuvre, *a contrario* des études menées dans les matrices cimentaires. Un inconvénient de ce système est que la résistivité du liant ne peut être prise en compte par les solutions. Ainsi, pour aboutir à une compréhension satisfaisante du système, l'étude doit comporter également : la caractérisation des liants hydrauliques, des mesures électrochimiques dans les mortiers, l'évaluation de la cinétique de corrosion, ainsi que la caractérisation des produits de corrosion qu'ils soient formés en solution ou dans la matrice [12], [13].

A partir de ces lignes directrices, une étude des matrices cimentaires (porosité et résistivité) et de ses solutions interstitielles (pH, espèces ioniques et conductivité) a été effectuée dans le but d'identifier les principaux paramètres qui peuvent limiter la vitesse de corrosion du magnésium. Le comportement du magnésium face à ces conditions a été évalué dans des solutions modèles et dans les matrices d'enrobage à l'aide de techniques électrochimiques (chronopotentiométrie, polarisation potentiodynamique et potentiostatique et ampérométrie à résistance nulle), de gravimétrie, de caractérisation du solide (DRX, MEB-EDS et FIB-STEM) et de modélisation (COMSOL Multiphysics®).

La méthodologie adoptée, ainsi que la structuration de cette thèse, seront abordées dans la partie suivante.

### **Approche générale et structure de la thèse**

L'objectif de cette thèse est la compréhension des mécanismes électrochimiques mis en œuvre une fois que les alliages de magnésium seront en contact avec les matrices cimentaires, que ce soit dans le cas d'une corrosion généralisée, mais aussi en situation de couplage galvanique. La corrosion galvanique provient principalement de la différence de potentiel électrochimique entre le magnésium et les autres composantes du système.

En fonction du type de déchet et de sa stratégie d'immobilisation, les travaux réalisés se sont organisés autour de trois questions majeures :

- Comment expliquer la faible corrosion généralisée de Mg-Mn et la corrosion galvanique du couple Mg-Mn/Graphite dans le mortier de laitier activé ?
- Comment expliquer la faible corrosion généralisée de Mg-Zr dans le mortier de géopolymère contenant du NaF ?
- La corrosion galvanique du couple Mg-Zr/graphite est-elle également faible dans le mortier de géopolymère contenant du NaF ?

La problématique principale associée au concept d'enrobage dans le laitier activé est celle de la corrosion galvanique due à la grande quantité de graphite en contact avec le magnésium. Pour cela, l'étude a été orientée vers les facteurs susceptibles de limiter ce type de corrosion, tels que la limitation de la réaction cathodique avec la disponibilité de l'oxygène à la cathode (graphite), la passivation de l'anode (Mg-Mn et Mg-Zr), le pH, la conductivité de la solution interstitielle et la résistivité de la matrice.

L'enrobage dans le mortier de géopolymère présente une spécificité qui est la présence d'inhibiteurs de corrosion. Ainsi, une partie des travaux a été consacrée à l'étude de l'impact des ions fluorures sur le mécanisme de corrosion du magnésium.

Un résumé général de l'approche mise en œuvre dans cette thèse est présenté dans la Figure 0-2 et Figure 0-3.

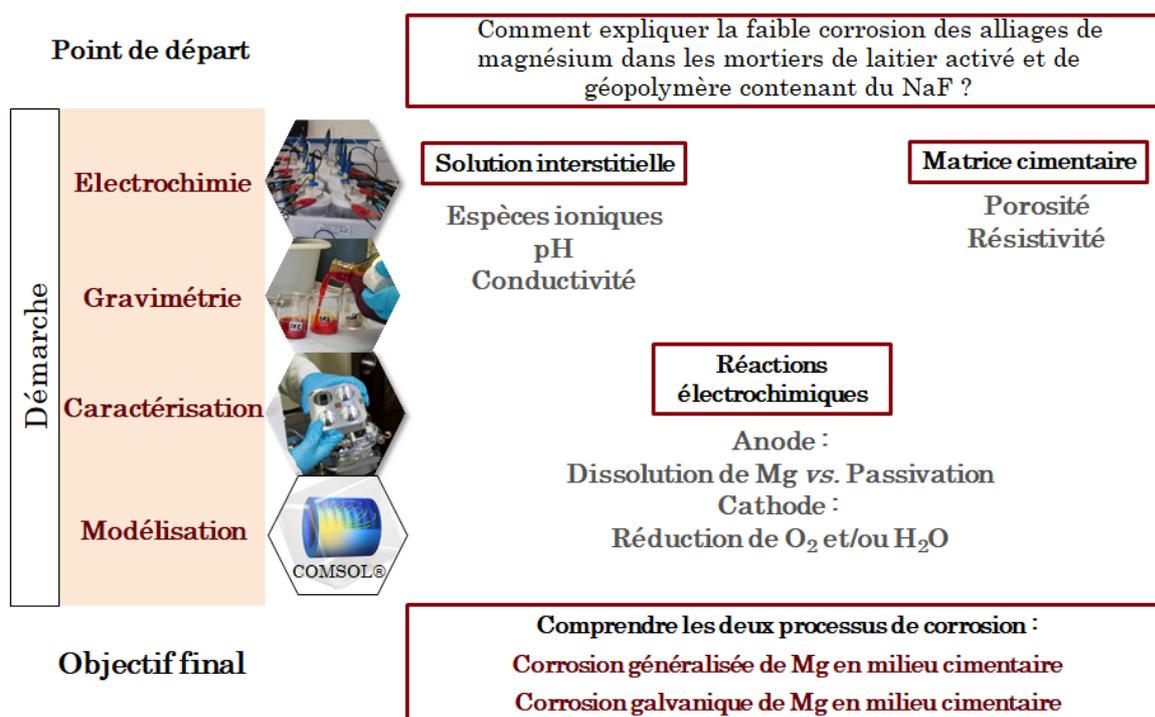


Figure 0-2 : Approche utilisée pour l'étude de la corrosion du magnésium en milieu cimentaire.

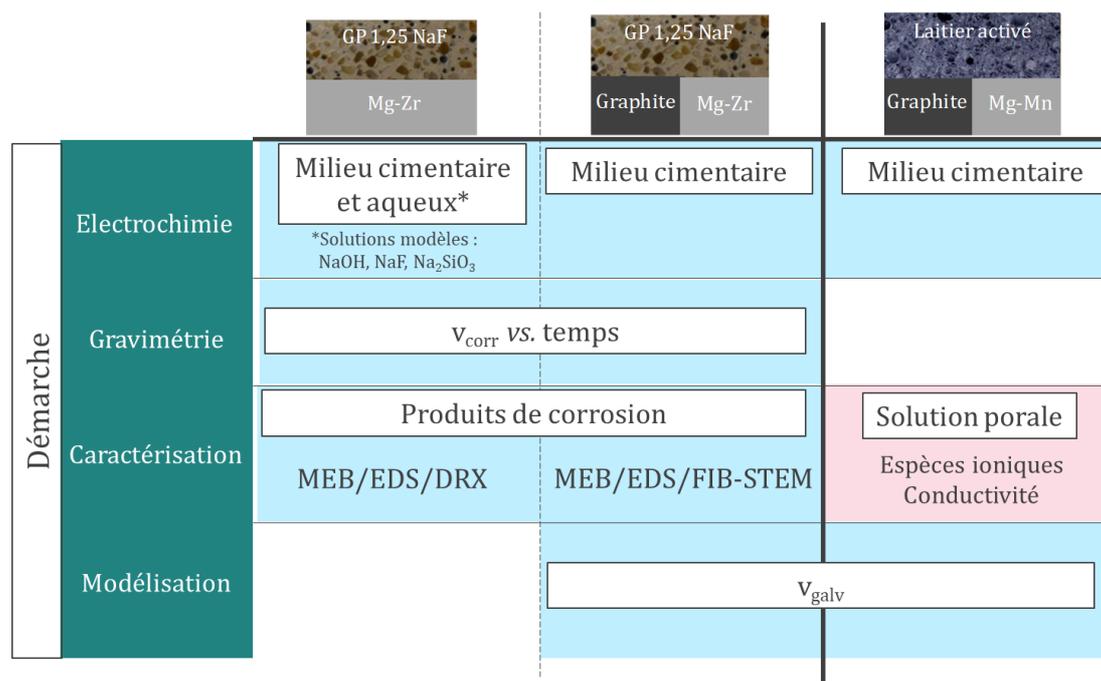


Figure 0-3 : Type d'analyse en fonction du scénario étudié.

### Organisation du manuscrit

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres, les résultats expérimentaux étant exposés dans les Chapitres III et IV.

Le **Chapitre I** contient l'étude bibliographique de cette thèse. Ce chapitre présente le concept d'utilisation des liants hydrauliques pour le conditionnement des déchets nucléaires, notamment ceux contenant du magnésium. Les laitiers activés et les géopolymères figurent parmi les matrices les plus prometteuses pour cette application. Ainsi, une partie du chapitre a été dédiée à la présentation de ces deux liants. Ce chapitre présente également les alliages de magnésium, et en montre les principaux paramètres susceptibles d'impacter leur corrosion en milieu cimentaire.

Le **Chapitre II** présente les conditions expérimentales et les différentes techniques utilisées. Parmi les techniques utilisées figurent celles d'électrochimie (chronopotentiométrie, polarisation potentiodynamique et potentiostatique et ampérométrie à résistance nulle), de gravimétrie, de caractérisation de surface (DRX, EMB-EDS, FIB-STEM) et de modélisation (COMSOL Multiphysics® et JCHESS). D'autres techniques telles que la porosimétrie par intrusion de mercure, l'ICP-AES et la chromatographie ionique ont été utilisées afin de caractériser les matériaux cimentaires et leurs solutions porales.

Le **Chapitre III** est dédié à l'étude de la corrosion du magnésium dans le géopolymère contenant du NaF. Une étude des matrices cimentaires (porosité et

résistivité) et de leurs solutions interstitielles (pH, espèces ioniques et conductivité) a été effectuée dans le but d'identifier les principaux paramètres qui pilotent la corrosion dans cette matrice. Le comportement du magnésium face à ces conditions a été évalué dans des solutions modèles et dans les matrices d'enrobage à l'aide des techniques d'électrochimie (chronopotentiométrie, polarisation potentiodynamique et potentiostatique et ampérométrie à résistance nulle), de gravimétrie, de caractérisation (DRX, MEB-EDS et FIB-STEM) et de modélisation (COMSOL Multiphysics®).

Le **Chapitre IV** est dédié à l'étude de la corrosion des alliages de Mg-Mn dans le laitier activé. L'étude a été initialement orientée vers la caractérisation de la solution porale du laitier activé au cours du temps d'hydratation (pH, conductivité, potentiel redox et espèces en solution). D'autres propriétés du laitier ont également été évaluées, comme sa résistivité et les interactions existantes entre cette matrice cimentaire et l'oxygène. Ce chapitre se poursuit avec l'étude de la corrosion galvanique du couple Mg-Mn/Graphite dans le mortier de laitier activé. Dans cette partie, la modélisation COMSOL® a été couplée à des techniques d'électrochimie (polarisation potentiostatique et ampérométrie à résistance nulle) pour simuler le courant de corrosion galvanique entre le magnésium et le graphite lors du couplage dans la matrice cimentaire.

Le **Chapitre V** résume les principales conclusions tirées des différentes approches utilisées dans cette thèse. Il fait le bilan des avancées de l'étude d'un point de vue académique sur la corrosion des alliages de magnésium en milieu alcalin. Ce chapitre met également en perspectives les résultats obtenus vis-à-vis des scénarios de conditionnement des déchets UNGG d'un point de vue plus industriel. Enfin sont présentées les perspectives de ces études pour des travaux futurs.

## Etude bibliographique

### 1.1. Les matériaux cimentaires et leur application à la gestion des déchets radioactifs

Actuellement, la France est le pays qui détient le plus grand pourcentage d'électricité produite par énergie nucléaire (71,6%) [14]. La décision de la France d'élargir son programme nucléaire après la seconde guerre mondiale a été prise par le général de Gaulle en 1945 avec la création du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA). Son objectif était d'assurer l'indépendance énergétique du pays, ainsi qu'appliquer cette technologie à de fins militaires.

La première génération de réacteurs nucléaires français a été construite sur le site du CEA Marcoule – la filière UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz). Cette filière est restée en service jusqu'en 1984, date à laquelle elle a été complètement arrêtée.

Les déchets de magnésium et de graphite issus du retraitement des assemblages combustibles UNGG sont classés comme moyenne et faible activité à vie longue (MA-VL et FA-VL). Cette classification correspond à environ 9% du volume total des déchets radioactifs français, provenant principalement de l'industrie nucléaire (59%). Le reste est issu de la recherche (28%), de l'industrie militaire (9%), non nucléaire (3%) et du médical (1%) [15]. La Figure 1-1 donne la répartition des volumes et des niveaux de radioactivités des déchets en France.

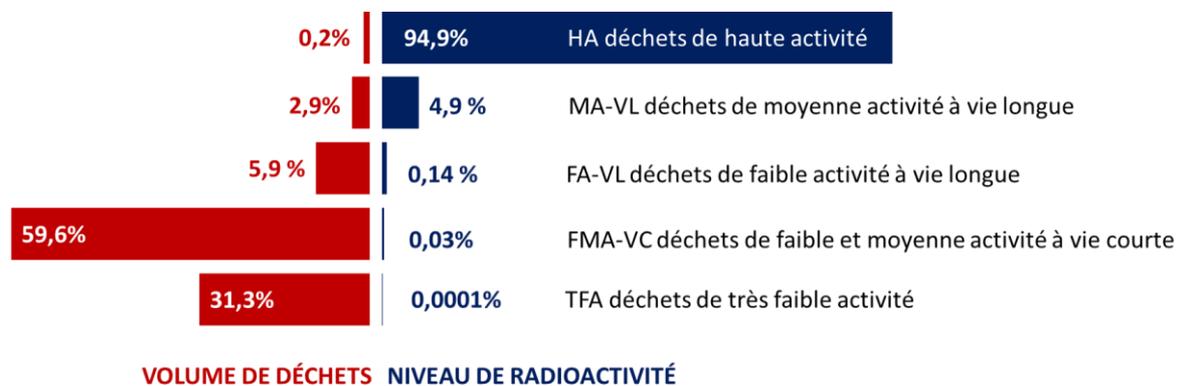


Figure 1-1 : Répartition des volumes et des niveaux de radioactivité des déchets en France en 2016 [14].

L'un des concepts utilisés pour le conditionnement des déchets nucléaires implique leur immobilisation dans une matrice cimentaire, afin de les rendre acceptables pour un stockage ultérieur. Cette stratégie présente certains avantages et inconvénients, comme le montre le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Avantages et inconvénients de l'utilisation des matériaux cimentaires pour l'immobilisation des déchets radioactifs [16].

<i>Avantages</i>
<ul style="list-style-type: none"><li>- Coût relativement faible ;</li><li>- Bonne stabilité physique et chimique à long terme ;</li><li>- Bonne résistance aux impacts et à la compression ;</li><li>- Compatibilité avec une grande variété de déchets ;</li><li>- Technologie de fabrication connue ;</li><li>- Non-toxicité des constituants et ininflammabilité ;</li><li>- Fabrication possible à température et pression ambiantes ;</li><li>- Possibilité d'immobilisation d'un grand volume de déchets ;</li><li>- Inerte aux rayons ultraviolets ;</li><li>- Haute résistance à la biodégradation ;</li><li>- Faible solubilité dans l'eau ;</li><li>- Perméabilité à l'eau relativement faible ;</li><li>- Bonnes propriétés mécaniques et structurelles.</li></ul>
<i>Inconvénients</i>
<ul style="list-style-type: none"><li>- Libération de la chaleur lors de la prise ;</li><li>- Risque de réagir avec les déchets métalliques, avec possible libération de gaz ;</li><li>- Risque de dégradation en milieu fortement acide ou dans certaines solutions salines.</li></ul>

Les liants à base de ciment Portland classique ont longtemps été les plus étudiés et appliqués au stockage de déchets [17]–[19]. Ils sont encore largement employés, mais la diversité des matrices cimentaires actuellement utilisées a augmenté, ce qui est étroitement lié aux types de déchets. La Figure 1-2 montre des exemples de déchets dans leurs matrices d'immobilisation respectives.



Figure 1-2 : Exemples d'immobilisations cimentaires de déchets nucléaires métalliques :  
(a) déchets magnésiens provenant de la filière nucléaire anglaise MAGNOX et  
(b) alliages de zirconium issus de la filière nucléaire américaine [20].

Les exigences attendues d'un matériau cimentaire pour être considéré comme approprié pour la gestion des déchets, ne sont pas toujours les mêmes de celles requises pour les applications classiques du génie civil. Ceci a stimulé le développement de nouveaux matériaux plus à même de s'adapter efficacement à cette demande. Dans ce contexte, l'utilisation des liants à base de métakaolin, de cendres volantes, ou de laitier de haut-fourneau s'est avérée prometteuse [21].

Comparé aux ciments classiques, les liants alcali-activés au laitier de haut-fourneau nécessitent moins d'eau, ont une perméabilité limitée, une faible chaleur d'hydratation et une bonne résistance aux attaques chimiques. Ces matériaux ont été utilisés avec succès comme matrice d'immobilisation des métaux lourds en phase solide comme le As, Cd, Cr, Hg, Pb, Zn, Cs et Sr [21]–[25].

Les géopolymères se sont également montrés performants pour ces applications de fixation de métaux lourds (Figure 1-3). Ils sont piégés à l'intérieur du réseau tridimensionnel de silico-aluminates de cette matrice [26].

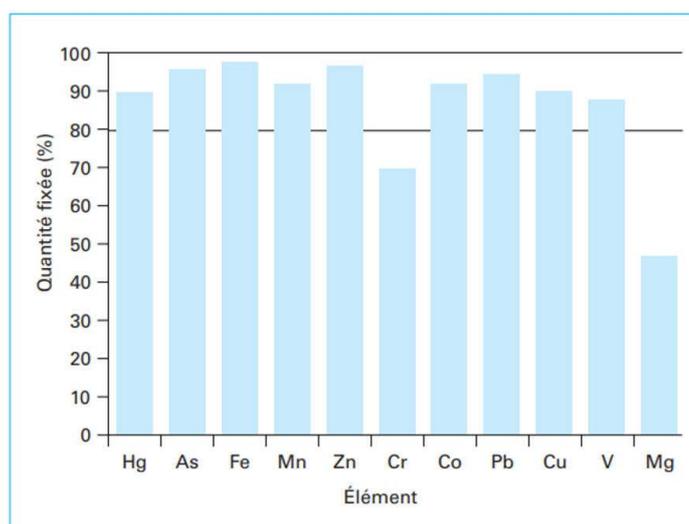


Figure 1-3 : Quantité d'éléments toxiques piégés dans la matrice de géopolymère [26], [27].

Les géopolymères à base de cendres volantes et de fumée de silice se sont également révélés efficaces pour l'immobilisation de Césium [28], [29]. Des résultats équivalents ont été obtenus dans le cas du stockage de  $^{90}\text{Sr}$  dans du géopolymère à base de cendres volantes, de laitier de haut-fourneau et de métakaolin [30]. La distribution des tétraèdres d'aluminate dans leur structure, ainsi que la faible perméabilité de ces matériaux sont principalement responsables de cette bonne performance.

Cette stratégie de cimentation a également été utilisée dans le cas de la gestion des déchets magnésiens. Depuis les années 1990, les gaines de combustible en alliages de magnésium de la filière nucléaire anglaise MAGNOX sont immobilisées dans des matériaux à base de ciment Portland et de laitier de haut-fourneau [31]. En France, l'utilisation des géopolymères [5], [6], [32] et des

matériaux alcali-activés à base de laitier [7], [8] donnent des résultats prometteurs comme alternative aux ciments classiques pour l'immobilisation des déchets magnésiens de la filière UNGG. Une description plus approfondie de ces deux produits sera donnée dans la partie suivante.

### 1.1.1 Les matériaux alcali-activés et les géopolymères

Les liants alcali-activés sont étudiés depuis les années 1940 [33]. Glukhovsky, a conçu dans les années 1950 un système général pour décrire l'activation alcaline d'un matériau à base de laitier, contenant du silicate de calcium hydraté (C-S-H) et des alumino-silicates [34]. Il a supposé que, puisque le processus géologique de transformation de certaines roches volcaniques en zéolites se produit pendant la formation des roches sédimentaires à basse température et basse pression, il pourrait être modélisé et réalisé dans des systèmes cimentaires. Il a utilisé la terminologie « *soil-silicate cements* » pour dénommer cette nouvelle catégorie.

En 1972, le terme « géopolymère » a été introduit pour la première fois par Davidovits. Il a utilisé ce terme dans le cas modèle de l'activation du métakaolin par un hydroxyde et/ou silicate alcalin. Ces matériaux ont une structure en réseau formée de tétraèdres d'aluminates et de silicates apparentée à celle de certaines zéolites, mais différent de ces dernières par une structure amorphe [35].

Actuellement, l'abondance des nomenclatures existantes peut engendrer de la confusion quant au type de matériau désigné. La frontière entre la dénomination géopolymère et matériau alcali-activé est encore difficile à établir. Toutefois, dans toutes les circonstances, ces matériaux nécessitent une activation alcaline pour déclencher et accélérer le processus d'hydratation [36].

En tant que précurseur solide pour la préparation des matériaux alcali-activés, la plupart des matériaux cimentaires à base d'aluminosilicate conviennent à l'utilisation, comme le laitier de haut-fourneau, les cendres volantes, les argiles calcinées et les pouzzolanes naturelles [37]. Concernent les géopolymères, le métakaolin est la source d'alumino-silicate la plus étudiée [38]–[42]. Cependant, la recherche actuelle s'étend également à l'utilisation des argiles kaolinitiques [43]–[45], des cendres volantes [46]–[49] et du laitier de haut-fourneau [50]–[54]. Le diagramme ternaire montré sur la Figure 1-4 donne la composition de certains de ces précurseurs, notamment le métakaolin et le laitier de haut-fourneau.

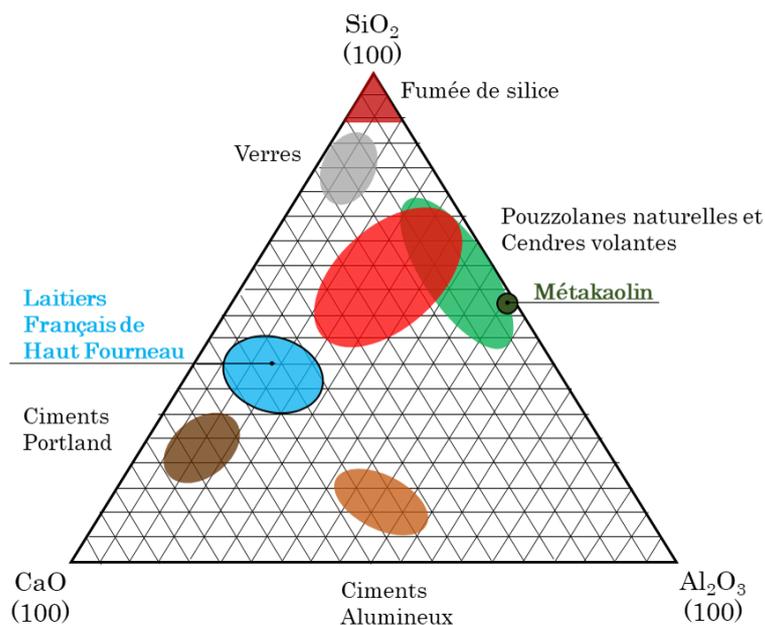


Figure 1-4 : Diagramme ternaire CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (adapté de Pouhet [55]).

Comme le montre ce diagramme, la composition moyenne des laitiers français est relativement proche de celle des ciments ordinaires, étant cependant plus riche en silicium et moins en calcium. Un géopolymère à base de métakaolin aura pour sa part une composition extrêmement faible en calcium, qui se répercutera dans la chimie de sa solution interstitielle, ainsi que sur ses produits d'hydratation.

#### 1.1.1.1. Les géopolymères alumino-silicatés

Le terme « géopolymère » provient d'une analogie faite entre ce matériau inorganique et les polymères organiques [35]. Cette nomenclature est basée sur deux observations : le caractère amorphe des géopolymères observé aux rayons X, et la coordination de tétraèdres de silicium et d'aluminium déterminée en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [56].

Les géopolymères se différencient par le rapport molaire Si/Al, qui est à l'origine de leur nomenclature [35]. La Figure 1-5 présente la nomenclature de quelques géopolymères en fonction du rapport Si/Al.

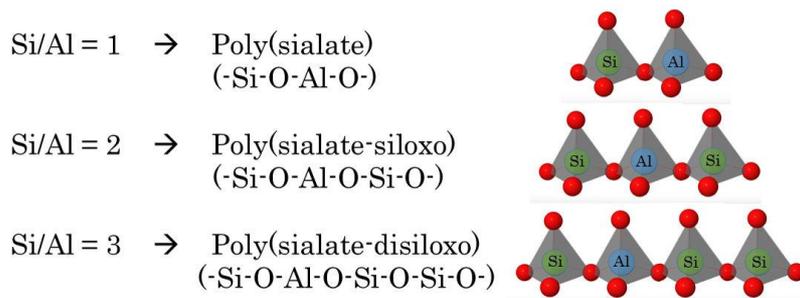


Figure 1-5 : Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al [35].

Il y a deux voies principales de synthèse : en milieu alcalin ou en milieu acide, la voie alcaline étant la plus explorée pour les applications de R&D et commerciales. La connaissance exacte des mécanismes de géopolymérisation n'a pas encore été totalement comprise en raison de la rapidité de cette réaction. Cependant, la majorité des auteurs considèrent qu'il s'agit d'un processus de dissolution du précurseur, suivie d'une restructuration et polycondensation sous forme de gel [56]–[58]. Les étapes essentielles de la géopolymérisation en milieu alcalin peuvent être résumées sur la Figure 1-6.

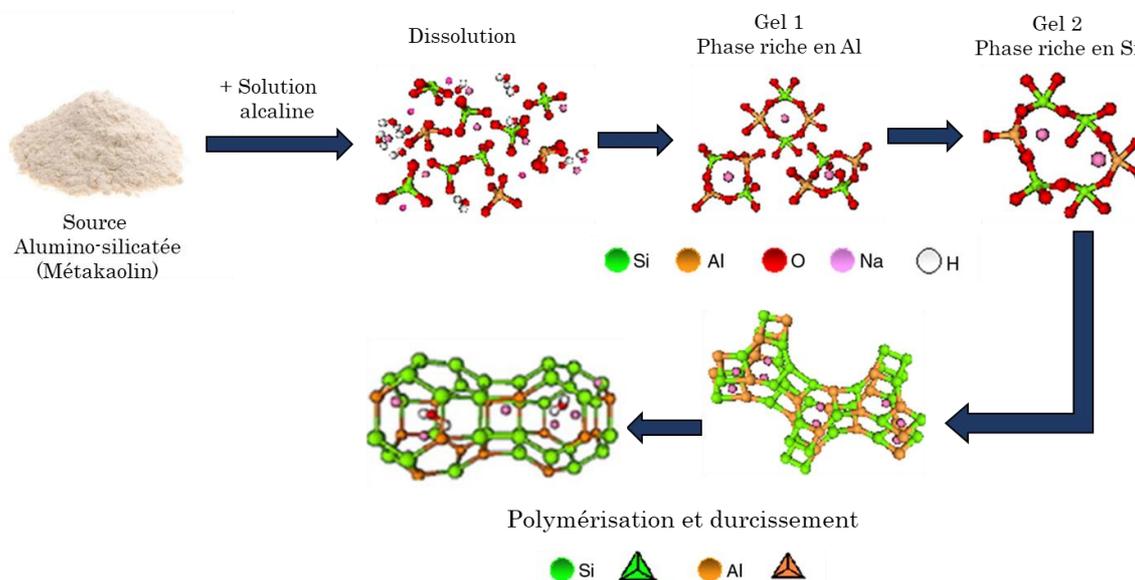


Figure 1-6 : Modèle conceptuel de la géopolymérisation. Adapté de Duxson [59].

La première étape concerne la dissolution de la source alumino-silicatée pour former des précurseurs réactifs  $\text{Si}(\text{OH})_4$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4$ . La dissolution de l'aluminium précède celle du silicium, ses liaisons étant les premières à être rompues [60]. La deuxième étape concerne la restructuration et réarrangement

des précurseurs d'aluminosilicate dans un état plus stable avant d'être gélifiés. Le processus se termine par la polycondensation qui conduit à la formation du réseau tridimensionnel d'alumino-silicates [56], [59].

Les propriétés physiques et chimiques des géopolymères sont affectées par la microstructure, qui est étroitement dépendante de la formulation. La nature du précurseur ainsi que la composition de la solution d'activation sont les paramètres qui déterminent les propriétés finales du matériau polymérisé [57].

Pour la synthèse alcaline des géopolymères, trois solutions sont habituellement utilisées : l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et les combinaisons contenant des silicates et des hydroxydes [60], [61]. La composition de l'activateur influe sur le processus d'hydratation/dissolution du précurseur. Dans le cas des solutions de KOH et de NaOH, la dissolution apparaît plus importante en présence de sodium [62]. En revanche, le degré de polymérisation semble être plus élevé en présence de potassium [49]. Pour les solutions contenant du silicate, la présence de  $\text{SiO}_2$  soluble peut accélérer le processus de géopolymérisation [63]. Les propriétés physiques des géopolymères de métakaolin sont également améliorées par l'ajout de silicate [64].

La structure poreuse du matériau est aussi conditionnée par le type de solution d'activation [65], [66]. La porosité la plus fine est obtenue en présence de potassium et est liée à la dimension des agrégats d'oligomères, qui est plus faible quand la taille du cation est grande.

Le choix du type de précurseur et du type de solution d'activation doit essentiellement se porter sur son application. Il convient, dans le cas des alliages de magnésium, de tenir compte de leur caractère réactif, ainsi que de leur interaction avec les constituants du matériau de blocage et avec sa solution interstitielle. Cette interaction peut entraîner la libération d'hydrogène, qui doit être minimisée. Un colis MA-VL à l'échelle industrielle doit assurer une faible production d'hydrogène pendant la phase initiale d'hydratation du matériau. Le matériau doit également démontrer une intégrité structurale pendant le temps d'immobilisation prévu.

Dans le cadre de la gestion des déchets magnésiens CEA de la filière UNGG, une formulation optimisée de géopolymère a été mise au point par le LCBC (Laboratoire d'Etudes des Ciments et des Bitumes pour le Conditionnement) au CEA de Marcoule. La formulation qui a satisfait aux critères initiaux est basée sur l'activation alcaline de métakaolin ( $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $2,4 \text{ SiO}_2$ ). Son activation se fait à travers une solution à base d'hydroxyde de sodium et de silice amorphe. Le fluorure de sodium a également été incorporé dans la préparation comme moyen de réduire le processus de corrosion du magnésium [67]. L'utilisation simultanée de NaOH et de NaF dans la solution d'activation a potentialisé l'effet positif sur la réduction du dégagement d'hydrogène, comme le montre la Figure 1-7.

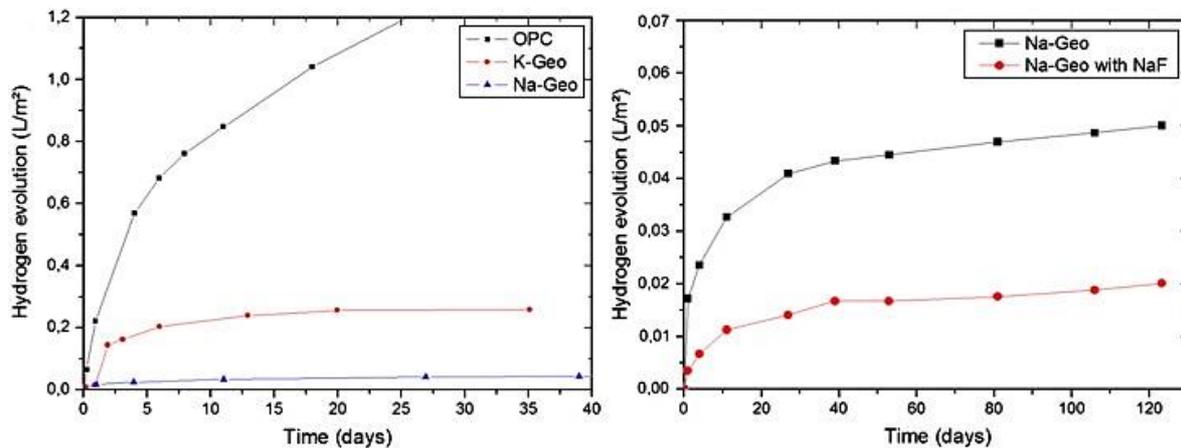


Figure 1-7 : Production d'hydrogène de l'alliage Mg-Zr enrobé dans différents liants hydrauliques [32].

Le métakaolin étant exempt de calcium, l'ajout de fluorure de sodium n'implique aucun produit de précipitation, tel que  $\text{CaF}_2$  observé dans le ciment Portland. Ce composé n'est pas engagé dans la réaction de géopolymérisation, ne provoquant pas de changement de viscosité du matériau ni de retard dans le temps de percolation [32].

La présence de NaF dans la solution d'activation peut induire la formation de cristaux de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ou de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Lors du processus de durcissement du géopolymère, le fluor résiduel peut également se précipiter sous forme de NaF. Comme le géopolymère est un liant à prise rapide, la formation de fluorosilicate ou de fluoroaluminat est considérée comme faible. De plus, en présence de magnésium, le fluor est consommé localement comme agent anticorrosion et n'est plus disponible pour réagir avec le silicate ou l'aluminat. Cependant, en raison du faible rapport fluor/(silicate + aluminat), la consommation de Si et Al est supposée être négligeable, n'ayant pas d'effet sur la formation du géopolymère [32].

#### 1.1.1.2. Les laitiers de haut-fourneau

Une importante partie des recherches sur les liants alcali-activés est consacrée à l'activation du laitier de haut-fourneau. Ce produit est un sous-produit de l'industrie sidérurgique, ayant une teneur élevée en calcium [68].

Le haut fourneau est alimenté par un mélange de minerai de fer, de coke et de chaux. De l'air chaud à environ  $1200^\circ\text{C}$  est injecté, ce qui provoque la combustion du coke. Ceci déclenche une série de réactions d'oxydoréduction qui aboutissent à la formation de la fonte et d'un liquide essentiellement composé de silicate et d'aluminosilicate de calcium. Ce liquide est formé par les constituants

non métalliques et/ou non absorbés par la fonte et constitue le laitier. Après ce processus, il est séparé de la fonte et refroidi [54]. Il peut être considéré comme un produit unique, ce qui se justifie par la manière dont il est obtenu. Il dépend de la nature et de la teneur en impureté du minerai de fer, du type de fondant utilisé (normalement la chaux) et de la concentration de cendres du coke qui restent à la fin du processus de fabrication de la fonte.

Selon la méthode de refroidissement, deux types de laitiers sont produits : le laitier cristallisé et le laitier vitrifié. Le premier type est obtenu par un refroidissement lent. Un refroidissement rapide donne un laitier vitrifié, qui contrairement au cas précédent, est très réactif. Cette caractéristique est requise pour qu'il puisse être utilisé comme précurseur lors de la fabrication des liants alcali-activés [69].

Contrairement au ciment Portland qui s'hydrate rapidement avec l'eau de gâchage par un mécanisme de dissolution/précipitation, l'hydratation du laitier est lente à cause de sa faible solubilité dans l'eau. L'utilisation d'eau alcaline à la place de l'eau pure permet d'augmenter sa solubilité et donc d'accélérer son hydratation [70].

Le principal produit d'hydratation du laitier activé est le silicate de calcium hydraté (C-S-H). Les autres produits se distinguent légèrement par des différences dans la composition du précurseur, du temps de durcissement, de la température, de l'humidité et du type d'activateur [71].

L'activation chimique du laitier agit par l'intermédiaire d'une première étape d'attaque hydroxylique intervenant sur les sites d'aluminium acides (Figure 1-8). Cette attaque permet de libérer les éléments silicatés de la couche dense initialement formée. Ils sont à leur tour dissous par une deuxième étape de coupure hydrolytique (Figure 1-9)[72].

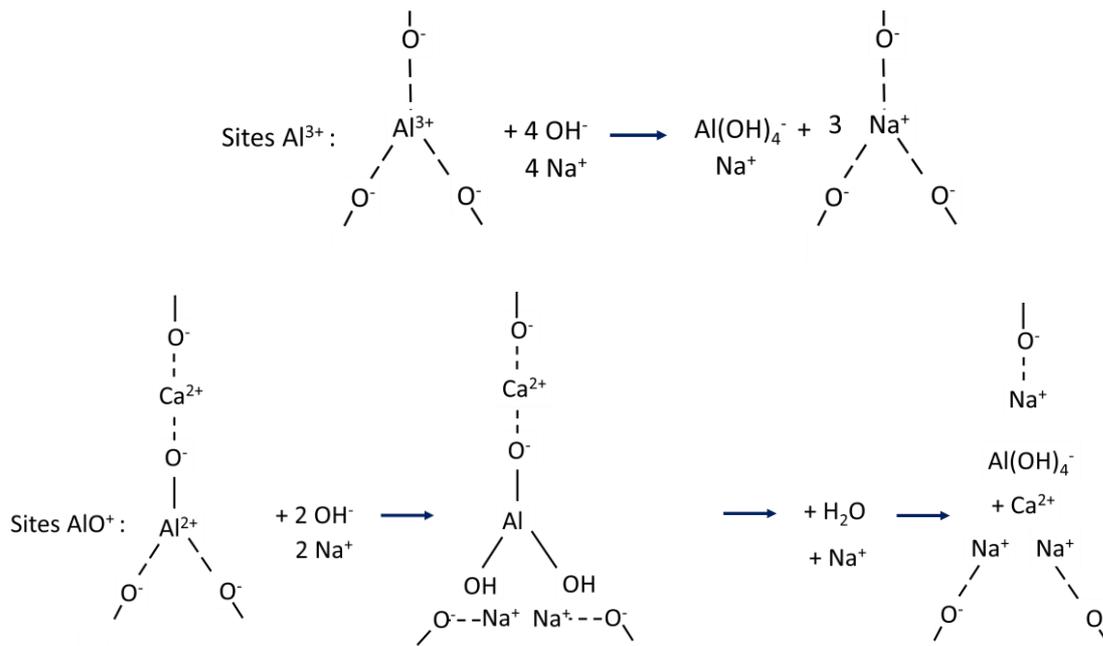


Figure 1-8 : Schématisation de l’attaque hydroxylique sur les sites d’aluminium [72].

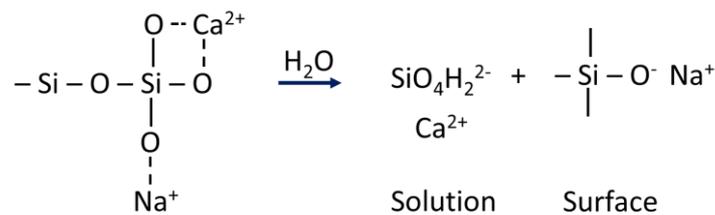


Figure 1-9 : Schématisation du passage en solution des silicates [72].

Dans le cas d’une activation alcaline par la soude, NaOH joue un rôle de catalyseur dans l’activation du laitier et le sodium se retrouve sous forme de sulfate, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le C-S-H, le C<sub>4</sub>ASH<sub>13</sub> et le C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub> sont les produits d’hydratations, comme le montre la réaction suivante [73], avec A : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S : SiO<sub>2</sub>, C : CaO et H : H<sub>2</sub>O.



Différents travaux ont abordé la caractérisation microstructurale de différentes formulations de laitier activés [74]–[78]. Gebregziabihier et coll. ont vérifié que l’environnement hautement alcalin fourni par un activateur à base de NaOH entraîne la dissolution immédiate du laitier et la formation des produits

d'hydratation. La microstructure s'est entièrement développée en 3 heures, avec deux phases distinctes : les grains de laitier n'ayant pas réagi et le gel amorphe (Figure 1-10). La réaction d'hydratation s'est poursuivie pendant 6 heures sans changements significatifs apparents. L'avancement du processus d'hydratation implique à un retrait progressif des grains de laitier n'ayant pas réagi et une densification de la zone dans laquelle il a réagi complètement [78].

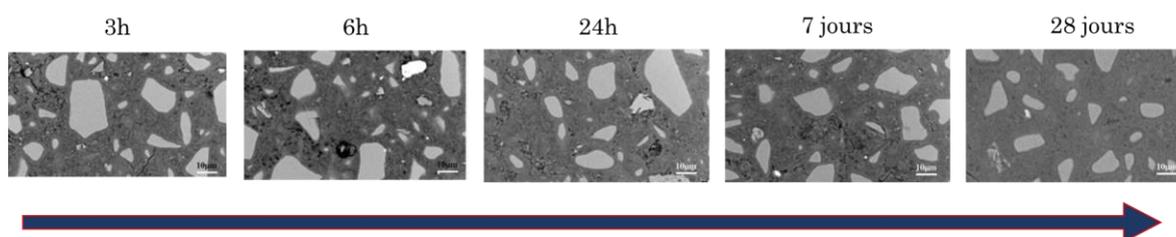


Figure 1-10 : Evolution microstructurale d'une pâte de laitier activé à la soude entre 3 heures et 28 jours. Adapté de Gebregsiabiher [78].

En ce qui concerne la solution porale de ces liants, elle n'est pas simple à caractériser. Un des enjeux est lié à une possible évolution de sa composition chimique en raison des réactions avec l'environnement extérieur. Certains ions en solution, parmi lesquelles les espèces du soufre, sont sujets à une éventuelle modification de leurs degrés d'oxydation en cas de contact avec l'oxygène.

Dans des solutions aqueuses, les espèces du soufre dans les états d'oxydation (-II) sulfure  $S^{2-}$ , (0) soufre  $S$  et (+VI) sulfate  $SO_4^{2-}$ , sont thermodynamiquement stables [79]. Les produits intermédiaires métastables comme le thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  (+II) et le sulfite  $SO_3^{2-}$  (+IV) peuvent apparaître *via* des réactions d'oxydation par étapes (Figure 1-11).

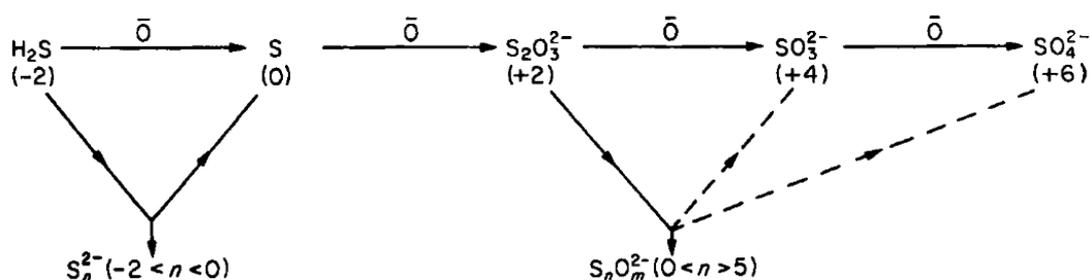


Figure 1-11 : Schéma des possibles états d'oxydation du soufre en milieu aqueux [79].

Les travaux effectués par Chen et Morris [80] ont montré qu'il existe une relation complexe entre le pH et les vitesses de réactions d'oxydation des espèces

du soufre. Selon ces travaux, les vitesses ont tendance à augmenter avec l'augmentation du pH (augmentation exponentielle entre pH 10,5 et 13).

Le pH est utile non seulement pour prévoir une vitesse de réaction, comme pour prédire les espèces prédominantes dans un système donné. Le diagramme de Pourbaix [81] du soufre, et l'utilisation du pH et du potentiel redox permettent de prédire les espèces prédominantes du soufre d'un système. Au-delà des mesures de potentiel redox et de pH, d'autres techniques telles que la chromatographie ionique, la spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) et les mesures de conductivité sont également employées dans le but de caractériser des solutions interstitielles des matrices cimentaires [82]–[84].

Dans le cas de l'immobilisation des déchets de la filière UNGG, de nombreux types de ciments à base de calcium ont fait objet d'une étude paramétrique développé au CEA de Marcoule, et la plupart d'entre eux ont montré une forte production d'hydrogène lorsque le magnésium et le graphite y ont été conditionnés ensemble. Le liant à base de laitier de haut-fourneau ECOCEM activé par la soude a fait exception, s'avérant avantageux, vis-à-vis de la production d'hydrogène, pour l'immobilisation de ces déchets [7].

## 1.2. Le magnésium et ses alliages

Le magnésium se situe au huitième rang dans l'ordre d'abondance des éléments naturels de la croûte terrestre et il se retrouve toujours sous forme oxydée. Les principaux minerais de magnésium sont la magnésite ( $\text{MgCO}_3$ ), également connue sous l'appellation giobertite, la magnésie ( $\text{MgO}$ ), la dolomite ( $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3$ ), la kiesérite, souvent appelée epsomite ( $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), la carnallite ( $\text{MgCl}_2\text{-KCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et divers silicates (talc, amiante, micas) [85]. Il apparaît également dissous dans l'eau de mer (0,13%), étant le troisième élément le plus abondant parmi les autres minéraux [86].

Joseph Black a été responsable de la première identification de cet élément en 1755, à Édimbourg, en Écosse. Cependant, c'est seulement en 1808 que le chimiste britannique Sir Humphry Davy parvient à obtenir du magnésium métallique par électrolyse d'un mélange d'oxyde de magnésium et d'oxyde de mercure. La production d'une quantité raisonnable de magnésium, qui a permis la description des propriétés de cet élément, a été réalisée en 1828 par le français Antoine-Alexandre Bussy, grâce à la réduction du chlorure de magnésium fondu avec du potassium métallique [87].

Le principal processus d'obtention du magnésium pur sous forme métallique est l'électrolyse du chlorure de magnésium fondu ou des saumures riches en sels de magnésium. Il est également possible d'obtenir cet élément à partir de la réduction thermique de l'oxyde de magnésium ou de la dolomite calcinée en présence de FeSi.

C'est le plus léger des matériaux métalliques produits à l'échelle industrielle et sa masse volumique étant équivalente à 25% de celle du fer et 67% de celle de l'aluminium. Cette propriété est à la base d'un certain nombre d'applications comme dans les domaines de l'automobile et de l'aéronautique. De plus, ces alliages présentent des propriétés de haute conductivité thermique, de stabilité dimensionnelle, de protection électromagnétique, de hautes caractéristiques d'amortissement, d'usinabilité et de facilité de recyclage. Les caractéristiques du magnésium pur sont présentées dans le Tableau 1-2 [88].

Tableau 1-2 : Propriétés du magnésium pur [88].

Propriété	Valeur
Aspect visuel	Blanc Argenté
Nombre d'oxydation maximum	2+
Nombre d'oxydation minimum	0
Masse atomique (g)	24,30506
Masse volumique à 20°C (g.cm <sup>-3</sup> )	1,738
Structure cristalline	Hexagonale compacte
Diamètre atomique (nm)	0,32
Point de fusion (°C)	649,5
Conductivité thermique à 20°C (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	155
Résistivité électrique (nΩ.cm)	44,6

Parmi les matériaux de gainage utilisés dans les réacteurs de la filière UNGG, les alliages de magnésium se sont avérés de bon choix grâce à leur faible section de capture neutronique et à leur prix relativement faible [89]. Les alliages binaires Mg-Zr et Mg-Mn figurent parmi les plus utilisés à cet effet [90].

L'intérêt d'utiliser l'alliage Mg-0,5%Zr pour le gainage des éléments combustibles repose sur plusieurs facteurs : la finesse de son grain, même après des séjours de longue durée à haute température ; sa très grande capacité de déformation ; la conservation de ses propriétés mécaniques ; et l'absence de cavitation gênante aux joints de grains dans les déformations lentes [91], [92].

Le zirconium a une faible solubilité dans la matrice de magnésium (environ 0,73% at.) et aucune phase intermétallique n'est formée entre lui et le magnésium [93]. Sa caractéristique d'affiner la taille des grains, et comme conséquence d'améliorer ses propriétés mécaniques est souvent explorée dans les applications industrielles [94]–[97]. La Figure 1-12 donne un exemple de son grand pouvoir affinant.

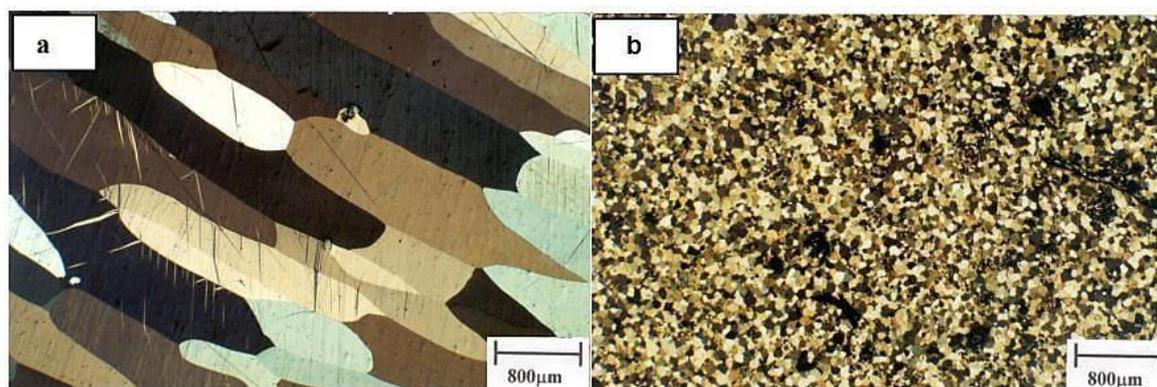


Figure 1-12 : Structures d'échantillons de magnésium avant (a) et (b) après l'addition de 1% de zirconium [98].

Dans le cas de l'alliage de Mg-1,2%Mn, ses bonnes caractéristiques ont été également attestées avant son application aux réacteurs UNGG. Cet alliage possède une taille de grain compris entre 50 et 100  $\mu\text{m}$ , n'évoluant pas même sous irradiation. Il présente également une compatibilité avec le gaz caloporteur, le  $\text{CO}_2$ , et de bonnes propriétés mécaniques, évaluées par des essais de traction et de fluage [92]. Le Tableau 1-3 regroupe certaines des propriétés de ces deux alliages de magnésium.

Tableau 1-3 : Propriétés des alliages utilisées dans les réacteurs UNGG [92].

	Gaines (Mg-Zr)	Bouchons (Mg-Mn)
D) Composition :		
Mn	100 à 200 ppm	1,1 à 1,55%
Zr soluble	0,35 – 0,50	-
Zr insoluble	< 0,13	-
II) Propriétés physiques :		
Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	650	650
Coefficient de dilatation	$27 \times 10^{-6}$	$27 \times 10^{-6}$
Conductivité thermique (unités CGS)	0,35	0,35
Chaleur spécifique ( $\text{cal/g}^{\circ}\text{C}$ )	0,25	0,25
Coefficient de Poisson	0,35	
Module d'Young	3700 $\text{kg/mm}^2$ à 400 $^{\circ}\text{C}$	

Bien que le magnésium possède des propriétés attractives pour l'industrie, son utilisation est limitée en raison de sa forte réactivité chimique [99]–[103]. Cette réactivité n'a pas présenté de problème lorsque ces alliages ont été sélectionnés pour composer les assemblages combustibles UNGG. Toutefois,

compte tenu du contexte de stockage de déchets dans lequel ces alliages sont impliqués, leur réactivité élevée doit être prise en compte.

L'ajout de zirconium n'entraîne pas nécessairement une augmentation de la corrosion du magnésium. Sa présence lors de l'élaboration des alliages induit une diminution des impuretés de fer – ces impuretés sont connues pour avoir un impact négatif sur la corrosion du magnésium. Cette diminution provient de la réaction entre le fer et le zirconium pour former des particules insolubles, généralement le  $\text{Fe}_2\text{Zr}$ , qui se précipitent en raison de leur plus faible densité, restant exclues de la composition de l'alliage [94], [104].

Malgré cet effet positif, des ajouts excessifs de zirconium comme élément d'alliage, au-dessus de sa limite de solubilité, peuvent engendrer la précipitation des particules de zirconium pur ( $\alpha\text{-Zr}$ ). Cela peut aboutir à la création de couplages galvaniques internes dans l'alliage, ce qui perturbe la formation des films protecteurs à la surface du métal et accélère la corrosion. Cependant, la distribution de ces précipités a également un impact sur la corrosion [105]. La Figure 1-13 montre deux possibles distributions des précipités de zirconium dans la matrice de magnésium.

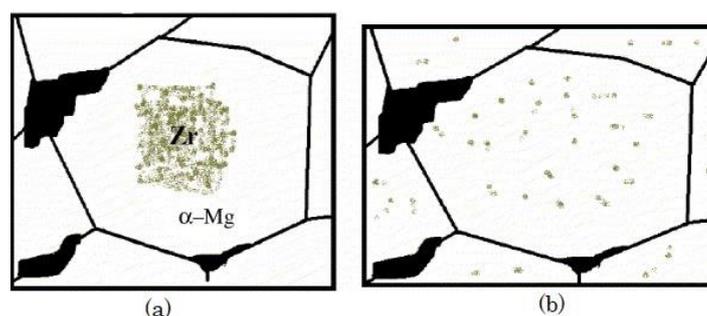


Figure 1-13 : Distribution des précipités de zirconium dans la matrice de Mg-Y-RE-Zr : (a) centres de grains riches en zirconium et (b) distribution homogène des petites particules de zirconium [105].

Les centres de grains riches en zirconium (Figure 1-13 (a)) ont une meilleure résistance à la corrosion que les zones appauvries. Par contre, lorsque le zirconium est concentré dans une seule zone, la corrosion est plus importante par rapport à une distribution homogène des petites particules (Figure 1-13 (b)).

La présence de zirconium à de fortes concentrations peut également entraîner un phénomène d'activation anodique de la matrice de magnésium, provoquant une attaque généralisée du métal [94]. Cet effet est atténué en présence de manganèse, où son addition modère la limite de tolérance pour les ajouts de zirconium, diminuant ainsi son effet d'activation. Une comparaison entre les densités de courant de corrosion peut être observée sur la Figure 1-14. Les valeurs plus faibles correspondent à des rapports Mn:Zr plus élevés.

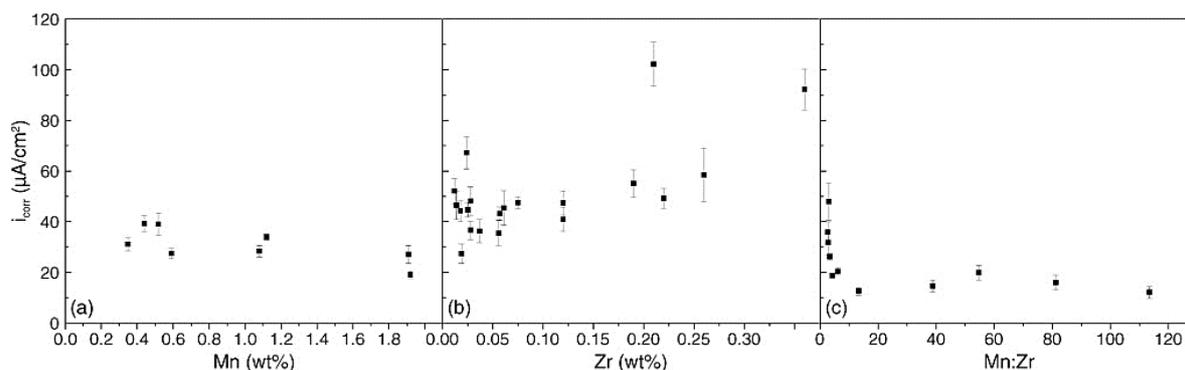


Figure 1-14 : Valeurs de densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) en fonction de la teneur en élément d'alliage : (a) alliage binaire Mg-Mn, (b) alliage binaire Mg-Zr et (c) alliage ternaire Mg-Mn-Zr [94].

L'enrichissement en manganèse permet la réduction des impacts du fer sur la corrosion. Cependant, à de très fortes ou de très faibles teneurs en fer, la présence de manganèse n'a pas d'effet significatif sur la vitesse de corrosion [106].

Ce phénomène est également observé dans les alliages Mg-RE (magnésium et terres rares) et les alliages contenant du zirconium pour l'affinage des grains [107]. La Figure 1-15 montre la présence d'un mécanisme où le fer est « encapsulé » en présence de manganèse pour un alliage de Mg contenant Mn-Zr-Fe.

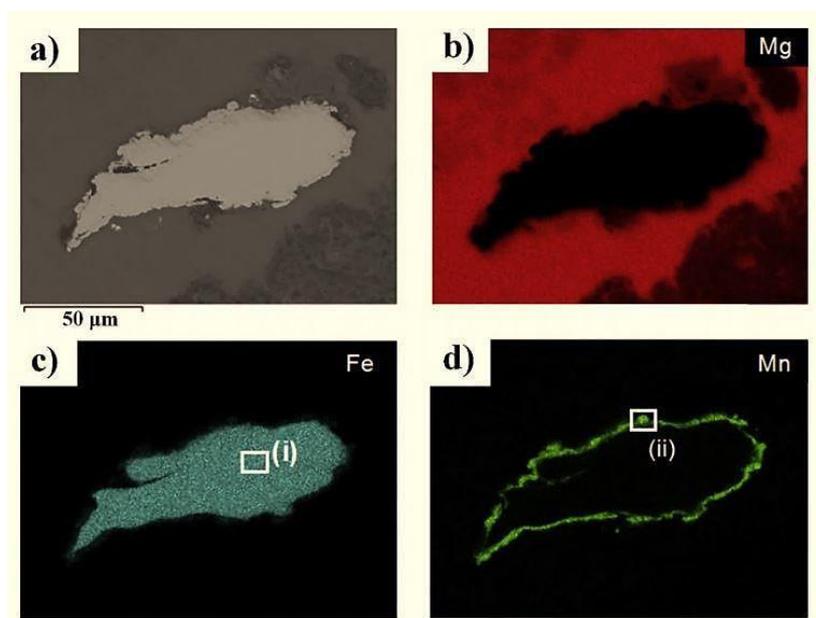


Figure 1-15 : (a) Image MEB-BSD de la particule de Mn-Fe dans l'alliage de magnésium Mn-Zr-Fe avec (b) la cartographie EDS correspondante au magnésium, (c) la cartographie EDS correspondante au fer et (d) la cartographie correspondante au manganèse [107].

En examinant le comportement du zirconium et du manganèse en tant qu'éléments d'alliages, il est possible de constater qu'ils ne perturbent que très peu

la résistance à la corrosion du magnésium, même si la présence de zirconium nécessite une analyse plus prudente.

La même réflexion s'applique à la présence d'impuretés, comme le fer, le nickel et le cuivre. Leur présence, même à de faibles concentrations, peut compromettre la tenue à la corrosion du magnésium.

Cependant, dans les deux alliages utilisés à l'époque en France pour la fabrication des gaines UNGG, leurs concentrations ont été faibles, à l'exemple du fer, dont les valeurs ne dépassent pas 30 ppm pour l'alliage Mg-Zr [108]–[110] et 100 ppm pour Mg-Mn [111].

Même si la comparaison entre ces deux éléments d'alliage et de l'impact des impuretés dépasse le contexte de ce travail, il est néanmoins utile de savoir que leur impact sur les phénomènes de corrosion sera faible par rapport à d'autres facteurs liés aux matrices d'immobilisation et leurs solutions interstitielles.

### 1.3. Aspects généraux de la corrosion du magnésium

Avant de préciser les différents aspects de la corrosion du magnésium, cinétiques ou thermodynamiques, il est important de distinguer les types de corrosion auxquels ils seront susceptibles d'être soumis pendant leur immobilisation en milieu cimentaire. Dans le premier scénario, le magnésium est uniquement en contact avec le matériau cimentaire. Dans ce cas, toutes les réactions électrochimiques se développent entre lui et la solution porale du liant hydraulique. Cette corrosion ne sera pas nécessairement uniforme en raison des éventuelles séparations spatiales entre les zones anodiques (siège des réactions d'oxydation) et cathodiques (siège des réactions de réduction). Cette non-uniformité peut provenir du liant hydraulique (variation de la composition de la solution interstitielle, résistivité, pH, degré de saturation, etc.) ou de l'alliage en lui-même (impuretés, éléments d'alliage et défauts de surface).

Dans le deuxième scénario, la présence éventuelle de graphite accompagnant les déchets de magnésium pourrait entraîner une corrosion par couplage galvanique. Dans cette configuration, non seulement les réactions électrochimiques qui se produisent avec le magnésium sont importantes, mais aussi celles impliquant le graphite.

La Figure 1-16 regroupe certains des facteurs qui peuvent intervenir et piloter les vitesses de corrosion dans les deux scénarios mentionnés.

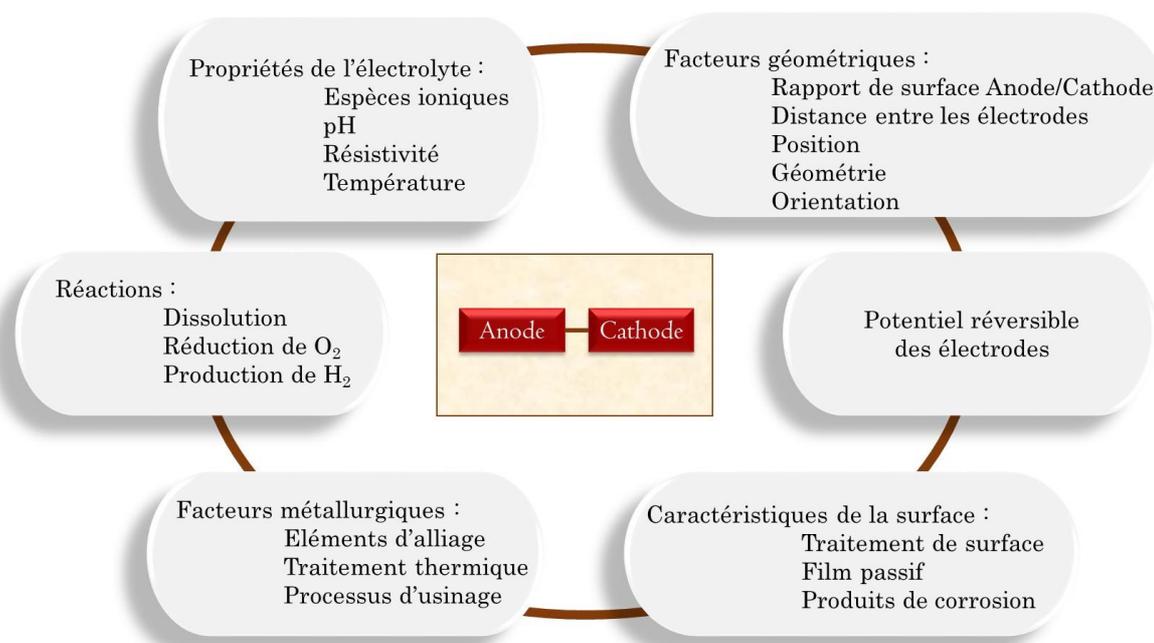


Figure 1-16 : Facteurs qui influencent la corrosion (adapté de Zhang [112]).

Ces facteurs peuvent être pondérés différemment selon sa pertinence pour la compréhension d'un système donné. Ainsi, les facteurs considérés comme les plus pertinents dans le cas du stockage des déchets magnésiens sont les suivants : les réactions électrochimiques des déchets dans leurs matrices de stockage respectives ; les propriétés des électrolytes (liants hydrauliques), telles que le pH, les espèces ioniques en solution, la résistivité et la disponibilité d'oxygène ; le rapport de surface anode/cathode ; et les caractéristiques de la surface du magnésium après immobilisation (formation d'un film passif ou des produits de corrosion).

Il est important de souligner que ces facteurs ont une importance variable selon le type de corrosion, à l'exemple de la résistivité et le rapport anode/cathode. Ces deux paramètres ont une influence prédominante sur la corrosion galvanique, mais sont moins déterminants dans le cas d'une corrosion généralisée.

### 1.3.1. Les réactions électrochimiques

#### 1.3.1.1. L'aspect thermodynamique

Le magnésium est un métal très réactif avec un potentiel standard de -2,372 V/ENH (Electrode Normale à Hydrogène) à 25°C, quand il est dans sa forme métallique pure en contact avec une solution contenant des ions de magnésium divalents [4], [113]–[115].

En évoquant la corrosion du magnésium, il faut également parler de son état actif ou passif. Ces concepts sont généralement associés aux prédictions provenant de l'analyse du digramme d'équilibre potentiel-pH du système magnésium/eau à 25°C (Figure 1-17). Ce système a été établi par M. Pourbaix [81] et ne considère que les espèces thermodynamiquement connues à l'époque, à savoir Mg, Mg<sup>2+</sup> et Mg(OH)<sub>2</sub>.

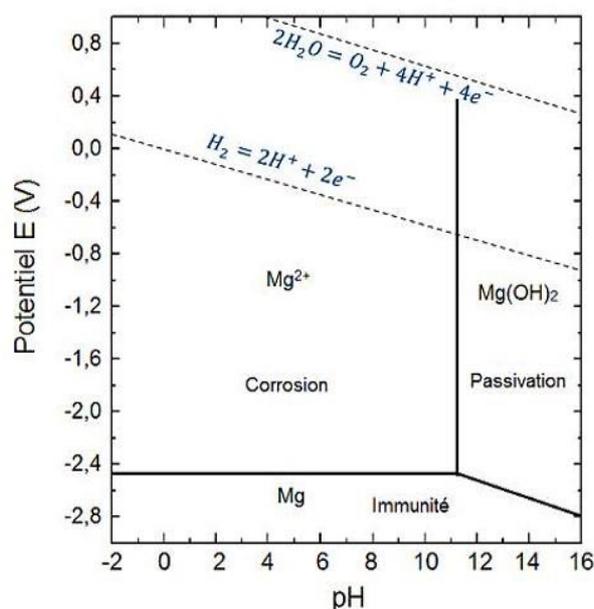
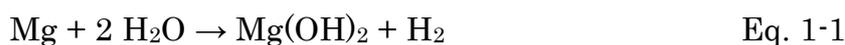


Figure 1-17 : Diagramme de Pourbaix du système magnésium-eau, à 25°C [81].

Pour les déchets magnésiens immobilisés en milieu cimentaire, ce diagramme ne correspond pas exactement aux circonstances réelles. Tout d'abord, les déchets sont composés par des alliages de magnésium, contenant également des impuretés. De plus, les solutions interstitielles des matrices de stockage contiennent différents ions, dont certains peuvent être bénéfiques et d'autres nocifs pour la corrosion. Ce diagramme peut néanmoins être un outil qualitatif qui permet de supposer le comportement du magnésium dans ce milieu.

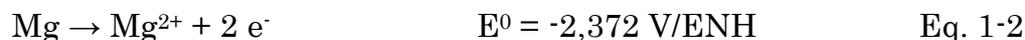
A partir de ces considérations, il est possible de définir trois domaines de stabilité : immunité (domaine de stabilité de la forme métallique), corrosion (domaine de stabilité des espèces ioniques), passivation (domaine de stabilité des oxydes et/ou hydroxydes).

Les liants à base de géopolymère et laitier activé, ainsi que d'autres matériaux cimentaires classiques, ont un pH supérieur à 12 [7], [83], [116], [117]. Selon ce diagramme, dès les milieux faiblement basiques, la formation d'un film de Mg(OH)<sub>2</sub> est thermodynamiquement favorisée selon la réaction suivante [81] :



Dont les réactions partielles sont les suivantes :

Réaction anodique :



Réaction cathodique :



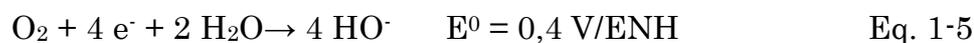
Formation des produits de corrosion :



La couche d'hydroxyde de magnésium pourrait également se former/grandir graduellement sur la surface de Mg par conversion directe *via* l'Eq. 1-4, dont sa formation dépend de la nature de la solution, du taux d'impuretés contenues dans le métal, mais aussi des éléments d'addition éventuels.

Une autre considération est nécessaire concernant l'homogénéité des phases et des substances décrites par ce diagramme d'équilibre. Cela n'est pas toujours valable dans le cas de la corrosion en milieu cimentaire. Par exemple, la valeur du pH local près de la surface de Mg peut être très différente de celle du cœur du matériau. De plus, ce système ne tient pas compte de l'aspect cinétique, qui, dans le cas du magnésium, est déterminant. Selon les conditions opératoires, certaines réactions sont plus ou moins favorisées et entraînent une corrosion plus ou moins importante. Ces diagrammes ne donnent pas d'informations sur les vitesses de corrosion dans des solutions aqueuses contenant différentes concentrations d'espèces agressives, ou sur le cas où le potentiel de circuit ouvert de Mg est plus positif que son potentiel d'équilibre [115].

Dans un milieu alcalin, d'autres réactions cathodiques sont susceptibles de se reproduire en plus de l'Eq. 1-3, surtout lorsque le magnésium est couplé au graphite ou à l'acier. Ce couplage conduit à un nouvel équilibre thermodynamique où le magnésium sera le siège de la réaction anodique (Eq. 1-2) et les deux autres matériaux, de la réaction cathodique. Parmi les réactions possibles, la réduction de l'oxygène (Eq. 1-5) est souvent évoquée, principalement dans le cas de l'acier [118], [119].



La prédominance d'une réaction de réduction au détriment de l'autre est fonction du matériau d'électrode et de la disponibilité de l'espèce réductrice, l'eau et/ou l'oxygène. Le potentiel de corrosion libre de ces électrodes de graphite et d'acier devrait ainsi renseigner sur la réaction de réduction prépondérante à la cathode.

Les études sur les réactions électrochimiques du graphite en milieu alcalin sont encore peu abondantes, en particulier dans les milieux cimentaires, d'où la nécessité d'approfondir également l'étude sur ces mécanismes de corrosion.

### 1.3.1.2. Aspect cinétique

L'étude des réactions électrochimiques d'un système dans un milieu prédéterminé peut se faire en utilisant des courbes de courant-potentiel. Ces courbes décrivent la réponse d'une électrode à une polarisation imposée. Par convention, lorsque le potentiel imposé à l'électrode est supérieur à son potentiel d'équilibre, la polarisation est dite anodique ( $\eta = E - E_{\text{corr}} > 0$ ). Dans ce cas, la réaction d'oxydation est favorisée. Dans le cas inverse ( $\eta = E - E_{\text{corr}} < 0$ ), la polarisation est dite cathodique et la réaction de réduction est favorisée. Ce système est illustré par la Figure 1-18.

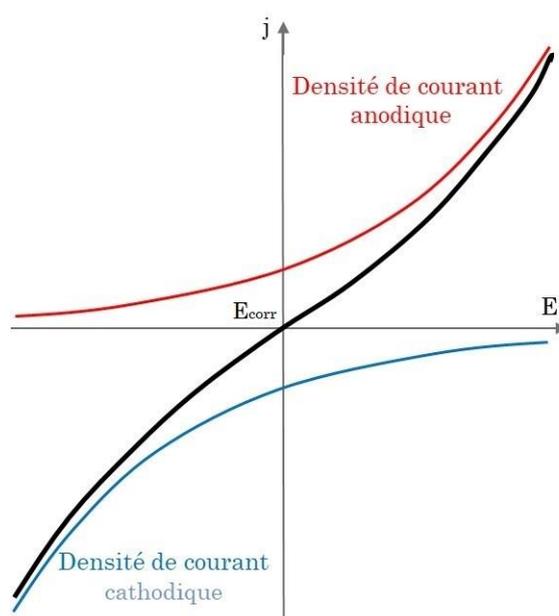


Figure 1-18 : Courbe de polarisation d'une électrode réversible (en noir) et comportement des composantes anodiques (rouge) et cathodiques (bleue).

Ce comportement peut être modélisé à l'aide de l'équation Butler-Volmer. Cette équation donne la densité de courant locale (j) en fonction des paramètres électrochimiques appropriés.

$$j = j_0 \left( \exp \left( \frac{\alpha z F}{RT} \eta \right) - \exp \left( - \frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta \right) \right) \quad \text{Eq. 1-6}$$

Avec :

$j_0$  : la densité de courant à l'équilibre ( $A.m^{-2}$ ) ;

$\alpha$  : coefficient de transfert de charge entre deux réactions partielles anodiques et cathodiques ;

$\eta$  : surtension ou différence de potentiel par rapport à la valeur du potentiel d'équilibre  $E_{\text{corr}}$  (V) ;

$F$  : constante de Faraday ( $96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ) ;

$z$  : nombre d'électrons échangés lors de la réaction ;

$T$  : température (K) ;

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

Pour  $\eta \gg E_{\text{corr}}$ , le terme cathodique de l'Eq. 1-6 devient négligeable par rapport au terme anodique, comme dans l'Eq. 1-7.

$$j = j_a = j_0 \left( \exp \left( \frac{\alpha z F}{RT} \eta \right) \right) \quad \text{Eq. 1-7}$$

L'inverse se produit lorsque  $\eta \ll E_{\text{corr}}$ , où le terme anodique devient négligeable en regard du terme cathodique (Eq. 1-8).

$$j = j_c = j_0 \left( \exp \left( - \frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta \right) \right) \quad \text{Eq. 1-8}$$

Les équations de Tafel anodique et cathodique (Eq. 1-10) sont obtenues avec le logarithme des équations Eq. 1-7 et Eq. 1-8 et en appliquant le changement de variable de l'équation Eq.1-9.

$$\beta_a = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \qquad \beta_c = \frac{R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \quad \text{Eq. 1-9}$$

$$\eta_a = \beta_a \cdot \log \left( \frac{j}{j_0} \right) \qquad \eta_c = -\beta_c \cdot \log \left( \frac{|j|}{j_0} \right) \quad \text{Eq. 1-10}$$

Ces expressions montrent la linéarité entre le potentiel et le logarithme de la densité de courant, appelées droites de Tafel. La représentation graphique de cette relation est illustrée sur la Figure 1-19.

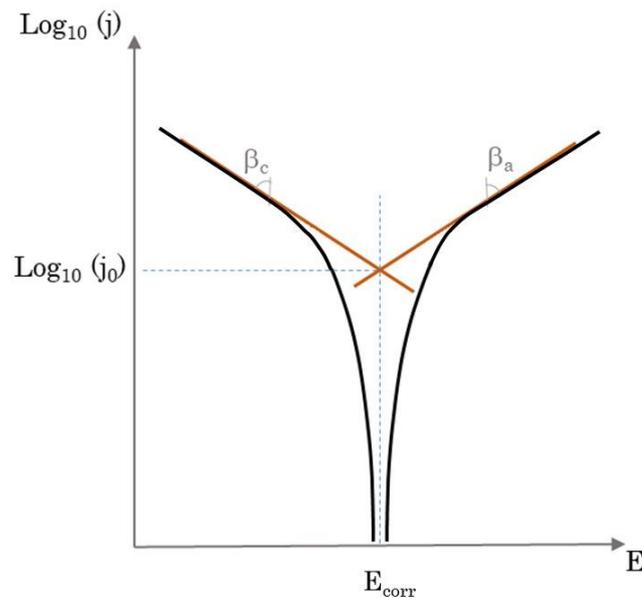


Figure 1-19 : Droites de Tafel.

Les alliages de magnésium se caractérisent néanmoins par la présence d'un phénomène de production d'hydrogène, décrit ci-après, qui contredit les prédictions électrochimiques classiques.

L'équation de Butler-Volmer décrit bien le processus de corrosion uniforme. Cependant, pour exprimer l'équilibre lors d'un couplage galvanique, il est nécessaire d'utiliser des équations supplémentaires, tel que la loi d'Ohm (Eq. 1-11).

$$\Delta E = R \cdot I \quad \text{Eq. 1-11}$$

Où  $\Delta E$  exprime la différence entre le potentiel d'équilibre de la région anodique et cathodique ( $E_{\text{corr,c}} - E_{\text{corr,a}}$ ) ;  $R$  est la résistivité de l'électrolyte et  $I$  est le courant galvanique qui circule entre l'anode et la cathode (modélisé par l'équation de Butler-Volmer).

### *Le phénomène NDE*

Selon l'équation de Butler-Volmer, et en considérant le potentiel du magnésium comme très électronégatif, la réaction cathodique est la réduction de l'eau à la surface du matériau et est censée diminuer quand le matériau est polarisé anodiquement. Pour le magnésium, dans le domaine de dissolution anodique, une augmentation de la production d'hydrogène est constatée par rapport au domaine de dissolution spontanée [120]. Ce phénomène particulier, connu sous le nom de « Negative Difference Effect » ou NDE, a été défini comme étant la différence entre le courant de production d'hydrogène à circuit ouvert et le courant de production d'hydrogène quand un courant anodique est appliqué

[103], [120]–[125]. La Figure 1-20 présente une illustration schématique de ce phénomène.

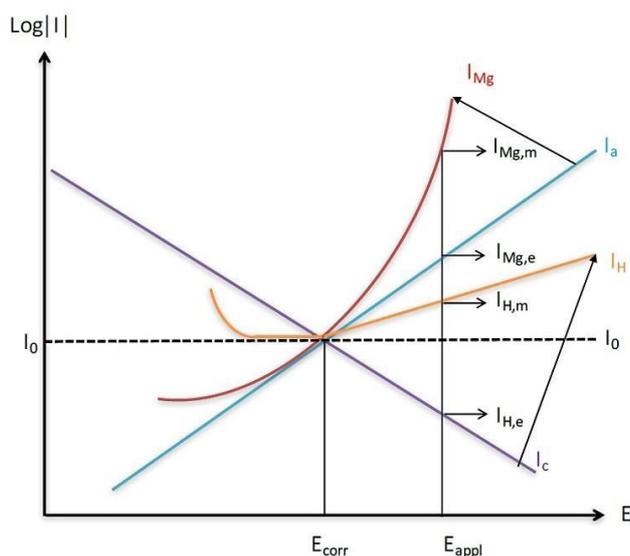


Figure 1-20 : Explication schématique du « *Negative Difference Effect* » [103].

Les droites  $I_a$  et  $I_c$  représentent respectivement les réactions anodiques et cathodiques qui obéissent aux cinétiques taféliennes. Au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ , l'intensité globale mesurée est égale à  $I_{\text{corr}}$  (notée  $I_0$  sur la Figure 1-20). Lorsque le magnésium est porté à un potentiel plus anodique que  $E_{\text{corr}}$  (noté  $E_{\text{appl}}$  sur la Figure 1-20), il devrait normalement atteindre une intensité  $I_{\text{Mg,e}}$  plus élevée que  $I_0$ . Parallèlement, l'intensité de la réaction cathodique devrait diminuer et être égale à  $I_{\text{H,e}}$ . Mais, pour le magnésium lors d'une polarisation anodique, le courant de dissolution du métal est plus important ( $I_{\text{Mg,m}}$ ) que celui qui était attendu ( $I_{\text{Mg,e}}$ ). Il en est de même pour le courant associé au dégagement du dihydrogène ( $I_{\text{H,m}}$ ).

Plusieurs théories ont été développées visant l'explication de ce mécanisme. La première théorie est basée sur l'existence d'un ion monovalent  $\text{Mg}^+$  comme étape intermédiaire lors de la dissolution anodique du magnésium. Cette théorie implique un processus que se déroule en deux étapes :



Le mécanisme de dissolution en milieu acide peut être illustré par le schéma présenté dans la Figure 1-21.

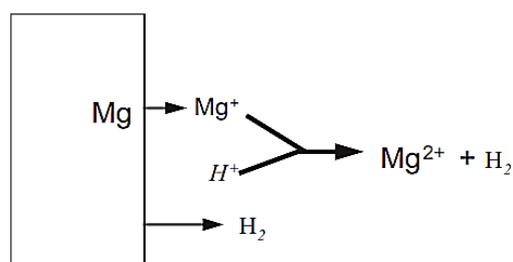


Figure 1-21 : Phénomène NDE – modèle portant sur l’existence d’un ion monovalent  $Mg^+$  dans le processus de dissolution anodique du magnésium [4].

En milieu alcalin, une partie de  $Mg$  reste sous forme de  $Mg^+_{ads}$  puis subit une réaction chimique avec l’eau pour former  $Mg^{2+}$  et  $H_2$ . Selon ce mécanisme, plus la production de  $Mg^+$  augmente, plus l’hydrogène sera produit [4], [100], [124], [126].

Plusieurs aspects de cette théorie demeurent non résolus et ont suscité des critiques. Cela se justifie par l’absence de preuves directes de l’existence d’un ion monovalent *via* des techniques expérimentales. Cette difficulté pour le détecter peut être liée à la durée de vie extrêmement courte de ce composé, inférieur à la microseconde [100], [101].

Plusieurs études se sont intéressées à la détermination de la valence du magnésium pendant le processus de dissolution anodique [127]–[131]. Ces études ont constaté que la stœchiométrie de dissolution de  $Mg$  se fait *via*  $Mg^{2+}$ . Par conséquent, cette théorie doit être considérée comme hypothétique jusqu’à ce qu’une preuve directe de l’existence de cet ion monovalent soit fournie [101].

D’autres théories associent la présence d’une couche partiellement protectrice sur la surface du magnésium comme possible responsable de la production d’hydrogène anodique [132], [133] (Figure 1-22). Selon cette théorie, si le potentiel ou le courant de corrosion devient plus positif, une dégradation successive de la couche se produit. Ainsi, plus de magnésium passe en solution, en augmentant par conséquent la production d’hydrogène.

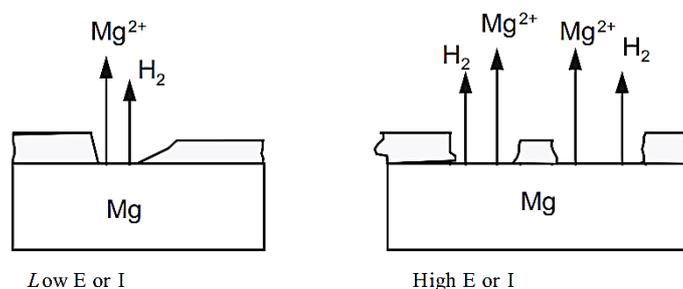


Figure 1-22 : Phénomène NDE – théorie associée au développement et à la rupture d’une couche partiellement protectrice formée sur la surface du magnésium [4].

Selon une autre théorie, la production anormale d'hydrogène anodique peut provenir de l'arrachement de particules plus nobles pendant le processus de dissolution anodique [134] (Figure 1-23). Ces composés sont des sites cathodiques par rapport à la matrice de magnésium, provoquant un couplage galvanique et une corrosion accélérée aux joints de grain. Par conséquent, ces particules nobles peuvent être arrachées, ce qui augmente la production d'hydrogène et génère une valeur de perte de masse totale supérieure à celle générée par le simple phénomène de dissolution anodique.

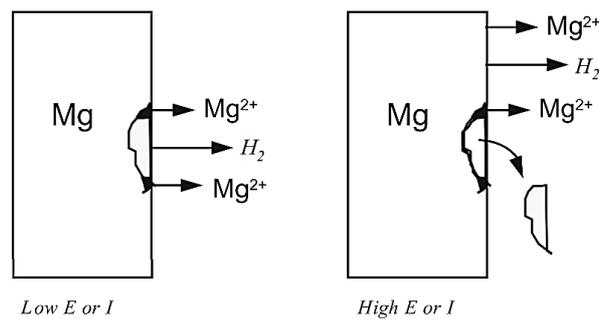


Figure 1-23 : Phénomène NDE – théorie sur le détachement de particules plus nobles pendant le processus de dissolution anodique [4].

Gulbrandsen [135] a également proposé un modèle pour comprendre la production d'hydrogène anodique. Sa théorie implique la formation d'hydrure de magnésium ( $\text{MgH}_2$ ) (Figure 1-24). Cette espèce n'est pas stable dans l'eau, ce qui l'amène à réagir pour former de l'hydrogène.

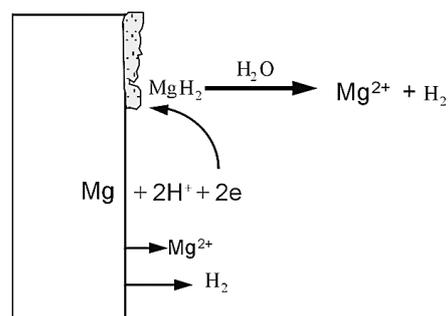


Figure 1-24 : Phénomène NDE - théorie sur la formation des hydrures de magnésium [4].

Song et coll. [4], dans le but de donner une explication plus complète du phénomène en question, ont développé un nouveau modèle combinant la présence de l'ion monovalent  $\text{Mg}^+$  et d'une couche partiellement protectrice (Figure 1-25).

Les zones sans film protecteur sont cruciales pour le comportement NDE, en permettant la production d'ions monovalents  $Mg^+$  et la génération d'hydrogène.

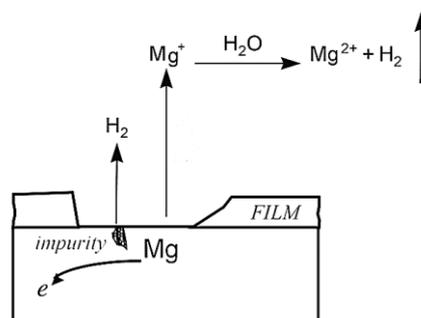


Figure 1-25 : Phénomène NDE – modèle combinant l'intervention de l'intermédiaire réactionnel  $Mg^+$  et la présence d'une couche partiellement protectrice sur la surface du magnésium [4].

Il est difficile de pondérer laquelle de ces théories explique le mieux la production anormale d'hydrogène, notamment parce qu'il s'agit d'un sujet d'actualité qui suscite beaucoup de discussion dans la communauté scientifique.

L'important à retenir est que le dégagement d'hydrogène, anodique ou cathodique, est présent lors de la corrosion du magnésium et que le minimiser est l'un des critères requis pour la validation d'une stratégie de stockage. Ce critère semble être respecté avec l'utilisation du laitier et de géopolymère comme matrices d'enrobage, bien que les mécanismes qui aboutissent à ces résultats n'ont pas été complètement clarifiés.

### 1.3.2. Les propriétés des liants hydrauliques

#### 1.3.2.1. La nature du ciment et les ions en solution

La diminution de la corrosion conférée aux alliages de magnésium par les matrices cimentaires est due partiellement au pH élevé (12~14) de ses solutions interstitielles, en le plaçant dans son domaine de passivité. Leur passivité augmente avec le pH de la solution qui l'entoure et peut disparaître à faible valeur de pH [136]. Il en est de même pour le magnésium pur [108].

L'impact du pH sur la corrosion du magnésium et de ses alliages a suscité plusieurs études depuis plusieurs années. Ceci est dû au fait que, bien que la thermodynamique prévoit la formation d'une couche passive d'hydroxyde de magnésium (Brucite) à partir d'un pH proche de 10,50, ses propriétés et sa morphologie peuvent varier avec l'augmentation du pH. Par ailleurs, la présence d'ions nocifs pour le magnésium, comme les ions  $Cl^-$ , peut compromettre la stabilité de cette couche.

La formation de la Brucite sur la surface du magnésium a été initialement associée à un mécanisme de dissolution-précipitation [137]. Des études récentes s'appuient également sur ce mécanisme pour décrire la formation et l'évolution de cette couche à différents pH [138]. A un pH > 11,5, cette couche est uniformément distribuée à la surface du métal et maintient une morphologie relativement constante, contrairement aux couches formées à un pH plus faible [138]. Cette différence d'homogénéité de la couche de  $Mg(OH)_2$  peut être liée à la concentration en ions  $HO^-$  présents dans la solution : une faible concentration favorise la croissance de cristaux de Brucite préexistants, provoquant des précipitations hétérogènes à la surface ; des concentrations plus élevées favorisent la nucléation de nouveaux sites de croissance, générant à la surface une couche plus fine et homogène [138], [139]. La Figure 1-26 fait le parallèle entre la saturation d'une solution alcaline et la cinétique de précipitation des composés.

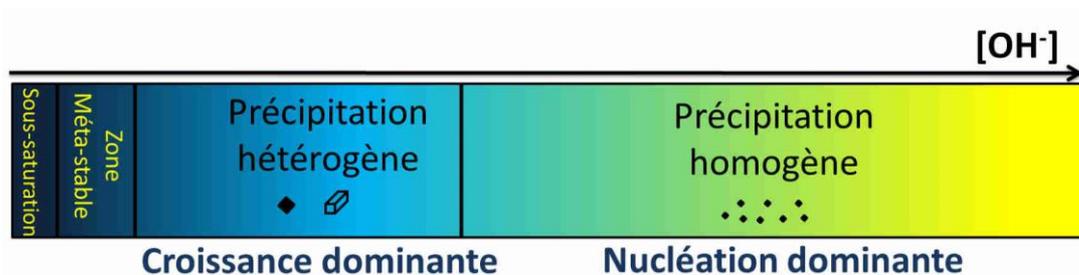


Figure 1-26 : Relation entre la saturation d'une solution et le mécanisme de précipitation des produits (adapté de Lee [139]).

En ce qui concerne l'efficacité de ces couches dans le processus de minimisation de la corrosion, elle devient supérieure avec l'augmentation du pH. La Figure 1-27 compare le niveau de corrosion de l'alliage de magnésium AZ31B exposé à des solutions contenant des chlorures. L'effet nuisible de ces ions est atténué en augmentant le pH, ce qui réduit considérablement la corrosion [140], [141].

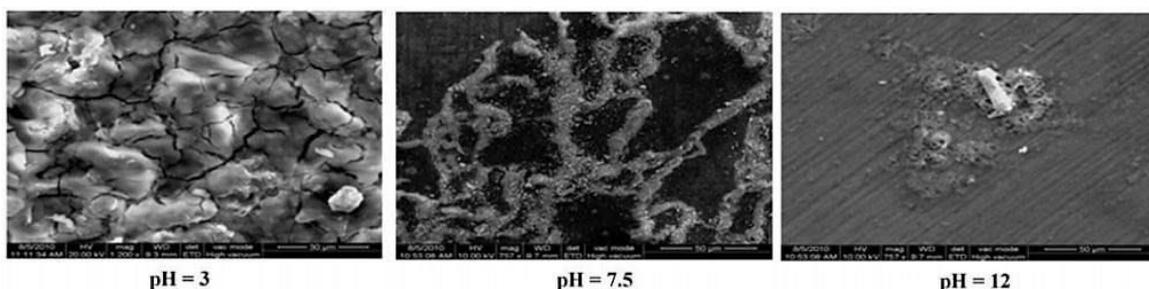


Figure 1-27 : Effet du pH sur la morphologie des produits de corrosion [141].

En ce qui concerne encore l'effet des chlorures, il est important de souligner qu'une concentration minimale de ces ions est requise pour initier une corrosion localisée et elle dépend du pH de la solution [142], [143]. Le Tableau 1-4 présente cet effet.

Tableau 1-4 : Concentrations seuils d'ions chlorure requis pour initier la corrosion par piqûre sur l'alliage Magnox à des solutions à différents pH [143].

pH	[NaOH]/g.m <sup>-3</sup>	[Cl]/g.m <sup>-3</sup>
11,7	200	20
12,0	400	80
12,5	1200	1000
13,0	4000	10000

Les solutions porales des laitiers activés à la soude peuvent avoir des valeurs de pH atteignant 14 [7], ce qui est propice à la réduction de la corrosion. Cette valeur peut monter à 13 dans le cas des géopolymères alcali-activés [116], ce qui est également favorable à la protection du magnésium.

La couche de Mg(OH)<sub>2</sub> présente un rapport de Pilling-Bedworth [144] (rapport de volumes molaires entre un métal et son oxyde utilisé pour juger la protection offerte par les produits de corrosion) de 1,77 [145]. En théorie, pour que le produit soit considéré comme résistant, son rapport doit être compris entre 1 et 2. Cependant, cette couche protectrice est moins stable que celle de différents alliages tels que l'acier inoxydable et l'aluminium. Par conséquent, la dégradation de la couche protectrice des alliages de magnésium entraîne une corrosion localisée (piqûres et/ou filaments) [142].

La corrosion par piqûres est particulièrement destructrice du fait que la perforation par une seule piqûre peut causer la perte totale du matériau. Ce type de corrosion se traduit par une attaque très localisée de la surface métallique, laquelle reste par ailleurs pratiquement intacte [108]. Elles peuvent apparaître au détriment d'une rupture ou d'une déstabilisation de la couche passive par l'action des ions nocifs, comme le Cl<sup>-</sup>.

La corrosion filiforme peut être observée pour les matériaux recouverts d'un film épais et peu adhérent. Elle s'initie au niveau d'un défaut du film de surface et progresse sous forme de filament. La propagation est due à une hétérogénéité du milieu entre la tête active et la queue inerte d'un filament. Elle est expliquée soit par des processus de dissolution anodique soit de délaminage cathodique. La Figure 1-28 présente des images de la corrosion filiforme d'un alliage Magnox Al80 dans un milieu contenant des ions chlorures.

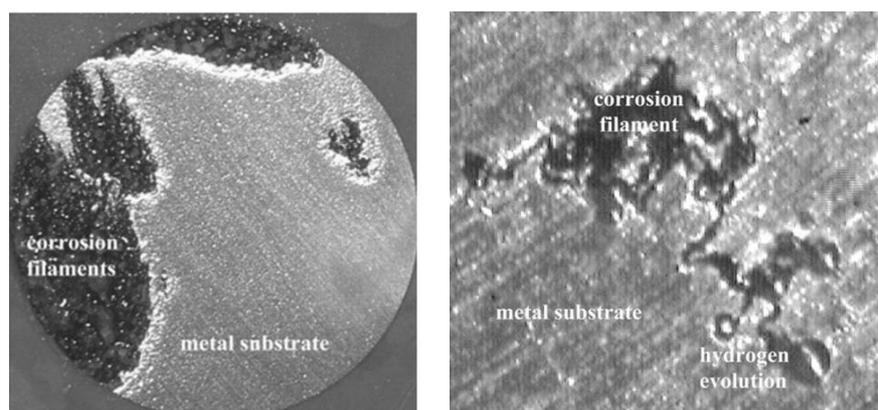


Figure 1-28 : Corrosion filiforme d'un alliage Magnox dans un milieu contenant des ions chlorures à pH 11,7 [143].

Le caractère protecteur d'une couche peut par contre être renforcé lorsque la solution porale du matériau cimentaire contient des inhibiteurs de corrosion, comme les ions fluorures [146]–[151] et les silicates [152], tous les deux étant des inhibiteurs anodiques.

La pertinence de l'étude de ces deux ions se justifie par sa présence dans la composition du géopolymère de référence de cette étude et du fait qu'ils sont probablement responsables de la réduction de la corrosion dans ce liant hydraulique [5].

Dans des solutions alcalines, la combinaison de ces deux ions semble exacerber l'effet positif qui leur est attribué, comme le montre la Figure 1-29.

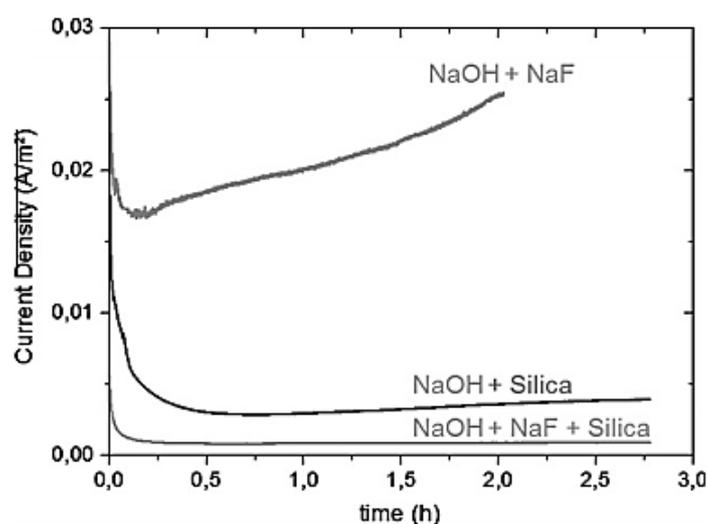


Figure 1-29 : Densité de courant galvanique de Mg-Zr//Platine dans des solutions de NaOH 10 M avec des ajouts de NaF et de silice [5].

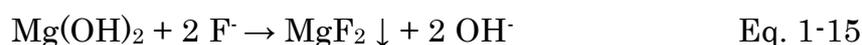
Cette étude, ainsi que d'autres conduites dans des solutions alcalines, est importante pour indiquer le possible comportement du magnésium en milieu cimentaire. Cependant, il s'agit d'un système homogène, contrairement aux matériaux cimentaires, où la concentration des ions en solution dépend de l'équilibre entre la phase solide et liquide, ainsi que de leur capacité à diffuser au travers du liant pour atteindre la surface métallique. Il est important dans ce cas de considérer l'impact des possibles variations des concentrations de ces ions sur le mécanisme de corrosion.

Les ions fluorures et silicates sont connus pour être des inhibiteurs anodiques, c'est-à-dire que ces ions migrent vers les régions anodiques de la surface métallique (où la réaction d'oxydation a lieu) et réagissent avec les cations métalliques pour former un film protecteur [149], [151], [153].

Gao et coll. [152] ont suggéré que le silicate de sodium peut efficacement améliorer la résistance à la corrosion des alliages de magnésium AZ91D en raison de la formation d'un revêtement de silicate transparent sur la surface du métal. Selon cette étude, la concentration optimale de silicate de sodium est de 10 mmol.L<sup>-1</sup> avec un pH compris entre 10,5 et 12,5.

Dans le cas des fluorures, certaines divergences sont répertoriées dans la littérature quant à la concentration idéale requise pour obtenir la vitesse de corrosion la plus faible [146], [148], [150], [154], [155]. Ce phénomène peut être lié à la structure des produits de corrosion formés à la surface du magnésium, ce qui est directement proportionnel à la concentration des ions fluorures présents en solution.

Heakal et coll. ont mené des études avec les alliages AM60 à pH 9,2 dans des solutions contenant : NaF, NaCl, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> [149]. Dans cette étude, la gamme de concentration comprise entre 0,01 et 0,3 M de NaF s'est révélée efficace pour assurer la diminution de la vitesse de corrosion du magnésium, avec une concentration optimale de 0,3 M. Ces travaux suggèrent le développement d'une couche peu soluble ( $K_{sp} = 5,16 \times 10^{-11}$ ) et stable de MgF<sub>2</sub> *via* l'Eq. 1-15, avec formation éventuelle de certains cristaux de NaMgF<sub>3</sub> à 0,3 M de NaF.



Xu et coll.[148], en étudiant le comportement des alliages AZ31B dans des solutions de NaF, MgSO<sub>4</sub> et Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ont identifié une concentration de 30 mmol.L<sup>-1</sup> de NaF comme optimale pour minimiser la corrosion du magnésium. Toutefois, leur étude a été limitée à des concentrations maximales de 50 mmol.L<sup>-1</sup>. La réduction de la corrosion est également attribuée à la formation d'une couche de MgF<sub>2</sub> par l'équation 1-15.

Par ailleurs, la transformation de  $\text{MgF}_2$  en  $\text{NaMgF}_3$  est due à la concentration importante de  $\text{NaF}$  en solution. Ce composé réagit avec le  $\text{MgF}_2$  initialement formé selon l'Eq. 1-16.



Le passage d'un produit composé de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en  $\text{MgF}_2$  puis ensuite en  $\text{NaMgF}_3$  en fonction d'une augmentation de la concentration de fluorures en solution a également été rapporté par d'autres auteurs [146], [151]. Certains auteurs ont signalé un clair changement de morphologie et de structure cristalline lors du passage d'un composé à l'autre [151], [156]. Le  $\text{MgF}_2$  se présente initialement sous forme d'une couche nanométrique, avec une morphologie sphérique. Ce produit se transforme en  $\text{NaMgF}_3$  avec une morphologie cubique en fonction de la concentration de  $\text{NaF}$  en solution.

Des études portant sur le mécanisme de formation  $\text{MgF}_2$ , et non sur son efficacité à réduire la corrosion, indiquent que les particules nanométriques sphériques ne sont pas les seules à pouvoir se former. La morphologie de  $\text{MgF}_2$  dépend, par exemple, du ratio de concentration des ions  $\text{F}^-/\text{Mg}^{2+}$  disponibles en solution, du pH et de la température [157], [158]. La Figure 1-30 illustre certaines des morphologies possibles en fonction du pH.

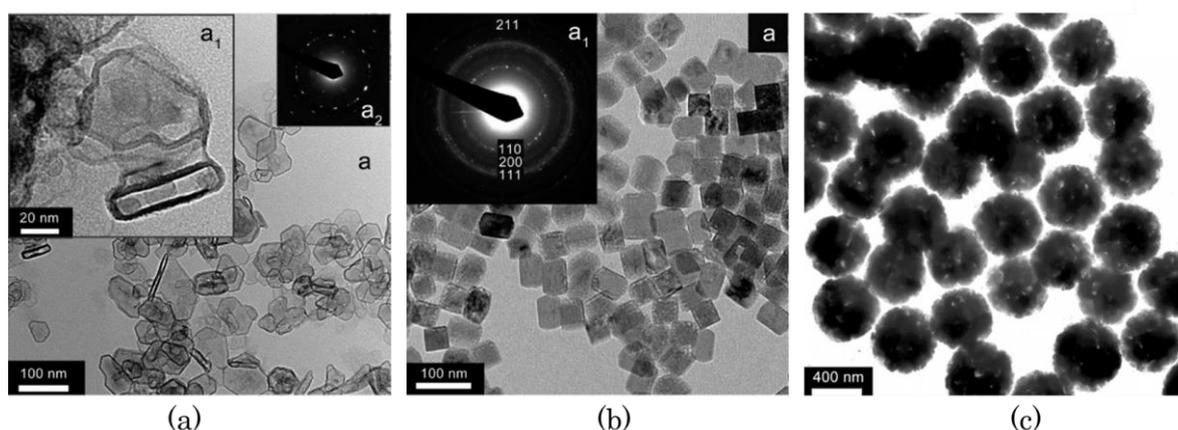


Figure 1-30 :  $\text{MgF}_2$  sous différentes morphologies en présence de  $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{NaF}$  et  $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{MgCl}_2$ : (a) plaquettes (pH 11) ; (b) cubes (pH 6) et (c) sphères (pH 6) [158].

Cette information est intéressante vis-à-vis de la corrosion, car un changement dans la morphologie d'un produit peut entraîner la perte de certaines de ses propriétés protectrices. Par conséquent, ce paramètre devient un point à investiguer.

Des travaux récents à pH neutre et en présence de 0,1 M de KF ont également étudié les transformations de la composition chimique des couches formées sur la surface du magnésium [159]. Par contre, les transformations sont fonction du niveau de polarisation du système. La couche initialement formée par la Brucite se transforme en  $MgF_2$  et/ou  $KMgF_3$  en fonction du potentiel appliqué. La proportion de chaque produit est également variable. Cette étude indique que d'autres facteurs peuvent être impliqués dans le processus de transformation des produits à la surface du métal en plus de la concentration des ions  $F^-$  en solution.

#### 1.3.2.2. La résistivité

Le courant circulant entre une anode et une cathode lors d'un couplage galvanique est fortement influencé par la résistivité électrique du milieu. Ce paramètre dépend de la saturation, de la composition chimique de la solution interstitielle, de la microstructure du liant (taille et distribution des pores) et de la température.

Plus la résistivité est faible, moins le matériau cimentaire offre une résistance au passage du courant galvanique et dans ce cas il aura l'impact de la réaction cathodique sur une distance significative autour du site anodique actif, produisant ainsi un fort courant de corrosion. Inversement, une résistivité élevée s'accompagne d'une faible cinétique de corrosion [118].

#### 1.3.2.3. La disponibilité d'oxygène

La concentration d'oxygène, qui joue un rôle critique dans le processus de corrosion de différents métaux, ne semble pas jouer un rôle majeur dans la corrosion uniforme du magnésium pur [85]. Cela provient de son potentiel d'équilibre, qui reste dans la zone où la réduction de l'eau est la réaction cathodique dominante (potentiel  $\ll 1$  V/ENH) [160].

Dans des solutions saturées par  $Mg(OH)_2$  contenant du chlorure de sodium, les balayages cathodiques sont inchangés par la désaération de l'électrolyte par l'azote. Néanmoins, quelques études ont montré que la densité de courant de corrosion était plus faible dans les milieux corrosifs désaérés, bien que la forme de la courbe de polarisation soit similaire [85].

En revanche, dans le cas de la corrosion galvanique entre le magnésium et d'autres matériaux, la vitesse de corrosion peut varier considérablement en fonction de la disponibilité en oxygène due à un possible changement de la réaction cathodique [161]. L'absence d'oxygène en concentrations suffisantes dans les zones cathodiques peut dans ce cas limiter la corrosion.

Il est important de souligner que la disponibilité d'oxygène à la cathode est fonction de certains facteurs, tels que son coefficient de diffusion dans le liant hydraulique, le degré de saturation du milieu et la chimie du matériau cimentaire.

Dans le cas de l'immobilisation des déchets, étant donné les grandes dimensions du colis, il peut y avoir des zones où son accès sera restreint, comme le centre, et d'autres où il sera plus facilement présent, comme les zones proches de la surface.

En ce qui concerne l'impact de l'oxygène sur les deux cathodes qui peuvent être couplées au magnésium, le comportement de l'acier est le plus largement étudié, notamment dû à son utilisation dans les structures en béton. Son impact lors du couplage avec le graphite nécessite cependant des études complémentaires.

#### 1.3.2.4. Le rapport de surface anode/cathode

L'effet du rapport de surface entre l'anode et la cathode sur la corrosion galvanique dépend du type de contrôle dans le système. Si le système galvanique est sous contrôle cathodique, la variation de l'aire de l'anode a peu d'effet sur la vitesse totale de corrosion, mais la variation de la surface de la cathode a un effet significatif. L'inverse est valide si le système est sous contrôle anodique [112]. Cela peut devenir un paramètre déterminant, surtout dans le cas de l'immobilisation des déchets dans le laitier activé, puisqu'ils sont composés en sa majorité par du graphite (>90% en masse).

### 1.4. La corrosion des déchets nucléaires magnésiens en milieu cimentaire

#### 1.4.1. Corrosion du magnésium dans le géopolymère contenant du NaF

La plupart des études publiées jusqu'à présent liées au concept de stockage dans le géopolymère sont basées sur des mesures de dégagement d'hydrogène. Ces mesures ont été utilisées par certains auteurs pour estimer des vitesses de corrosion du magnésium [5], [6], [32]. Le calcul a été réalisé en considérant qu'une molécule de H<sub>2</sub> est produite pour chaque atome de magnésium corrodé.

Les études de Lambertin et coll. [6], effectués dans des solutions d'activation des géopolymères (370 g.L<sup>-1</sup> de NaOH + 333 g.L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub>), ont montré que les vitesses de corrosion de Mg-Zr sont faibles dans ce milieu. Ces vitesses deviennent encore plus faibles en présence de 1,25 mol.L<sup>-1</sup> de NaF, comme le montre le Tableau 1-5.

Tableau 1-5 : Vitesses de corrosion de Mg-Zr calculées à partir des mesures de dégagement d'hydrogène à différentes échéances de temps [6].

	Vitesse de corrosion (mm.an <sup>-1</sup> )		
	1 jour	12 jours	54 jours
Solution d'activation d'un géopolymère	1,3 x 10 <sup>-2</sup>	3 x 10 <sup>-3</sup>	7,9 x 10 <sup>-4</sup>
Solution d'activation d'un géopolymère + 1,25 mol.L <sup>-1</sup> NaF	< 10 <sup>-2</sup>	1 x 10 <sup>-3</sup>	2 x 10 <sup>-4</sup>

Rosses et coll. [32] ont estimé des vitesses de corrosion de l'alliage Mg-Zr dans des mortiers de géopolymère en présence et en absence de NaF (Tableau 1-6).

Tableau 1-6 : Vitesses de corrosion de Mg-Zr enrobé dans des mortiers de géopolymère avec et sans NaF [32].

	Vitesse de corrosion (mm.an <sup>-1</sup> )		
	4 jours	29 jours	74 jours
Géopolymère	$3,28 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$
Géopolymère + 1,25 mol.L <sup>-1</sup> NaF	$2 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4}$

Les résultats obtenus par cet auteur ont montré qu'à long terme, la vitesse de corrosion de Mg-Zr dans le géopolymère contenant du NaF est au moins deux fois plus faible que dans le même liant sans NaF. Ce résultat, ainsi que celui obtenu dans des solutions d'activation des géopolymères, ont été attribués à l'effet inhibiteur de corrosion des ions fluorures.

Ces déchets magnésiens sont aussi susceptibles d'être corrodés galvaniquement en raison de la présence de graphite résiduel et du conteneur en acier. Le couplage galvanique entre l'alliage Mg-Zr et l'acier E24 a fait objet des études précédentes effectuées dans différentes matrices cimentaires. Les résultats montrent que la matrice de géopolymère contenant du NaF entraîne les densités de courant de corrosion galvanique les plus faibles par rapport à d'autres liants (Figure 1-31).

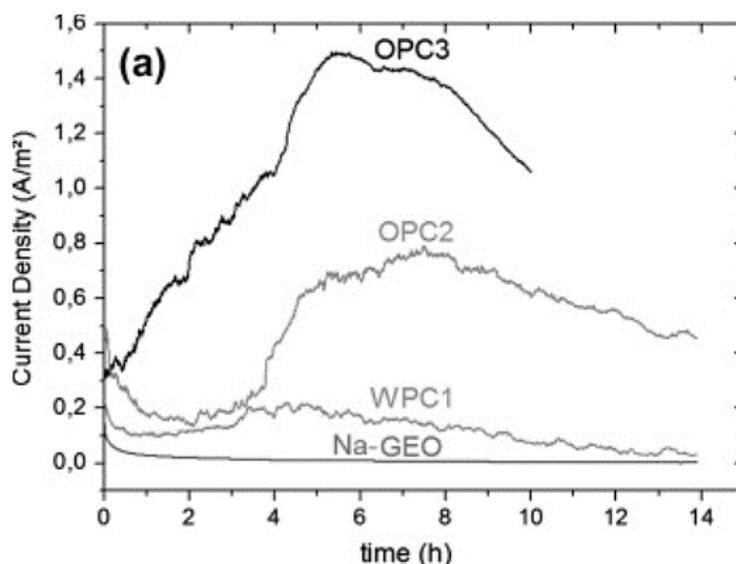


Figure 1-31 : Densités de courant de corrosion galvanique du couple Mg-Zr/Acier E24 enrobé dans différents liants hydrauliques [5].

OPC3 : CEM I 52,5 PM ES CP2 (Lafarge Le Teil)

OPC2 : CEM I 52,5 N CE CP2 (Calcia Couvrot)

WPC1 : CEM I 52,5 N CE CP2 Blanc (Calcia Cruas)

NA-GEO : Géopolymère (Pieri PREMIX MK) + 1,25 mol.L<sup>-1</sup> de NaF

Toutes ces études montrent que la vitesse de corrosion tend à être plus faible dans le géopolymère contenant du NaF. Cependant, ce qui conduit à ces résultats n'est pas entièrement expliqué.

Les mesures électrochimiques dans le géopolymère sont encore peu nombreuses, car la plupart des études déjà réalisées comportent des mesures de dégagement d'hydrogène. Il en est de même pour la caractérisation des produits de corrosion formés à l'interface Mg-Zr/géopolymère.

Dans le cas de la corrosion galvanique, le couplage entre le magnésium et le graphite a été peu exploré jusqu'à présent, principalement concernant les réactions électrochimiques impliquées dans ce système et les paramètres qui peuvent l'influencer.

En plus de ces aspects peu explorés par les études précédentes, il reste encore d'autres points à explorer tels que l'étude de la composition chimique de la solution porale de ces liants et comment celle-ci peut impacter le processus de corrosion. Cela inclut notamment l'étude du mécanisme d'action des ions fluorures.

### 1.4.2. Corrosion du magnésium dans le laitier activé

Une partie des déchets nucléaires des réacteurs UNGG contient un pourcentage considérable de graphite mélangé à des alliages de Mg-Mn et Mg-Zr. Le magnésium est ainsi soumis principalement à un processus de corrosion galvanique, ce qui est le résultat de la différence de potentiel électrochimique entre ce métal et le graphite. Cela peut se traduire par une augmentation de la production d'hydrogène.

Des études précédentes ont montré qu'un faible dégagement d'hydrogène se produit lorsque le couple Mg-Mn/graphite est enrobé dans le mortier de laitier activé à la soude [7]. Ce résultat a été associé à une diminution de la vitesse de la corrosion galvanique dans ce liant. Ce phénomène a été mis en évidence par les travaux de F. Rifai [8], qui a comparé la corrosion du magnésium, dans différents matériaux, à savoir le laitier activé, le CEM I blanc et le CEM I SR0. Ces travaux ont montré que la perte de masse de magnésium due à la corrosion généralisée est similaire dans les trois liants, mais que la corrosion galvanique est considérablement réduite dans le laitier activé (Figure 1-32).

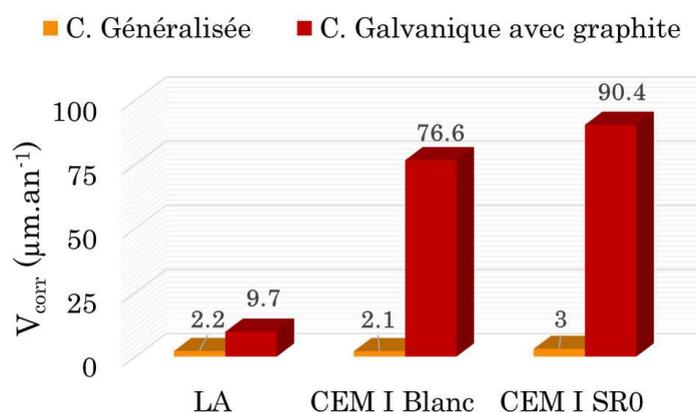


Figure 1-32 : Vitesses de corrosion mesurées par gravimétrie après un an de corrosion dans différents liants hydrauliques (adapté de Rifai [8]).

Cette différence se manifeste également dans l'épaisseur des produits de corrosion trouvés à l'interface Mg-Mn/liant hydraulique (Figure 1-33). La corrosion généralisée induit la formation d'une couche de produits de corrosion d'épaisseur similaire dans tous les liants, tandis que la corrosion galvanique est significativement réduite seulement dans le laitier activé.

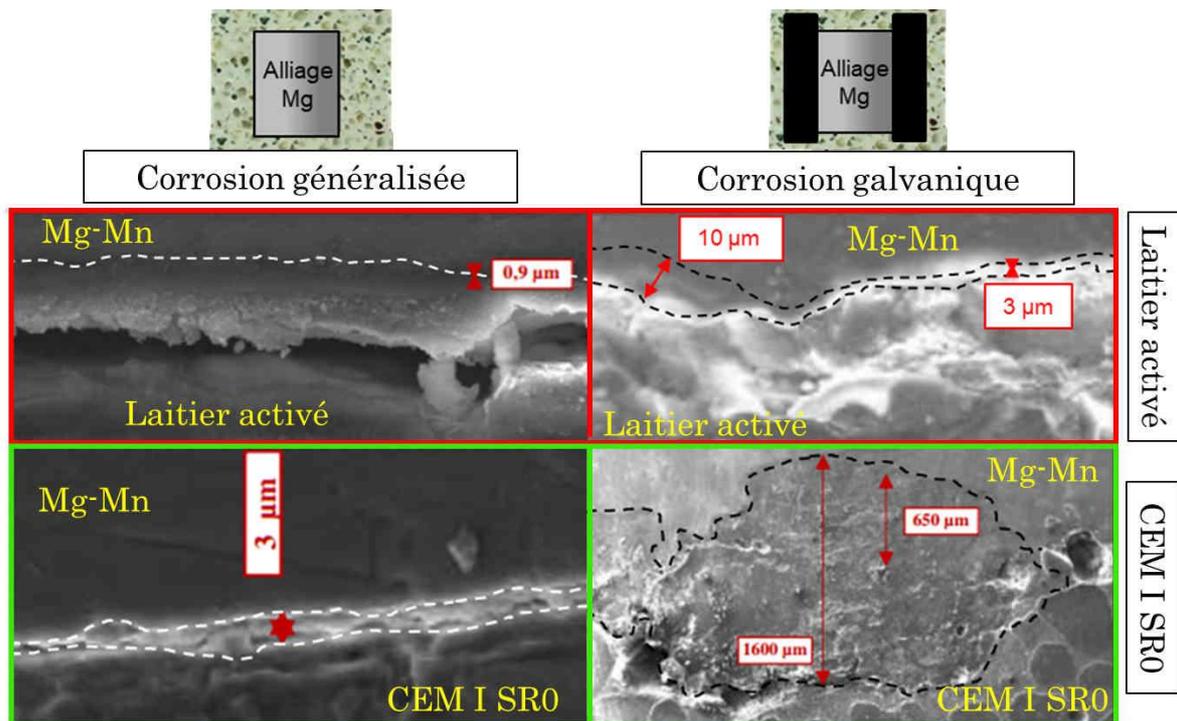


Figure 1-33 : Caractérisation MEB de l'interface Mg-Mn/Laitier activé et Mg-Mn/CEM I SR0 après un an de corrosion généralisée et galvanique (adapté de Rifai [8]).

Ces résultats montrent la pertinence de procéder au stockage de cette catégorie de déchets dans le mortier de laitier activé à la soude. Cependant, les mécanismes permettant d'expliquer cette limitation de la corrosion, surtout en cas de couplage galvanique, ne sont pas encore entièrement élucidés.

La caractérisation de la solution interstitielle du laitier, ainsi que des réactions électrochimiques dans ce liant, en particulier celles liées à la corrosion galvanique, sont très importantes pour la compréhension de ce système.

## Conditions expérimentales et techniques d'étude

### 2.1. Matériaux cimentaires

#### 2.1.1. Composition des ciments, agrégats et solutions d'activation

Les deux précurseurs de référence de cette étude sont le métakaolin (cf. Annexe 1), utilisé dans la fabrication des mortiers de géopolymère, et le laitier de haut-fourneau (cf. Annexe 2), employé dans le mortier de laitier activé.

Deux mortiers de CEM I ont également été formulés dans cette étude pour servir d'éléments de comparaison au laitier activé : CEM I 52,5 N CE CP2 NF « SB » ou « ciment blanc » et CEM I 52,5 N-SR0 CE PM-CP2 NF ou « ciment SR0 » (cf. Annexes 3 et 4). Ils sont issus de la même étude sur la corrosion d'un alliage de Mg-Mn [7], [8]. Le ciment blanc se caractérise par une faible teneur en oxyde de fer, tandis que le CEM I SR0 présente une faible chaleur d'hydratation. Les échantillons fabriqués à partir de ces ciments seront soumis seulement aux mesures de porosité et résistivité électrique, à l'exclusion des essais de corrosion.

La composition chimique de chacun des ciments est indiquée dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Composition chimique des ciments en % massique.

Oxides	Métakaolin	Laitier	CEM I Blanc	CEM I SR0
CaO		43,40	62,80	
SiO <sub>2</sub>	55,00	37,10	19,60	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,00	10,80	5,10	< 8,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,40	0,60		
MgO	0,30	6,70	1,40	< 3,00
Na <sub>2</sub> O			0,16	
K <sub>2</sub> O	0,62		0,97	
TiO <sub>2</sub>	1,50	0,50		
S <sup>2-</sup>		0,90	< 0,02	< 0,20
MnO		0,30		
SO <sub>3</sub>		0,10	2,70	<3,50
Cl <sup>-</sup>		0,01	0,07	< 0,10

Le métakaolin utilisé est l'Argical-M 1000, commercialisé par la société Imerys. Son hydratation est obtenue par ajout d'une solution d'activation composée d'hydroxyde de sodium (Prolabo) et de fluorure de sodium (Merck), dans une solution de silice amorphe (Betol 39T, Woellner) avec un peu d'eau ultra-pure

milliQ (18,2 M $\Omega$ .cm). Cette solution est sous agitation constante pendant 24h, afin de dissoudre les composés, laisser refroidir le mélange (dissolution exothermique de NaOH) et maintenir en suspension les composés en sursaturation.

Le géopolymère de référence de cette étude contient 1,25 mol.L<sup>-1</sup> de NaF. Cette teneur a été choisie, car elle a montré qu'elle conduit à un dégagement d'hydrogène réduit lors d'immobilisation des alliages de Mg-Zr [32], [67]. D'autres teneurs en NaF ont également été sélectionnées afin d'explorer leur impact sur la corrosion du magnésium. Le géopolymère sans NaF sera désigné comme GP. Les autres formulations seront appelées GP X NaF, où X correspond à la concentration de NaF en mol.L<sup>-1</sup> ajoutée à la solution d'activation du liant. Tous les mortiers ont un rapport initial solution d'activation/métakaolin de 0,5 et un rapport sable/métakaolin égal à 2. Les proportions de sable (Fulchiron VX800LS), ainsi que d'autres informations concernant les formulations sont exposées dans le Tableau 2-2. La fiche technique du sable se trouve à l'Annexe 5.

Tableau 2-2 : Formulations pour la fabrication des mortiers de géopolymère.

Réactifs		Masses (g) pour 1L de mortier				
		GP	GP 0,05 NaF	GP 0,36 NaF	GP 0,80 NaF	GP 1,25 NaF
Solutions d'activation (SA)	NaOH	73,35	73,35	73,35	73,35	73,35
	Betol 39T	579,97	579,97	579,97	579,97	579,97
	NaF	0	0,81	5,85	12,94	20,02
	Eau	9,90	9,90	9,90	9,90	9,90
Métakaolin (MK)		450,00	450,00	450,00	450,00	450,00
Sable (S)		900,00	900,00	900,00	900,00	900,00
SA/MK		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
S/MK		2	2	2	2	2

La formulation de laitier retenue pour ce travail est celle définie précédemment lors d'une étude de la corrosion d'un alliage de Mg-Mn [7], [8]. Pour son activation, une solution d'hydroxyde de sodium à 2,5 mol.L<sup>-1</sup> est préparée en utilisant de l'eau ultra-pure milliQ à 18,2 M $\Omega$ .cm. La formulation comprend également du citrate de sodium (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) comme retardateur de prise, pour garantir une bonne ouvrabilité du mélange. Comme pour le géopolymère, la solution d'activation doit être préparée en avance pour lui permettre de refroidir.

A la différence du géopolymère et du laitier activé, les CEM I comportent suffisamment d'alcalins (chaux) et ne nécessitent pas une solution d'activation fortement basique pour enclencher l'hydratation de la charge sèche. Les

formulations de ces deux mortiers de CEM I (CEM I blanc et CEM I SR0) se distinguent par l'absence du retardateur de prise. Le sable SIBELCO MI 0,1/1,2 (fiche technique disponible à l'Annexe 6) a été utilisé pour la fabrication des tous ces mortiers, avec un rapport sable/ciment de 2 et eau/ciment 0,5. Le Tableau 2-3 précise les proportions nécessaires pour fabriquer 1L de chaque mortier.

Tableau 2-3 : Formulations pour la fabrication des mortiers de laitier activé et de CEM I.

Masses (g) pour 1L de mortier			
Réactifs	Laitier activé (LA)	CEM I Blanc	CEM I SR0
NaOH	31,14	31,14	31,14
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	1,87	-----	-----
Eau	311,38	311,38	311,38
Sable	1245,50	1245,50	1245,50
Laitier ECOCEM	591,61	-----	-----
CEM I Blanc	-----	591,61	-----
CEM I SR0	-----	-----	591,61

### 2.1.2. Protocole de préparation et conditionnement

Deux protocoles de préparation ont été utilisés pour la fabrication des liants hydrauliques. Le premier est effectué en présence d'oxygène sur paillasse et le deuxième dans une boîte à gants anoxique avec atmosphère contrôlée (<5 ppm de O<sub>2</sub>).

Les mortiers de laitier et de géopolymère GP 1,25 NaF ont été fabriqués par les deux méthodes, tandis que les deux autres ciments ont uniquement été conçus en présence d'oxygène. Les échantillons fabriqués en milieu désaéré ont été utilisés uniquement pour des essais de corrosion et n'ont pas été caractérisés quant à leur porosité, leur résistivité et la composition chimique de leur solution interstitielle.

#### 2.1.2.1. Préparation en milieu aéré

Les ciments et les sables, selon les proportions décrites précédemment, ont été introduits dans le bol d'un malaxeur normalisé PERRIER Controlab Mixmatic, comportant deux vitesses de rotation : lente (100 tr/min) et rapide (250 tr/min). L'appareil est mis en route avec une rotation lente pendant 30s, puis la solution d'activation appropriée est ajoutée pendant 4s. Le mélange a ensuite été malaxé à vitesse lente pendant 30s. Le malaxage est arrêté afin de rassembler le mortier au centre du bol en raclant les bords. Il a été ensuite remis en rotation rapide pendant 60s supplémentaires, puis à nouveau à vitesse lente pendant 30s.

A l'issue de ce processus, les mortiers ont été introduits dans les récipients adaptés en fonction de leur destination finale et stockés dans une salle de conservation (humidité relative d'environ 98%, à 22°C) en attendant la date de leur utilisation.

#### 2.1.2.2. Milieu désaéré

Les fabrications en milieu désaéré ont été réalisées à l'intérieur d'une boîte à gants anoxique MBRAUN Unilabpro SP. Cette stratégie visait à introduire le moins d'oxygène possible dans la composition des mortiers, en vue de caractériser son impact sur la corrosion du magnésium.

Toute l'étape de mélange des précurseurs et du sable a été faite directement à l'intérieur de la boîte à gants. Les solutions d'activations ont été préparées à l'extérieur et dégazées par bullage d'azote pendant 4 heures avant d'être introduites dans la boîte à gants et mélangées aux composants solides.

Le malaxage a été fait manuellement, puis les mortiers ont été versés dans les récipients appropriés en attendant leur hydratation.

La boîte à gants fonctionne sous un balayage d'azote en circuit fermé avec piégeage de O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. Cela peut devenir une contrainte au cours du processus de conservation des échantillons, car ceux-ci peuvent subir un séchage. Afin d'éviter ce problème, les échantillons ont été conservés dans une armoire, placée à l'intérieur de la boîte à gants, contenant de l'eau désaérée. Ainsi, les échantillons ont été maintenus à 100% d'humidité relative jusqu'à leur utilisation.

#### 2.1.3. Caractérisation des mortiers

##### 2.1.3.1. Porosimétrie par intrusion de mercure

Un micro-porosimètre AutoPore IV 9500 fourni par Micromeritics a été utilisé pour mesurer la porosité des mortiers par intrusion de mercure. Cet appareil peut atteindre des pressions de 4500 bars avec une limite de détection de taille de pore de 3nm. Deux échantillons ont été testés pour chaque formulation. L'eau capillaire a été éliminée avant l'essai, pour assurer une meilleure pénétration du mercure dans les matrices cimentaires. Cette étape consiste à lyophiliser les échantillons sous vide pendant un jour après leur immersion dans de l'azote liquide.

La loi de Washburn [162] a été appliquée pour déterminer le diamètre des pores. Elle établit une relation entre chaque palier de pression et le diamètre de pore minimal dans lequel le mercure peut pénétrer. Cette corrélation est donnée par l'Eq. 2-1 :

$$d = \frac{-4 \cdot \sigma_{\text{Hg}} \cdot \cos \theta_{\text{Hg}}}{P_{\text{Hg}}} \quad \text{Eq. 2-1}$$

où  $d$  est le diamètre des pores (m),  $\sigma_{\text{Hg}}$  est la tension de surface du mercure (0,436 N.m<sup>-1</sup> à 20 °C),  $\theta_{\text{Hg}}$  est l'angle de contact entre le mercure et la surface solide (130°), et  $P$  est la pression exercée sur le mercure (Pa).

Certaines considérations doivent être prises en compte à propos de ce type d'essai et de calcul. La loi de Washburn considère que les pores sont cylindriques, ce qui ne correspond pas à la réalité. Par ailleurs, la pression élevée du mercure peut entraîner la fissuration du matériau, masquant ainsi certains résultats. Pour ces raisons, ce type d'essai est plus efficace pour déterminer le diamètre que la distribution de la taille des pores [163].

L'essai de porosimétrie a permis également la détermination de la porosité totale ( $P$ ), ainsi que de la masse volumique des matériaux. Pour la porosité totale, l'Eq. 2-2 a été appliquée, où le volume total de mercure introduit dans les pores ( $V_{\text{tm}}$ ) a été divisé par le volume de l'échantillon. Cette valeur est obtenue en soustrayant le volume de mercure injecté à basse pression ( $V_{\text{m}}$ ) du volume du pénétromètre ( $V_{\text{p}}$ ).

$$P = \frac{V_{\text{tm}}}{V_{\text{p}} - V_{\text{m}}} \quad \text{Eq. 2-2}$$

La masse volumique (MV) en g.mL<sup>-1</sup> a été calculée selon l'Eq. 2-3, où la masse de l'échantillon après l'essai ( $M_{\text{e}}$ ) est divisée par son volume.

$$MV = \frac{M_{\text{e}}}{V_{\text{p}} - V_{\text{m}}} \quad \text{Eq. 2-3}$$

### 2.1.3.2. Résistivité électrique

La résistivité électrique a été mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Des disques de mortier (D 32 mm x L 15 mm) ont été saturés en eau avant la mesure. Pour ce faire, les échantillons ont été introduits dans un dessiccateur relié à une pompe à vide, pour éliminer l'air présent dans les pores du matériau. L'eau ultra pure a été introduite dans le système 2 heures plus tard, puis est restée en contact avec les disques pendant 24 heures. Après cette procédure, les matériaux ont été considérés comme saturés, et prêts pour la mesure de résistivité.

Les disques ont été placés entre des éponges humides et deux plaques en acier inoxydable, reliées à un potentiostat Gamry REF600 (Figure 2 -1). La mesure de SIE a été effectuée en utilisant un domaine de fréquence allant de 10<sup>5</sup> Hz à 0,001 Hz, 7 points par décade et une amplitude de 10 mV du signal sinusoïdal. Lors de la mesure, le montage a été placé dans une armoire où l'humidité relative a été réglée à 100% avec de l'eau. La résistivité électrique ( $\rho$ ) en  $\Omega.m$  a été

calculée par l'Eq. 2-4, en utilisant la résistance électrique ( $R$ ) en  $\Omega$ , obtenue par les mesures d'impédance, la section transversale des disques ( $A$ ) en  $m^2$ , et leurs épaisseurs ( $L$ ) en m.

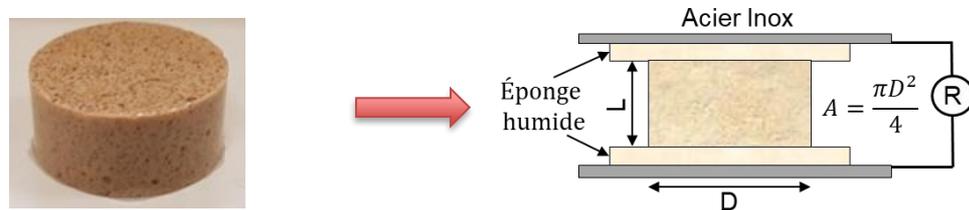


Figure 2 -1 : Montage expérimental pour la mesure de la résistivité électrique.

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L} \quad \text{Eq. 2-4}$$

La valeur de résistance électrique de l'échantillon est égale à la moyenne des valeurs d'impédance réelle mesurées à haute fréquence, comme le montre l'exemple de la Figure 2 -2.

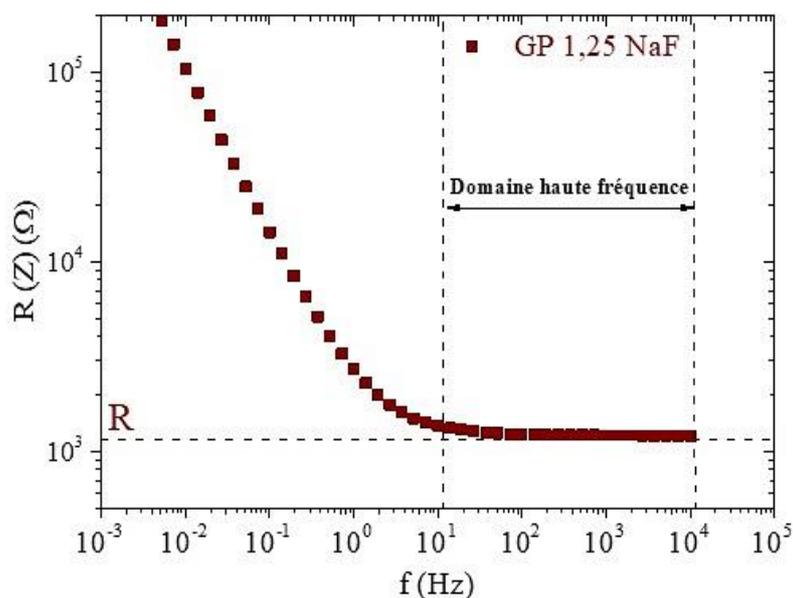


Figure 2 -2 : Méthode d'obtention de la résistance électrique des mortiers par les mesures d'impédance électrochimiques.

### 2.1.3.3. Extraction et analyse de la solution interstitielle

L'extraction de la solution interstitielle a été réalisée au moyen d'un moule d'extraction (section de  $9,6 \text{ cm}^2$ ) et d'une presse uniaxiale Enerpac 50 t (section du vérin de  $72 \text{ cm}^2$ ) (Figure 2 -3). Le profil de pression appliqué tient compte des cycles de montée en pression et des périodes de repos par paliers de 100 MPa à 300 MPa.

Il est important de signaler que cette pression n'est pas suffisante pour modifier la composition de la solution interstitielle [164].

Le système d'extraction se compose d'un corps de moule dans lequel viennent s'insérer quatre secteurs formant un puits cylindrique. Ces derniers sont maintenus dans le corps du moule au moyen d'une bride circulaire. Le matériau cimentaire est introduit dans le puits et le piston est disposé au-dessus. La presse pousse le piston dans le moule par l'intermédiaire du vérin et l'échantillon est compacté. La solution porale s'écoule et peut être récupérée au moyen d'un tube soudé à la base du système. Elle est ensuite prélevée au moyen d'une seringue.



Figure 2 -3 : Poste d'extraction de la solution porale.

Afin de récupérer suffisamment de solutions pour les différentes analyses, à chaque extraction, entre deux et cinq échantillons (cylindres avec un diamètre de 3,3 cm et une hauteur de 6 cm) par formulation ont été pressés, les uns à la suite des autres.

Les extractions ont été effectuées après 1, 3, 7, 14, 28 et 372 jours pour le laitier activé et après 1, 3, 7, 14 et 28 jours pour le géopolymère. Toutes les solutions ont été filtrées par un filtre papier Millex-GS de seuil de coupure 0,22  $\mu\text{m}$ , puis immédiatement mises en boîte à gants sous balayage d'azote, afin de prévenir toute carbonatation et contact avec l'oxygène de l'air.

Les premières analyses réalisées sur les solutions porales extraites ont été la mesure du pH, de la conductivité et du potentiel redox. Les mesures ont été effectuées à l'intérieur de la boîte à gants et à une température de 23°C. La mesure de pH a été faite à l'aide d'un pHmètre MeterLab pHM240 avec une électrode de pH combinée (PHC2011-8), les deux provenant de chez Radiometer Analytical. Pour garantir le bon fonctionnement de la sonde de pH, un étalonnage du système a été fait en utilisant quatre solutions étalons : pH 7,01, pH 10,1, pH 12 et pH 12,45.

La conductivité a été mesurée par un conductimètre Metrohm 914 et une sonde de conductimétrie Metrohm 6.0919.140 à 3 pôles, qui possède une constante de cellule de  $1,6 \text{ cm}^{-1}$  (gamme de mesure entre  $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et  $1000 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Pour la calibration, une solution de KCl  $1408 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a été utilisée.

Le potentiel redox a été mesuré à l'aide d'un appareil MeterLab pHM201, avec une électrode de platine combinée à référence interne HI3131 (Ag/AgCl), provenant de chez HANNA Instruments. Le bon fonctionnement de l'électrode a été vérifié en effectuant des mesures de potentiel redox dans des solutions standards à 250, 465 et 650 mV.

L'analyse de la composition chimique des solutions interstitielles a été réalisée par chromatographie ionique et par ICP-AES. L'ICP-AES est une technique d'analyse élémentaire qui permet de mesurer des concentrations de l'ordre du  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  au  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour la plupart des éléments du tableau périodique. Son principe repose sur l'ionisation et l'excitation des atomes par une source d'énergie, le plasma, qui entraînent un rayonnement polychromatique quand l'atome (ou l'ion) se désexcite. Ce rayonnement polychromatique est décomposé par un système dispersif en longueurs d'onde, caractéristiques des transitions énergétiques de chaque atome. La quantité de lumière est ensuite détectée et convertie en signal électronique par le détecteur.

Dans ce travail, les analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil Activa de la société Horiba, équipé d'un nébuliseur à flux concentrique et d'une chambre de nébulisation de type cyclonique. La détection des longueurs d'onde a été faite avec deux réseaux (contenant 4343 et 2400 traits par mm) et un capteur CCD de résolution  $1024 \times 256$ , où chaque pixel mesure  $26 \times 26 \mu\text{m}$ . Cet appareil peut analyser des longueurs d'onde allant de 160 à 800 nm. Avant la caractérisation des solutions, elles ont été diluées 1000 fois dans de l'acide nitrique à 2% en masse et les mesures ont été répétées 3 fois pour chaque raie. Cette analyse a permis la quantification des éléments P, S, Al, K, Na, Si, Ca, Fe et Li.

Les anions  $\text{SO}_4^{2-}$  et le  $\text{PO}_4^{3-}$  ont été caractérisés par chromatographie ionique, dont les chaînes chromatographiques utilisées sont de type Thermo colonne ICS1600 (Dionex). La colonne pour le dosage est une AS14, précédée d'une précolonne ASRS 300. Le débit utilisé était de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les solutions ont été diluées 1000 fois dans l'eau ultra pure ( $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) avant l'analyse.

## 2.2. Electrodes

Cette partie regroupe la description de toutes les électrodes utilisées dans ce travail. Il convient de souligner que comme le CEM I blanc et le CEM I SR0 ne font pas partie des deux stratégies de référence pour l'étude de la corrosion du magnésium, ils ne seront pas intégrés dans la description des prochaines étapes.

### 2.2.1. Composition et dimensions

#### 2.2.1.1. Alliages de magnésium

Les compositions chimiques des alliages de magnésium utilisés dans cette étude sont comparables à ceux utilisés dans les réacteurs nucléaires de la filière UNGG. Le Tableau 2-4 contient les principaux éléments présents dans ces alliages.

Tableau 2-4 : Composition chimique des alliages de magnésium étudiés.

Alliage	Composition chimique (% massique.)						
	Mg	Zr	Mn	Al	Fe	Zn	Autres
Mg-Zr	99,50	0,50	0,0011	0,001	0,0009	0,0031	0,0074
Mg-Mn	98,73	-	1,2411	0,0056	0,0034	-	0,0103

Les échantillons de Mg-Mn ont été fournis par Modal Technologies Ltd (lot n° 5202767) et usinés sous forme de parallélépipède de 16 cm<sup>2</sup> de surface (2 x 2 x 1 cm). L'alliage de Mg-Zr provient de Neyco®, possédant une forme cylindrique avec un diamètre de 15 mm et une hauteur de 15 mm, avec une surface totale de 10,60 cm<sup>2</sup>. Pour ce deuxième alliage, deux lots différents ont été utilisés, le premier (lot FC75823) étant destiné aux mesures gravimétriques et à l'étude de corrosion galvanique *via* ampérométrie à résistance nulle, et le deuxième lot (FC80216), aux essais de polarisation potentiodynamique et potentiostatique. Le certificat d'analyse de la composition de chacun des alliages figure aux Annexes 7, 8 et 9.

#### 2.2.1.2. Le graphite et l'acier

Les deux alliages de magnésium peuvent être soumis à un couplage galvanique avec le graphite lors de son stockage. Le graphite retenu a été choisi principalement sur des critères de pureté et de porosité totale pour se rapprocher au plus près des spécifications du graphite utilisé dans les réacteurs UNGG.

Le graphite a été fourni par SGL Carbon (Annexe 10) sous la forme de plaques de 300 x 300 x 15 mm, qui ont ensuite été usinées pour leur donner la dimension adaptée au type d'essai. Il possède un degré de pureté élevé et une porosité totale de l'ordre de 15% volumique.

L'acier, contrairement au graphite, n'a été utilisé que dans le contexte d'immobilisation dans le géopolymère GP 1,25 NaF. Il a été fourni par Gruppo Lucefin et sa composition chimique est donnée par le Tableau 2-5. Son certificat d'analyse se trouve dans l'Annexe 11.

Tableau 2-5 : Composition chimique de l'acier E24 étudié.

Composition chimique en % massique						
Fe	C	Mn	P	S	N	Cu
97,76	< 0,19	< 1,50	< 0,045	< 0,045	< 0,014	< 0,45

### 2.2.1.3. Electrodes de référence et contre-électrodes

Les potentiels mesurés pendant les essais de corrosion sont donnés par rapport à l'électrode de référence Hg/HgO (KOH 0,1 M). La différence de potentiel de cette électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) est de +0,165 V, et -0,076 V par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

Certaines techniques de mesure électrochimiques nécessitent l'utilisation des contre-électrodes, comme les essais de polarisation, qui seront décrits plus loin. Dans cette étude, ces électrodes sont sous forme des grilles de platine ou de titane Goodfellow.

### 2.2.2. Préparation des électrodes

Les alliages de magnésium et l'acier ont subi une préparation de surface spécifique avant leur utilisation. Ils ont été préalablement polis à l'éthanol avec des draps de polissage SiC (Struers) de grades 180, 320, 600, et 1200. Après avoir été rincés à l'éthanol, les échantillons ont été séchés sous flux d'azote et stockés sous vide jusqu'à leur utilisation.

La Figure 2-4 présente la surface polie des alliages Mg-Zr et Mg-Mn avant et après attaque métallographique. La composition chimique de la solution d'attaque et la procédure générale à suivre sont présentées dans le Tableau 2-6.

Tableau 2-6 : Protocole pour la fabrication de la solution d'attaque métallographique [165], [166].

	Produit chimique	Temps	Température
	20 mL d'acide acétique (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )		
Magnésium et ses alliages	1 mL d'acide nitrique (HNO <sub>3</sub> )	1 seconde	20°C à 25°C
	60 mL d'éthylène Glycol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )		
	20 mL d'eau ultra pure		

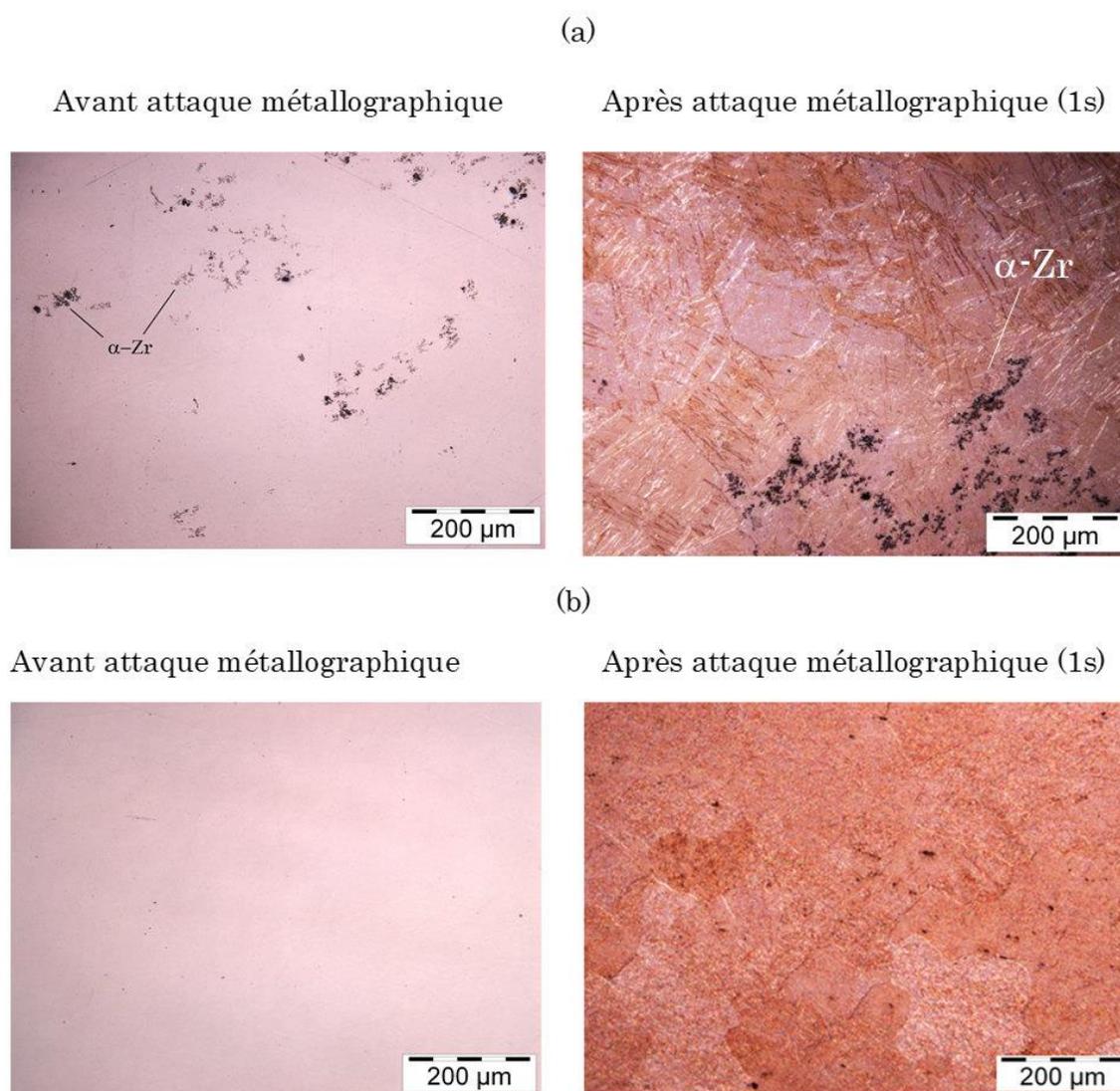


Figure 2-4 : Surface polie des échantillons de (a) Mg-Zr et (b) Mg-Mn au microscope optique avant et après l'attaque métallographique.

Le manganèse se trouve en solution solide dans le cas de l'alliage Mg-1,2%Mn, ne manifestant aucun indice de précipitation (Figure 2-4(b)). Aucune phase intermétallique n'est formée entre le magnésium et le zirconium [167], ce qui apparaît sur la micrographie du Mg-Zr (Figure 2-4(a)), dont la surface présente des précipités ( $\alpha$ -Zr). Les analyses par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ont confirmé la nature de ces précipités (Figure 2-5).

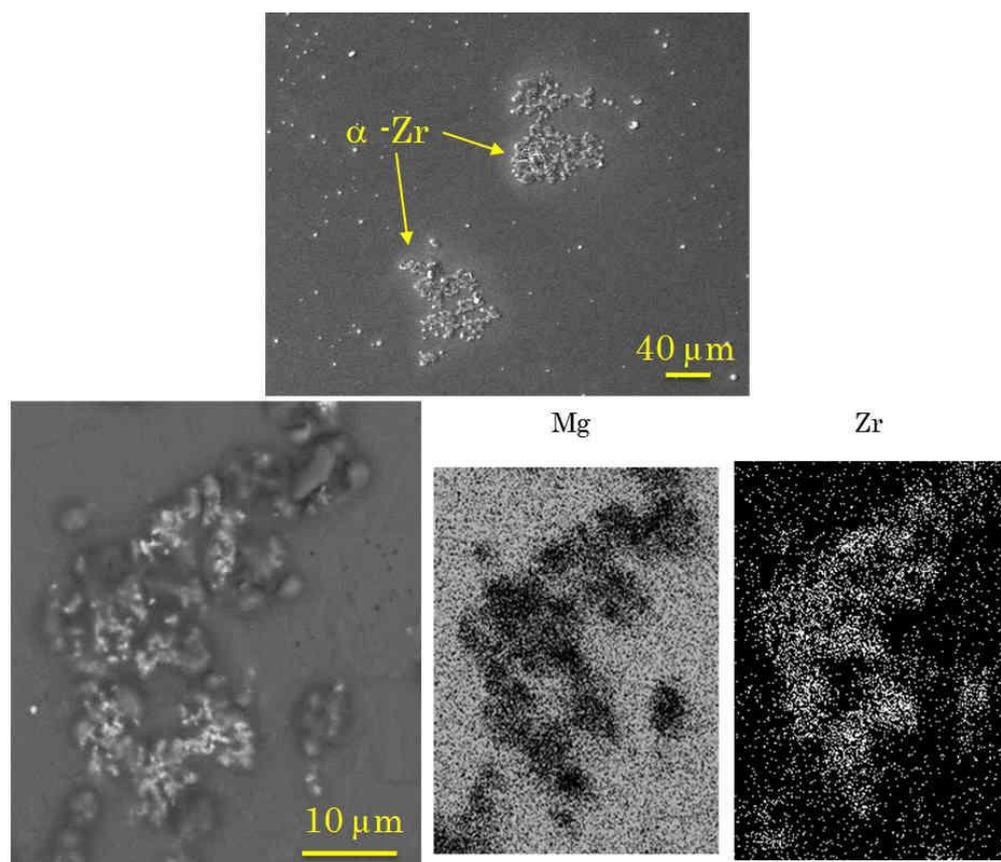


Figure 2-5 : Micrographie MEB et analyse qualitative EDS des précipités retrouvés sur la surface des échantillons de Mg-Zr avant attaque métallographique.

La limite de solubilité du zirconium dans la matrice de magnésium n'a pas été atteinte (0,5% en masse), ce qui indique que sa précipitation n'est pas uniquement dépendante de la concentration, mais également du processus de fabrication de l'alliage (traitement thermique, vitesse de refroidissement et contraintes mécaniques issues de l'usinage) [168], [169].

Avant leur utilisation, les échantillons de magnésium et d'acier ont été dégraissés trois fois à l'acétone dans un bain à ultrasons pendant 10 min, puis séchés sous flux d'azote.

Le graphite, contrairement aux autres électrodes, n'a pas été poli. Il a été directement stocké sous vide jusqu'à son utilisation. Cela vise garantir qu'il ne reste pas d'oxygène accumulé dans sa porosité.

Les alliages de magnésium et le graphite ont été séparés en deux catégories d'électrodes : les électrodes simples, ou non enrobées, et les électrodes enrobées dans les matrices cimentaires.

Les électrodes simples sont destinées aux essais de corrosion dans des solutions modèles. Dans cette configuration, elles ont été montées sur une tige filetée en inox de taille M3. Puis une isolation électrique a été réalisée, en utilisant une gaine thermo-rétractable en polyoléfine réticulée et de l'Araldite®, comme montré sur la Figure 2-6.

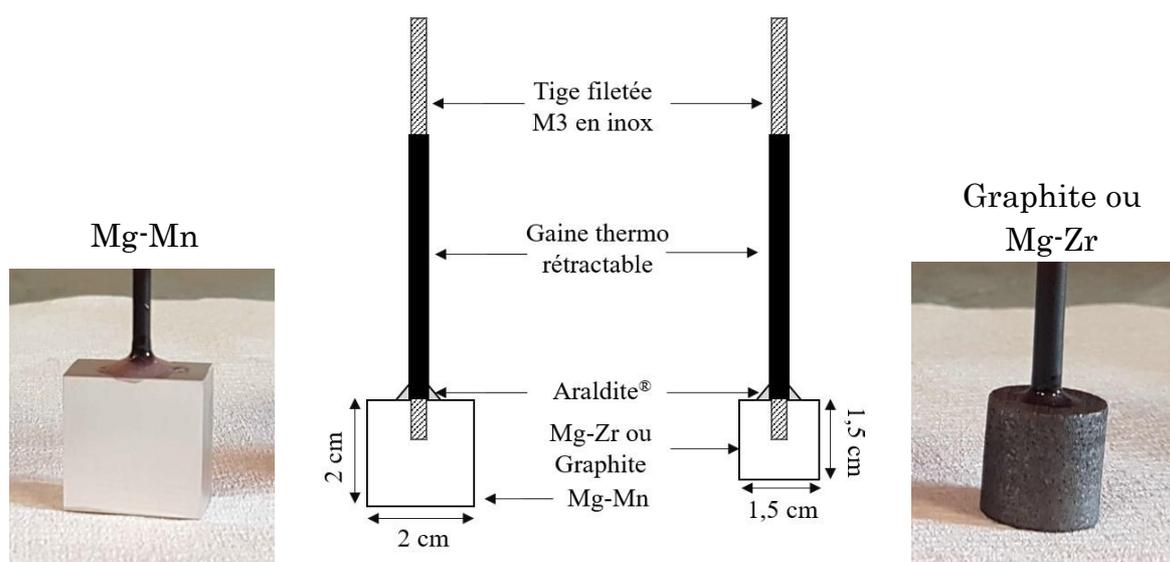


Figure 2-6 : Schéma des électrodes simples.

Des montages différents ont été conçus pour les électrodes enrobées. Le premier type de montage correspond aux électrodes qui serviront aux mesures électrochimiques en milieu cimentaire (Figure 2-7). Dans ce cas, les électrodes simples précédemment évoquées ont été introduites dans leurs matrices cimentaires respectives : Mg-Zr et graphite dans le géopolymère, et Mg-Mn et graphite dans laitier activé. Ces électrodes ont été stockées pendant 28 jours sous 98% d'humidité relative avant d'être utilisées.

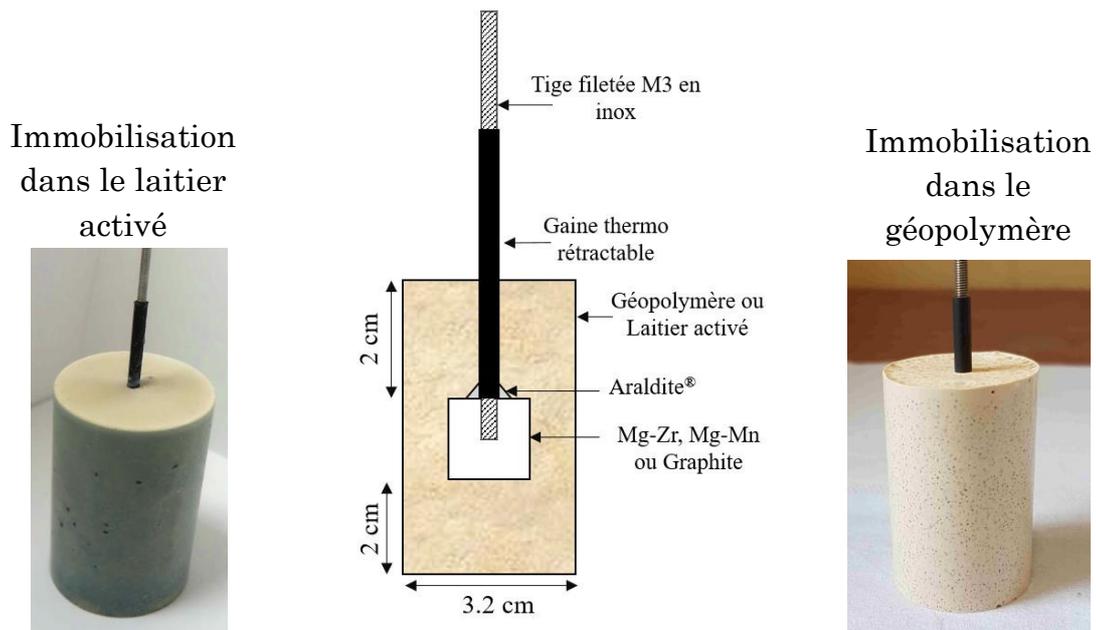


Figure 2-7 : Electrodes enrobées destinées aux mesures électrochimiques.

La grande quantité de graphite en contact avec les alliages de Mg-Mn (>90% en masse) justifie la pertinence de mener des essais où la surface du graphite est supérieure à celle du magnésium. Ainsi, uniquement dans ce contexte, des échantillons en graphite de dimensions 1,93 x 1,56 x 10,60 cm ont été découpés puis enrobés constituant ainsi des électrodes enrobées de dimensions 4 x 4 x 16 cm (Figure 2-8). Ceci a permis d'étudier l'impact de deux rapports de surface Mg-Mn/Graphite : 1/0,66 et 1/5.

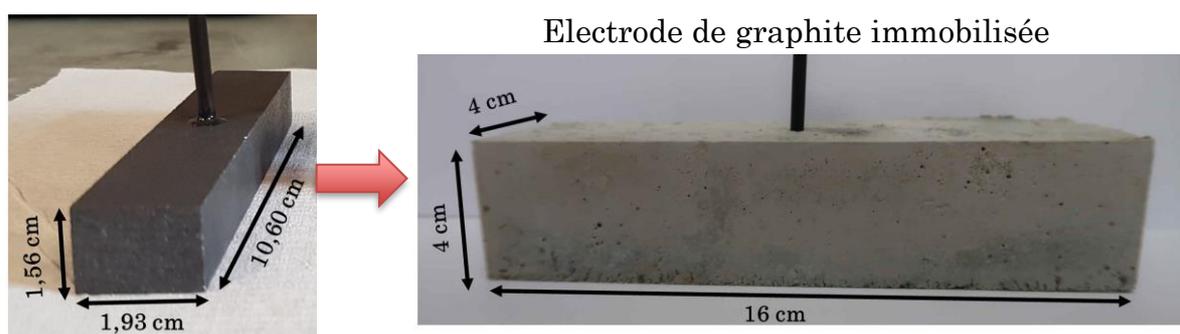


Figure 2-8 : Electrode de graphite enrobée dans le laitier activé (4 x 4 x 16 cm).

L'autre catégorie d'électrodes enrobées a été destinée aux essais gravimétriques et à la caractérisation des produits de corrosion. L'acier a été utilisé seulement dans cette catégorie. Ces électrodes ont été utilisées dans le cadre de l'immobilisation dans le géopolymère, car ces analyses ont déjà été

initiées dans des études antérieures pour la stratégie de stockage dans le laitier activé [8].

Les échantillons ont été montés sur une tige filetée M3 en Nylon®, immobilisés dans le géopolymère et stockés dans une salle de conservation à 98% d'humidité relative (Figure 2-9).

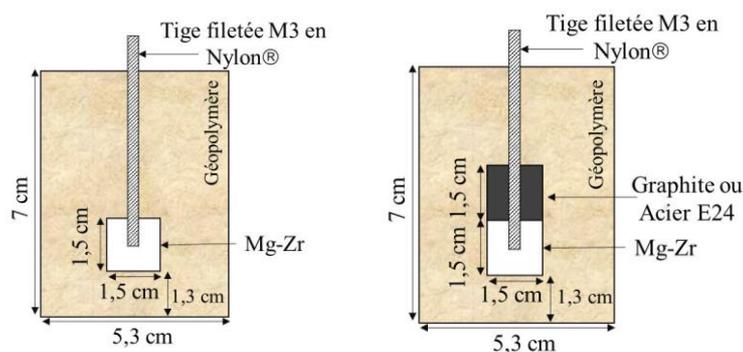


Figure 2-9 : Electrodes destinées aux essais gravimétriques et de caractérisation des produits de corrosion. Formulation de géopolymère : GP 1,25 NaF.

Ce montage a été utilisé pour l'étude de la corrosion généralisée et galvanique de l'alliage de Mg-Zr pour des temps d'hydratation compris entre 3 et 373 jours.

### 2.3. Electrolytes

La composition de chaque solution est fonction du contexte d'immobilisation auquel elle est liée et du paramètre qui doit être étudié. Le Tableau 2-7 résume les principales solutions utilisées, leurs applications et les matrices d'enrobage associées. Les compositions chimiques détaillées seront données ultérieurement.

Tableau 2-7 : Solutions alcalines modèles et leurs applications dans chaque contexte d'immobilisation.

Solutions	Application	Matrice cimentaire associée
	Evaluer l'effet du pH sur la corrosion galvanique du magnésium	
NaOH	Représenter le pH de chaque solution interstitielle réelle des matériaux cimentaires	Géopolymère et Laitier activé
	Support pour les essais de polarisation et ampérométrie à résistance nulle en milieu cimentaire	
NaF et Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Effet des inhibiteurs sur la corrosion du magnésium	Géopolymère
Solution porale synthétique de géopolymère	Représenter la solution porale réelle de géopolymère	Géopolymère

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure milliQ à 18,2 M $\Omega$ .cm un jour avant l'essai et leurs pH et conductivité ont été mesurés le jour de leur préparation et avant utilisation, assurant ainsi qu'il n'y a pas eu d'évolutions pendant le temps d'attente. Les mesures de pH et de conductivité suivent le même protocole que celui décrit dans la section §2.1.3.3.

La mesure de la teneur en oxygène dissous dans la solution était nécessaire dans certains cas, utilisant pour ce faire une sonde et un appareil de mesure VWR DO210, avec une gamme de mesure allant de 0 à 20,00 ppm d'oxygène dissous, une précision de  $\pm 2\%$  et une résolution de 0,01 ppm.

### 2.3.1. Solution porale synthétique de géopolymère

Les travaux de caractérisation réalisés au LECBA (Laboratoire d'Etude du Comportement des Bétons et des Argiles), et qui ont précédé cette thèse, ont permis de proposer une solution porale synthétique d'un géopolymère fabriqué avec le métakaolin Pieri Prémix MK. Cette solution a été reprise dans cette étude et a été utilisée pour la réalisation des essais de corrosion.

Sa composition chimique est donnée par le Tableau 2-8. Les concentrations sont compatibles avec celles mesurées par des analyses chimiques des solutions porales extraites des éprouvettes de géopolymère après 28 jours d'hydratation.

Tableau 2-8 : Formulation pour la fabrication de 1L de solution interstitielle synthétique de géopolymère.

Réactifs	Concentration (mmol.L <sup>-1</sup> )
NaF	735,6650
AlF <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O	0,2384
KOH	2,7927
NaCl	8,4690
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10H <sub>2</sub> O	27,5606
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	5,3517
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , 5H <sub>2</sub> O	41,1226

Les réactifs doivent être introduits dans l'ordre présenté dans le tableau précédent pour garantir l'homogénéité du système.

L'étude des géopolymères a débuté avec l'utilisation de ce précurseur, puis s'est prolongée par l'utilisation du métakaolin Argical M 1000 (source utilisée pour la fabrication des électrodes de magnésium enrobées). Pour cette raison, une brève comparaison entre les solutions porales extraites des géopolymères fabriqués à partir de ces deux métakaolins a été réalisée pour vérifier les différences entre elles.

Les solutions ont été extraites et analysées après 28 jours d'hydratation, car les résultats obtenus dans le cadre de la thèse de V. Bénavent ont montré que la composition chimique de la solution porale des géopolymères n'évolue plus entre 7 et 28 jours d'hydratation [170]. La Figure 2-10 et le Tableau 2-9 exposent les résultats obtenus pour les deux formulations contenant 1,25 mol.L<sup>-1</sup> de NaF.

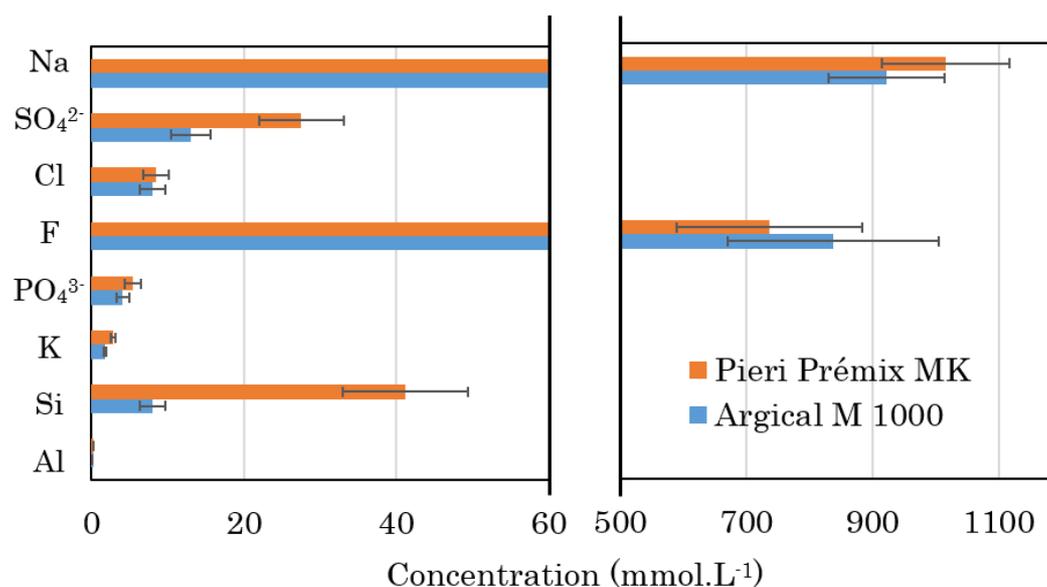


Figure 2-10 : Composition chimique des solutions interstitielles extraites des éprouvettes de géopolymère fabriquées avec le métakaolin Pieri ou Argical après 28 jours d'hydratation. Techniques d'analyse : ICP-AES et chromatographie ionique.

Tableau 2-9 : Mesures de pH et de conductivité ( $\sigma$ ) des solutions interstitielles extraites des géopolymères Pieri et Argical après 28 jours d'hydratation.

Source de métakaolin	pH ( $\pm 0,1$ )	$\sigma$ ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) ( $\pm 1\%$ )
Pieri Prémix MK	12,5	58,89
Argical M 1000	11,9	59,36

Les compositions chimiques des deux solutions interstitielles sont similaires, à l'exception du silicium, qui est moins présent dans la solution du géopolymère Argical M 1000. La conductivité des deux solutions porales est la même et le pH est légèrement différent : 11,9 dans le géopolymère Argical et 12,5 dans le Pieri.

Ces deux précurseurs sont vendus sous des dénominations commerciales différentes, mais sont censés être identiques, puisque les deux sont fournis par Imerys. Les différences entre les compositions peuvent être dues à une variation de la composition de la matière première lors de l'extraction du kaolin de la même mine, ainsi qu'à une variation dans la préparation de la charge sèche.

### 2.3.2. Solution alcaline modèle de NaOH

Ce choix a été fait pour simplifier le système et pour connaître l'impact du pH sur la corrosion du magnésium. Des solutions de NaOH à différentes

concentrations ont été fabriquées. Le Tableau 2-10 présente la composition des solutions, ainsi que leur pH et conductivité.

Tableau 2-10 : Composition des solutions d'hydroxyde de sodium.

NaOH (mmol.L <sup>-1</sup> )	pH (± 0,1)	$\sigma$ (mS.cm <sup>-1</sup> )
0,42	10,5	0,072 (± 0,5%)
1,07	11,0	0,220 (± 0,5%)
3,16	11,4	0,590 (± 0,5%)
9,51	11,9	1,810 (± 0,5%)
24,96	12,5	5,540 (± 1%)
137,79	12,9	21,54 (± 1%)
926,30	13,2	62,32 (± 1%)
2772,01	13,7	242,7 (± 1%)

Ces solutions ont été utilisées pour différentes expériences, dont certaines de durée relativement longue (90 jours). Les valeurs de pH et de conductivité ont alors été mesurées au cours du temps pour suivre les changements de ces solutions pendant le processus de corrosion.

Les solutions à pH 12,5 et 13,7 sont représentatives du pH des matrices de géopolymère et de laitier activé respectivement. Ces informations proviennent de l'analyse des solutions interstitielles de ces matériaux. Ces solutions ont par conséquent été utilisées dans chaque essai nécessitant un pH proche de celui de ces liants hydrauliques.

### 2.3.3. Solutions alcalines contenant des fluorures et des silicates

Les ions fluorures et silicates sont potentiellement responsables de la limitation de la corrosion du magnésium dans la matrice de géopolymère. Dans le but d'étudier l'effet de ces deux ions, des solutions ont été préparées avec un pH ajusté autour de 12,5 en utilisant l'hydroxyde de sodium. Le Tableau 2-11 donne la composition des solutions utilisées.

Tableau 2-11 : Composition des solutions contenant des inhibiteurs de corrosion.

Solutions	pH	Réactifs (g.L <sup>-1</sup> )			Concentrations d'ions en solution (mmol.L <sup>-1</sup> )	
		NaOH	NaF	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	[F <sup>-</sup> ]	[SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	12,5	-----	-----	8,72	-----	41,12
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + 0,735 NaF	12,5	-----	30,86	8,72	735,00	41,12
0,030 NaF	12,5	1,55	1,25	-----	30,00	-----
0,215 NaF	12,5	1,73	8,83	-----	215,00	-----
0,475 NaF	12,5	1,77	19,50	-----	475,00	-----
0,735 NaF	12,5	1,85	30,20	-----	735,00	-----

Les concentrations de 41,12 mmol.L<sup>-1</sup> de SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et 735 mmol.L<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup> ont été choisies pour être compatibles avec les résultats de l'analyse chimique de la solution interstitielle du géopolymère Pieri Prémix MK après 28 jours d'hydratation (§2.3.1, Figure 2-10).

Les autres solutions contenant du NaF ont été fabriquées pour représenter la teneur en F<sup>-</sup> dans les solutions porales des autres géopolymères utilisés dans cette étude. La quantité de NaF ajouté a été calculée sur la base des résultats obtenus pour la formulation Pieri Prémix contenant 1,25 mol.L<sup>-1</sup> de NaF.

Le calcul a eu comme objectif d'estimer le pourcentage de fluor qui reste dans la solution porale du géopolymère après 28 jours d'hydratation par rapport à la masse de NaF initialement utilisée pour sa fabrication. Ce calcul a été fait à partir de la concentration de 0,735 mol.L<sup>-1</sup> de fluor retrouvé dans la solution porale, et en connaissant la porosité totale du matériau après 28 jours d'hydratation (cf. §3.4.1, Tableau 3-4). Pour le calcul, le liant a été considéré comme étant complètement saturé.

D'après ce calcul, 38,5% du fluorure initialement ajouté à la fabrication du géopolymère se retrouve dans la solution porale après la période de cure. Le même calcul a été effectué pour la fabrication des solutions de NaF représentatives des autres formulations de géopolymère.

La corrélation entre ces solutions et les géopolymères est exposée dans le Tableau 2-12. La formulation d'un géopolymère sans NaF (GP) a été associée à une solution alcaline de NaOH à pH 12,5.

Tableau 2-12 : Corrélation entre les mortiers géopolymères et les solutions alcalines.

Mortiers de géopolymère	Solution alcaline correspondante
GP	0 NaF (= 24,96 mmol.L <sup>-1</sup> NaOH)
GP 0,05 NaF	0,030 NaF
GP 0,36 NaF	0,215 NaF
GP 0,80 NaF	0,475 NaF
GP 1,25 NaF	0,735 NaF

## 2.4. Suivi de la corrosion

### 2.4.1. Electrochimie

#### 2.4.1.1. Courbes de polarisation

Le même système composé de trois électrodes a été utilisé pour l'étude du comportement du magnésium dans le géopolymère et dans les solutions alcalines. Les mesures ont été effectuées deux fois pour chaque condition afin de tester leur répétabilité.

Deux configurations ont été utilisées : dans la première, les électrodes immobilisées ont été mises en contact avec des solutions de NaOH (Figure 2-11(a)); dans la seconde, les électrodes simples ont été placées directement en contact avec 400 mL d'une solution alcaline (Figure 2-11(b)). Ces électrodes, ainsi que les contre-électrodes (grilles de titane et platine) et les électrodes de référence (Hg/HgO), ont toutes été reliées à un potentiostat Gamry REF600.

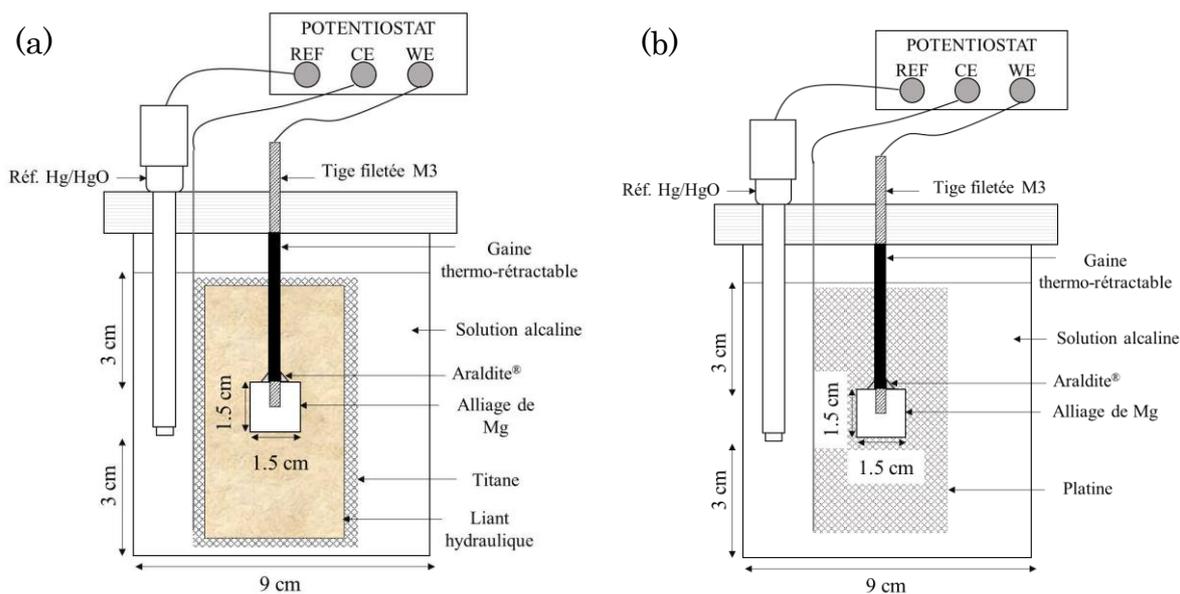


Figure 2-11 : Systèmes utilisés pour l'acquisition des courbes de polarisation : (a) électrodes enrobées dans le géopolymère et (b) électrodes simples.

Pour chaque condition expérimentale, des échantillons non polarisés ont été conservés pour la caractérisation *post-mortem* des produits de corrosion naturellement formés à la surface du magnésium.

Les courbes de polarisation ont été utilisées pour caractériser le comportement électrochimique du système électrode/électrolyte selon l'équation de Butler-Volmer, qui demande que le système atteigne un régime stationnaire.

En ce qui concerne les essais en solution, le temps nécessaire pour atteindre ce régime stationnaire est plus court, ce qui fait que des essais de polarisation potentiodynamique ont été effectués après une période de 24 heures au potentiel de corrosion libre ( $E_{OCP}$ ). Un balayage allant de  $-0,04$  à  $2$  V par rapport à  $E_{OCP}$  a été appliqué avec une vitesse de  $0,1$   $mV.s^{-1}$ . Cette vitesse est suffisamment lente pour ne pas perturber les processus électrochimiques et a été choisie après la réalisation de plusieurs acquisitions à différentes vitesses de balayage, à savoir  $0,01$ ,  $0,1$ ,  $0,25$  et  $0,5$   $mV.s^{-1}$ .

Une partie des polarisations ont été effectuées en absence d'oxygène. Le protocole conçu pour le dégazage des solutions consiste à faire un bullage d'azote dans la solution pendant 1h et après un balayage sur la surface de la solution pendant toute la durée de l'essai. Le système a été considéré comme dégazé ( $<0,01$  ppm de  $O_2$ ) après la vérification de la concentration d'oxygène dissous.

Dans le cas des échantillons immobilisés, le temps nécessaire pour atteindre un régime quasi-stationnaire peut être très long, raison pour laquelle il a été décidé d'appliquer le protocole développé par S. Laurens et coll. [171]. Ce protocole vise à obtenir une réponse en régime permanent à partir d'une polarisation potentiostatique. La valeur de courant est obtenue à partir de la moyenne des

signatures de polarisation positive et négative pour chaque potentiel appliqué. La Figure 2-12 montre un exemple de la méthode d'obtention du courant à partir de ce protocole.

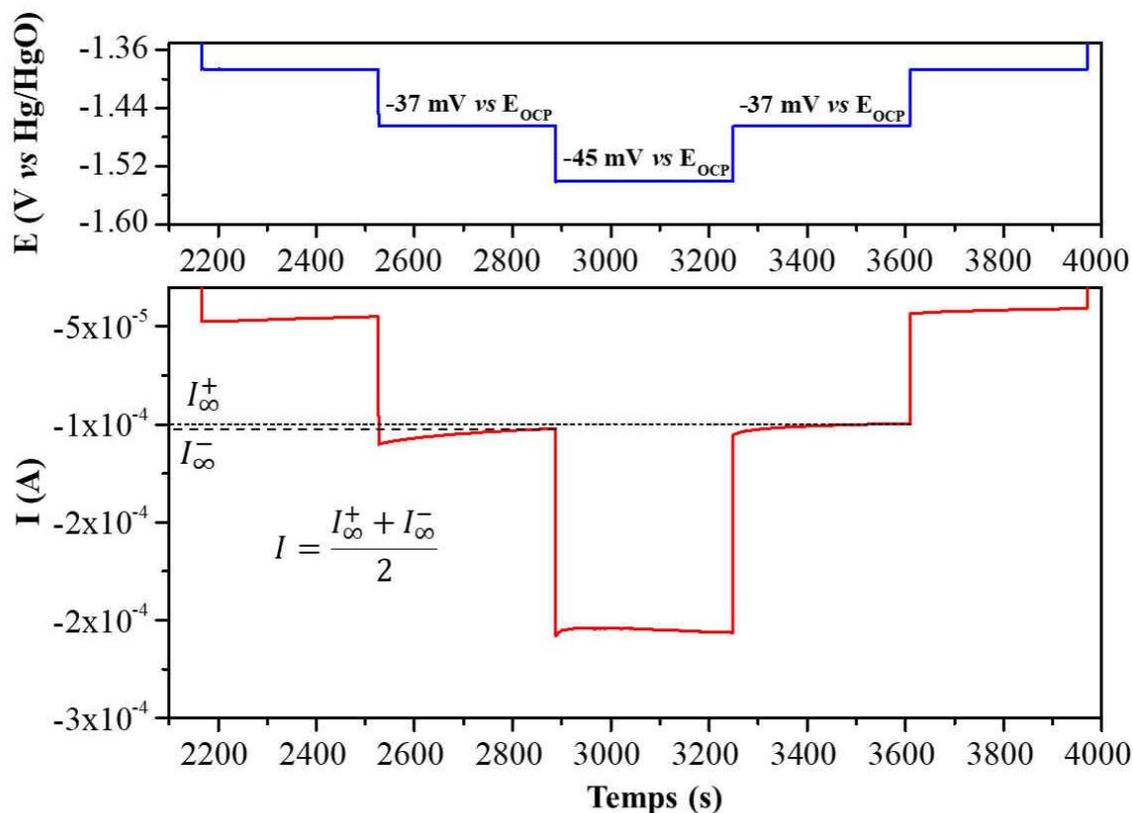


Figure 2-12 : Obtention du courant (I) à partir des essais de polarisation potentiostatique.

Une mesure du potentiel de corrosion libre a d'abord été effectuée pendant 72 heures, avant le début de la polarisation. Le balayage a été initié dans une direction cathodique, où neuf niveaux de potentiel ont été appliqués : -10, -30, -60, -100, -150, -210, -290, -370 et -450 mV par rapport à  $E_{OCP}$ . En atteignant -450 mV, les mêmes niveaux de potentiel ont été appliqués, mais dans la direction opposée jusqu'à ce que la valeur de potentiel d'équilibre initiale soit atteinte. La deuxième étape comprenait l'application des niveaux de potentiels dans la direction anodique : +10, +30, +60, +100, +150, +210, +210, +290, +370 et +450 mV par rapport à  $E_{OCP}$  et, comme dans le cas précédent, appliquer les mêmes potentiels dans la direction opposée jusqu'à revenir au potentiel d'équilibre. Chaque niveau de potentiel a été appliqué pendant 360 secondes. La Figure 2-13 montre l'exemple d'un balayage cathodique et anodique effectué sur un des échantillons.

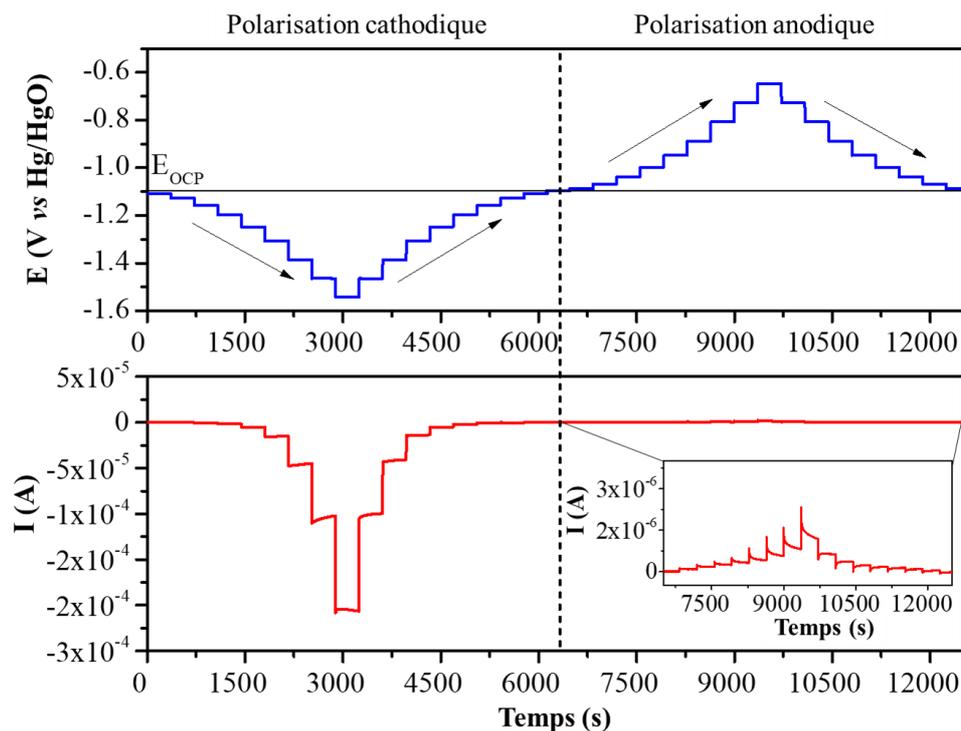


Figure 2-13 : Balayage anodique et cathodique effectuée sur les échantillons immobilisés.

Cette polarisation a également été effectuée en milieu désaéré, à l'intérieur d'une boîte à gants anoxie ( $O_2 < 5\text{ppm}$ ), dans des solutions préalablement dégazées.

Les valeurs de potentiel mesurées ( $E_{\text{mesuré}}$ ) ont été corrigées avec l'Eq. 2-5, en utilisant la résistance électrique du mortier ( $R$ ), obtenue par spectroscopie d'impédance électrochimique, et le courant ( $I$ ).

$$\Delta E = \Delta E_{\text{mesuré}} - R \cdot I \quad \text{Eq. 2-5}$$

A partir des densités de courant obtenues par les courbes de polarisation potentiostatiques et potentiodynamiques par la méthode des droites de Tafel, il a été possible de calculer les vitesses de corrosion par la loi de Faraday, en supposant que la dissolution était uniforme et en considérant que deux électrons étaient échangés dans le processus de corrosion. Ces hypothèses ont été simplifiées afin d'estimer l'ordre de grandeur de la corrosion sur un an ( $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ ), défini par l'Eq. 2-6 :

$$v_{\text{corr}} = 3.15 \cdot 10^{11} \cdot \frac{i_{\text{corr}} \cdot M}{z \cdot \rho \cdot F} \quad \text{Eq. 2-6}$$

avec  $i_{\text{corr}}$  la densité de courant de corrosion ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $M$  la masse molaire du métal ( $24,305\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $F$  la constante de Faraday ( $96485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $z$  le nombre d'électrons

échangés pendant la réaction d'oxydation ( $z = 2$ ),  $\rho$  la densité du métal ( $1,74 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et  $3,15 \cdot 10^{11}$  un facteur de conversion de  $\text{cm.s}^{-1}$  en  $\mu\text{m.an}^{-1}$ .

D'autres informations ont également été obtenues à partir de ces courbes de polarisation, telles que les coefficients de Tafel anodique ( $\beta_a$ ) et cathodique ( $\beta_c$ ). Ces deux termes, ainsi que la densité de courant ( $i_{\text{corr}}$ ) et le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), sont des paramètres d'entrée pour la modélisation de la corrosion *via* le logiciel COMSOL Multiphysics®. La méthodologie appliquée à l'élaboration du modèle utilisé dans ce travail sera détaillée plus loin.

#### 2.4.1.2. Ampérométrie à résistance nulle

Pour simuler le couplage galvanique, l'ampérométrie à résistance nulle a été employée (ou ZRA pour *Zero Resistance Ammeter* en anglais). Dans ce mode, le potentiostat est programmé pour maintenir zéro volt entre deux électrodes et donc de les maintenir au même potentiel électrochimique. Un des deux devient la cathode et l'autre l'anode. Il est alors possible de mesurer le courant galvanique qui circule entre eux. En ajoutant une électrode de référence dans le système, la valeur du potentiel de couplage devient également accessible. Cette technique est utilisée pour étudier le comportement électrochimique de deux éléments de natures différentes, immergés dans la même solution, en étant électriquement couplés.

Pour cette étude, cette technique a été utilisée pour étudier la corrosion galvanique entre les alliages de magnésium et le graphite en solution alcaline et dans le liant hydraulique.

Dans le cas de la corrosion en milieu alcalin, le but était d'évaluer l'impact du pH sur la corrosion. Pour le montage expérimental, les électrodes de magnésium et de graphite simples ont été disposées l'une à côté de l'autre à une distance de 5 cm, dans des pots en polypropylène (PP) étanches. L'électrode de référence Hg/HgO a été placée au milieu à égale distance des deux électrodes. L'électrolyte a été ajouté et toutes les électrodes ont été reliées à un potentiostat Gamry REF600, couplé à un multiplexeur Gamry ECM8 pour le suivi de la corrosion de 8 expériences menées en parallèle. L'essai a été arrêté après 90 jours et une répétition a été réalisée.

Les essais réalisés en milieu cimentaire ont deux objectifs distincts, chacun lié à leur contexte d'immobilisation. Le premier objectif est d'évaluer l'impact de l'oxygène sur la corrosion galvanique. Ceci peut affecter les deux déchets, qu'ils soient immobilisés dans le géopolymère ou dans le laitier activé. Les deux essais ont par conséquent été réalisés en milieu naturellement aéré et dans la boîte à gants anoxie, selon le montage montré sur la Figure 2-14. Les essais ont été réalisés pendant 15 jours en milieu aéré et 45 jours en milieu désaéré.

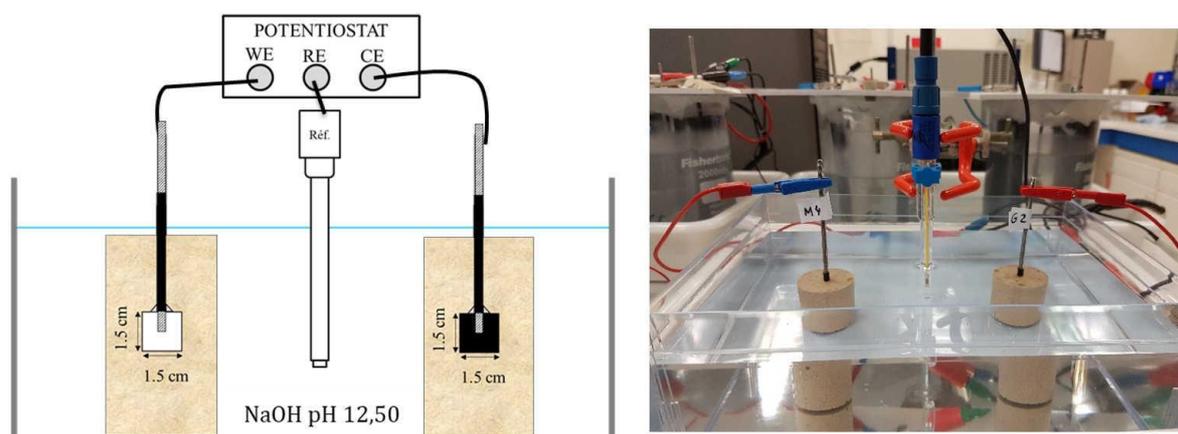


Figure 2-14 : Couplage des échantillons de magnésium et de graphite utilisés dans les essais ZRA.

Pendant la période de couplage, certaines expériences ont été arrêtées et leurs échantillons mis en polarisation, afin de suivre l'impact de la corrosion galvanique sur les réactions électrochimiques. Ceci a également été nécessaire pour adapter les paramètres d'entrée du modèle de corrosion galvanique développé avec le logiciel COMSOL®.

Le deuxième objectif de ces essais était lié à l'impact du rapport de surface anode/cathode, dans le contexte d'immobilisation dans le laitier activé, avec une forte concentration de graphite. Par conséquent, des essais ZRA ont été effectués dans un milieu naturellement aéré avec une augmentation de la surface du graphite. Des polarisations ont également été effectuées pendant la période de couplage. La seule différence par rapport au montage de la Figure 2-14, hormis la taille de l'électrode de graphite, est le pH de la solution de NaOH, qui a été imposé à 13,7.

#### 2.4.2. Gravimétrie

Grâce à sa robustesse et sa facilité de mise en œuvre, cette technique est communément utilisée pour l'étude de la corrosion des métaux. Le but est de mesurer la perte de masse du matériau en fonction du temps. Pour la réalisation de ce type d'essai, la masse de l'échantillon est mesurée avant et après son exposition à un environnement corrosif pendant un certain temps. Avant de mesurer la masse de l'échantillon après l'exposition, il faut nettoyer l'échantillon pour éliminer les produits de corrosion de la surface. Ceci est une étape critique, car elle peut conduire à des inexactitudes comme une surestimation ou une sous-estimation de la vitesse de corrosion. Si les mesures de perte de masse sont simples, elles ne fournissent qu'un taux de corrosion moyen sur la période d'exposition et ce taux peut évoluer dans le temps.

Pour les alliages de magnésium, la norme NF ISO 8407 (2014-05-02) précise la solution utilisée pour l'élimination des produits de corrosion formés. La

composition chimique de la solution et la procédure générale à suivre sont présentées dans le Tableau 2-13. L'un des produits chimiques utilisés dans la solution de desquamation, l'oxyde de chrome  $\text{CrO}_3$ , est classé comme cancérigène, mutagène et reprotoxique (CMR), ce qui signifie que sa manipulation nécessite l'emploi des équipements de protection individuels adaptés.

Tableau 2-13 : Protocole pour la fabrication de la solution de desquamation extrait de la norme NF ISO 8407.

	Produit chimique	Temps	Température	Observations
	200 g de trioxyde de chrome ( $\text{CrO}_3$ )			
Magnésium et ses alliages	10 g de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ )	1 min	20°C à 25°C	Le sel d'argent précipite le chlore et le sel de baryum précipite le sulfate
	20 g de nitrate de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$			
Dans 1L d'eau				

Cette méthode a été utilisée pour l'étude de la corrosion généralisée et galvanique de l'alliage de Mg-Zr immobilisé dans le géopolymère pour des temps d'immersion compris entre 3 et 373 jours. Les échantillons de Mg-Zr enrobés dans le géopolymère ont été récupérés en cassant le liant mécaniquement. Une immersion dans de l'azote liquide a parfois été nécessaire pour dissocier les derniers fragments de liant du métal. Ils ont été soumis à des bains successifs dans un bac à ultrasons, dans la solution de desquamation jusqu'à stabilisation de la perte de masse.

Trois échantillons identiques ont été testés pour chaque période de corrosion et la vitesse moyenne de corrosion  $v$ , initialement obtenue en  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ , a été déterminée selon l'Eq. 2-7 :

$$v = \frac{\Delta M}{S \cdot t} \quad \text{Eq. 2-7}$$

Avec

$\Delta M$  : la perte de masse du métal en mg,

$S$  : la surface active de Mg exposée à la matrice d'enrobage en  $\text{cm}^2$ ,

$t$  : la durée d'immersion en jours.

### 2.4.3. Caractérisation des produits de corrosion

La caractérisation des produits de corrosion est une étape importante de ce travail, car elle complète de nombreux résultats obtenus par la gravimétrie et par les essais électrochimiques. La préparation préalable de l'échantillon avant l'analyse dépend du type d'essai de corrosion auquel il a été soumis et des spécifications requises par chaque technique de caractérisation.

Pour faciliter la description de l'étape de préparation des échantillons et des techniques, ceux-ci ont été divisés en deux groupes, selon la zone où l'analyse a été effectuée. Le premier groupe considère les analyses effectuées sur la surface corrodée des échantillons. Dans ce cas, aucune préparation spécifique n'a été nécessaire après la corrosion. Dans ce groupe sont inclus les échantillons corrodés dans les solutions modèles, qui ont été caractérisés directement après les essais.

Les caractérisations effectuées sur les surfaces englobent la diffractométrie de rayons X (DRX), la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Les analyses de DRX ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert. Les angles de diffractions balayés ( $2\theta$ ) vont de 5 à 60°. Le microscope optique utilisé est un Olympus BX51 avec une caméra ColorView IIIu et le logiciel d'acquisition AnalySisDocu. Les analyses par MEB et EDS ont été réalisées avec un microscope EVO MA15 ZEISS, couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie Bruker Quantax.

Certains paramètres ont été fixés lors de l'utilisation de la technique EDS, afin de permettre une analyse quantitative des résultats. Le logiciel de traitement des données EDS (Esprit®) est doté d'une bibliothèque de témoins obtenus selon les critères d'analyses suivants : courant de sonde de 1 nA, distance de travail de 10 mm et tension d'accélération de 15 kV. Pour que la quantification puisse être faite, les acquisitions ont été effectuées en suivant ces mêmes critères.

Les caractérisations du second groupe ont été faites sur l'épaisseur corrodée, nécessitant une étape de découpe et polissage. Le schéma de la Figure 2-15 vise à décrire les étapes de cette procédure.

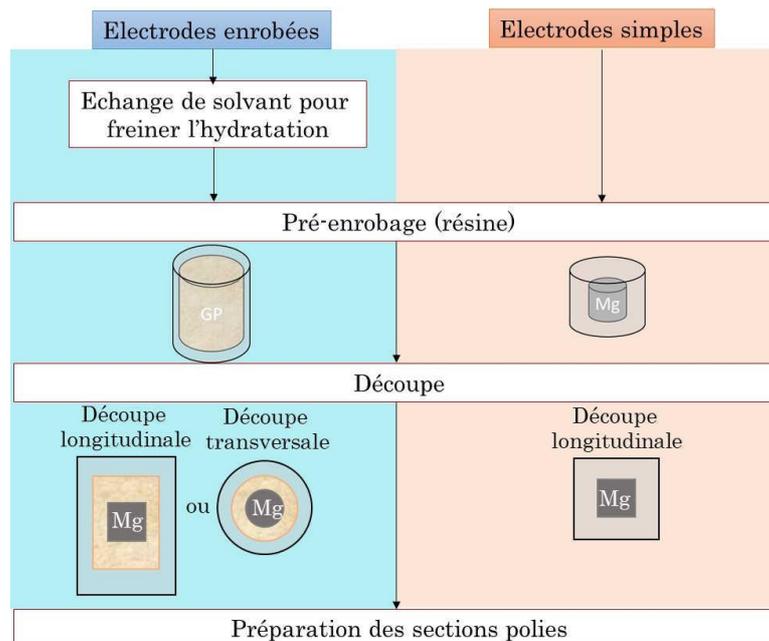


Figure 2-15 : Méthodologie pour la préparation des échantillons avant la caractérisation des produits de corrosion.

Après la corrosion des échantillons, la découpe des échantillons décrits par la Figure 2-15 a été effectuée à l'aide d'une scie à fil diamanté ESCIL Well Type 6234. L'éthanol a été utilisé comme lubrifiant pour éviter toute modification des produits de corrosion au contact de l'eau. Dans le cas des échantillons immobilisés dans les matrices cimentaires, une étape préliminaire d'arrêt d'hydratation a été nécessaire. Pour cela, les échantillons ont été immergés 3 heures dans un bain d'acétone placé dans un bac à ultrasons, pour effectuer un échange de solvant. Ceci a permis de freiner l'hydratation du liant et limiter la corrosion après la découpe. Les échantillons ont été ensuite enrobés dans une résine époxy à froid Epokwick de Buehler.

Après le durcissement de la résine, les échantillons sont passés par un processus de polissage. L'éthanol a été utilisé comme lubrifiant pour éviter toute modification des oxydes et/ou hydroxydes et la corrosion du magnésium pendant la préparation. Un polissage miroir a été réalisé en utilisant une polisseuse automatique Struers Tegramin-30, et les sections polies ont été conservées dans des dessiccateurs munis de gel de silice sous vide jusqu'à la conduite des caractérisations. Avant les analyses, les échantillons ont subi un processus de métallisation au carbone, pour rendre leurs surfaces conductrices. Ensuite, ces échantillons ont subi des caractérisations MEB et EDS.

Pour compléter la caractérisation des produits de corrosion, des analyses ont été effectuées au CIMAP (à Caem), en utilisant un MEB-FIB FEI Nanolab 660, équipé d'un détecteur EDS Oxford. Les échantillons en situation de couplage galvanique pendant 90 jours avec le graphite et l'acier ont été choisis pour les analyses. L'une des étapes de préparation des échantillons a concerné l'adaptation

de ses dimensions, donc ils ont été découpés pour avoir une dimension de 10 mm x 20 mm x 3 mm. La Figure 2-16 donne un schéma des zones choisies pour les analyses.

La deuxième étape concerne le polissage et ensuite métallisation de la surface au carbone. Les échantillons ont été polis manuellement à l'éthanol avec des draps de polissage Si-C (Struers) de grades : 180, 320, 600, 1200, 2400 et 4000, et l'état de surface miroir a été obtenu avec le drap de polissage MD Chem lubrifié à l'aide d'une solution de silice colloïdale. Ensuite les surfaces ont été métallisées au carbone.

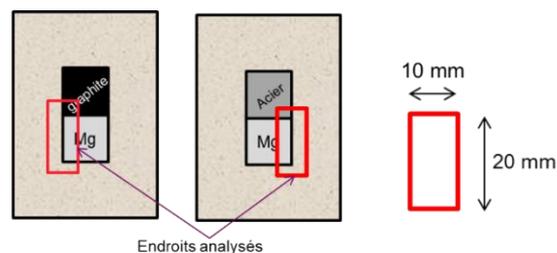


Figure 2-16 : Schéma des dimensions choisies pour les analyses FIB-STEM.

D'une manière simplifiée, la méthodologie utilisée pour ce type de caractérisation repose sur l'obtention des lames de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur qui seront ensuite caractérisées à l'aide d'un MEB ou d'un STEM (microscope électronique à balayage en transmission). Cette analyse est souvent accompagnée par des analyses chimiques en utilisant l'EDS. La Figure 2-17 exemplifie le processus d'obtention des lames.

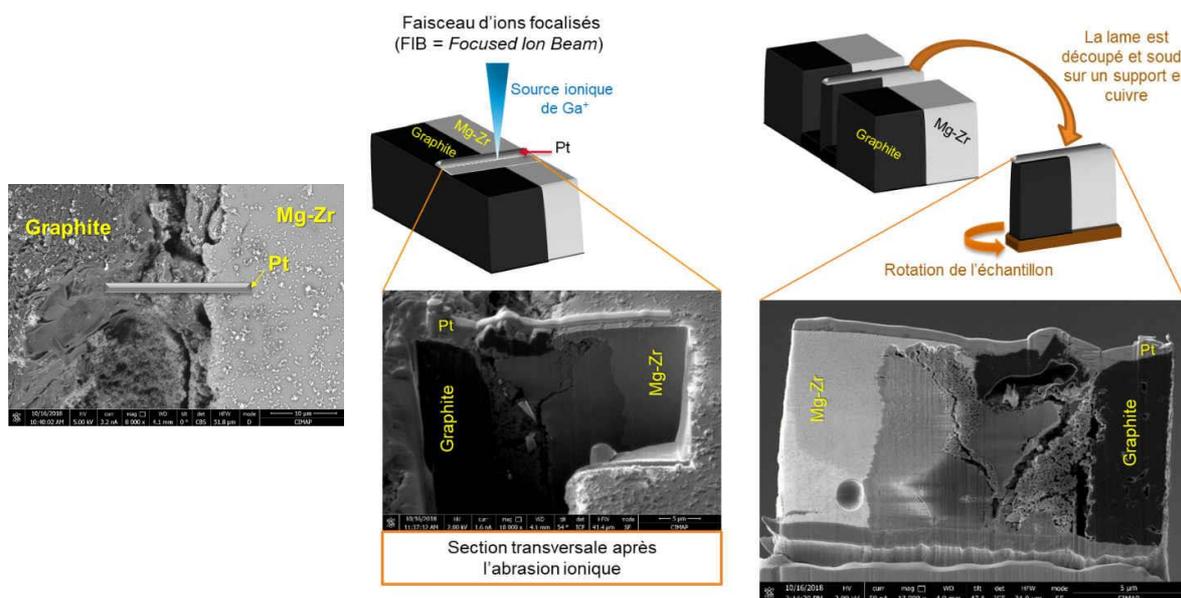


Figure 2-17 : Schéma simplifié pour l'obtention des lames FIB pour des analyses MEB-EDS en utilisant comme exemple le couplage avec le graphite.

Une fine couche de Pt est déposée sur la zone d'intérêt (zone d'où sortira la lame). Ce dépôt permet de protéger la zone d'intérêt de l'abrasion. L'abrasion ionique résulte de l'éjection d'atomes ou d'ions de l'échantillon par des chocs, principalement élastiques, entre les ions gallium (source ionique) et le solide. Cette abrasion se fait autour de la protection en platine pour obtenir à la fin une lame d'environ 300 nm. Cette lame est découpée et soudée sur un support en cuivre. Après sa fixation, la lame est encore amincie afin d'obtenir une épaisseur d'environ 100 nm. L'imagerie de haute résolution et des analyses chimiques sont effectuées sur la lame finale amincie.

#### 2.4.4. Modélisation multiphysique COMSOL®

Cette thèse s'appuie essentiellement sur des méthodes expérimentales pour étudier la corrosion du magnésium en milieu cimentaire. Cependant, l'outil de modélisation par éléments finis COMSOL Multiphysics® a été introduit pour faciliter la compréhension des résultats expérimentaux.

La simulation numérique a été appliquée à l'étude spécifique de la corrosion galvanique, que ce soit dans le géopolymère ou dans le laitier activé. La vitesse de corrosion du magnésium a été déduite de la densité de courant à la surface du métal, qui est elle-même reliée au potentiel.

Cette modélisation numérique de la corrosion a impliqué la résolution de deux équations simultanément, l'équation du transfert de charge et la loi d'Ohm, avec des conditions aux limites appropriées. Pour cela, le module électrique a été sélectionné. Le comportement du système électrochimique est décrit par l'équation de Butler-Volmer pour l'anode (magnésium) et la cathode (graphite). Les paramètres nécessaires à la résolution de l'équation de Butler-Volmer (coefficients de Tafel, potentiel et courant de corrosion) ont été mesurés par le biais d'une campagne expérimentale sur plusieurs échantillons. Ainsi des données réellement représentatives des conditions d'essai ont été renseignées dans la modélisation.

Des essais ZRA ont été ensuite réalisés et les résultats ont été analysés et comparés aux calculs du modèle numérique.

#### 2.4.5. Modélisation chimique : reconstruction d'une solution porale synthétique

Le logiciel JChess (*CHemical Equilibrium with Species and Surface*), est un code de calcul géochimique qui permet d'établir l'état d'équilibre thermodynamique d'une solution aqueuse. Pour cela, il s'appuie sur une base de données des constantes thermodynamiques. Dans ce travail, cet outil a été appliqué à l'étude des solutions interstitielles des matériaux cimentaires, plus précisément du laitier activé.

Concernant l'étude de la corrosion en milieu cimentaire, de nombreux auteurs optent pour la réalisation de tests directement dans la solution interstitielle extraite de la matrice cimentaire ou dans des solutions représentatives de la vraie solution porale. Cependant, le choix de la solution qui sera utilisée comme modèle n'est pas simple. L'utilisation d'une solution saturée en hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), par exemple, est souvent utilisée pour simuler la solution interstitielle des bétons de ciments Portland [10], [172], [173]. D'autres auteurs [11], [174] préfèrent la fabrication des solutions contenant les ions majoritaires ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), en fixant le pH, avec l'objectif de se rapprocher de la vraie composition.

L'utilisation de ce logiciel a été l'une des stratégies utilisées pour proposer une solution représentative de la solution interstitielle de laitier activé. L'un des avantages de ce système est l'obtention d'une solution théoriquement homogène, qui contient la grande majorité des ions et non seulement les espèces majoritaires. L'un des inconvénients est la difficulté de fabriquer une solution qui satisfasse le critère d'électroneutralité (équilibre des charges « + » et « - » anions et des cations), à partir des analyses chimiques des solutions extraites.

Pour cette méthode, le code de calcul géochimique JChess (version 2.0 release 2), s'appuyant sur la base de données Thermodem (version Chess\_lv1\_Thermoddem\_corrected.tdb), a été utilisé dans l'étude pour vérifier les interactions entre les principaux ions présents dans la solution et pour obtenir une composition proche de celle obtenue par les analyses chimiques.

La formulation choisie pour le calcul est compatible avec les concentrations mesurées à 28 jours. Il n'a pas été possible de concevoir une solution avec strictement toutes les espèces mesurées par l'analyse ICP et de chromatographie ionique. Les espèces mineures quantifiées en limite de détection (Ti, Mn, Fe, Mg et P) ont été écartées lors du calcul.

## Corrosion du magnésium dans le géopolymère

Ce chapitre traite de l'étude de la corrosion des alliages de magnésium dans un géopolymère contenant du NaF. L'étude commence par la réalisation des essais de corrosion dans des solutions alcalines modèles, dans le but d'identifier l'impact de certains paramètres sur la corrosion généralisée et galvanique du magnésium. Le manuscrit se poursuit avec la présentation des quelques propriétés des mortiers de géopolymère et avec l'étude de la corrosion dans ces liants.

### 3.1. Corrosion généralisée de Mg-Zr en milieu alcalin

Cette étape du manuscrit vise à étudier le comportement électrochimique de l'alliage de Mg-Zr dans des solutions alcalines à pH 12,5.

Parmi toutes les solutions sélectionnées pour cette étude, la solution porale synthétique (SPS) est celle qui, en termes de composition chimique, représente le mieux la solution porale extraite du géopolymère. Néanmoins, cette thèse propose également des études dans des solutions alcalines simplifiées, afin de mieux comprendre les phénomènes de corrosion.

Les résultats seront présentés en commençant par le scénario d'étude le plus simple (solution de NaOH à pH 12,5), dans lequel seul le pH de la solution porale a été reproduit. Ensuite, l'étude se poursuivra avec une augmentation de la complexité des solutions, avec des tests en présence des autres ions.

#### 3.1.1. Etude préliminaire : Solution modèle de NaOH pH 12,5

La solution de NaOH à pH 12,5 simule l'environnement basique de la solution porale de géopolymère. Cet électrolyte a été initialement utilisé dans le but de caractériser les réactions électrochimiques qui se produisent à la surface du magnésium, en présence et en absence d'oxygène dissous dans la solution.

La Figure 3-1 présente les courbes de polarisation effectuées après 24 heures d'immersion dans les électrolytes (temps nécessaire pour la stabilisation du potentiel de corrosion libre), avec une vitesse de balayage de  $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ .

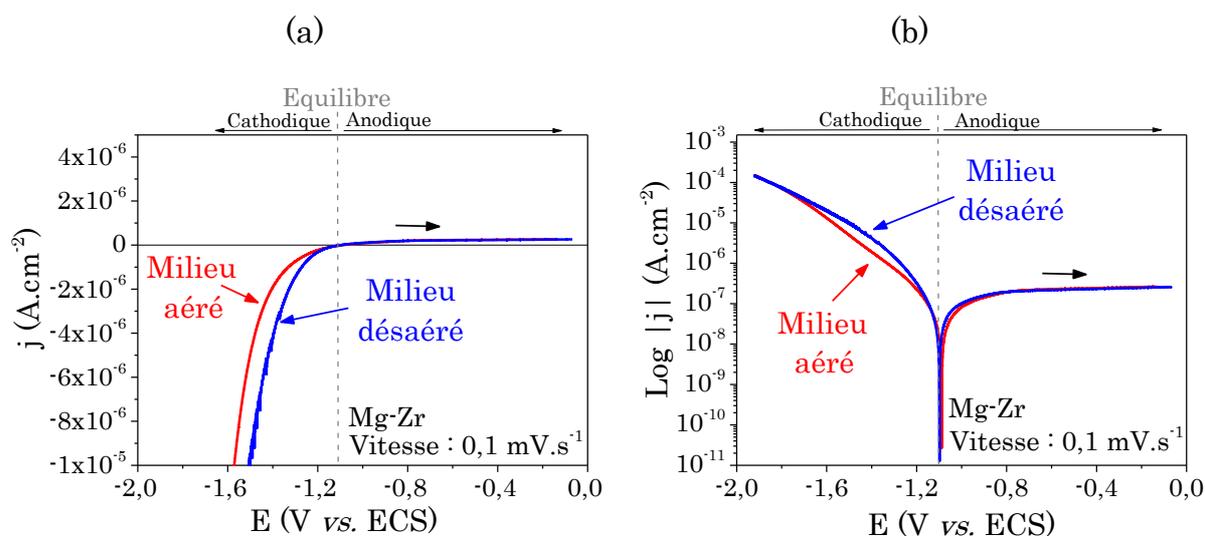


Figure 3-1 : Courbes de polarisation de Mg-Zr en milieu aéré et désaéré : (a) représentation linéaire et (b) représentation d'Evans. Concentration d'oxygène dissous dans les solutions ( $P_{\text{atm}} = 999,7$  mbar) : 6,52 ppm (aérée) et 0,01 ppm (désaérée).

Ces courbes indiquent que la présence d'oxygène dans ce milieu a peu d'impact sur les réactions électrochimiques de Mg-Zr, puisqu'elles sont peu modifiées. Au potentiel de  $-1,09$  V vs. ECS, la réaction cathodique prédominante est la réduction de l'eau, accompagnée du dégagement d'hydrogène. Ainsi, la présence ou l'absence d'oxygène dissous dans la solution ne doit pas être un paramètre limitant de la corrosion généralisée du magnésium.

La branche anodique des deux courbes présente un large palier de densité de courant de l'ordre de  $0,25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  sur plus de 1 V. Cela est caractéristique d'un état passif du magnésium [175], indiquant la présence d'une couche passivante à la surface du métal.

Des analyses en MEB et DRX ont été effectuées sur la surface du magnésium afin de caractériser cette couche. Seuls les échantillons polarisés en milieu naturellement aéré ont été analysés. Les résultats sont montrés sur la Figure 3-2.

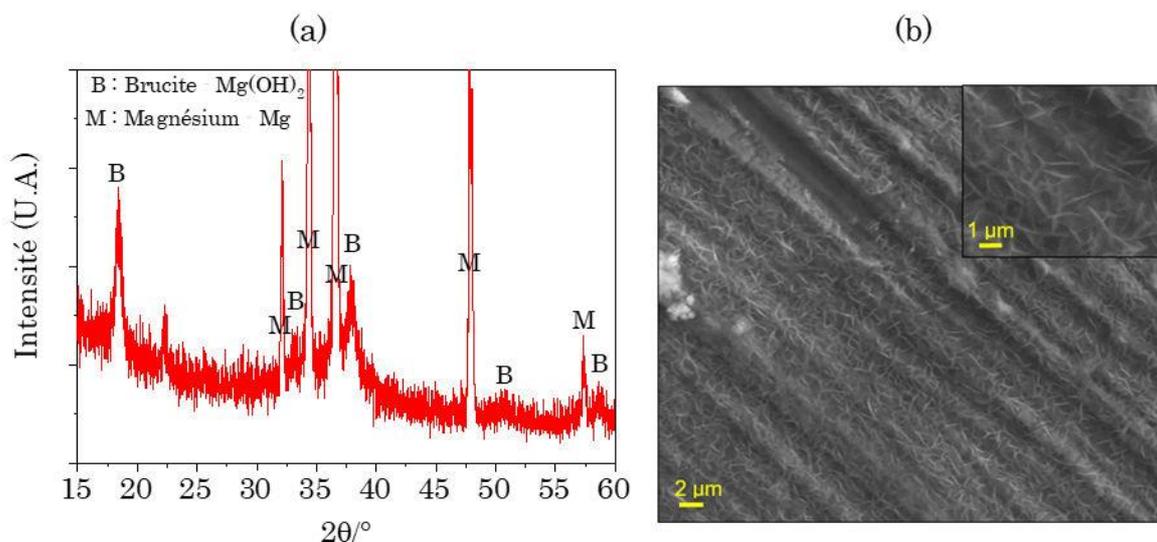


Figure 3-2 : (a) Diffraction de rayons X et (b) micrographie MEB de la couche formée à la surface de Mg-Zr dans la solution de NaOH à pH 12,5 (milieu aéré).

La morphologie des produits de corrosion sous forme d'aiguilles sur la micrographie MEB (Figure 3-2(b)) correspond à la morphologie de la Brucite [176]. La présence de ce produit a été confirmée par la diffraction des rayons X (Figure 3-2(a)).

Ces résultats sont en accord avec les prédictions thermodynamiques qui indiquent que pour des  $pH > 10,5$ , les ions  $Mg^{2+}$  produits par la réaction anodique (oxydation du magnésium) réagissent avec les ions  $HO^-$  pour aboutir à la formation de  $Mg(OH)_2$  et à la passivation du métal [81].

La littérature indique que cette couche protectrice est moins stable que celle d'autres alliages, tels que l'acier inoxydable et les alliages d'aluminium [177]. Par contre, son caractère protecteur peut être renforcé en présence d'autres ions en solution. Ainsi, la prochaine partie de ce manuscrit porte sur l'impact de la composition chimique de la solution porale de géopolymère sur la corrosion du magnésium.

### 3.1.2. Effet des ions en solution : fluorures et silicates

L'objectif de cette partie est d'apporter des informations concernant les mécanismes d'action des ions fluorures et silicates, les deux étant présents dans la solution porale du géopolymère.

Dans un premier temps, un suivi de potentiel de corrosion libre a été effectué pour comparer le comportement du magnésium exposé à la solution porale synthétique de géopolymère (SPS) et à des solutions modèles contenant NaF ( $0,735 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et/ou  $Na_2SiO_3$  ( $0,041 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (Figure 3-3). Le pH de toutes les solutions et la teneur en oxygène dissous ont été identiques ( $pH 12,5$  et  $[O_2] = 6,45$

ppm), et garantissent que les variations observées résultent uniquement de la composition chimique des électrolytes.

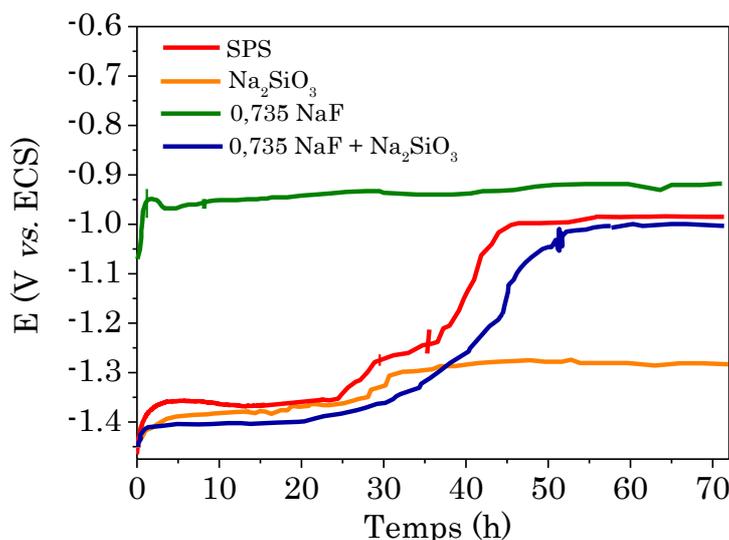


Figure 3-3 : Evolution du potentiel de corrosion libre de Mg-Zr dans la solution porale synthétique de géopolymère (SPS) et dans les solutions contenant NaF, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> et le mélange NaF + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, pendant 72 heures.

Le potentiel du magnésium dans les solutions contenant uniquement du NaF (courbe verte) évolue très peu après les deux premières heures. Dans le cas de la solution de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (courbe orange), le potentiel a subi une augmentation de 50 mV entre 28 et 32 heures.

Pour les autres solutions, la valeur de potentiel augmente progressivement entre 24 et 53 heures. Cette augmentation vers des valeurs plus anodiques est un indice que les couches formées à la surface du magnésium dans ces conditions ont une cinétique de formation plus lente. Elles ont besoin de plus de 24 heures pour se stabiliser.

A partir des informations de suivi de potentiel, des courbes de polarisation potentiodynamiques ont été acquises après 24 et 72 heures d'immersion, avec une vitesse de balayage de 0,1 mV.s<sup>-1</sup> (Figure 3-4).

Le Tableau 3-1 contient les vitesses de corrosion calculées à partir des densités de courant obtenues graphiquement par la méthode des droites de Tafel. Toutes les courbes de polarisation ont été répétées au moins deux fois pour garantir la répétabilité des essais. Ainsi, les vitesses de corrosion présentées correspondent à la moyenne des valeurs obtenues pour chaque condition.

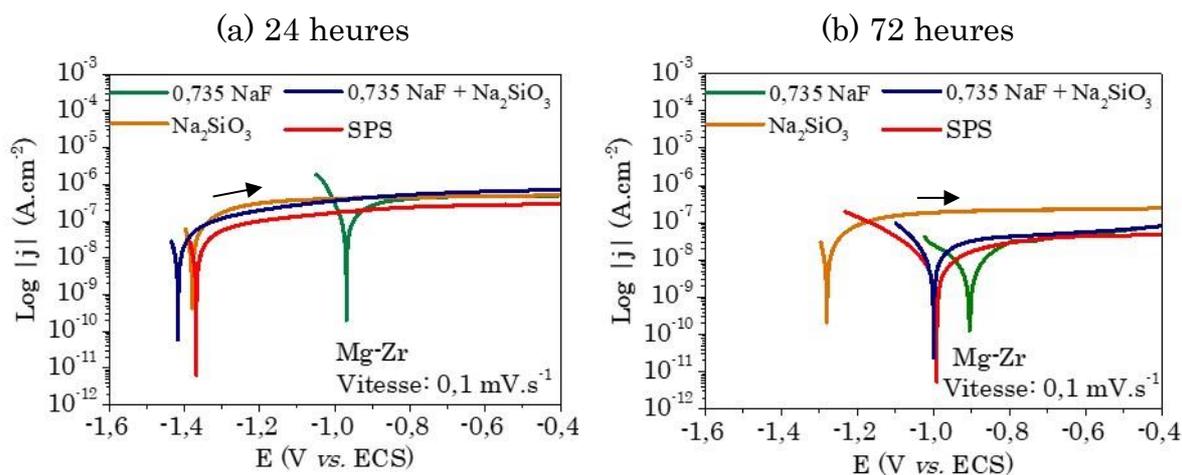


Figure 3-4 : Courbes de polarisation de Mg-Zr dans la solution porale synthétique de géopolymère (SPS) et dans les solutions contenant NaF, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> et le mélange NaF + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> à pH 12,5 après (a) 24 et (b) 72 heures d'immersion.

Tableau 3-1 :  $E_{\text{corr}}$ ,  $j_{\text{corr}}$  et  $v_{\text{corr}}$  estimés à partir des courbes de polarisation de Mg-Zr dans différents électrolytes à pH 12,5.

Temps OCP	Electrolyte	$E_{\text{corr}}$ (V vs. ECS)	$j_{\text{corr}}$ (A.cm <sup>-2</sup> )	$v_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m.an}^{-1}$ )
24 heures	SPS	-1,36	$7,89 \times 10^{-8}$	$1,86 \pm 0,08$
	0,735 NaF	-0,96	$2,55 \times 10^{-7}$	$5,79 \pm 0,06$
	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-1,37	$1,66 \times 10^{-7}$	$3,81 \pm 0,02$
	0,735 NaF + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-1,41	$1,17 \times 10^{-7}$	$2,64 \pm 0,05$
72 heures	SPS	-0,98	$8,17 \times 10^{-9}$	$0,21 \pm 0,03$
	0,735 NaF	-0,91	$1,57 \times 10^{-8}$	$0,37 \pm 0,03$
	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-1,28	$4,70 \times 10^{-8}$	$1,06 \pm 0,02$
	0,735 NaF + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-1,00	$9,24 \times 10^{-9}$	$0,22 \pm 0,01$

Un palier de passivation a été observé sur la branche anodique de toutes les courbes. Ce palier s'étend sur plusieurs centaines de mV. La valeur de la densité de courant de ce palier est par contre dépendante de la composition de l'électrolyte et du temps d'exposition du magnésium à la solution. Cela a un impact sur les densités de courant de corrosion ( $j_{\text{corr}}$ ) et sur les vitesses de corrosion calculées ( $v_{\text{corr}}$ ), comme le montre le Tableau 3-1.

Les vitesses de corrosion les plus faibles ont été obtenues en présence simultanée des fluorures et des silicates (solution SPS et 0,735 NaF + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). Cela montre que l'action combinée de ces ions est la plus efficace pour diminuer la corrosion du magnésium.

Rooses et coll. [5], lors de l'étude de la corrosion galvanique de Mg-Zr/Platine, ont obtenu un résultat similaire après 3 heures d'immersion. Selon eux, la densité de courant de corrosion galvanique des électrodes diminue considérablement lorsque le NaF et de la silice sont ajoutés aux solutions, cela étant principalement attribué à la présence des ions silicates.

En comparant l'effet isolé de chacun de ces ions, il est possible de constater qu'après 24 heures d'immersion, la solution de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> est celle qui présente la valeur de vitesse de corrosion la plus faible. Par contre, après 72 heures, c'est l'expérience menée dans la solution de NaF qui montre la vitesse de corrosion la plus faible. Ces deux ions présents dans la solution porale, fluorures et silicates, ont donc des cinétiques et des mécanismes d'action différents.

La caractérisation des couches formées à la surface du magnésium a été faite, de manière à compléter les informations obtenues par les courbes de polarisation. Les résultats suivants se réfèrent à des échantillons de Mg-Zr exposés pendant 28 jours aux mêmes solutions utilisées dans les essais précédents, mais n'ayant pas subi de polarisation.

Une première analyse visuelle des échantillons après immersion suggère que les couches formées dans chaque condition sont différentes (Figure 3-5).

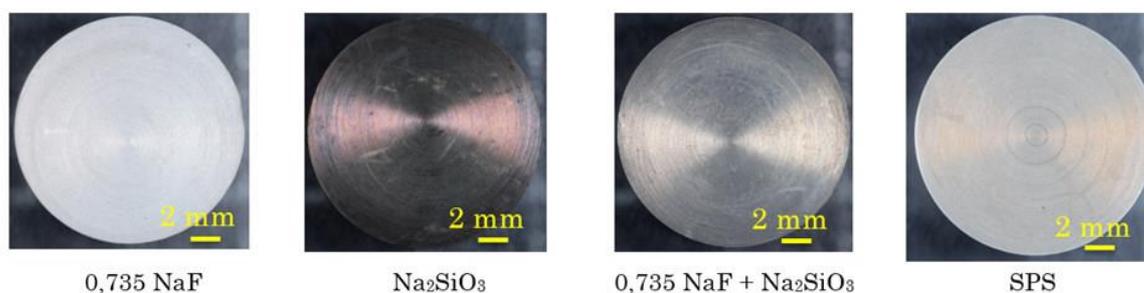


Figure 3-5 : Surface des échantillons de Mg-Zr après 28 jours d'exposition à différentes solutions alcalines à pH 12,5.

La répartition des produits de corrosion formés sur chacun des échantillons est macroscopiquement uniforme, étant donné l'homogénéité de la coloration des surfaces. Ces produits ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

a) Solutions : 0,735 NaF, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> et 0,735 NaF + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

La Figure 3-6 contient les diffractogrammes de la surface des échantillons après 28 jours d'exposition aux solutions contenant des fluorures et des silicates.

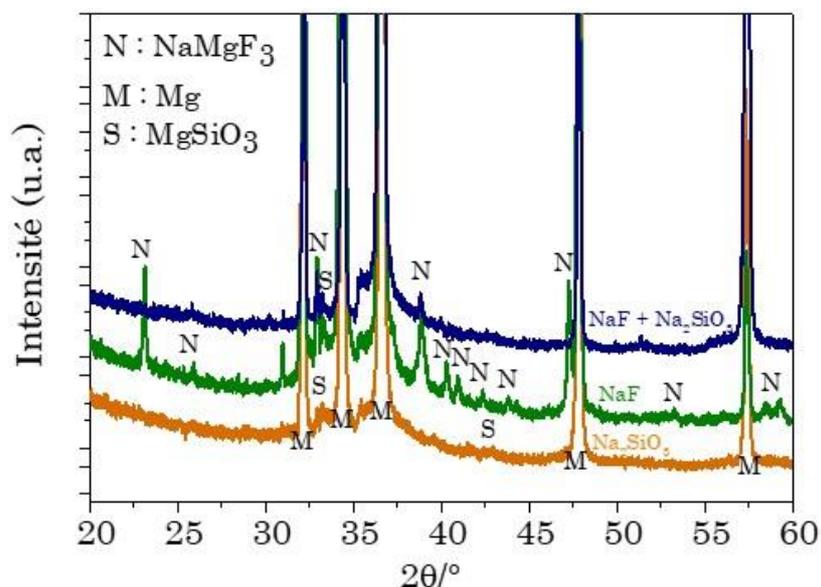


Figure 3-6 : Diffractogrammes de la surface de Mg-Zr après 28 jours d'exposition à différentes solutions alcalines.

En présence de 0,735 mol.L<sup>-1</sup> de NaF, la Neighborite (NaMgF<sub>3</sub>) est le seul composé identifié en plus du substrat métallique de magnésium.

En présence de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, les diffractogrammes montrent essentiellement le magnésium, avec certains pics correspondant à MgSiO<sub>3</sub>. Ces pics sont peu nombreux, deux seulement, et très larges, ce qui semble indiquer que la couche est très fine et mal cristallisée. Quand les deux ions sont en solution (courbe bleue), les pics majeurs correspondant à NaMgF<sub>3</sub> sont observés, mais leurs intensités sont plus faibles qu'en présence de NaF seul.

La Figure 3-7 contient les micrographies MEB et les quantifications EDS effectuées sur la surface des échantillons exposés à la solution de 0,735 NaF et Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

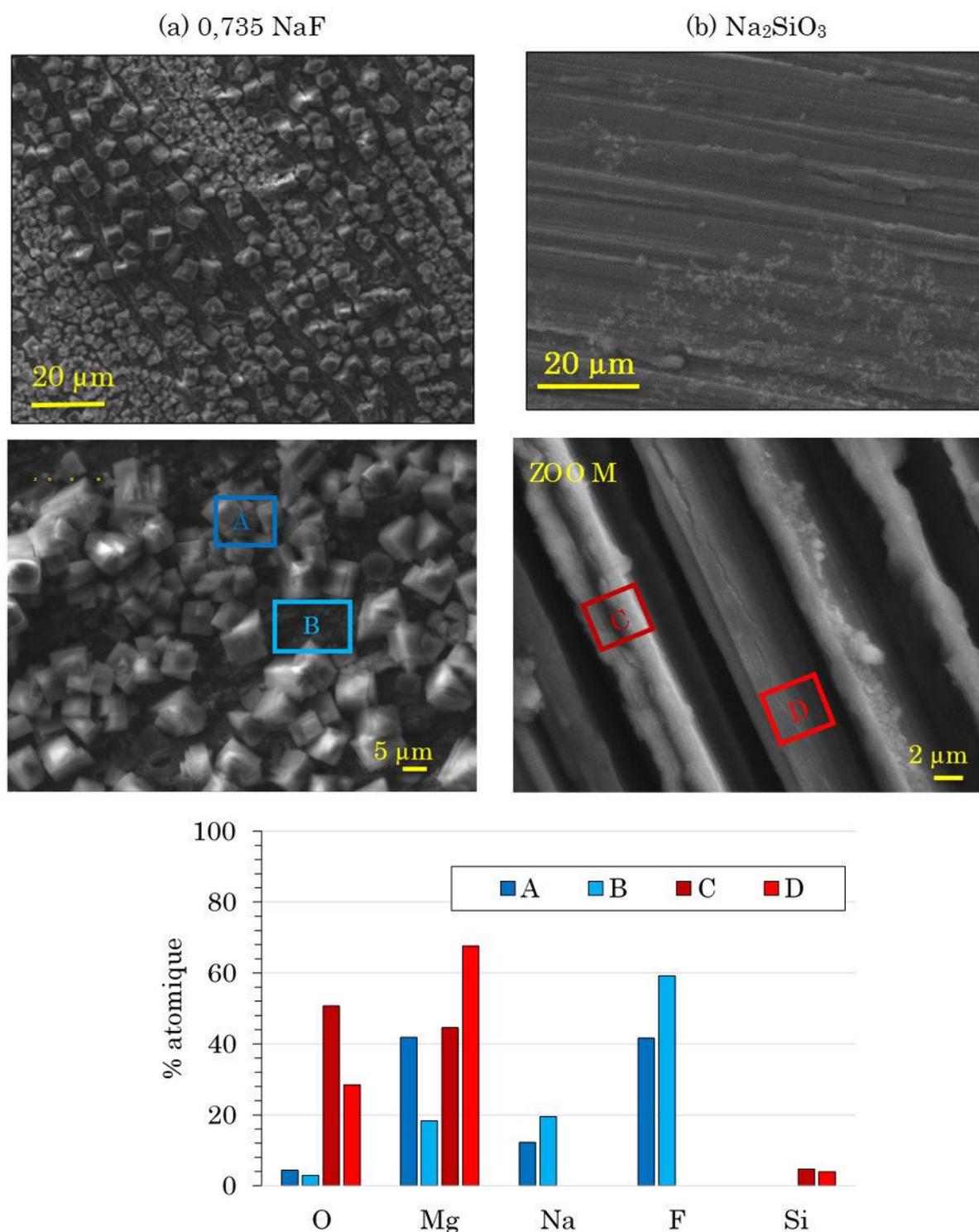


Figure 3-7 : Micrographie MEB et analyse EDS après 28 jours d'immersion dans les solutions de 0,735 NaF et Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> à pH 12,5.

La morphologie du composé formé en présence de 0,735 mol.L<sup>-1</sup> de NaF (Figure 3-7 (a)), ainsi que les rapports atomiques entre Mg, Na et F, quantifiés en EDS, correspondent à la Neighborite [149], [151], [156].

L'identification du produit formé dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Figure 3-7(b)) a été par contre très perturbée par le signal du substrat de magnésium. Les stries de polissage espacées d'environ  $5\mu\text{m}$  sont encore très visibles, ce qui correspond à la taille des grains du grade #4000 utilisé pour la préparation des échantillons. Cela confirme l'épaisseur très fine de cette couche.

D'après Fukuda et coll. [178], l'ajout de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dans des solutions alcalines de KOH diminue les densités de courant anodiques de l'alliage Mg-Al-Zn. Selon eux, la couche formée dans ces solutions était composée d'un faible pourcentage de silicium sous forme de  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (< 5% at.), le  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  étant le composé principal.

L'analyse élémentaire de la surface corrodée de nos échantillons indique la présence de silicates en faible quantité <5% at. et/ou de faible épaisseur. De plus, la forte proportion de magnésium et d'oxygène, indique la présence de  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Le signal du magnésium doit néanmoins être attribué pour une large part au métal sous la couche de produits de corrosion de faible épaisseur.

La caractérisation des films formés en présence de NaF et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  a montré l'apparition de quelques zones contenant du  $\text{NaMgF}_3$ , avec prédominance d'une très fine couche contenant magnésium, oxygène et 5% at. de silicium (Figure 3-8).

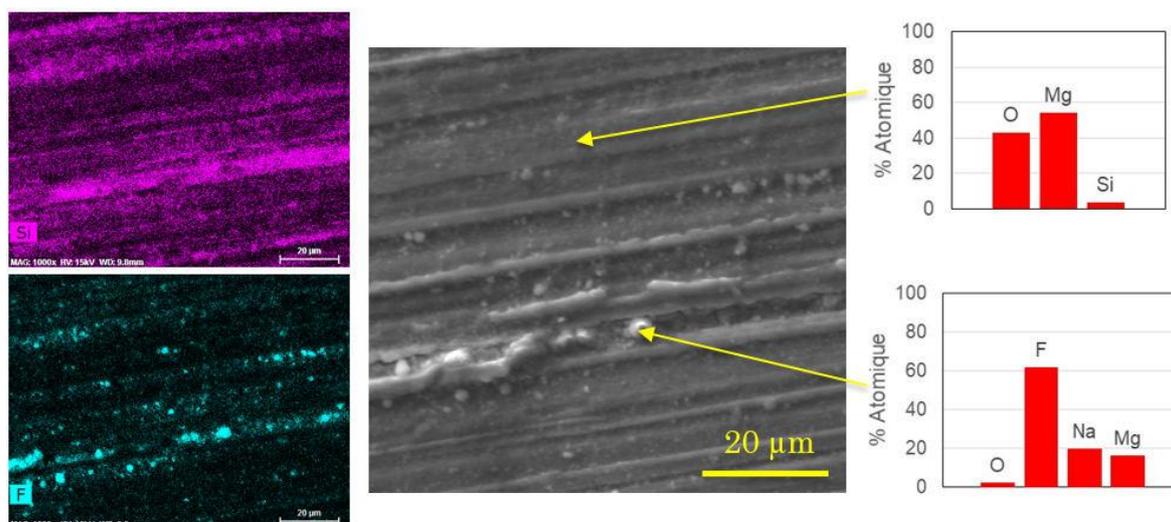


Figure 3-8 : Micrographie MEB et quantification EDS de la surface de Mg-Zr après 28 jours d'immersion dans la solution 0,735 NaF +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

La caractérisation de la coupe transversale de cet échantillon a permis d'identifier la structuration du film formé dans cette solution : le  $\text{NaMgF}_3$  se présente majoritairement en couche interne et les silicates de magnésium en couche externe (Figure 3-9). L'épaisseur de cette couche varie entre 2 et  $5\mu\text{m}$ .

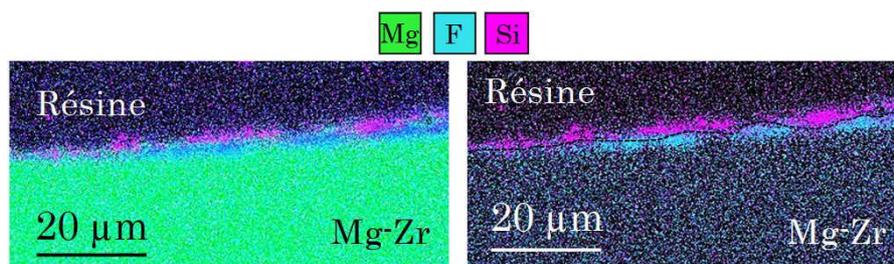


Figure 3-9 : Analyse élémentaire en MEB-EDS sur une coupe en profondeur de Mg-Zr exposé à une solution de NaF+Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> pendant 28 jours.

Les produits formés dans cette solution ont été également caractérisés après 90 jours d'immersion, afin d'analyser comment cette couche évolue au cours du temps. La Figure 3-10 contient la micrographie MEB, ainsi que le pourcentage des éléments quantifiés en EDS.

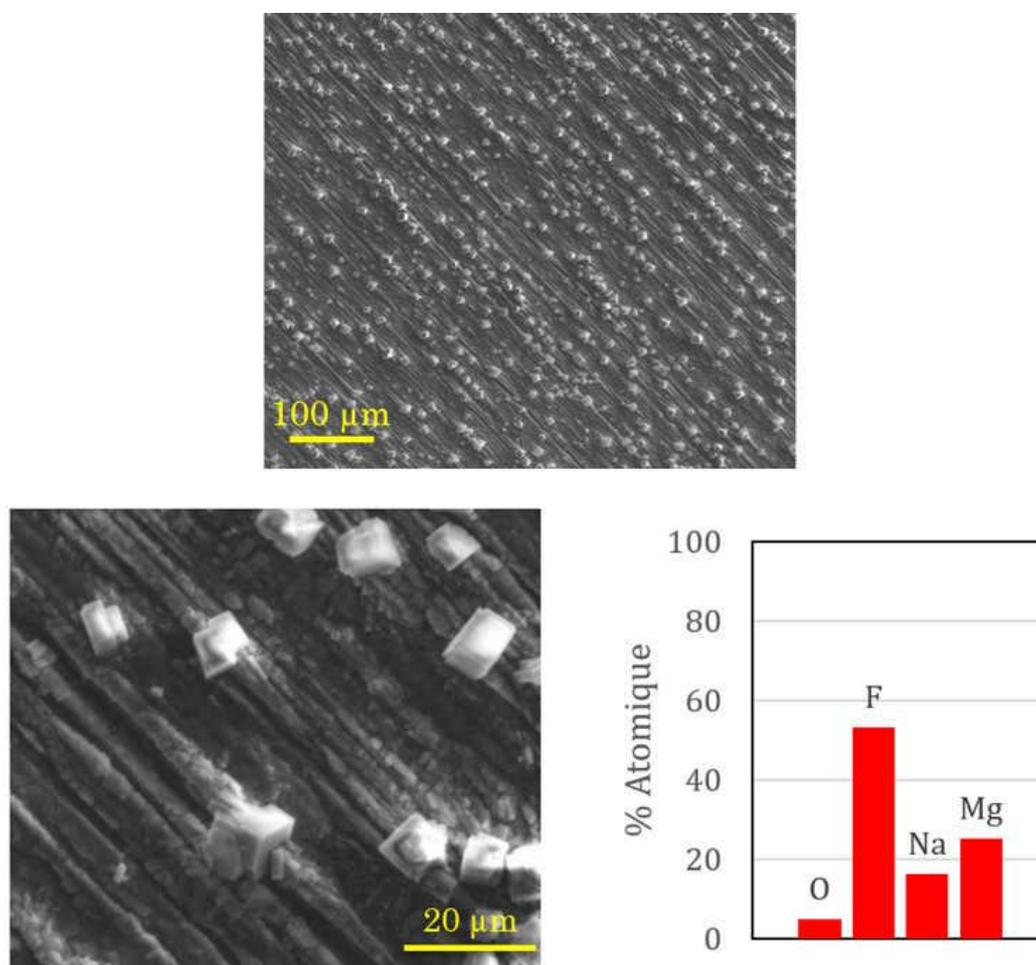


Figure 3-10 : Micrographie MEB et quantification EDS de la surface des échantillons de Mg-Zr exposés à la solution de 0,735 NaF + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> à 90 jours.

La morphologie, ainsi que la composition chimique des produits, indiquent la formation de NaMgF<sub>3</sub> sur toute la surface externe des échantillons après 90

jours. À 28 jours d'immersion, ce composé était déjà visible sur certaines zones de la surface (Figure 3-8), mais surtout concentré en dessous de la couche de silicates.

Cette nouvelle caractérisation montre que la couche formée par les fluorures continue à se développer après 28 jours d'immersion, en finissant par recouvrir toute la surface externe du magnésium après 90 jours.

*b) Solution porale synthétique de géopolymère (SPS)*

Les résultats suivants concernent la caractérisation des films formés après 90 jours d'immersion dans la solution interstitielle synthétique de géopolymère (Figure 3-11).

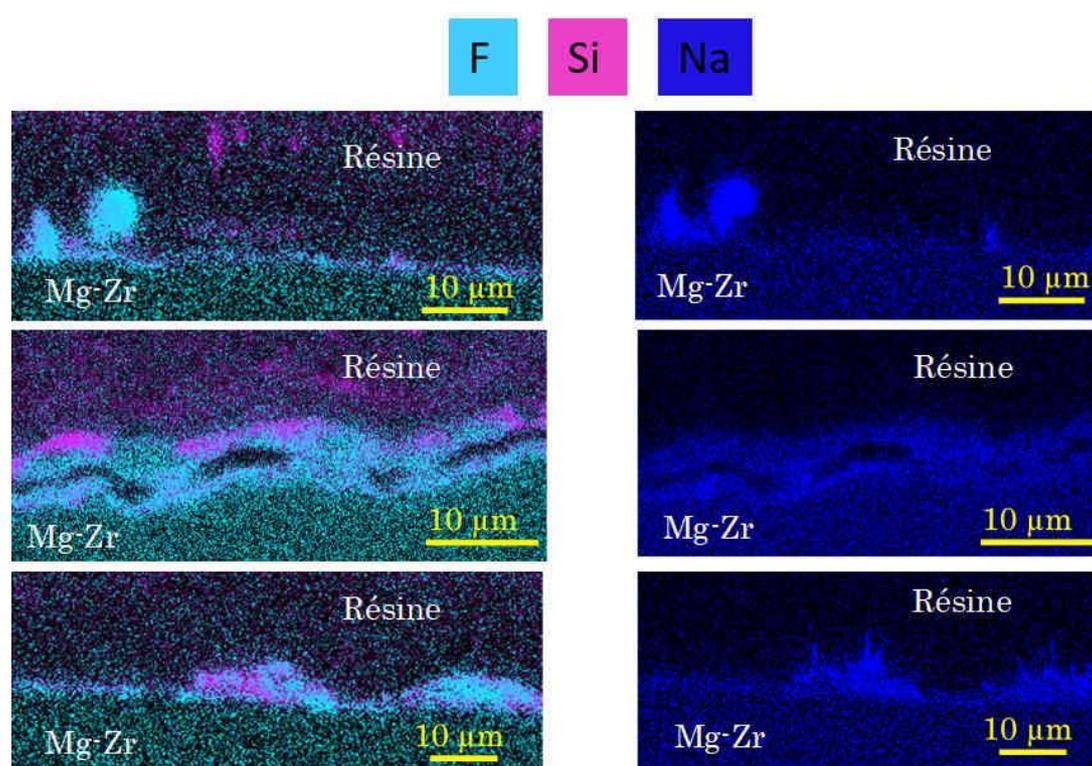


Figure 3-11 : Caractérisation des produits formés sur la surface du magnésium après 90 jours d'immersion dans la solution porale synthétique de géopolymère en corrosion généralisée.

La composition de cette couche est similaire à celle des échantillons exposés simultanément à la solution de  $\text{NaF} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Selon la même observation faite précédemment, la couche de  $\text{NaMgF}_3$  continue à se développer pour des durées d'immersion longues, et se mélange à celle contenant des silicates. L'épaisseur de cette couche n'est pas uniforme. Elle varie entre 1 et 8  $\mu\text{m}$ .

### Discussion sur les mécanismes de corrosion en présence des ions fluorures et silicates

Les ions fluorures et silicates sont connus pour être des inhibiteurs anodiques, c'est-à-dire que ces ions migrent vers les régions anodiques de la surface de l'anode et réagissent avec les cations métalliques pour former un film protecteur [149], [151], [153], [178].

Cette limitation de la réaction anodique a été mise en évidence par les courbes de polarisation et par les caractérisations MEB, EDS et DRX, qui montrent que ces éléments, F et Si, se retrouvent dans les couches formées à la surface du magnésium.

Après 24 heures d'immersion, la vitesse de corrosion plus faible observée en présence des silicates seuls montre qu'initialement ces ions peuvent être responsables de la diminution de la vitesse de corrosion du magnésium dans les électrolytes composés (fluorure + silicate).

Cependant, les vitesses de corrosion calculées après 72 heures d'immersion, ainsi que la caractérisation de la surface de Mg-Zr après 90 jours d'immersion, indiquent que les fluorures sont prépondérants pour maintenir des vitesses de corrosion faibles pour des temps d'immersion plus longs.

Les analyses MEB-EDS montrent qu'après 28 jours au contact de la solution de NaF + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, la Neighborite se présente principalement au-dessous de la couche contenant des silicates, à la surface du magnésium. Cet ordre peut être déduit de l'enthalpie de formation de chaque produit – -1716 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le NaMgF<sub>3</sub> [179], -2173 kJ mol<sup>-1</sup> pour le Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> [180] et -3089 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le MgSiO<sub>3</sub> [181]. Ainsi, la couche contenant des fluorures est la première à se former, suivie par la couche de silicates.

Cependant, cette couche contenant des silicates peut être poreuse [182] ou contenir des fissures [152]. En replaçant cela dans notre contexte, la présence d'une couche poreuse contenant des silicates permet à la couche interne de Neighborite de se développer au cours du temps d'immersion. Cela expliquerait le fait qu'après 90 jours, toute la couche externe du magnésium est composée par le NaMgF<sub>3</sub>.

Les données de la littérature montrent que la formation de la Neighborite se produit en deux étapes, en fonction du niveau de corrosion (concentration des ions Mg<sup>2+</sup> en solution) et de la concentration de NaF présent dans le système [156].

Des études indiquent qu'à des concentrations élevées en NaF (cas des solutions à 0,735 mol.L<sup>-1</sup>), une couche initialement formée par MgF<sub>2</sub> est convertie en NaMgF<sub>3</sub> [9], [10]. Au cours de ce processus, le fluorure de sodium est incorporé dans le réseau cristallin de MgF<sub>2</sub>, provoquant une transformation de phase et un changement dans l'arrangement cristallographique. Ce mécanisme est soutenu également par l'enthalpie de formation de ces produits à 298 K, qui est de -1124 kJ.mol<sup>-1</sup> pour MgF<sub>2</sub> [183], et -1716 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le NaMgF<sub>3</sub> [179]. Néanmoins,

cette étape de transition de  $MgF_2$  en  $NaMgF_3$  n'a pas pu être identifiée dans ce chapitre.

Par ailleurs, il existe certaines divergences sur la concentration optimale de NaF requise pour obtenir les cinétiques de corrosion les plus faibles [146], [150], [154], [155]. Etant donné l'importance de ces ions dans le processus de corrosion du magnésium, la partie suivante de ce manuscrit a pour but d'élucider le mécanisme de corrosion du magnésium en fonction de la concentration de fluor en solution.

### 3.1.3. Impact de l'ajout de NaF

Dans les cas précédents, le potentiel de corrosion semblait être stable après 24 heures d'immersion dans les solutions. Cependant, il a été constaté qu'il évoluait lentement jusqu'à ce qu'il se stabilise complètement après 72 heures. Sur la base de cette constatation, une durée d'immersion de 72 heures a été choisie avant la réalisation de toutes les courbes de polarisation.

La Figure 3-12 présente les courbes de polarisation dans des solutions contenant différentes concentrations de NaF. Le pH a été fixé à 12,5 à l'aide de NaOH. Le Tableau 3-2 donne le potentiel, la densité de courant, la vitesse de corrosion pour toutes les conditions d'essai.

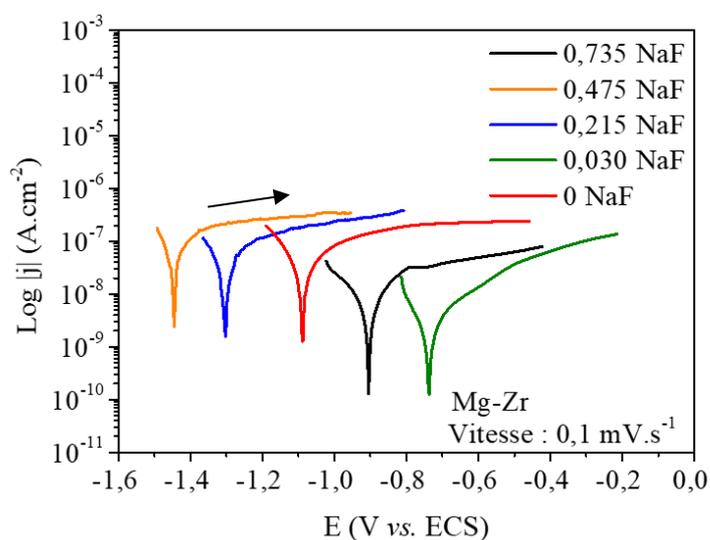


Figure 3-12 : Courbes de polarisation du magnésium dans des solutions alcalines à différentes concentrations de NaF.

Tableau 3-2 :  $E_{\text{corr}}$ ,  $j_{\text{corr}}$  et  $v_{\text{corr}}$  calculés à partir des courbes de polarisation du magnésium en présence et absence de NaF.

	$E_{\text{corr}}$ (V vs. ECS)	$j_{\text{corr}}$ (A.cm <sup>-2</sup> )	$v_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m.an}^{-1}$ )
0 NaF	-1,09	$8,76 \times 10^{-8}$	$2,00 \pm 0,00$
0,030 NaF	-0,74	$3,79 \times 10^{-9}$	$0,09 \pm 0,01$
0,215 NaF	-1,31	$4,82 \times 10^{-8}$	$1,30 \pm 0,28$
0,475 NaF	-1,45	$3,94 \times 10^{-7}$	$9,51 \pm 0,70$
0,735 NaF	-0,91	$1,57 \times 10^{-8}$	$0,37 \pm 0,03$

L'addition de NaF, même en faible quantité, diminue considérablement la vitesse de corrosion du magnésium, en passant de 2 à 0,09  $\mu\text{m.an}^{-1}$  pour 0,03 mol.L<sup>-1</sup> de NaF. Par contre, il existe des plages de concentration de NaF plus efficaces pour diminuer la vitesse de corrosion : moins de 0,215 mol.L<sup>-1</sup> et plus de 475 mol.L<sup>-1</sup>. La concentration de NaF la moins efficace pour diminuer la corrosion est celle de 0,475 mol.L<sup>-1</sup>.

Heakal et coll. considèrent que les électrolytes contenant moins de 0,3 mol.L<sup>-1</sup> de NaF sont idéales pour diminuer la corrosion du magnésium [149]. Dans le cas des études de Xu et coll., c'est l'électrolyte contenant 0,03 mol.L<sup>-1</sup> de NaF qui a généré la vitesse de corrosion la plus faible [148]. Par contre, ces études étaient limitées à des concentrations maximales de 0,3 et 0,05 mol.L<sup>-1</sup> de NaF, ne permettant pas de vérifier une éventuelle deuxième concentration optimale, comme c'est le cas de notre étude, qui montre que pour 0,735 mol.L<sup>-1</sup> de NaF la vitesse de corrosion est également faible.

La Figure 3-13 présente les photos des échantillons après les essais de polarisation.

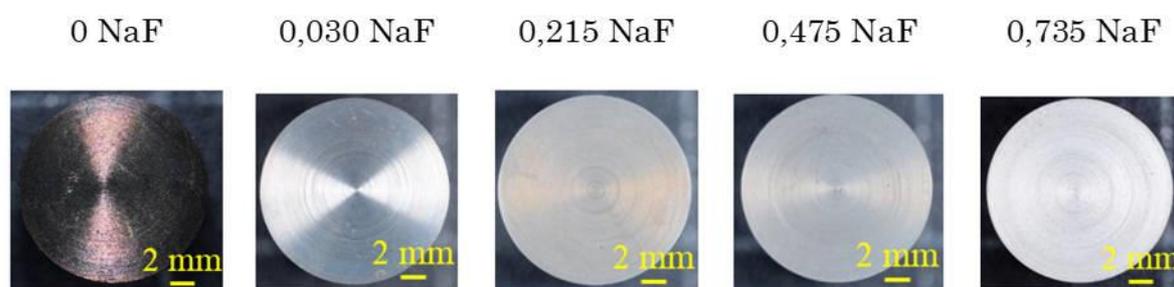


Figure 3-13 : Photos des échantillons de Mg-Zr après les essais de polarisation potentiodynamique dans des solutions contenant différentes concentrations de NaF.

L'état de la surface des échantillons laisse penser que la différence au niveau des vitesses de corrosion peut être liée au type de produit de corrosion formé. Pour comparer les produits formés sur la surface du magnésium, des analyses MEB-EDS et DRX ont été effectuées.

Comme dans la section précédente (§3.1.2), les échantillons ont été caractérisés après immersion pendant 28 jours dans les mêmes solutions utilisées pour les essais de polarisation. La Figure 3-14 montre les diffractogrammes de la surface de Mg-Zr après cette période.

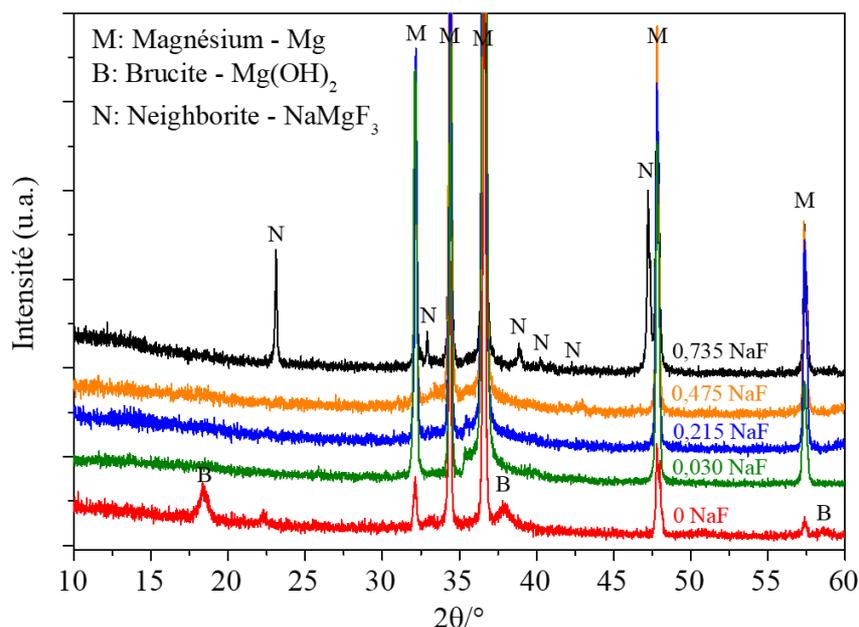


Figure 3-14 : Diffractogrammes de la surface de Mg-Zr après 28 jours d'immersion dans des solutions contenant différentes concentrations de NaF.

Ces résultats ont permis d'identifier les produits formés en absence et en présence de  $0,735 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaF – la Brucite et la Neighborite respectivement. La difficulté d'identifier par DRX les couches formées pour les autres concentrations est liée à leurs épaisseurs.

La caractérisation de la morphologie et de la composition chimique élémentaire des produits a été effectuée *via* des analyses MEB-EDS. La Figure 3-15 et la Figure 3-16 présentent les micrographies de la surface de chaque échantillon et les résultats de l'analyse EDS.

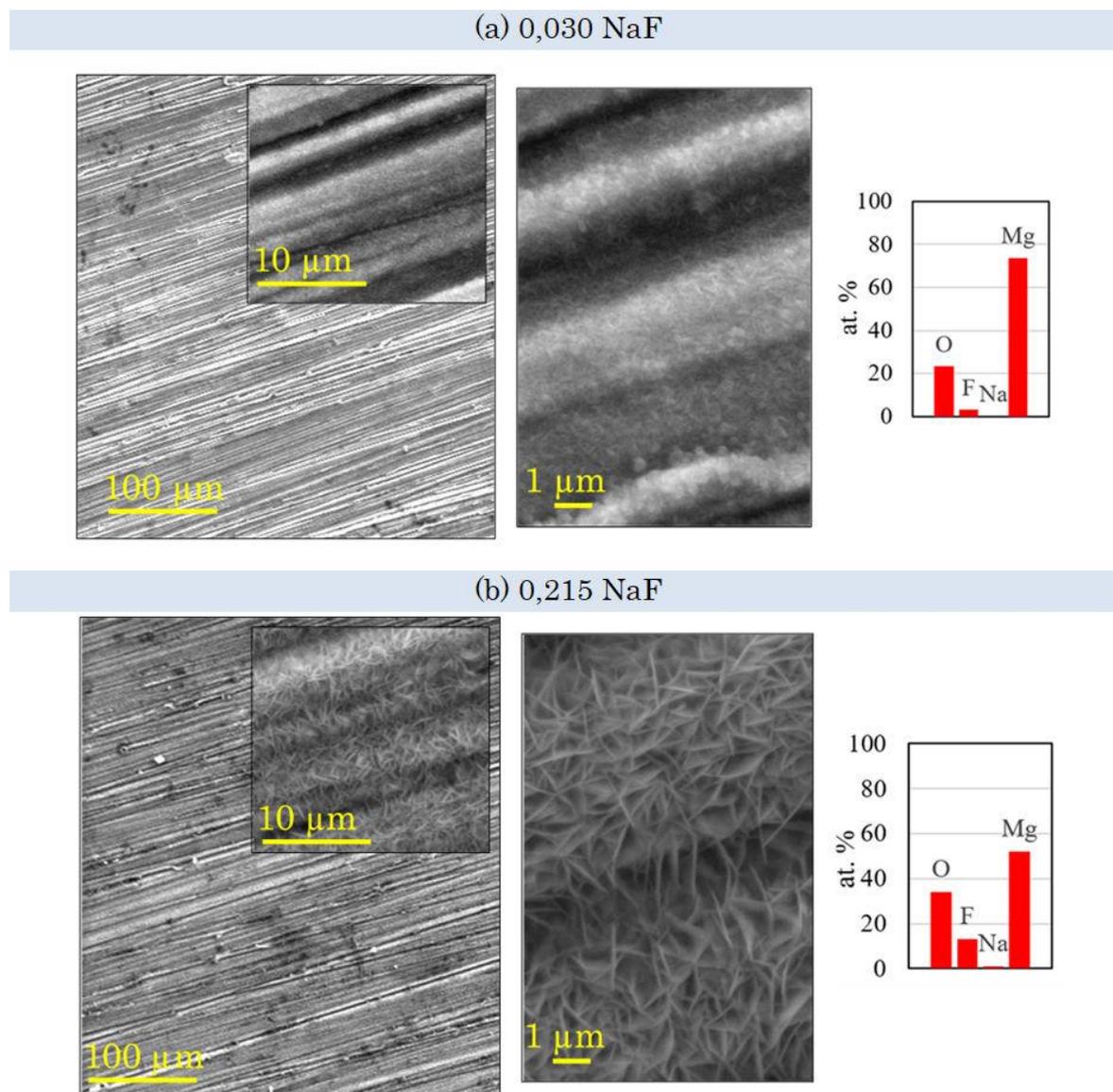


Figure 3-15 : Analyses MEB-EDS des produits formés à la surface du magnésium exposé à :  
 (a) 0,03 et (b) 0,215 mol.L<sup>-1</sup> de NaF pendant 28 jours.

De faibles concentrations de NaF, comme dans le cas de 0,030 mol.L<sup>-1</sup> de NaF, induisent la formation d'une couche très fine, contenant essentiellement du magnésium, de l'oxygène et peu de fluor (Figure 3-15 (a)). Cette couche est apparemment plus fine que la poire d'interaction de l'analyse EDS ( $\approx 1\mu\text{m}$ ). Ainsi, la quantification EDS englobe donc la très fine couche de fluorure, l'oxyde/hydroxyde de magnésium et essentiellement le substrat de magnésium. Avec le grandissement maximum utilisé au MEB, il n'a pas été possible d'identifier une morphologie bien définie pour cette couche.

La couche formée en présence de 0,215 mol.L<sup>-1</sup> de NaF (Figure 3-15 (b)) présente 12-15% at. de F et 1% at. de Na dans sa composition. Elle est également peu épaisse (les stries de polissage sont toujours visibles). Néanmoins, une morphologie bien définie a été identifiée sur l'ensemble de l'échantillon. Les

cristaux observés se présentent sous forme de plaquettes enchevêtrées et orientées orthogonalement à la surface métallique. Cette structure comporte de nombreux vides entre les plaquettes.

Cette couche a une composition similaire à celle trouvée sur l'échantillon immergé dans la solution à  $0,475 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaF (Figure 3-16(a)), avec une légère différence sur la taille des cristallites. Après immersion dans la solution  $0,215 \text{ NaF}$ , la taille des cristallites qui composent la couche sur le magnésium est de  $1 \mu\text{m}$ . Dans le cas de la solution  $0,475 \text{ NaF}$ , la taille varie entre  $0,5$  et  $2 \mu\text{m}$ .

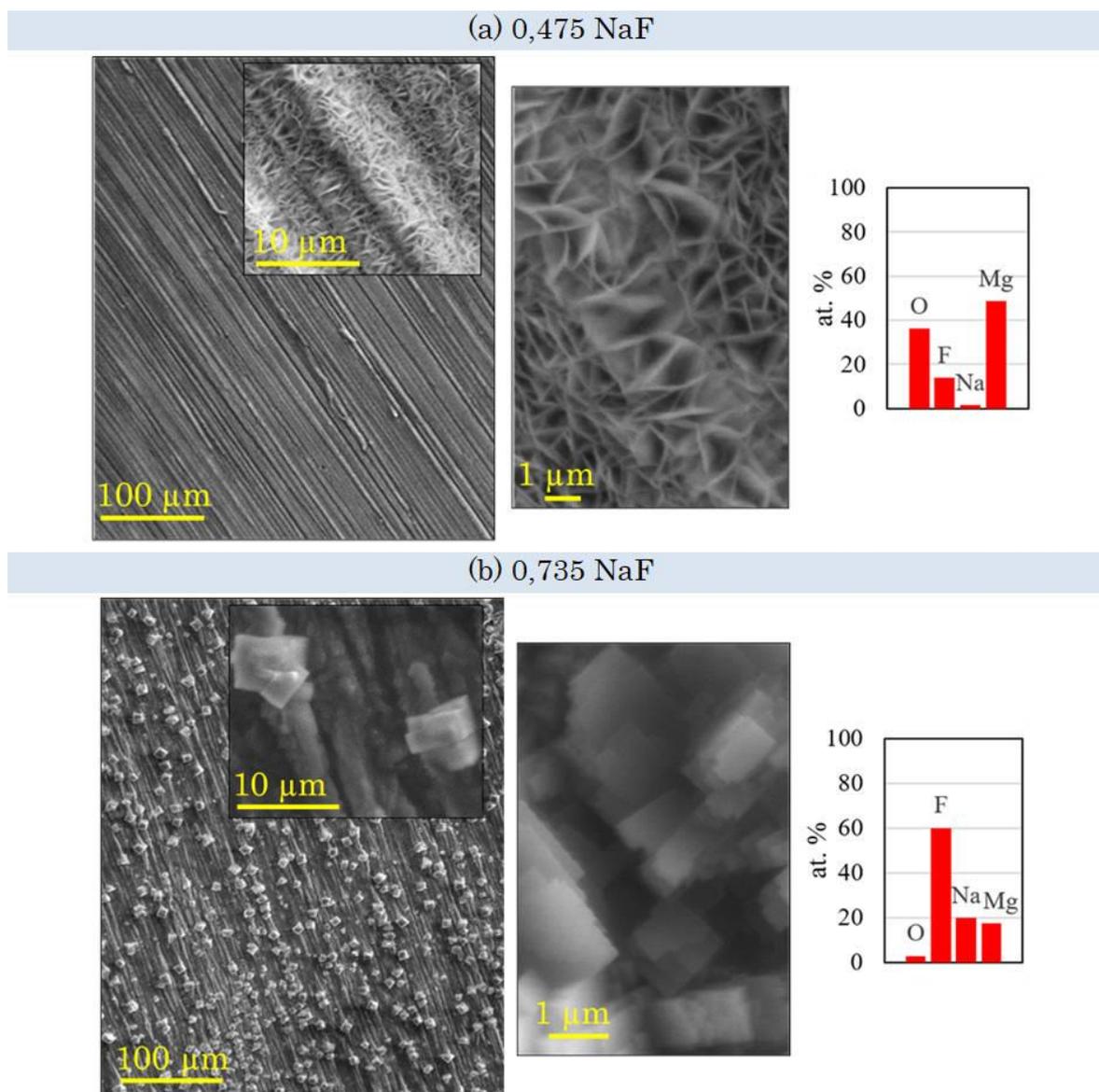


Figure 3-16 : Analyses MEB-EDS des produits formés à la surface du magnésium exposé à (a)  $0,475$  et (b)  $0,735 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaF pendant 28 jours.

La morphologie et la composition de la couche formée à  $0,735 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaF diffèrent complètement des autres, et correspondent uniquement à la Neighborite. Ces nouveaux résultats de caractérisation montrent qu'il ne suffit pas que NaF

soit présent dans la solution pour que cette couche de  $\text{NaMgF}_3$  se forme. Il faut que la concentration en  $\text{NaF}$  soit suffisamment élevée.

De plus, cette modification de la composition chimique et de la morphologie de ces couches peut expliquer les variations des vitesses de corrosion montrées par les courbes de polarisation.

#### Discussion sur les mécanismes de corrosion en présence des ions fluorures

Les informations issues de la littérature montrent que des faibles concentrations de  $\text{NaF}$  ( $< 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ) en solution induisent la formation d'une couche de  $\text{MgF}_2$ , généralement nanométrique, ce qui rend son identification difficile [156], [184]. Cette description semble correspondre à la couche formée dans la solution à  $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaF}$ . La vitesse de corrosion du magnésium dans cette solution est 96% plus faible que dans la solution de  $\text{NaOH}$  à pH 12,5. Cela montre qu'elle a de bonnes propriétés protectrices.

Le  $\text{MgF}_2$  peut toutefois subir certaines transformations morphologiques et structurales dues aux conditions expérimentales et à la concentration de  $\text{NaF}$  ajoutée à la solution [157], [158], ce qui peut avoir une conséquence directe sur les vitesses de corrosion. C'est le cas des solutions à  $0,215$  et  $0,475 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaF}$ . Ces couches ont été clairement modifiées suite à l'augmentation de la concentration de  $\text{NaF}$ . Celles-ci se sont révélées moins efficaces que les précédentes pour réduire la vitesse de corrosion.

La vitesse de corrosion mesurée en présence de  $0,735 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{NaF}$  est l'une des plus faibles de cette étude. Cela montre que la couche de  $\text{NaMgF}_3$  a également de bonnes propriétés protectrices.

Un schéma de la formation des produits de corrosion à la surface du magnésium en fonction de la concentration de  $\text{NaF}$  et son impact sur les vitesses de corrosion est présenté sur la Figure 3-17. L'efficacité de la protection des films est liée à la concentration des ions  $\text{F}^-$  disponibles au voisinage des zones anodiques pendant le processus de corrosion/inhibition.

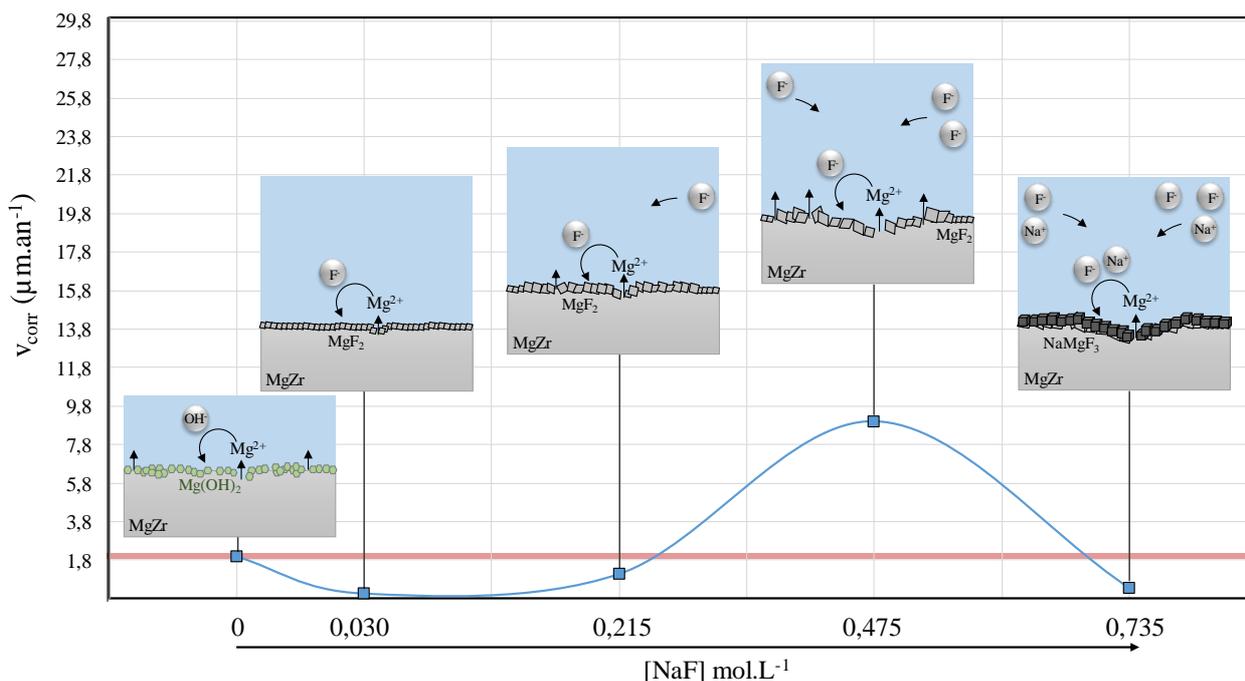


Figure 3-17 : Proposition pour le processus de formation des films à la surface du magnésium en absence et présence de NaF et son impact sur les vitesses de corrosion.

Dans la solution à 0,03 mol.L<sup>-1</sup> de NaF, les ions F<sup>-</sup> à proximité des zones corrodées se combinent avec les ions Mg<sup>2+</sup> pour former une couche de MgF<sub>2</sub>. Selon les travaux de Heakal et coll. [149], la formation de MgF<sub>2</sub> peut également être le résultat d'une réaction entre l'hydroxyde de magnésium, initialement formé à pH alcalin, et les ions fluorures présents dans la solution ( $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{F}^- \rightarrow \text{MgF}_2 \downarrow + 2 \text{OH}^-$ ). Cette couche s'est montrée efficace pour diminuer la vitesse de corrosion.

L'augmentation de la concentration de F<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup> disponibles pour la réaction au-delà d'une certaine valeur (0,215 mol.L<sup>-1</sup>) peut dégrader la couche de protection initialement formée [150]. Ce film peut subir des transformations structurales ou chimiques, ne possédant pas nécessairement les mêmes propriétés protectrices - des couches poreuses de MgF<sub>2</sub> ont été déjà répertoriées dans la littérature, qui sont moins efficaces pour contrôler la corrosion [151], [185].

Si la première couche de MgF<sub>2</sub> n'empêche pas totalement la corrosion du magnésium, les ions Mg<sup>2+</sup> continuent de réagir avec les ions F<sup>-</sup> au voisinage de la zone anodique, générant un gradient de concentration et stimulant la migration d'autres ions F<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup> vers les zones corrodées. La couche initialement formée par MgF<sub>2</sub> peut alors évoluer en NaMgF<sub>3</sub> [149], [151], [156]. Néanmoins, une certaine concentration est nécessaire pour que cette transformation se produise [156], et celle-ci doit être supérieure ou égale à 0,735 mol.L<sup>-1</sup> dans cette étude.

Pour l'échantillon 0,475 NaF, la concentration de fluorure présent dans la solution a été suffisante pour modifier le film de  $MgF_2$  initialement formé, permettant l'augmentation de la corrosion, mais pas assez élevée pour induire la formation de  $NaMgF_3$ . Parmi les concentrations étudiées, seule celle à  $0,735 \text{ mol.L}^{-1}$  a permis la formation de ce produit.

Cette étude démontre que des concentrations faibles et élevées de  $F^-$  sont bénéfiques pour réduire la corrosion, et que l'ajout d'un excès de NaF assure la formation de  $NaMgF_3$ , si le niveau de corrosion augmente.

La composition chimique des films s'est montrée globalement homogène sur la surface des échantillons, car dans les solutions alcalines modèles, les ions fluorures diffusent rapidement, plus facilement que dans les milieux cimentaires. Cette étude préliminaire a donc permis de mieux comprendre les mécanismes d'action de ces ions en solution, mais elle n'est qu'une étape dans la compréhension des mécanismes à l'œuvre dans les liants hydrauliques dont les essais sont nécessaires.

## **3.2. Corrosion galvanique de Mg-Zr/Graphite en milieu alcalin**

### **3.2.1. Réactions électrochimiques**

Tous les résultats obtenus jusqu'à présent ont montré que le pH, ainsi que la composition chimique des électrolytes, ont un impact sur la corrosion généralisée du magnésium.

Concernant l'oxygène, il joue un rôle principalement sur les réactions cathodiques. Cependant, en tenant compte du potentiel de corrosion très négatif du magnésium en milieu alcalin, la réaction cathodique prévue dans ces conditions est la réduction de l'eau.

Le couplage avec le graphite crée un nouvel équilibre dans lequel le magnésium devient l'anode et le graphite la cathode. Ainsi, afin de déterminer la réaction cathodique dans ce nouvel équilibre, le graphite a été polarisé cathodiquement en présence et en absence d'oxygène.

Ces courbes ont été effectuées après 24h d'immersion dans des solutions modèles de NaOH à pH 12,5, avec une vitesse de balayage de  $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$ . La teneur en oxygène dissous dans les solutions était de 6,52 ppm dans le milieu aéré et 0,3 ppm dans le milieu désaéré. Cette valeur de 0,3 ppm a été attribuée à l'oxygène résiduel qui est resté piégé dans la porosité du graphite, puisque dans le cas de la polarisation de Mg-Zr, cette valeur est restée à 0,01 ppm. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-18.

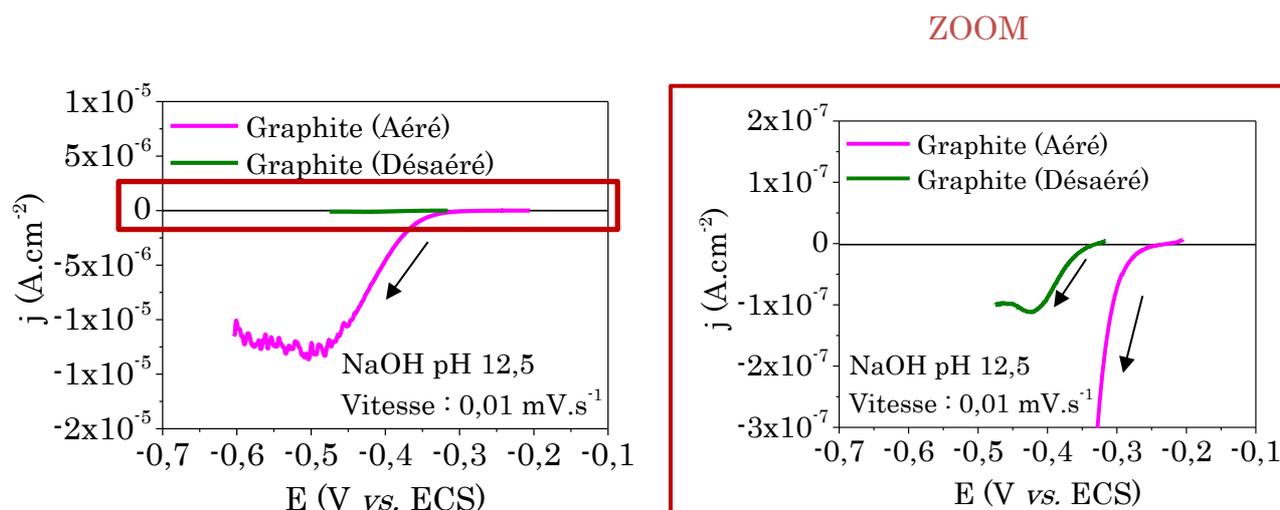


Figure 3-18 : Courbes de polarisation cathodiques du graphite en milieu aéré et désaéré.  
Solution de NaOH à pH 12,5.

Bien que l'oxygène n'influence pas la corrosion généralisée du magnésium, son impact peut être considérable dans le cas d'un couplage galvanique. Sur le graphite, la réaction cathodique est la réduction de l'oxygène ( $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 HO^-$ ), comme l'indique son potentiel de corrosion libre. Quand la concentration en oxygène est limitée, la courbe cathodique perd sa nature exponentielle au-delà d'un certain potentiel et un palier de courant est observé. La valeur de ce courant de palier cathodique est définie comme le courant limite cathodique [118]. Ce courant limite a été observé proche de  $-0,46 \text{ V vs. ECS}$  en milieu naturellement aéré et de  $-0,41 \text{ V vs. ECS}$  en milieu désaéré.

Ces résultats montrent que l'oxygène est un facteur limitant lorsque le magnésium est en situation de couplage galvanique avec le graphite. Cela est dû au changement de la réaction cathodique par rapport au cas sans couplage.

Les densités de courant de corrosion galvanique entre le magnésium et le graphite ( $j_{galv}$ ), ainsi que le potentiel de couplage ( $E_{galv}$ ), peuvent être prédits par l'outil de modélisation par éléments finis COMSOL Multiphysics®. Ce logiciel a été utilisé pour simuler le couplage galvanique en milieu naturellement aéré. La Figure 3-19 montre la géométrie choisie pour cette simulation.

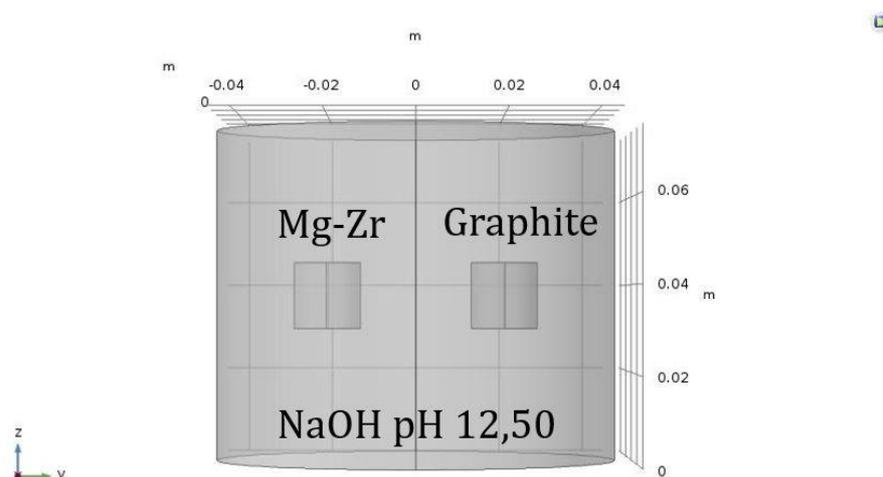


Figure 3-19 : Simulation du couplage galvanique entre Mg-Zr/Graphite (1/1) dans une solution de NaOH à pH 12,5 naturellement aéré.

Cette simulation a été effectuée en utilisant la loi d'Ohm ( $E = R \cdot I$ ) et les conditions limites anodiques et cathodiques données par l'équation de Butler-Volmer. L'utilisation de l'équation de Butler-Volmer peut paraître un peu simple pour décrire le processus de corrosion du magnésium. En effet, la littérature montre des mécanismes de corrosion relativement complexes en solution, à l'image des diagrammes d'impédance comportant souvent plusieurs constantes de temps [206]. Néanmoins, une étude préliminaire en impédance de la corrosion du magnésium dans le géopolymère a montré que cette corrosion pouvait être décrite par un circuit équivalent de Randles, ne comportant qu'une constante de temps [207]. Dans ces conditions, l'utilisation de l'équation de Butler-Volmer se justifie pour une description au premier ordre du processus de corrosion.

Les paramètres nécessaires pour résoudre cette équation (Tableau 3-3.) ont été estimés graphiquement à partir de la méthode des droites de Tafel, appliquée aux courbes de polarisation de Mg-Zr et du graphite. La valeur de  $R$  pour ce modèle correspond à la résistivité de la solution de NaOH à pH 12,5, soit  $0,46 \Omega \cdot m$ .

Tableau 3-3 : Paramètres de Butler-Volmer pour le Mg-Zr et le graphite : solution de NaOH naturellement aérée à pH 12,5.

	$E_{corr}$ (V vs. ECS)	$j_{corr}$ (A.cm <sup>-2</sup> )	$\beta_a$ (mV/déc)	$\beta_c$ (mV/déc)
Mg-Zr	-1,090	$9,81 \times 10^{-8}$	929	230
Graphite	-0,148	$8,77 \times 10^{-10}$	25,2	28,6

Les lignes de courant, ainsi que les résultats simulés, sont indiqués sur la Figure 3-20.

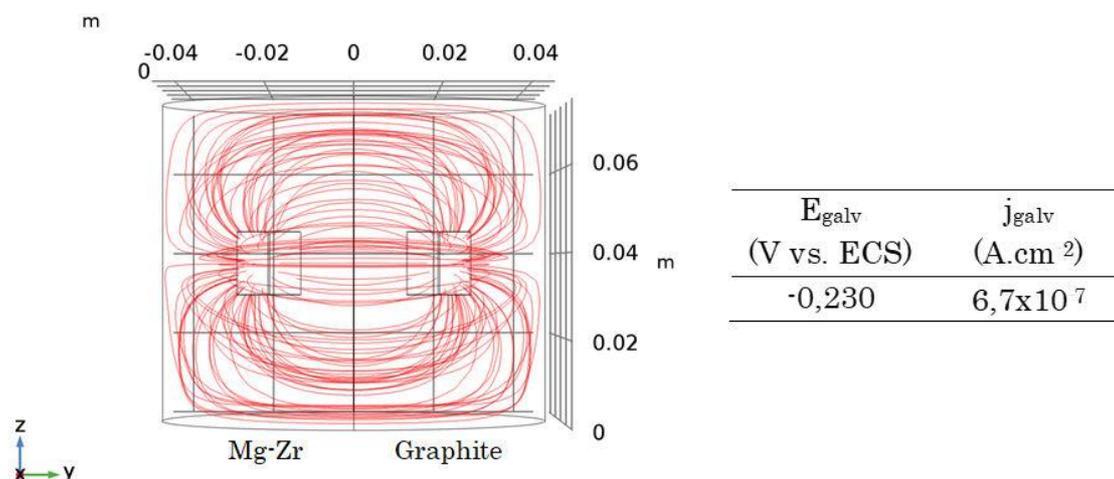


Figure 3-20 : Lignes de courant de corrosion pour le couplage galvanique Mg-Zr/Graphite à pH 12,5 et résultats simulés ( $E_{galv}$  et  $j_{galv}$ ).

Pour la vérification du modèle, des essais de couplage galvanique entre le Mg-Zr et le graphite ont été effectués en utilisant l'ampérométrie à résistance nulle (ou ZRA pour *Zero Resistance Ammeter*). La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux simulés est montrée sur la Figure 3-21. Les valeurs ont été comparées à 1 jour de couplage, car les courbes de polarisation, qui ont donné les valeurs d'entrée du modèle, ont été réalisées après 24h d'immersion dans la solution de NaOH.

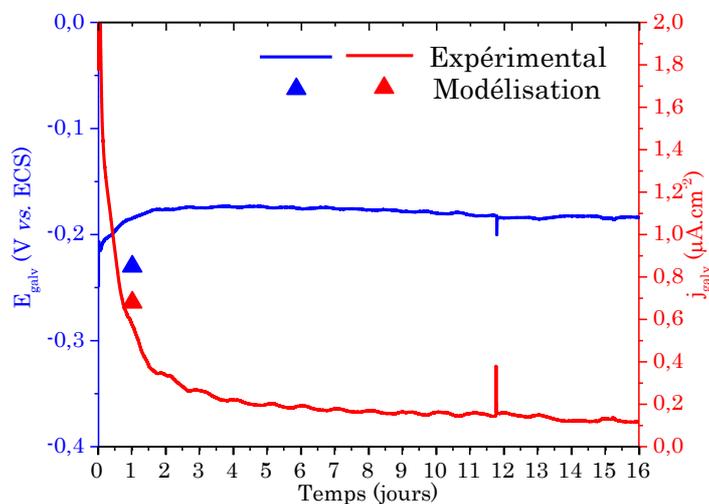


Figure 3-21 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés pour le couplage galvanique Mg-Zr/Graphite (1/1) dans une solution de NaOH à pH 12,5.

Il existe un bon compromis entre la densité de courant totale obtenue par le modèle et celle mesurée expérimentalement *via* ZRA à 1 jour. Par contre, comme la valeur de densité de courant simulée par le modèle est instantanée, elle ne prend pas en compte des changements qui peuvent se produire sur les électrodes au cours du temps, comme la formation de la Brucite sur la surface du magnésium.

La densité de courant expérimentale diminue dans les premières heures de couplage, pour se stabiliser après 3 jours à  $0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Cette diminution vient de la passivation du métal.

Le phénomène de passivation en milieu alcalin a été largement étudié dans le cas de la corrosion généralisée du magnésium et de ses alliages. Selon ces études, la passivation du magnésium est directement influencée par le pH [108], [136]–[138], [140]–[142]. Cependant, peu d'études portent sur l'effet du pH dans le cas d'un couplage galvanique. Ainsi, l'étape suivante consiste à étudier l'impact du pH sur la corrosion galvanique de Mg-Zr/Graphite.

### 3.2.2. Corrosion galvanique du couple Mg-Zr/Graphite : impact du pH

L'influence du pH a été évaluée dans le cas du couplage entre le magnésium et le graphite (rapport de surface 1/1), pour des temps atteignant 90 jours.

Les valeurs de pH choisies pour cette étude sont comprises entre 10,5 et 13,7. Cette gamme a été sélectionnée pour inclure le pH d'équilibre de la Brucite (10,5), de la solution porale de géopolymère (entre 11,9 et 12,5) et de la solution porale de laitier activée (13,7).

Le couplage a été effectué en utilisant la technique ZRA. Les densités de courant galvanique, ainsi que les potentiels de couplage mesurés pendant 90 jours sont exposés sur la Figure 3-22.

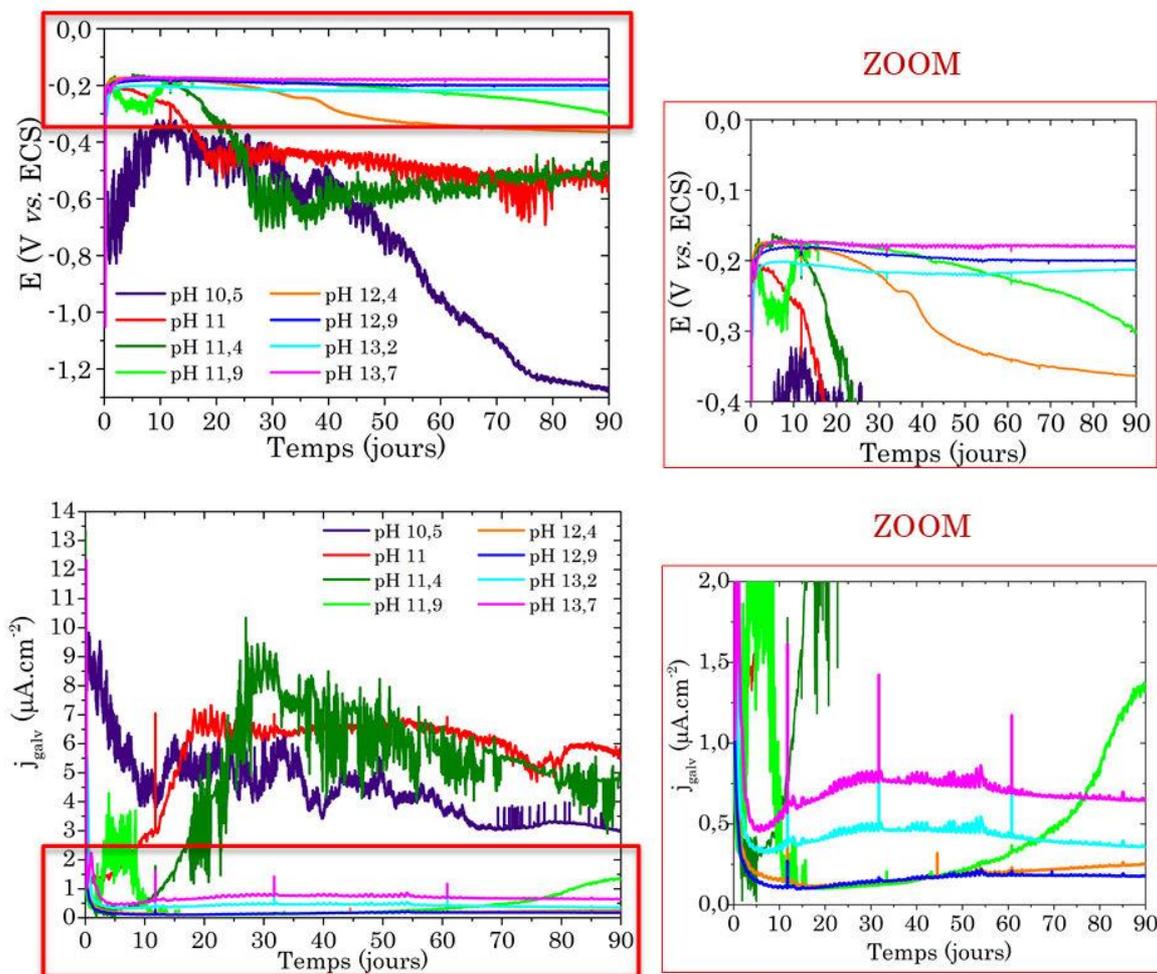


Figure 3-22 : Valeurs de densité de courant et potentiels de corrosion en fonction du temps de couplage entre le Mg-Zr et le graphite en mode ZRA dans des solutions de NaOH à différents pH.

A partir des valeurs de densité de courant galvanique ( $j_{galv}$ ), les vitesses de corrosion galvanique ont été calculées avec les hypothèses suivantes : la corrosion est supposée uniforme sur la surface du magnésium et deux électrons sont échangés dans le processus de corrosion. La Figure 3-23(a) compare les vitesses obtenues après 12 heures, 3, 28 et 90 jours de corrosion.

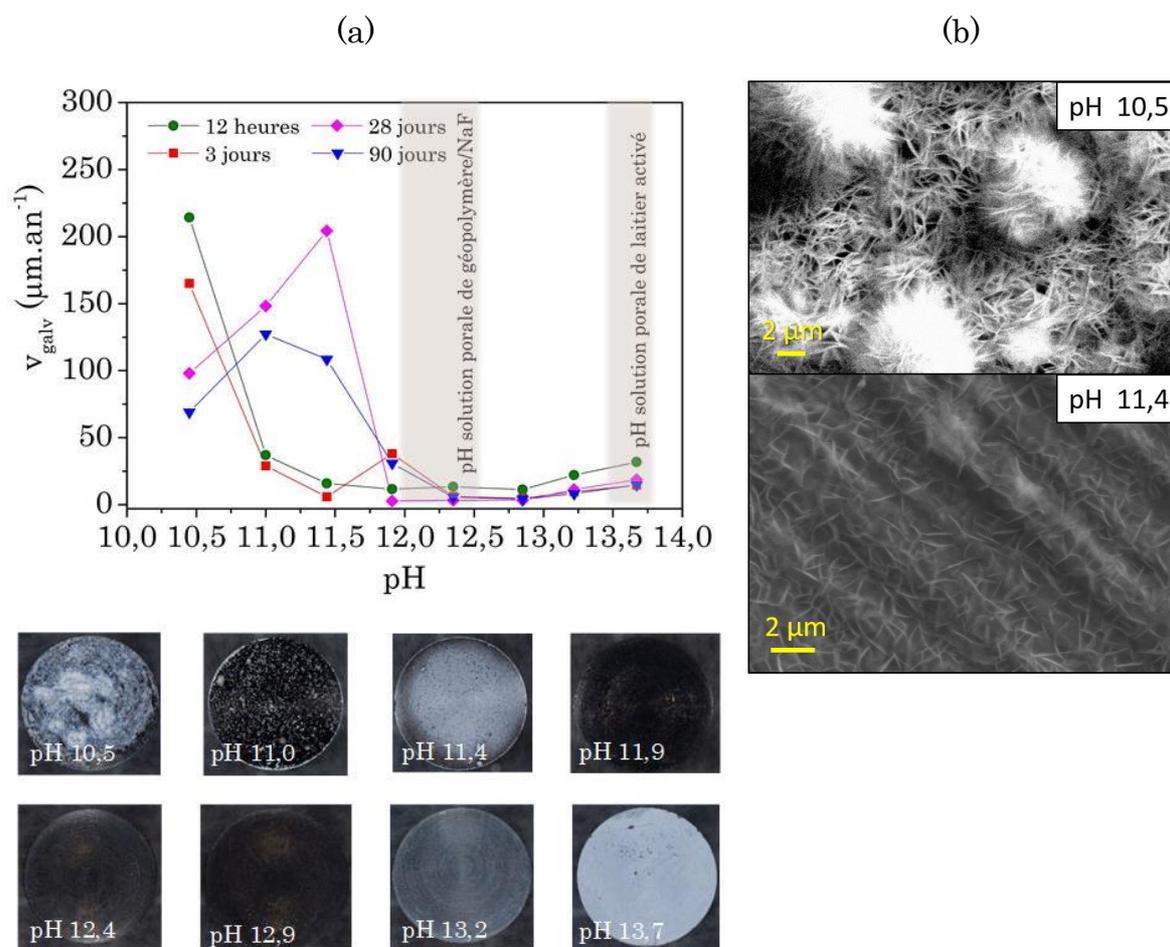


Figure 3-23 : (a) Comparaison entre les vitesses de corrosion à 12 heures, 3, 28 et 90 jours dans des solutions alcalines à différents pH et (b) morphologie des produits de corrosion formés à pH 10,5 et 11,4.

Les pH supérieurs à 11,9 sont ceux qui diminuent le plus les vitesses de corrosion. La vitesse de corrosion à pH 10,5 est très élevée dans les premières heures du couplage et diminue avec le temps, contrairement aux échantillons à pH 11 et 11,4, qui ont montré une faible vitesse de corrosion dans les premiers jours, suivie d'une augmentation importante à 28 jours (Figure 3-23). Pour les  $\text{pH} > 11,9$ , les vitesses sont beaucoup plus faibles que dans les cas précédents. Après une forte diminution dans les premières heures, les vitesses de corrosion atteintes sont faibles ( $< 15 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ ) et demeurent pratiquement inchangées entre 3 et 90 jours.

La Figure 3-24 présente des micrographies MEB effectuées sur la surface de l'échantillon de Mg-Zr après 90 jours de couplage galvanique à pH 10,5, pH 11,9 et pH 12,4.

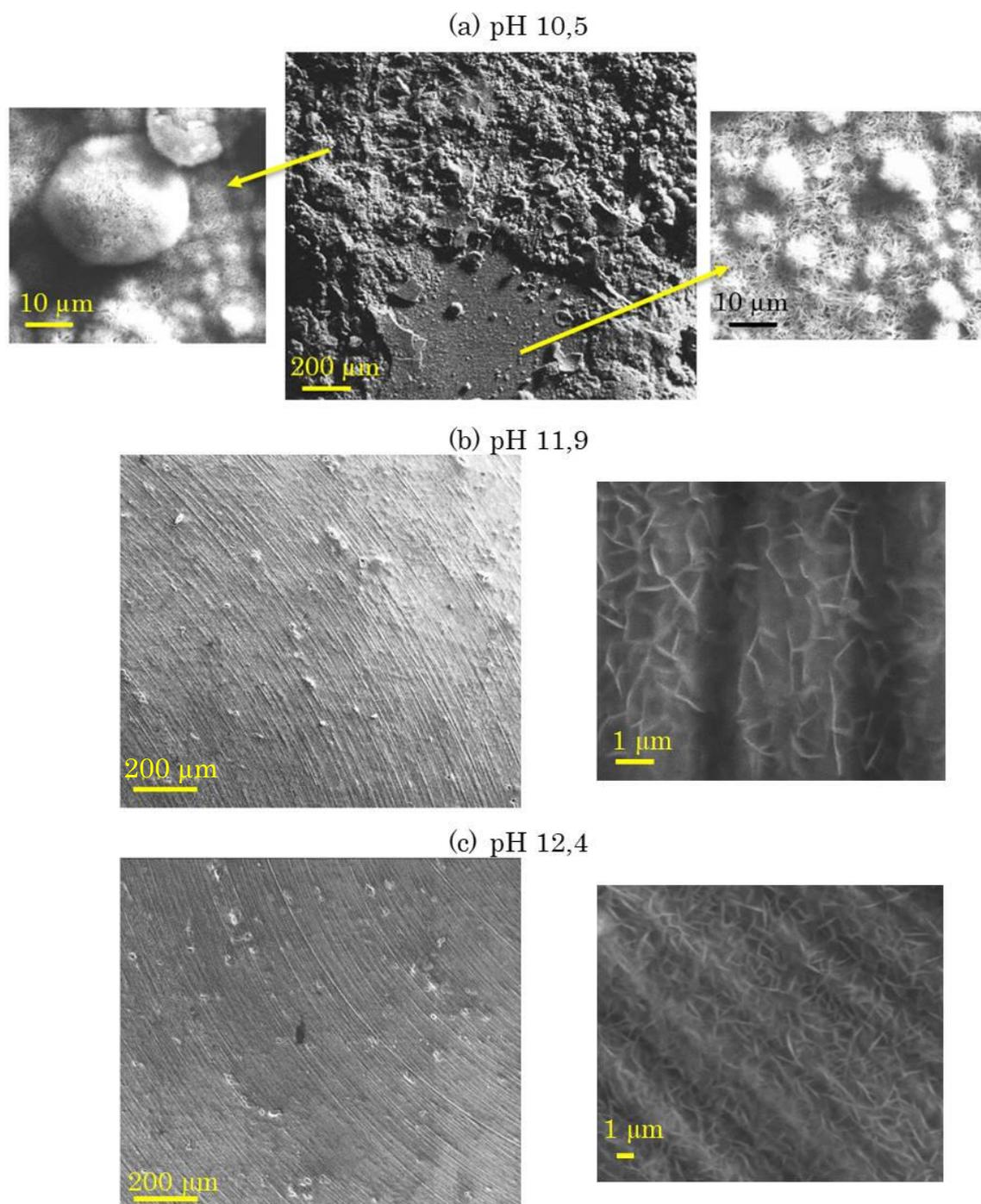


Figure 3-24 : Formation de la Brucite à la surface du magnésium après 90 jours de couplage galvanique avec le graphite à (a) pH 10,5 et (b) pH 11,9 et (c) 12,4.

Ces résultats montrent que, bien que le même produit se forme à la surface de tous les échantillons, la cinétique de corrosion/précipitation de la Brucite varie en fonction du pH.

Pour des pH compris entre 10,5 et 11,4, le  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  précipite de manière hétérogène sur le Mg-Zr, contrairement aux pH  $\geq 11,9$ , où il se forme de manière homogène, en couche mince à la surface du métal. Cette différence provient de la concentration d'ions  $\text{HO}^-$  présents dans la solution.

Des concentrations plus faibles favorisent la croissance de cristaux de Brucite préexistants, conduisant à des précipitations hétérogènes à la surface (Figure 3-24). Des concentrations plus élevées favorisent la nucléation de nouveaux sites de croissance, générant à la surface une couche plus fine et homogène, celle-ci étant apparemment plus protectrice que les couches formées à des pH plus faibles [139].

La Figure 3-25 présente une comparaison entre les diffractogrammes des produits de corrosion formés à pH 11 et pH 11,4.

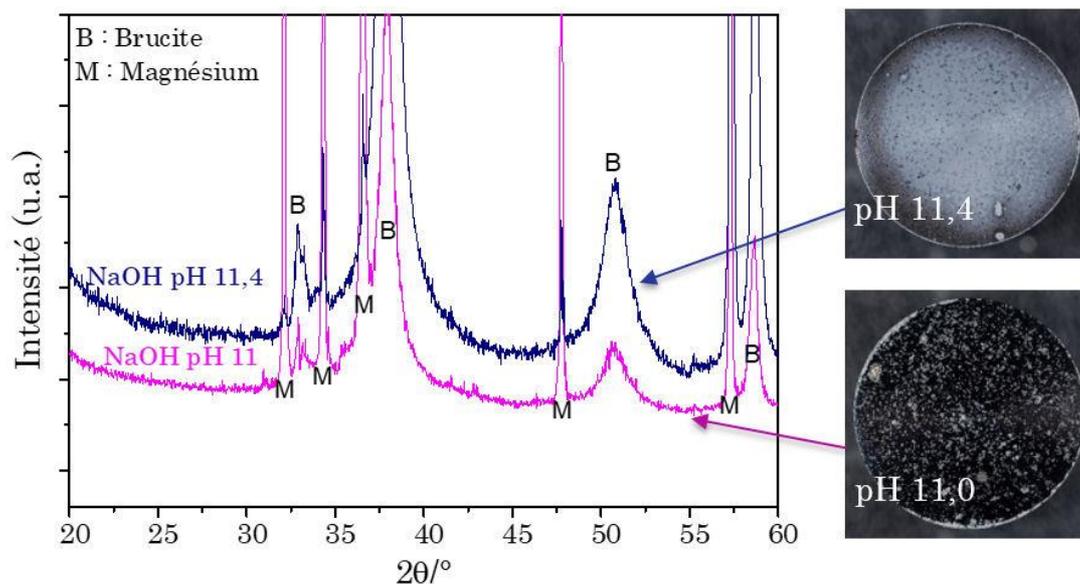


Figure 3-25 : Comparaison entre les diffractogrammes de la surface de Mg-Zr après 90 jours de corrosion galvanique à pH 11 et 11,4.

Dans les deux cas, le produit de corrosion formé est identique, la Brucite. Les pics correspondant au substrat métallique de magnésium sont plus prononcés à pH 11 et inversement les pics de Brucite sont plus intenses à pH 11,44. Cela est compatible avec le mécanisme proposé précédemment, où l'augmentation du pH implique une précipitation plus homogène de la Brucite sur la surface et par conséquent une diminution de la surface métallique exposée.

A la lumière de tous ces résultats, les pH supérieurs à 11,9 sont ceux qui diminuent le plus les vitesses de corrosion galvanique. Sur le seul critère du pH, le fait que le pH de la solution porale de géopolymère soit compris dans cette gamme (entre 11,9 et 12,5), en fait un bon choix pour l'enrobage les alliages de magnésium.

### 3.3. Bilan des résultats de corrosion du magnésium en milieu alcalin et lien avec la corrosion en milieu cimentaire

Tous les tests effectués jusqu'à présent dans les solutions alcalines modèles constituent une base de données qui sera ensuite utilisée pour comprendre les mécanismes de corrosion du magnésium dans le géopolymère. Ces solutions ne peuvent pas reproduire la résistivité du milieu cimentaire, mais elles peuvent très bien représenter le pH et la composition chimique des solutions porales.

Tous les résultats jusqu'à présent ont permis d'identifier trois paramètres qui peuvent limiter la vitesse de corrosion du magnésium en milieu cimentaire : la teneur en oxygène (s'il est couplé au graphite) ; la présence d'inhibiteurs de corrosion (silicates et fluorures) ; et le pH des solutions.

Les courbes de polarisation de Mg-Zr dans la solution de NaOH à pH 12,5 ont montré qu'à ce pH, le magnésium se retrouve passivé. Cela montre que la gamme de pH de la solution porale de géopolymère (entre 11,4 et 11,9) est favorable à une diminution de la vitesse de corrosion.

La composition chimique de la solution interstitielle de géopolymère intervient fortement dans le processus de corrosion, principalement due à l'action combinée des ions silicates et fluorures, ces derniers étant les principaux responsables à long terme du processus d'inhibition.

De plus, la concentration d'ions  $F^-$  en solution conditionne le type de film qui se forme sur le magnésium, ainsi que son efficacité pour diminuer la vitesse de corrosion. Cette étude a montré que la corrosion du magnésium est fortement réduite pour des concentrations faibles ( $0,030 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et élevées ( $0,735 \text{ mol.L}^{-1}$ ) de NaF, en raison de la nature des produits formés à la surface métallique dans ces conditions. Des concentrations élevées de NaF, telles que celles trouvées dans la formulation du géopolymère de référence, assurent une réserve suffisante d'ions  $F^-$  qui vont agir pour former le  $NaMgF_3$ , si la première couche de  $MgF_2$  n'est pas suffisamment efficace pour contenir l'avancée de la corrosion.

Cette étude préliminaire, principalement celle liée à l'effet des inhibiteurs, a utilisé la stratégie de stockage du CEA comme scénario de référence (Mg-Zr immobilisé dans un mortier de géopolymère). Cependant, les résultats obtenus pour l'effet de l'oxygène et du pH peuvent être appliqués au scénario de référence ORANO (Mg-Mn et graphite immobilisés dans un mortier de laitier activé à la soude).

Le pH, parallèlement à la composition chimique, est un paramètre important pour la réduction de la corrosion, même dans une situation de couplage galvanique avec le graphite, où la corrosion tend à être plus sévère.

Les résultats montrent que la concentration des ions hydroxydes ( $HO^-$ ) contrôle la précipitation des ions  $Mg^{2+}$  produits à l'anode et donc la formation d'un film de  $Mg(OH)_2$ . La morphologie et la microstructure de la couche de  $Mg(OH)_2$  est fonction du pH à laquelle l'hydroxyde se forme. Dans notre cas d'étude, pour les

valeurs de pH comprises entre 10,5 et 11,4, le film n'est pas homogène, compromettant ainsi la protection du métal contre la corrosion, ce qui explique l'augmentation des vitesses de corrosion au cours du temps.

Pour les pH compris entre 11,9 et 13,7, le film passif formé à la surface des échantillons est plus homogène (épaisseur, porosité, taux de recouvrement) que dans le cas précédent, ce qui entraîne des valeurs de vitesse de corrosion plus faibles. De ce fait, les liants dont le pH est compris entre ces deux valeurs sont pertinents pour l'enrobage des alliages magnésium.

Les courbes de polarisation cathodiques du graphite ont montré que l'oxygène intervient sur le couplage galvanique entre cette électrode et le Mg-Zr, suite au changement de la réaction cathodique par rapport au cas sans couplage. Lors de l'immobilisation des déchets dans les liants hydrauliques, l'oxygène ne sera pas toujours disponible compte tenu à la taille du colis. Sa concentration sur les zones cathodiques dépendra de sa capacité à diffuser au travers de la matrice cimentaire [118]. Pour cette raison, les études en milieu cimentaire seront réalisées en présence et en absence d'oxygène pour évaluer l'impact de ce paramètre sur les vitesses de corrosion.

Cette étape préliminaire a permis également l'obtention des données d'entrée pour la modélisation COMSOL®. Ce logiciel a été utilisé pour prédire la vitesse de corrosion galvanique du magnésium couplé au graphite dans la solution de NaOH à pH 12,5. Les résultats ont montré un bon accord entre la simulation et l'expérimentation. Ainsi, ce logiciel sera également utilisé pour la simulation de la corrosion galvanique dans en milieu cimentaire.

### 3.4. Caractérisation des géopolymères

Avant de commencer à présenter les résultats liés à la corrosion du magnésium en milieu cimentaire, une étape préliminaire de caractérisation des géopolymères a été réalisée. Ces matériaux ont été évalués quant à leur porosité, leur résistivité et la composition chimique des solutions porales, qui sont des paramètres propres au matériau, susceptible d'influencer la corrosion.

#### 3.4.1. Structure poreuse et résistivité – impact de l'ajout de NaF

Cinq formulations de géopolymères ont été sélectionnées pour cette étude, quatre d'entre elles contenant du NaF. L'essai de porosimétrie par intrusion de mercure a permis de caractériser la structure poreuse des liants, ainsi que de déterminer leurs masses volumiques. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3-4. La comparaison entre la structure poreuse des mortiers est présentée sur la Figure 3-26. Tous les essais ont été effectués après 28 jours d'hydratation.

Tableau 3-4 : Résultats des essais de porosimétrie par intrusion de mercure effectués sur des échantillons de mortier de géopolymère après 28 jours d'hydratation.

	Porosité totale (% vol.)		Masse volumique kg.m <sup>-3</sup>	
	Valeur moyenne	Coefficient de variation CV (%)	Valeur moyenne	Coefficient de variation CV (%)
GP	28,08	1,42	2310	0,11
GP 0,05 NaF	27,00	0,33	2390	0,03
GP 0,36 NaF	27,42	3,54	2610	0,40
GP 0,80 NaF	26,12	0,40	2440	0,09
GP 1,25 NaF	24,83	2,76	2350	0,09

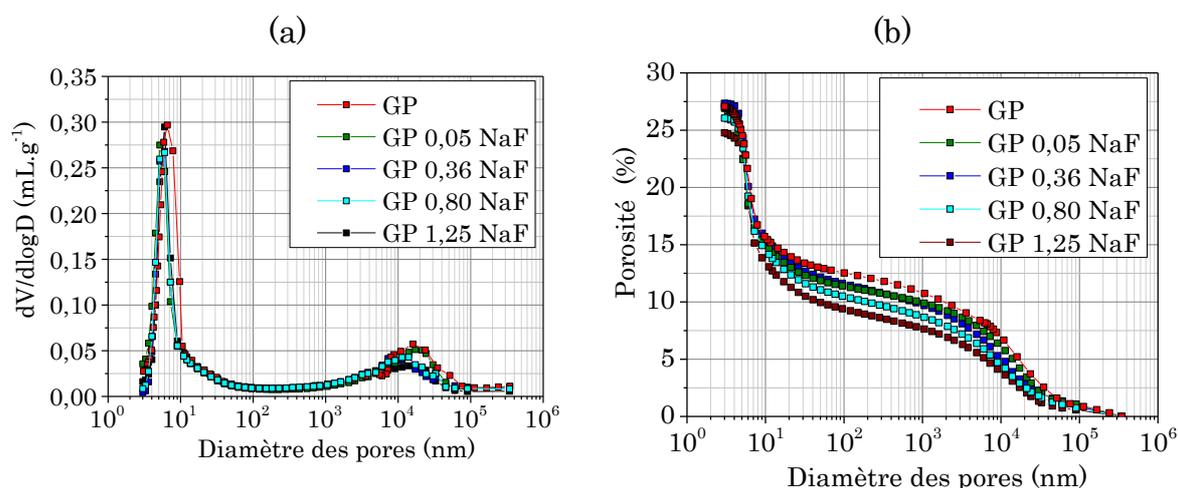


Figure 3-26 : Comparaison de la (a) distribution porale et (b) de la porosité cumulative des mortiers de géopolymère en fonction de l'ajout de NaF, mesurées par porosimétrie par intrusion de mercure.

L'augmentation de la concentration en NaF ajoutée à la formulation du géopolymère induit une légère diminution de la taille des pores et de la porosité totale, comme le montre la Figure 3-26.

Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'ajout de ce composé lors de la fabrication des géopolymères n'interfère pas dans les réactions de géopolymérisation [32].

La résistivité de matrices cimentaires est le principal paramètre qui ne peut pas être reproduit par les solutions alcalines utilisées dans les études précédentes (§3.1). Dans cette étude, les valeurs de résistivité électrique des cinq géopolymères ont été calculées à partir des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats sont exposés sur le Tableau 3-5.

Tableau 3-5 : Résistivité électrique des mortiers de polymères contenant différentes concentrations de NaF après 28 jours d'hydratation.

	Résistivité électrique ( $\Omega.m$ )
GP	60,63
GP 0,05 NaF	66,51
GP 0,36 NaF	48,93
GP 0,80 NaF	46,31
GP 1,25 NaF	32,35

Même si la présence de NaF impacte peu la porosité du matériau, celle-ci modifie d'autres paramètres du géopolymère, comme la résistivité électrique. Ces résultats montrent que la résistivité du géopolymère diminue avec l'augmentation la concentration de NaF, à l'exception de la concentration de 0,05 mol.L<sup>-1</sup>.

Comme ce changement de résistivité ne s'explique pas par une différence de structure poreuse des mortiers, d'autres caractérisations seront présentées ci-dessous relatives à la solution porale de ces liants.

### 3.4.2. Solution interstitielle

Les solutions interstitielles extraites des cinq formulations ont été analysées pour déterminer leur conductivité, leur pH et leur composition chimique. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3-6.

Tableau 3-6 : pH, conductivité et composition chimique des solutions porales extraites des mortiers de géopolymère après 28 jours d'hydratation. Eléments analysés par ICP-AES (Na, Al, K et Si) et par chromatographie ionique (F<sup>-</sup>).

	pH	$\sigma$ (mS.cm <sup>-1</sup> )	Concentration (mmol.L <sup>-1</sup> )				
			Na	Al	K	Si	F <sup>-</sup>
GP	12,4	21,9	241,41	0,22	0,56	14,56	13,21
GP 0,05 NaF	12,3	24,6	295,78	0,16	0,66	10,82	90,53
GP 0,36 NaF	11,9	46,7	704,66	0,07	1,36	6,41	568,47
GP 0,80 NaF	11,4	51,3	830,80	0,03	1,93	3,46	542,15
GP 1,25 NaF	11,9	59,4	922,00	0,06	1,70	8,00	837,00
Erreur (±)	0,1	1%	10%	10%	10%	20%	20%

Le pH des solutions porales extraites est compris entre 11,4 et 12,4. Il a tendance à être plus élevé dans les formulations qui contiennent moins de NaF.

En ce qui concerne la conductivité des solutions, l'augmentation de la concentration de NaF ajoutée à la solution d'activation du géopolymère conduit à des solutions porales plus conductrices. Cela explique la diminution de la résistivité des mortiers de géopolymères présentés précédemment (§3.4.1, Tableau 3-5).

Une faible teneur en fluor de 13 mmol.L<sup>-1</sup> a été détectée dans la solution porale du géopolymère sans ajout de NaF (GP). Cela ne provient pas de la solution de silice amorphe, le Bétol 39T, utilisée pour la fabrication des mortiers. L'analyse chimique par chromatographie ionique de ce produit a révélé la présence de seulement 38  $\mu$ mol.L<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup>. Cela signifie que les fluorures présents dans la

solution porale du géopolymère GP proviennent des impuretés contenues dans le métakaolin Argical M 1000.

Les concentrations de Si et Al dans les solutions interstitielles sont faibles et inversement proportionnelles à celles de F et Na. Rosses et coll. [32], dans le but de comprendre les interactions entre le fluor et les autres composants du géopolymère, ont effectué des analyses RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du fluor  $^{19}\text{F}$  sur des mortiers contenant 0,35, 0,7, 1,25 et 2,5 mol.L<sup>-1</sup> de NaF. Selon leurs études, l'augmentation de la concentration de NaF ajoutée à la solution d'activation peut conduire à la formation des cristaux de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ou de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Ainsi, la formation de ces cristaux peut expliquer une diminution de la concentration des éléments impliqués dans ces composés dans la solution porale.

Concernant le fluor en solution, le calcul fait dans la section §2.3.1 de ce manuscrit, sur la base des résultats de la formulation de géopolymère Pieri Prémix MK, a montré qu'environ 38,5% du fluor initialement ajouté au géopolymère (formulation GP 1,25 NaF) se retrouve dans sa solution interstitielle après 28 jours d'hydratation.

Ce même calcul a été réalisé pour les géopolymères présentés dans cette partie (source de métakaolin Argical M 1000), sur la base des résultats des analyses chimiques précédentes (Tableau 3-6) et en prenant en compte la porosité totale de chaque mortier (Tableau 3-4). Le Tableau 3-7 présente les résultats calculés. Tous les mortiers ont été considérés comme saturés (présence d'eau de ressuage à la surface des échantillons lors du démoulage).

Tableau 3-7 : Bilan de masse pour estimer le pourcentage des ions fluorures dans la solution porale de 1L de mortier de géopolymère après 28 jours d'hydratation.

Formulation	Quantité de fluor ajouté dans la formulation du mortier	Quantité de fluor dans SP à 28 jours*	% de F <sup>-</sup> dans la SP
	mmol	mmol	
GP	0	3,71	-----
GP 0,05 NaF	19	24,44	100
GP 0,36 NaF	139	155,87	100
GP 0,80 NaF	308	141,61	47
GP 1,25 NaF	477	207,83	44

\* Concentration de fluor mesuré par la chromatographie ionique x volume total de pores (mortier considéré comme étant complètement saturé).

Les résultats montrent que pour les formulations GP 0,80 NaF et GP 1,25 NaF, entre 44 et 47% du fluor initialement ajouté reste dans la solution porale après 28 jours d'hydratation. Comme le NaF ne participe pas à la réaction de géopolymérisation [32], cela signifie que l'excès de NaF contenu dans ces deux

matrices précipite dans le liant. La cartographie EDS faite sur le mortier GP 1,25 NaF après 28 jours d'hydratation (Figure 3-27) montre la présence de ces précipités. Pour les autres mortiers, le fluor se retrouve à 100% dans la solution interstitielle.

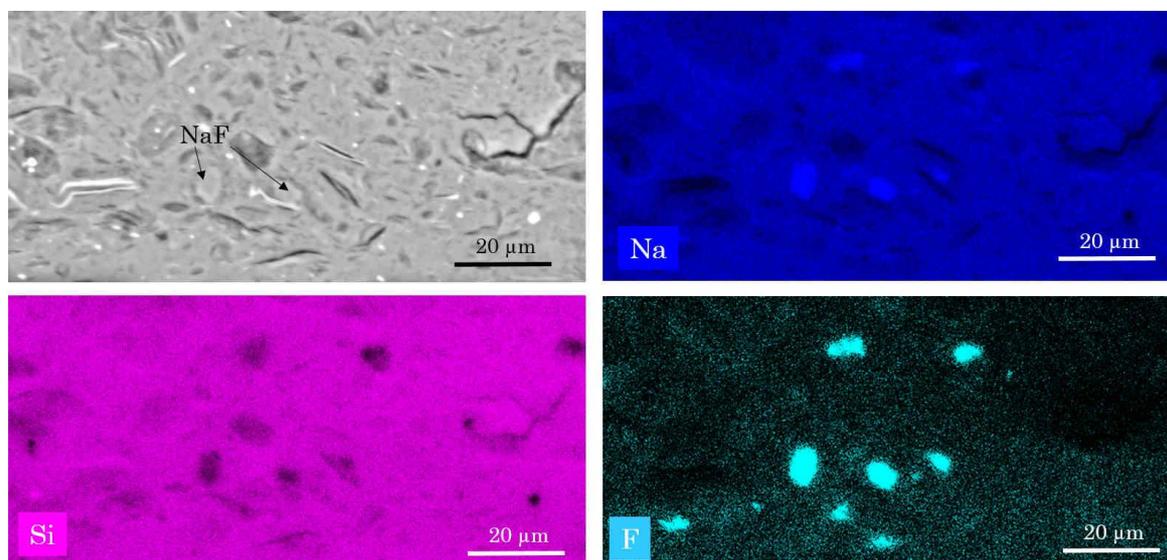


Figure 3-27 : Cartographie EDS d'un échantillon de géopolymère GP 1,25 NaF après 28 jours d'hydratation.

### 3.5. Processus de corrosion dans le géopolymère

Les résultats obtenus en solution ont guidé les choix faits pour l'étude de la corrosion en milieu cimentaire.

Cette première partie vise à évaluer globalement le niveau de corrosion généralisée et galvanique de l'alliage Mg-Zr noyé dans un géopolymère au cours du temps, puis à caractériser les produits de corrosion formés à l'interface Mg-Zr/géopolymère.

#### 3.5.1. Cinétique de corrosion au cours du temps d'hydratation : Mesures gravimétriques

Initialement, la technique de gravimétrie a été employée pour étudier la cinétique de corrosion du magnésium au cours du temps d'hydratation du géopolymère (formulation GP 1,25 NaF).

Les vitesses de corrosion moyennes des échantillons immobilisés dans le géopolymère pendant 3, 28, 90 et 373 jours sont indiquées sur la Figure 3-28. Une synthèse des résultats figure dans le Tableau 3-8.

Le couplage galvanique avec l'acier E24 (courbe rouge) a été choisi pour permettre des comparaisons avec les deux scénarios de référence de cette étude :

la corrosion généralisée (courbe noire) et le couplage galvanique avec le graphite (courbe bleue).

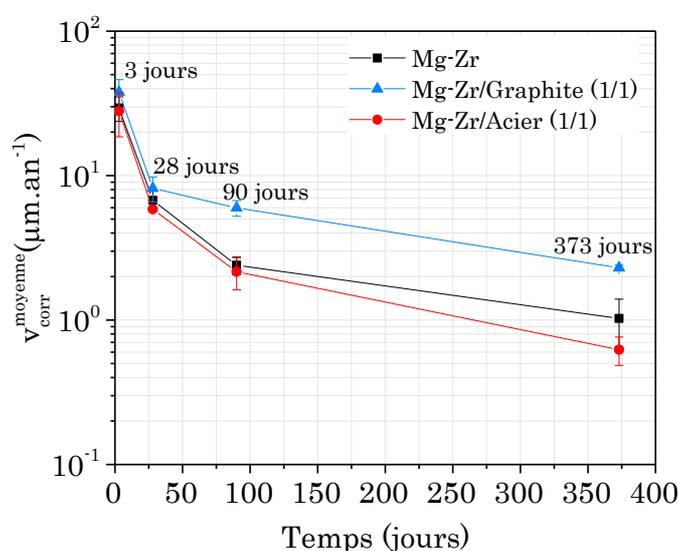


Figure 3-28 : Evolution des vitesses moyennes de corrosion généralisée et galvanique de Mg-Zr dans le géopolymère GP 1,25 NaF.

Tableau 3-8 : Vitesses moyennes de corrosion généralisée et galvanique de l'alliage Mg-Zr dans le géopolymère GP 1,25 NaF, calculées à partir des essais de gravimétrie.

	Vitesse de corrosion moyenne ( $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ )			
	3 jours	28 jours	90 jours	373 jours
Corrosion généralisée	$29,4 \pm 5,7$	$6,7 \pm 1,1$	$2,4 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,4$
Mg-Zr/Graphite (1/1)	$37,8 \pm 8,3$	$8,2 \pm 1,6$	$5,9 \pm 0,7$	$2,3 \pm 0,1$
Mg-Zr/Acier E24 (1/1)	$27,9 \pm 9,4$	$5,8 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,5$	$0,6 \pm 0,1$

Dans tous les cas, les vitesses de corrosion diminuent avec le temps d'immobilisation. Le couplage entre le Mg-Zr et le graphite induit les valeurs de vitesse de corrosion les plus élevées parmi les trois scénarios étudiés. Néanmoins, cette différence est moins évidente pour des temps inférieurs à 28 jours.

Le couplage Mg-Zr/Acier E24 ne se traduit pas par une augmentation franche de la vitesse de corrosion, avec des valeurs assez proches de celles obtenues dans le cas de la corrosion généralisée jusqu' à 28 jours.

### 3.5.2. Caractérisation des produits de corrosion

La microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ont été utilisées afin de caractériser les produits de

corrosion formés sur le magnésium après enrobage dans la matrice de géopolymère GP 1,25 NaF. Pour toutes les conditions d'essai, les échantillons ont été analysés selon une coupe transversale.

Dans le cas de la corrosion galvanique, seulement les caractérisations effectuées à 90 jours seront exposées. Pour la corrosion généralisée, les caractérisations à 3 et à 28 jours seront également présentées.

La discussion des résultats sera réalisée autour de certaines zones corrodées des échantillons. Par ailleurs, les Annexes 12, 13 et 14 présentent les micrographies des interfaces caractérisées dans leur intégralité.

### 3.5.2.1. Corrosion généralisée

La première observation concerne l'épaisseur des produits de corrosion trouvés à l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF. La Figure 3-29 compare quatre zones du même échantillon après 90 jours d'enrobage dans le géopolymère. La zone N°1 se trouve proche d'un défaut de la matrice cimentaire : cavité provenant d'une bulle d'air. L'existence de cette zone n'a pas été négligée, par contre elle ne fera pas partie des prochaines discussions, car elle représente un cas isolé de corrosion.

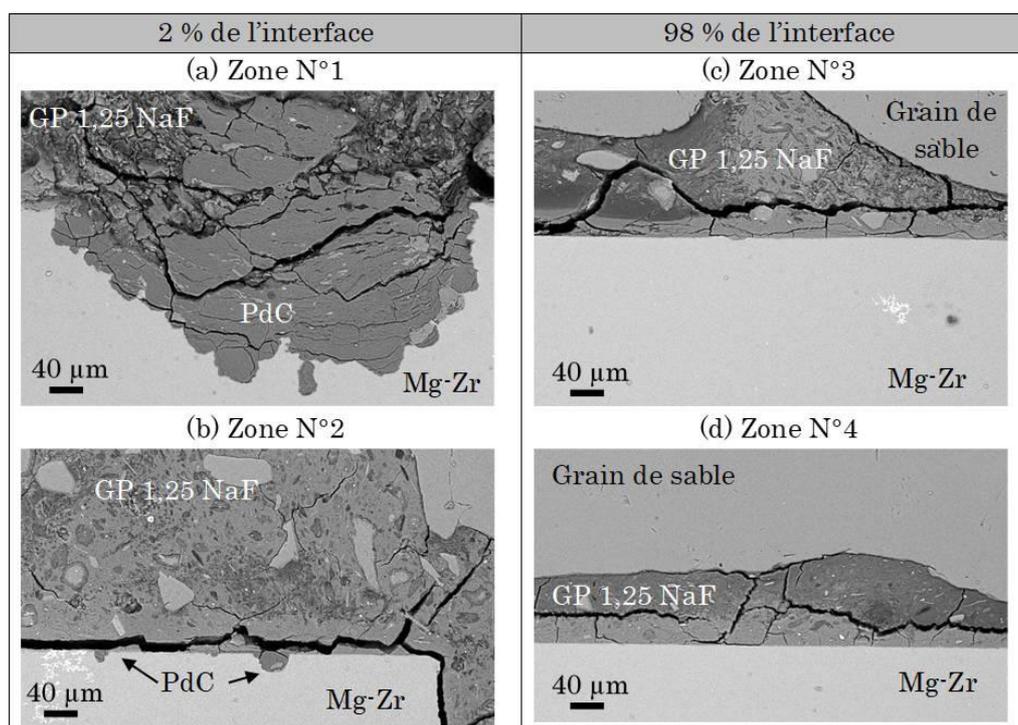


Figure 3-29 : Comparaison entre la distribution des produits de corrosion à l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF après 90 jours d'immobilisation dans le géopolymère.

PdC : produit de corrosion

Sur un total de 100 micrographies réalisées sur l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF, 98 sont similaires à celles présentées par les Figure 3-29 (c) et (d).

Sur ces zones, seules les couches visibles avec un grandissement maximum de 1000 ont été quantifiées (limitation liée à l'analyse quantitative EDS).

L'épaisseur des couches identifiées dans ces conditions se situe entre 2 et 4  $\mu\text{m}$ . En ce qui concerne la composition chimique élémentaire de ces produits (quantification EDS), il a été constaté qu'elle est variable. La Figure 3-30 montre la quantification EDS d'une de ces couches.

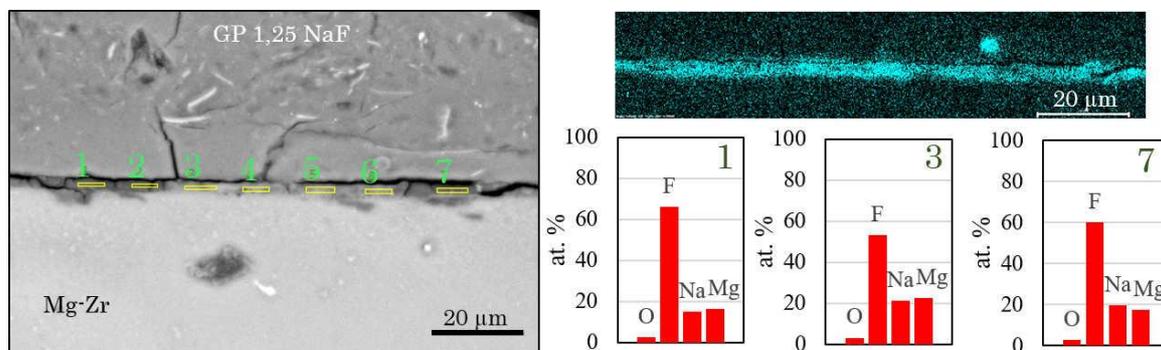


Figure 3-30 : Caractérisation MEB-EDS de l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF après 90 jours de corrosion généralisée : première zone analysée.

Sur cette zone, la couche identifiée est composée majoritairement par le  $\text{NaMgF}_3$  (épaisseur d'environ 4  $\mu\text{m}$ ).

La Figure 3-31 montre la quantification EDS d'une deuxième zone de l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF.

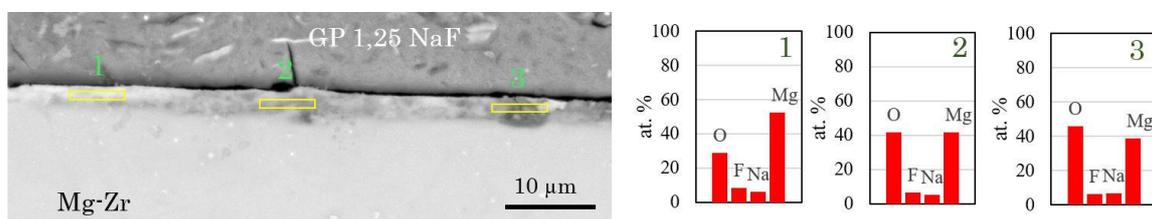


Figure 3-31 : Caractérisation MEB-EDS de l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF après 90 jours de corrosion généralisée : deuxième zone analysée.

Dans le cas de cette nouvelle analyse, le pourcentage atomique de fluor quantifié est beaucoup plus faible que dans la couche précédente (Figure 3-30). Son épaisseur est également plus faible (2,5  $\mu\text{m}$ ). De plus, il n'a pas été possible d'attribuer ces résultats EDS à un composé spécifique de fluorure attendu ( $\text{NaMgF}_3$  ou  $\text{MgF}_2$ ).

La zone N° 2 montrée précédemment sur la Figure 3-29 (b) a également été caractérisée. Les cartographies EDS (Figure 3-32) ont montré la formation d'une couche comportant des fluorures (12% at.) et du sodium (7% at.) au contact du métal et une zone contenant de la Neighborite. L'oxygène est également présent dans cette couche et sa concentration est plus faible (2% at.) sur les zones contenant de la Neighborite.

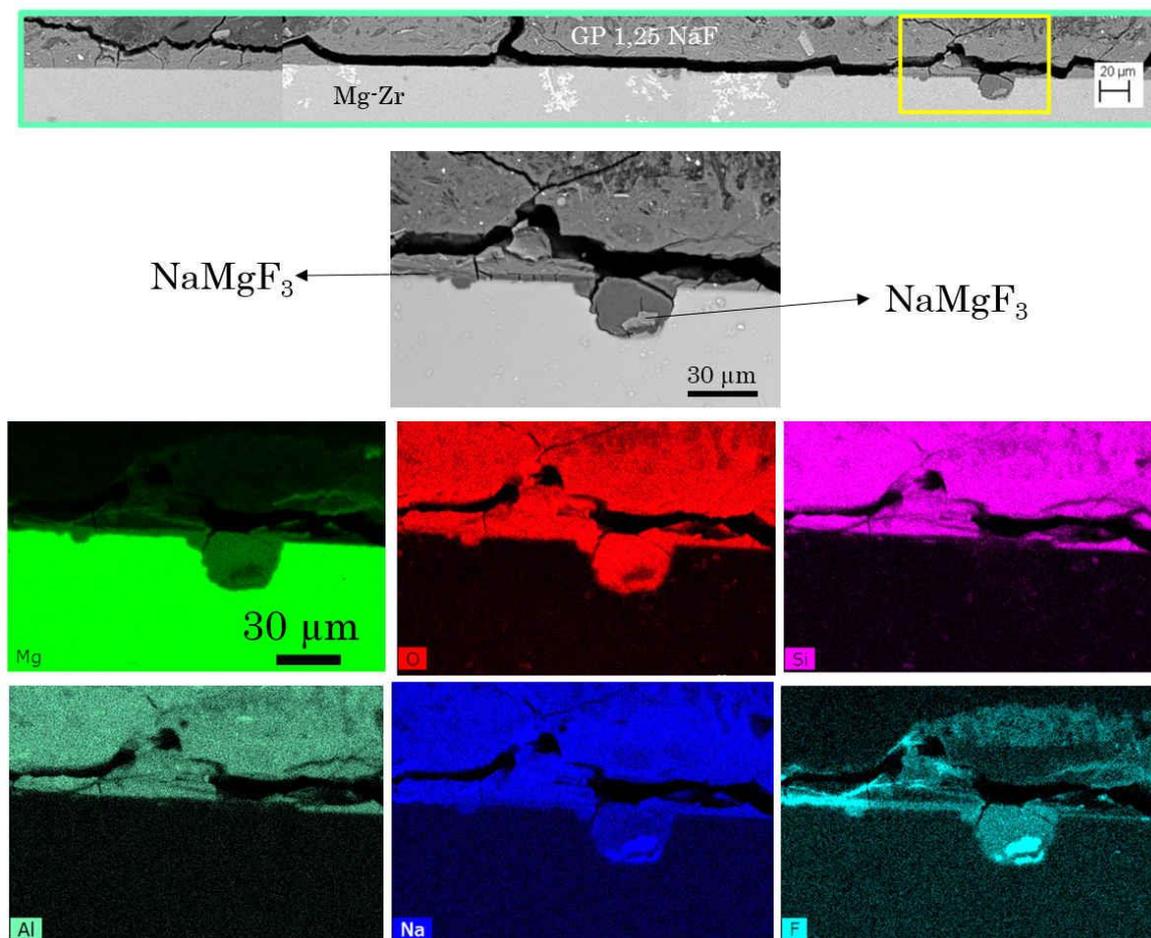


Figure 3-32 : Micrographie MEB et cartographie EDS de Mg-Zr après 90 jours de corrosion généralisée dans le GP 1,25 NaF.

La Figure 3-32 indique également la présence d'un « milieu transformé » [186], ou zone mixte, dans laquelle le magnésium a diffusé dans le matériau cimentaire, depuis le métal. Le signal du fluor montre une accumulation de celui-ci dans le milieu transformé du géopolymère où le magnésium a diffusé.

Parmi toutes les couches quantifiées jusqu'à présent dans cette section, le seul produit qui avait déjà été identifié précédemment dans les essais de corrosion en milieu aqueux est le  $\text{NaMgF}_3$ . Dans la section §3.1.2, ce composé a été systématiquement trouvé sur la surface de tous les cylindres de Mg-Zr en contact avec des solutions contenant  $0,735 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaF.

Ces résultats en solution ont également montré que la formation et le développement de la Neighborite est fonction du temps d'immersion, du niveau de corrosion des échantillons concentration des ions  $\text{Mg}^{2+}$  en solution et de la concentration de NaF présent dans le système.

Afin de savoir si le temps d'immobilisation modifie également la composition des produits de corrosion formés sur le Mg-Zr noyé dans le géopolymère, des caractérisations ont été faites après 3 et 28 jours d'immobilisation. La Figure 3-33 contient des analyses après 3 jours.

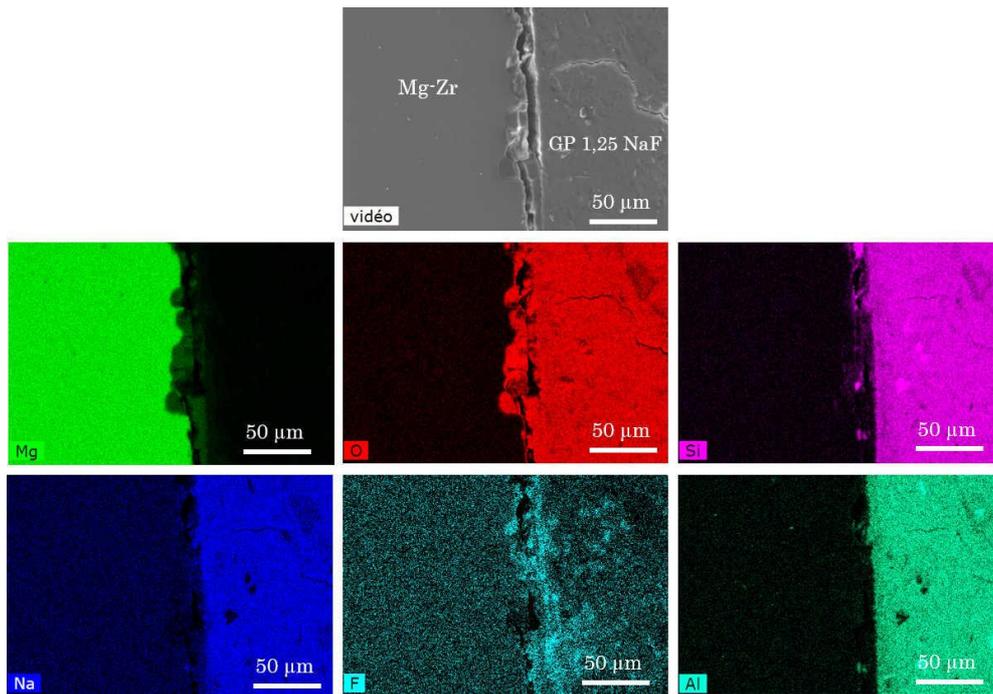


Figure 3-33 : Micrographie MEB et analyse EDS de Mg-Zr après 3 jours de corrosion dans le géopolymère.

Les cartographies EDS montrent que le fluor se concentre principalement à proximité de l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF. Néanmoins, ce fluor ne semble pas être spécifiquement associé au sodium.

La quantification EDS de cette zone (Figure 3-34) montre que le produit de corrosion formé directement au contact du magnésium contient principalement de l'oxygène et du magnésium, avec un pourcentage atomique de fluor entre 4 et 8%. Aucun signe de formation de la Neighborite n'a été trouvé sur l'interface après 3 jours.

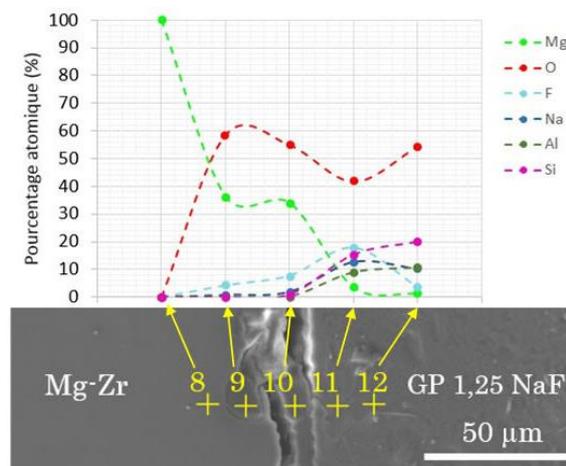


Figure 3-34 : Analyse quantitative EDS de Mg-Zr après 3 jours d'enrobage dans le géopolymère GP 1,25 NaF.

Dans le cas de la corrosion généralisée après 28 jours, présentée par la Figure 3-35, il est possible d'observer la présence d'un film, composé de  $\text{NaMgF}_3$ , bien défini à l'interface entre le métal et le géopolymère.

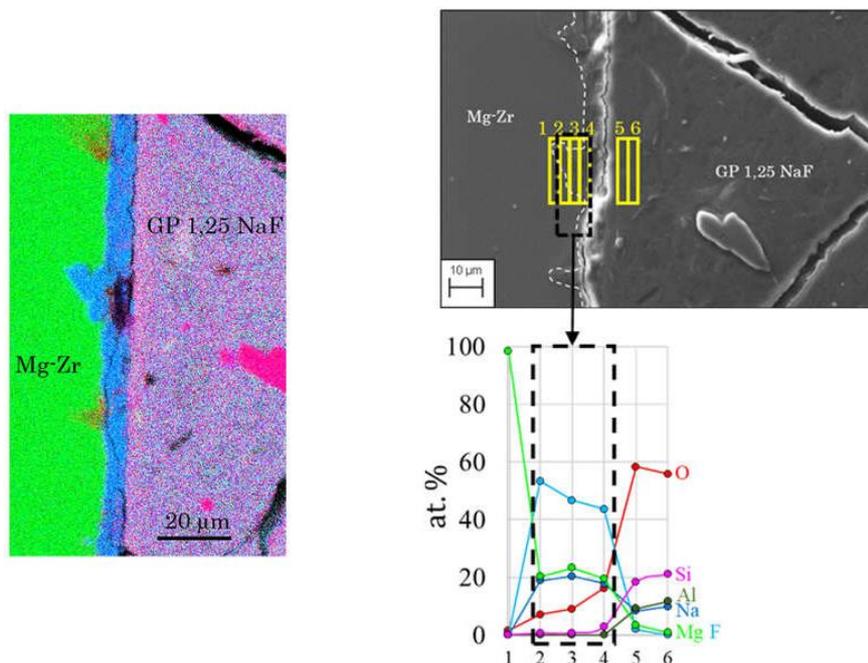


Figure 3-35 : Cartographie et analyses quantitatives EDS de Mg-Zr après 28 jours d'enrobage dans le géopolymère GP 1,25 NaF.

L'épaisseur de cette couche varie d'une zone à l'autre sur le même échantillon. La Figure 3-36 montre un exemple de la distribution de ce produit sur l'échantillon à 28 jours.

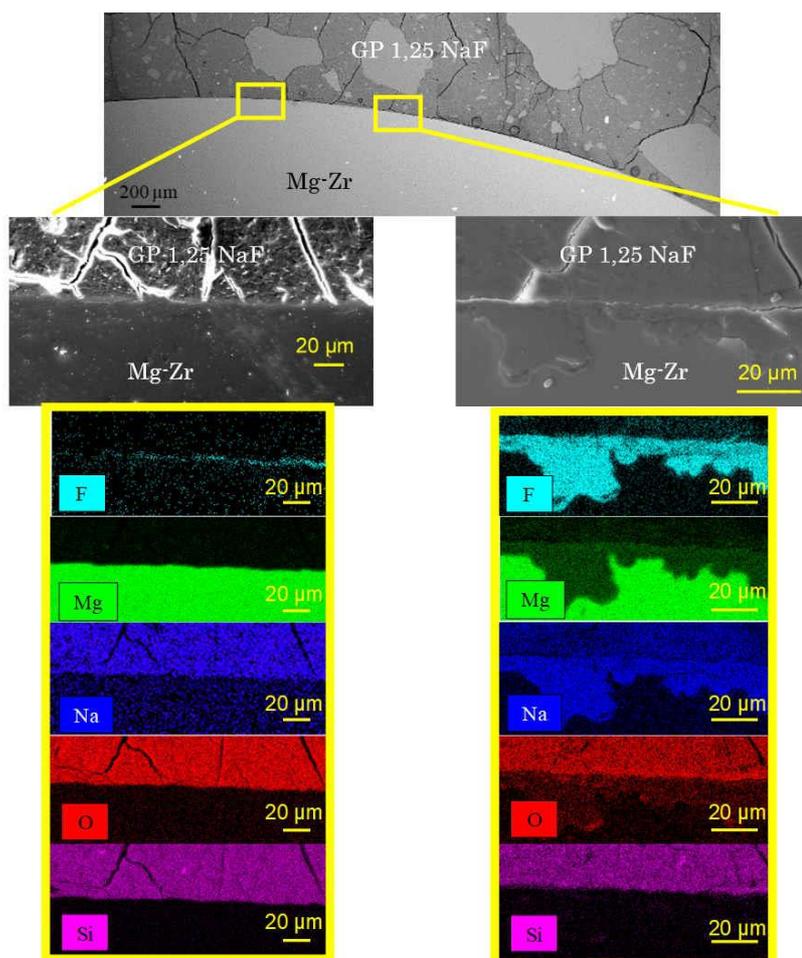


Figure 3-36 : La distribution non uniforme de la couche contenant des fluorures à l'interface Mg-Zr/ GP 1,25 NaF après 28 jours.

Cette couche de  $\text{NaMgF}_3$  a été identifiée sur environ 15% de l'interface caractérisée à 28 jours. Dans le cas des autres zones, les rapports atomiques entre le fluor, l'oxygène, le magnésium et le sodium, obtenus par les analyses quantitatives EDS, n'ont pas été conclusifs pour indiquer la nature des produits de corrosion.

Toutes ces caractérisations montrent que la composition et la distribution des couches contenant du fluor ne sont pas homogènes sur toute la surface du métal. De plus, le  $\text{NaMgF}_3$  a été plus facilement identifié dans les couches plus épaisses.

A 3 jours, la cartographie et la quantification EDS de l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF (Figure 3-33 et Figure 3-34) ont montré 20% at. de fluor dans le géopolymère près des zones corrodées, contre 5% at. de fluor dans la couche au contact du métal.

A 28 et 90 jours, dans le cas des interfaces analysées, le pourcentage atomique de fluor trouvé dans le géopolymère directement à côté des produits de corrosion était de 1 à 2% at., alors que sa concentration dans les couches de produits de corrosion variait de 10 à 70% at. (Figure 3-35). Ceci est un indice de la

migration des ions fluorure de la matrice cimentaire vers les zones anodiques au cours du temps.

Quelques limitations ont été rencontrées lors de la caractérisation. La première liée à l'identification de la probable couche interne de  $MgF_2$ , qui se forme théoriquement avant la couche plus épaisse de  $NaMgF_3$ , discutée dans la section §3.1.3. Certains auteurs ont déjà identifié cette couche comme étant nanométrique [151], ce qui la rendrait plus difficile à identifier et à quantifier.

La deuxième est liée à la différenciation entre les silicates appartenant au géopolymère de ceux constituant la couche externe de produits de corrosion (l'aluminium est toujours utilisé pour distinguer le silicium présent dans la matrice et celui qui fait partie des produits de corrosion, car cet élément se trouve seulement dans la matrice cimentaire). L'identification des silicates a été beaucoup plus facile dans le cas de la corrosion en milieu aqueux.

### 3.5.2.2. Corrosion galvanique : Mg-Zr/Graphite (1/1)

La quantité de produits de corrosion retrouvés sur le magnésium en couplage galvanique avec le graphite est plus élevée que dans le cas sans couplage. La Figure 3-37 montre trois zones de l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF et une de l'interface Mg-Zr/Graphite.

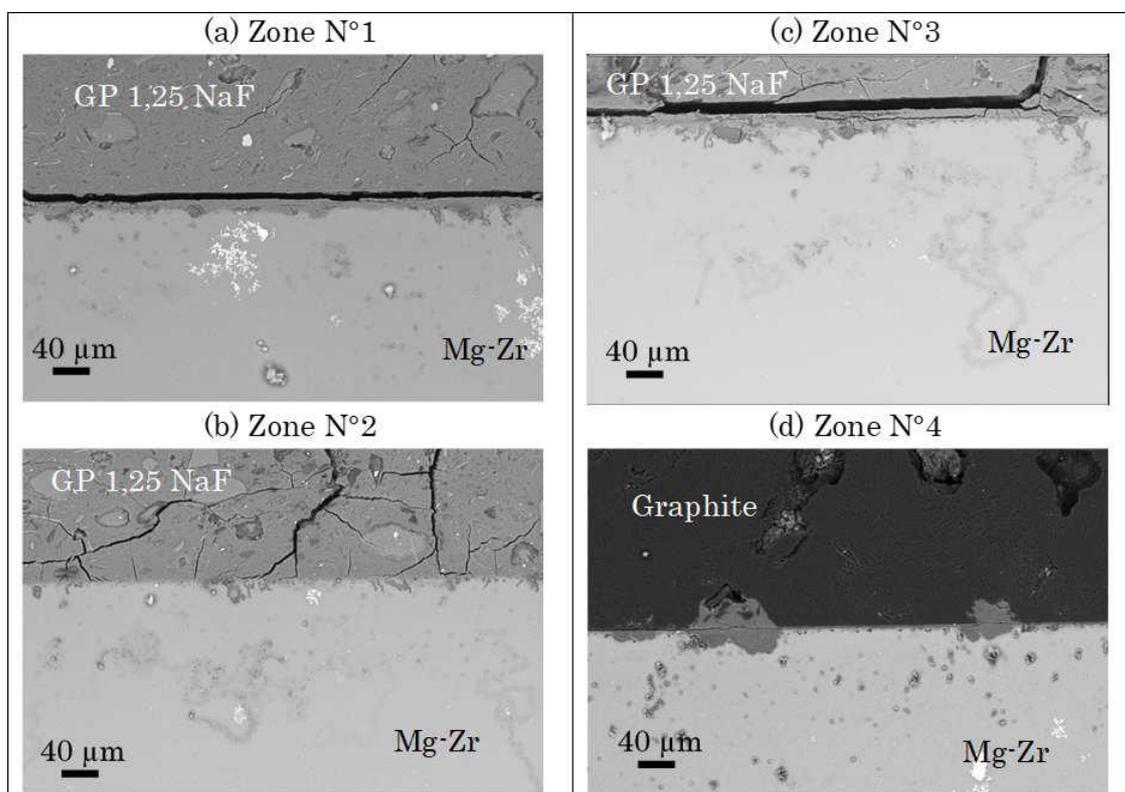


Figure 3-37 : Distribution des produits de corrosion à l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF après 90 jours de couplage galvanique avec le graphite.

Les produits de corrosion sont présents sur toute l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF analysée. Ils sont présents soit ponctuellement avec des points de corrosion très localisée (zone n°2), soit sous forme de couche continue d'épaisseur constante (environ 5  $\mu\text{m}$ ) avec néanmoins des points de corrosion localement plus profonds (zones n°1 et 3).

L'interface Mg-Zr/graphite présente également des zones de corrosion localisées de 10 à 20  $\mu\text{m}$  de profondeur. Ces produits de corrosion observés se retrouvent proches de certains pores du graphite. Ce phénomène avait déjà été observé par Rifai [8]. Selon cette étude, une partie de la solution aqueuse initialement utilisée dans la préparation du matériau cimentaire peut être confinée dans la porosité du graphite. La présence de cette solution près des points de contact entre le magnésium et graphite génère des zones de corrosion localisées.

La Figure 3-38 contient une micrographie MEB et une cartographie EDS sur une partie de la couche retrouvée sur la zone N°1 de la Figure 3-37.

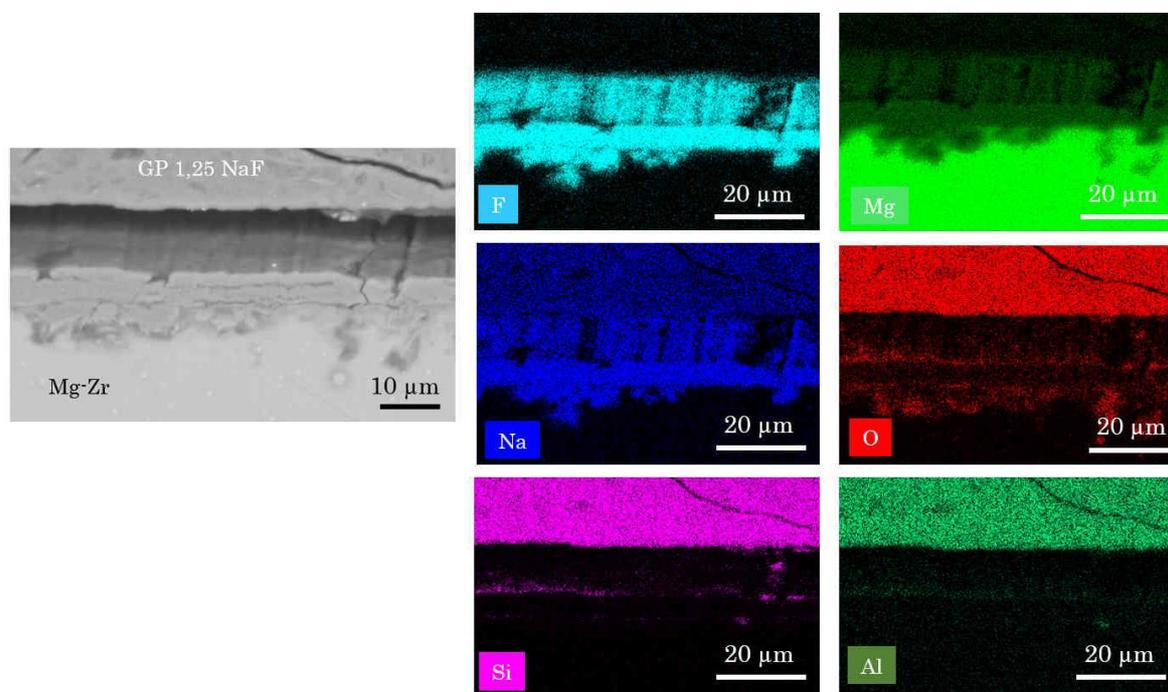


Figure 3-38 : Micrographie MEB et cartographie EDS de l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF d'un échantillon couplé au graphite pendant 90 jours (Zone N°1).

L'analyse quantitative EDS indique que le produit de corrosion formé correspond principalement à la Neighborite. Son épaisseur varie entre 10 et 20 micromètres.

La zone N° 3 de la Figure 3-37 a également été caractérisée en EDS. Les résultats sont présentés dans la Figure 3-39.

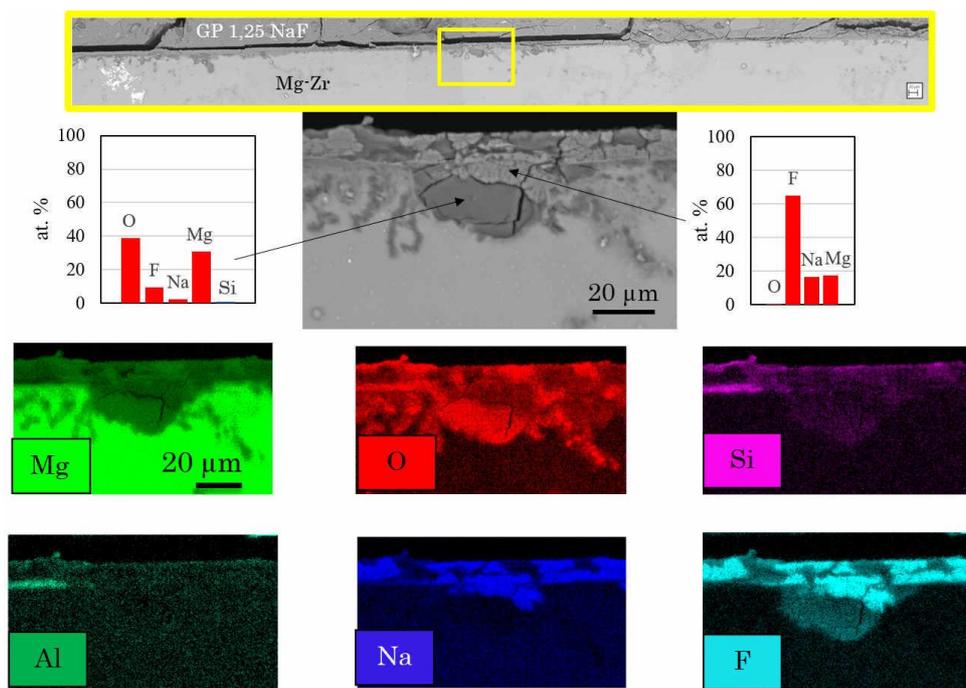


Figure 3-39 : Micrographie MEB et analyse EDS de l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF d'un échantillon couplé au graphite pendant 90 jours (Zone N°3).

Ici, l'analyse montre plus distinctement la structuration des produits de corrosion à l'interface. La couche interne en contact avec le métal est composée d'un mélange de fluor, de magnésium et d'oxygène. Cette couche est surmontée d'une couche de  $\text{NaMgF}_3$ .

Sur ces zones n°1 et 2, la composition des couches est plus facilement déterminée (quantification élémentaire en EDS) lorsque l'épaisseur des films est supérieure à 5 μm, ce qui n'est pas le cas sur toute l'interface. Une caractérisation complémentaire par FIB-STEM s'est révélée pertinente pour connaître la composition des couches les moins épaisses, en particulier les couches internes au contact du métal.

La Figure 3-40 donne un schéma de la première zone choisie pour la découpe des lames FIB. Le résultat des analyses est présenté sur la Figure 3-41.

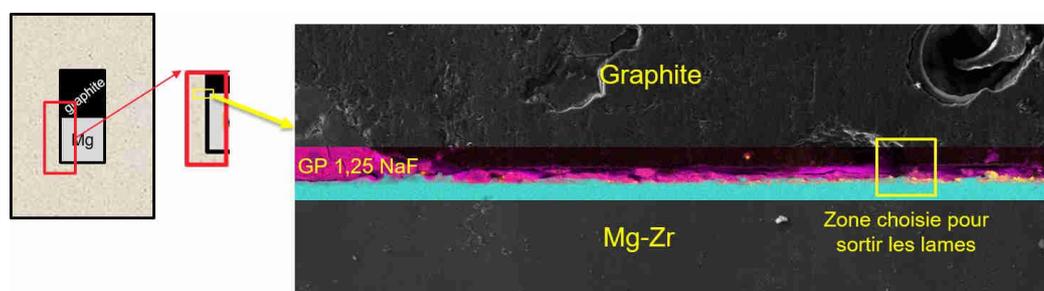


Figure 3-40 : Schéma de la zone choisie pour la sortie des lames FIB. Interface Mg-Zr/Graphite.

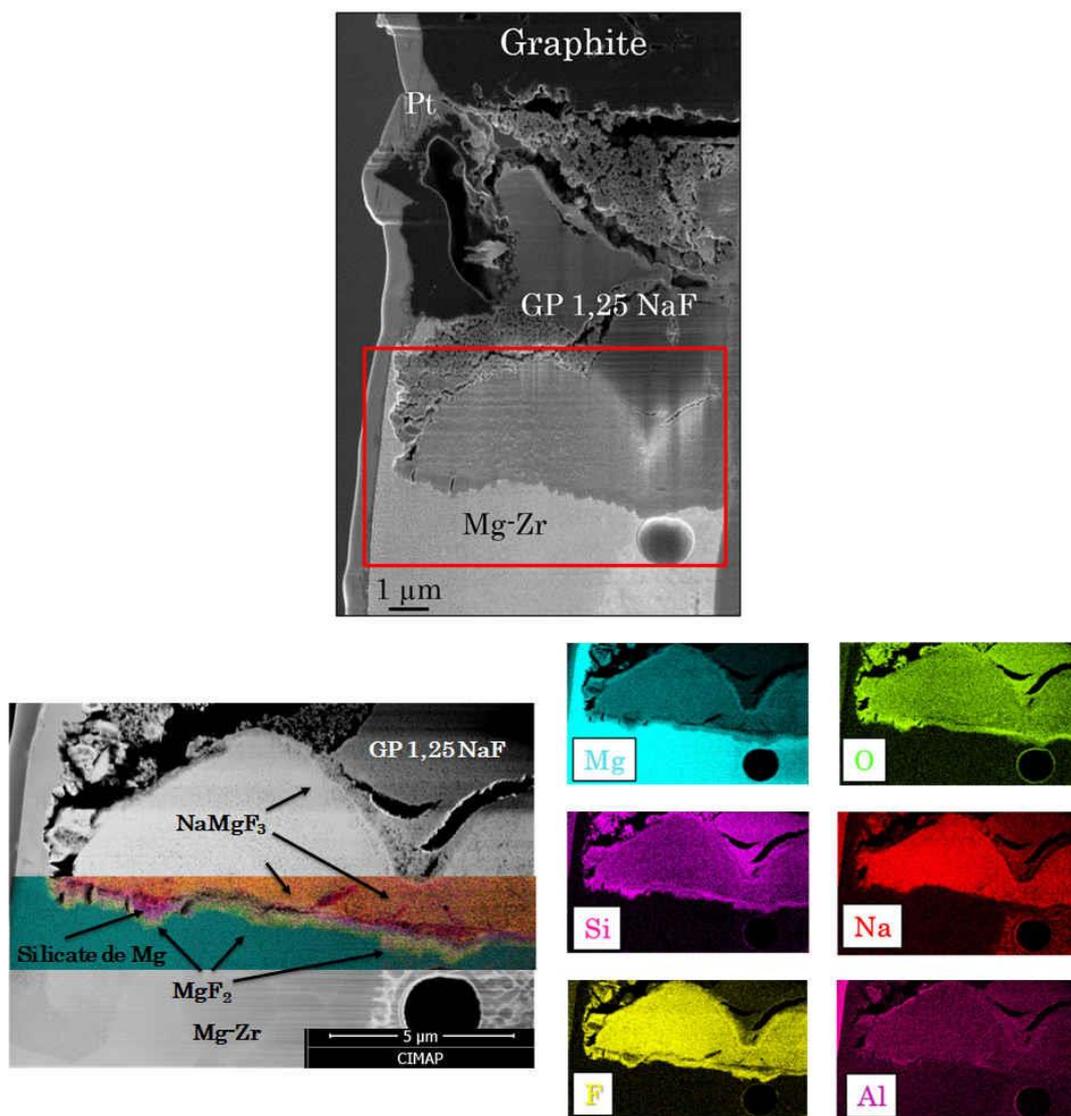


Figure 3-41 : Micrographie MEB et cartographie EDS de l'échantillon de Mg-Zr couplé avec du graphite pendant 90 jours : lame de 100 nm d'épaisseur.

Cette analyse a mis en évidence un point qui n'a pas été observé lors de la caractérisation précédente : la présence de la couche formée par le  $\text{MgF}_2$  au contact du métal (quantification EDS dans le FIB-STEM). Cette couche est surmontée d'une couche de silicate de magnésium puis d'une troisième couche de  $\text{NaMgF}_3$  beaucoup plus épaisse.

Cette stratification ressemble à celle proposée lors des études préliminaires dans la solution porale synthétique de géopolymère (§3.1.2). Parmi les hypothèses formulées pour expliquer la diminution de la corrosion, l'une portait sur la formation d'une première couche contenant des fluorures, surmontés d'une couche poreuse de silicate, sur laquelle se formait le  $\text{NaMgF}_3$ .

Cela a été suggéré à partir de l'évolution de la couche de  $\text{NaMgF}_3$  sur la surface de Mg-Zr au cours du temps (§3.1.2). Après 28 jours d'immersion dans une solution de  $\text{NaF} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ , la caractérisation des produits de corrosion formés sur

le Mg-Zr a révélé la présence d'une couche interne contenant des fluorures et d'une couche externe de silicate de magnésium. Après 90 jours, le  $\text{NaMgF}_3$  a été présent également en couche externe.

L'aspect poreux de la couche de silicates, bien que suspecté sur la base de la littérature, n'avait pas pu être confirmé par la caractérisation des échantillons corrodés en solution.

La micrographie FIB-STEM de l'interface Mg-Zr/ $\text{NaMgF}_3$  (Figure 3-42) de l'échantillon corrodé en milieu cimentaire montre une zone visiblement poreuse entre  $\text{MgF}_2$  et  $\text{NaMgF}_3$ . L'analyse EDS a identifié la présence de silicium dans cette couche.

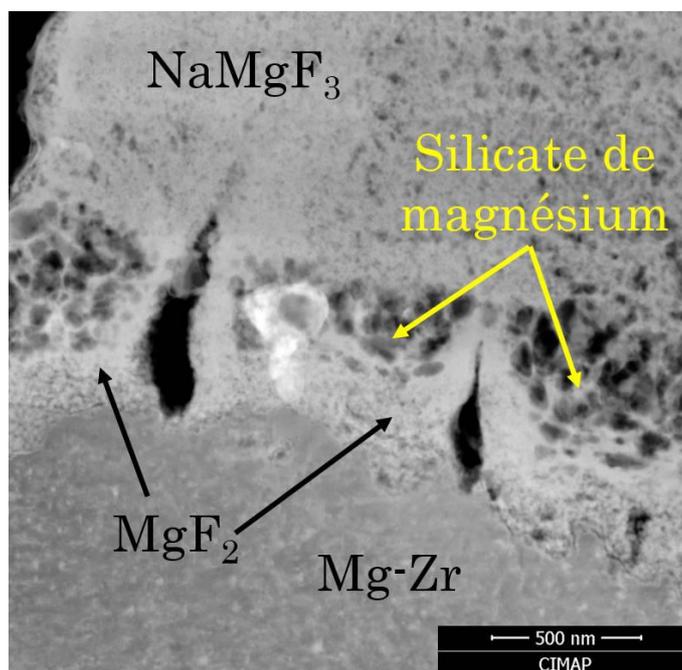


Figure 3-42 : Micrographie de l'interface Mg-Zr/ $\text{NaMgF}_3$ . Echantillon en couplage galvanique avec le graphite pendant 90 jours dans le GP 1,25 NaF.

Une deuxième zone a été choisie pour les analyses (Figure 3-43), à l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF. Malheureusement, une partie du géopolymère s'est détaché pendant le processus d'amincissement de la lame. Malgré cette perte de matière, la couche de produit de corrosion est restée protégée à cause d'une couche de résine d'enrobage qui a flué dans le vide laissé par le décollement de l'interface MgZr/GP 1,25 NaF, lors de la préparation des sections polies.

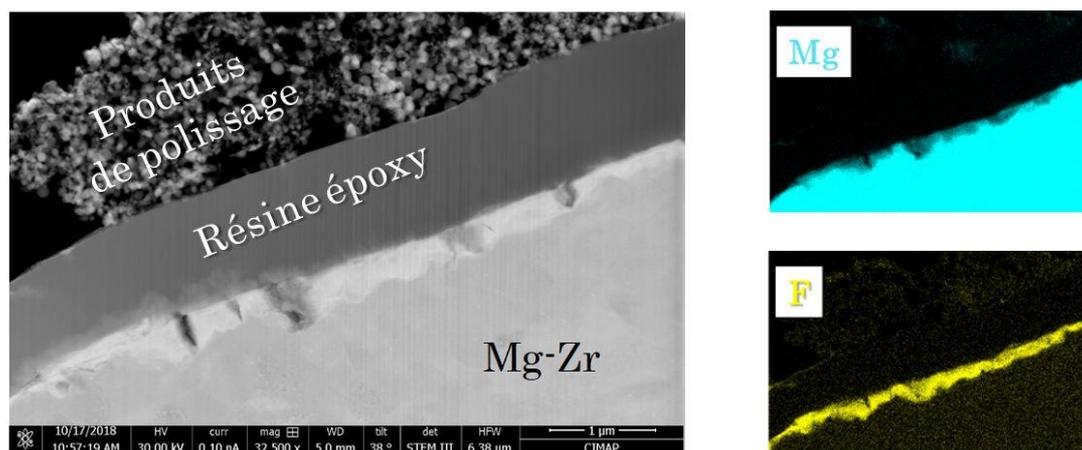


Figure 3-43 : Micrographie MEB et cartographie EDS de la deuxième lame FIB choisie pour les analyses EDS.

Les analyses EDS ont révélé encore une fois la couche formée par le  $\text{MgF}_2$  au contact du métal.

Ces analyses ont permis de vérifier qu'il existe effectivement une couche de  $\text{MgF}_2$  qui se forme en premier au contact du métal et qu'elle peut évoluer en  $\text{NaMgF}_3$ . Par ailleurs, une couche de silicate de magnésium peut également se former, mais cette couche est très poreuse en comparaison de celles contenant du fluor.

D'un point de vue plus transversal à ce chapitre et au sujet du mécanisme d'inhibition des fluorures et des silicates, les coupes transversales de l'interface  $\text{MgZr/GP } 1,25 \text{ NaF}$  observées au FIB-STEM apportent des informations complémentaires sur la microstructure des couches de produits de corrosion. Ainsi, la couche interne de  $\text{MgF}_2$  est bien d'épaisseur nanométrique, puisque les Figure 3-42 et Figure 3-43 montrent des épaisseurs de l'ordre de 300 nm. Cette couche de  $\text{MgF}_2$  est dense et d'épaisseur relativement constante. Néanmoins, des fissures orthogonales à l'interface apparaissent clairement, mettant le métal sous-jacent à nu.

La couche de silicate qui s'est développé au-dessus de celle de  $\text{MgF}_2$  est très poreuse, d'épaisseur fine et variable, quelques centaines de nanomètres (Figure 3-42) et présente des fissurations longitudinales conduisant à un décollement avec la couche de  $\text{NaMgF}_3$  qui la recouvre (Figure 3-41). A contrario, la couche de  $\text{NaMgF}_3$  qui surplombe ces deux couches internes est dense, épaisse et très homogène. Toutes les constatations sont cohérentes avec le caractère imparfait des couches de  $\text{MgF}_2$  et de silicates pour assurer une inhibition pleinement efficace de la corrosion du magnésium. Inversement, le fort pouvoir inhibiteur de la Neighborite s'explique aussi par la microstructure de la couche formée.

## 3.5.2.3. Corrosion galvanique : Mg-Zr/Acier (1/1)

La caractérisation du couplage galvanique entre le magnésium et l'acier à 90 jours a montré une épaisseur plus élevée de produits de corrosion à proximité du contact entre les deux métaux et sur 50% du corps du cylindre de magnésium. Ce couplage se démarque ainsi de celui avec le graphite, où les produits de corrosion ont été observés sur toute l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF (cf. l'Annexe 13 et 14).

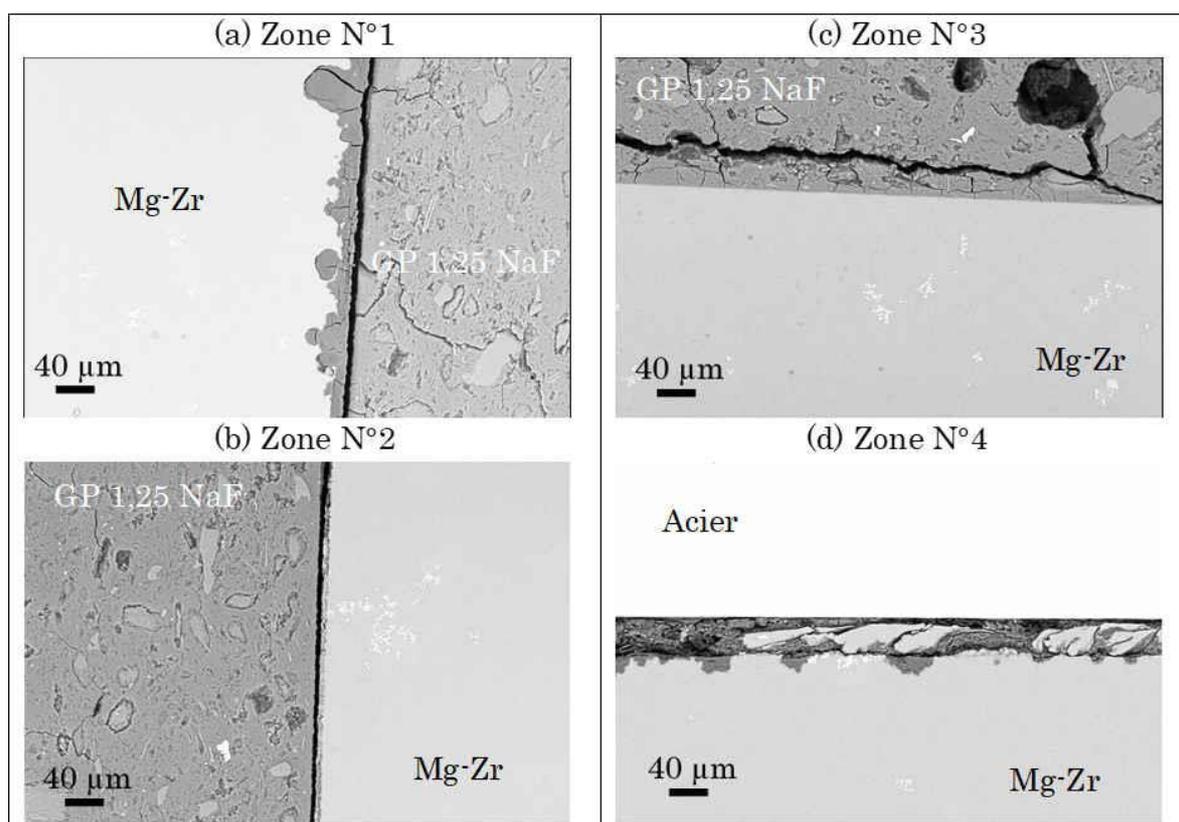


Figure 3-44 : Comparaison de la distribution des produits de corrosion à l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF après 90 jours de couplage galvanique avec l'acier E24 en fonction de l'éloignement du point de contact entre Mg-Zr et l'acier E24 : zones n°1 et 2 à proximité immédiate du contact, zones n°2 et 3 éloignées du contact Mg-Zr/E24.

L'analyse EDS a été réalisée sur le produit de corrosion trouvé sur la zone N°1 de la Figure 3-44. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-45.

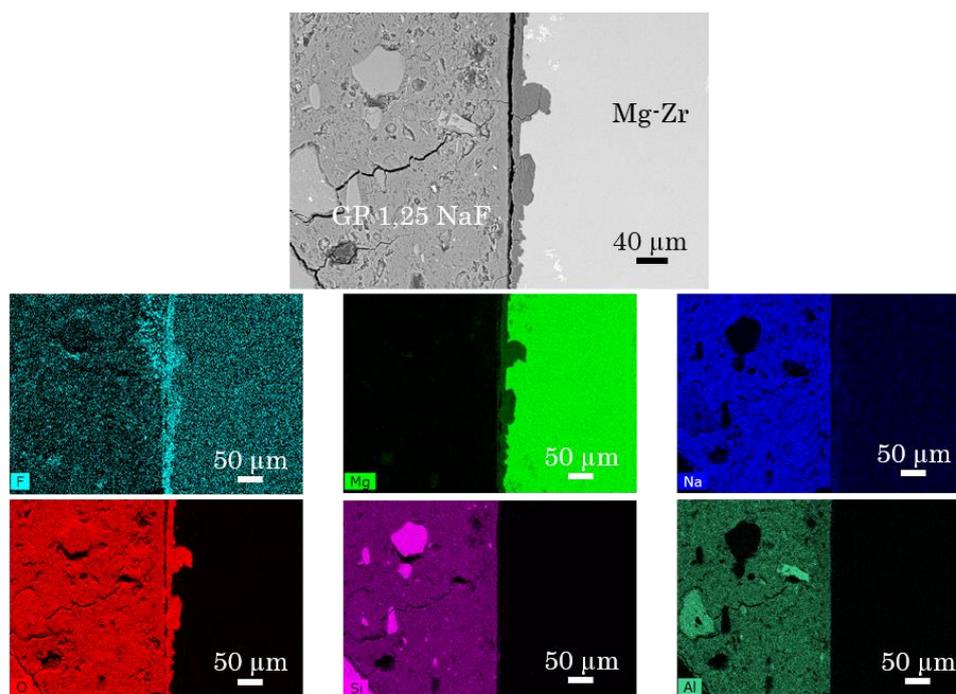


Figure 3-45 : Micrographie MEB et cartographie EDS de Mg-Zr/Acier E24 après 90 jours de corrosion dans le géopolymère : zone n°1 de la Figure 3-44, sur le corps du cylindre.

Les cartographies élémentaires EDS montrent que le sodium n'est pas associé au fluor dans les produits de corrosion. C'est différent de ce qui a été observé jusqu'à présent, où le  $\text{NaMgF}_3$  était facilement identifié dans les couches épaisses observées à l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF. Dans le cas de ce couplage galvanique avec l'acier E24, les couches de produits de corrosion se composent de fluor, d'oxygène et de magnésium. Ces couches ont également été analysées en utilisant le FIB-STEM (Figure 3-46).

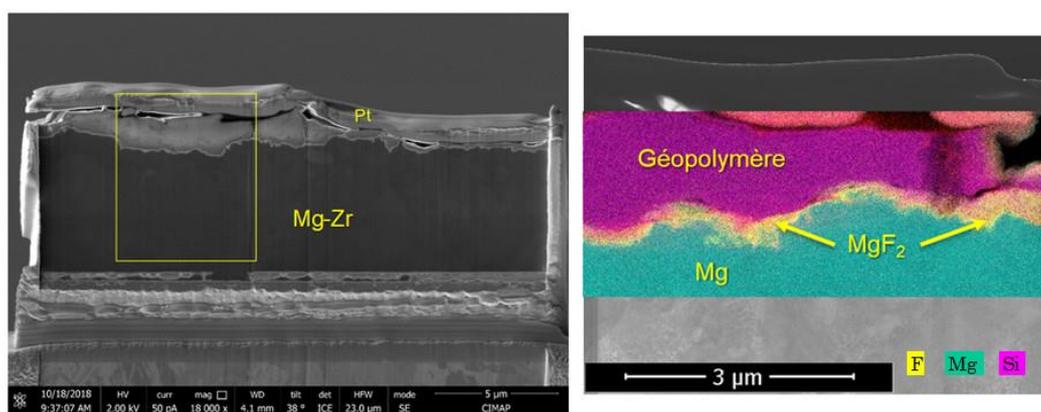


Figure 3-46 : Analyse EDS de l'échantillon de Mg-Zr couplé avec acier pendant 90 jours dans le GP 1,25 NaF.

Comme pour le cas du couplage avec le graphite, une couche formée de  $MgF_2$  et de  $MgO/Mg(OH)_2$  a été identifiée au contact avec le magnésium. Néanmoins, dans ce cas il n'y a pas présence de  $NaMgF_3$ .

De plus, la micrographie FIB-STEM de cette couche (Figure 3-47) montre qu'elle est plus dense, sans présence de porosité apparente ni de fissuration. Cela peut justifier l'absence de  $NaMgF_3$ .

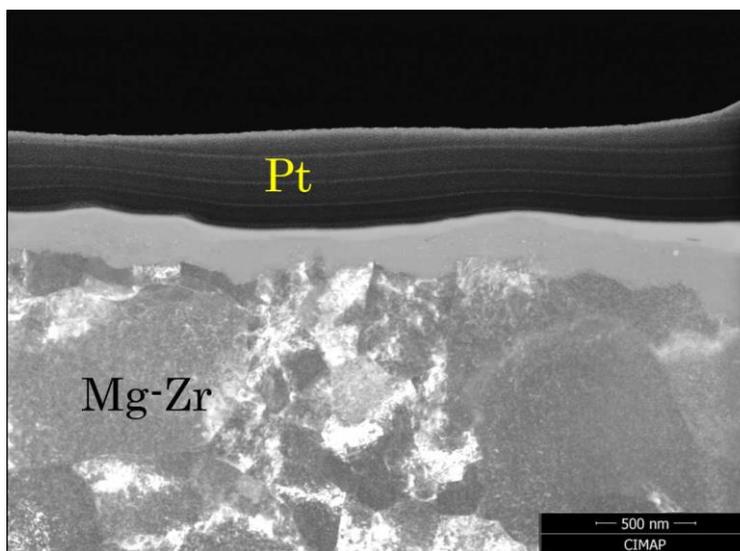


Figure 3-47 : Micrographie de la couche formée sur la surface de Mg-Zr. Echantillon en couplage galvanique avec l'acier pendant 90 jours dans le GP 1,25 NaF.

Les résultats des essais gravimétriques ont montré que le couplage galvanique avec l'acier présente des vitesses de corrosion faibles, très proches de celles obtenues pour la corrosion généralisée jusqu'à 90 jours de corrosion. Il est possible que dans le cas du couplage avec acier, la formation de cette couche de  $MgF_2$  et de  $MgO/Mg(OH)_2$  a été suffisante pour diminuer la vitesse de corrosion contrairement à celle initialement formée dans le cas du couplage avec le graphite.

Cette étape de caractérisation MEB-FIB s'est révélée très importante pour confirmer la présence de la couche nanométrique de  $MgF_2$  que la littérature indiquait être au contact du métal.

La prochaine étape de l'étude se focalise sur la variation de la concentration en fluorure dans la composition du géopolymère et l'impact sur les vitesses de corrosion, ainsi que sur les produits de corrosion formés sur la surface du magnésium.

#### Discussion sur la formation des produits de corrosion sur le magnésium en milieu cimentaire

Jusqu'à présent, la littérature ne fournit pas d'informations sur la caractérisation des produits de corrosion formés sur le magnésium dans des liants contenant du NaF. Ainsi, toutes les informations connues à ce jour proviennent

des hypothèses biaisées sur le comportement du magnésium en milieu aqueux [5], [32], [146]–[151].

Bien que cette thèse comporte également un volet d'étude de la corrosion en milieu aqueux, elle fournit des informations sur la stratification réelle des couches formées dans un environnement cimentaire, que ce soit dans le cas d'une corrosion généralisée ou d'une corrosion galvanique.

Tous les films qui ont pu être caractérisés sur l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF contenaient du fluor dans leur composition. Cependant, la nature du composé ainsi que l'épaisseur des couches varient d'une zone à l'autre.

Les hypothèses proposées pour expliquer le processus de corrosion de Mg-Zr en présence des ions fluorures en milieu aqueux (§ 3.1.3) ont montré que pour de faibles concentrations de NaF ( $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ ), le fluor réagit avec le magnésium pour former une couche nanométrique de  $\text{MgF}_2$ . Cette couche a permis de réduire efficacement les vitesses de corrosion. Le fait que cette couche nanométrique a été identifiée dans les zones très peu corrodées des échantillons en couplage galvanique avec l'acier et le graphite est un indice de son efficacité.

Les ions silicates sont également impliqués dans le processus de diminution de la corrosion. Cependant, comme la couche de silicate de magnésium formée est poreuse, elle n'est pas en mesure d'empêcher complètement l'avancée de la corrosion.

La concentration accrue d'ions  $\text{F}^-$  et  $\text{Na}^+$  au voisinage des zones anodiques peut toutefois modifier la couche de  $\text{MgF}_2$  initialement formée, ce qui a pour principale conséquence la perte de certaines de ses propriétés protectrices. Si les couches initialement formées ne sont pas efficaces pour diminuer la corrosion, et si la solution a une concentration suffisamment élevée de NaF ( $> 735 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), un deuxième mécanisme est mis en place, avec la formation de la Neighborite.

En ce qui concerne la formation de la Neighborite sur certaines zones du métal, les analyses FIB-STEM effectuées sur les échantillons en couplage galvanique avec le graphite ont montré une stratification des couches sur le magnésium cohérent avec cette proposition de mécanisme. Il y a formation d'une couche interne de  $\text{MgF}_2$ , suivi d'une couche de silicate de magnésium poreuse surmontée d'une couche de  $\text{NaMgF}_3$ .

Ainsi, la formation de  $\text{NaMgF}_3$  sur la surface de Mg-Zr dans le géopolymère GP 1,25 NaF est fonction du niveau de corrosion dans les zones anodiques et de l'efficacité d'inhibition de la première couche formée sur le métal.

La prochaine étape de l'étude se focalise sur l'impact qu'une variation de la concentration de fluorure dans la composition du géopolymère pourrait avoir sur les vitesses de corrosion, ainsi que sur les produits formés sur la surface du métal.

### 3.6. Corrosion généralisée du magnésium dans le géopolymère : impact de la présence de NaF

Avant la réalisation des essais électrochimiques, les échantillons de magnésium ont été immobilisés pendant 28 jours dans des mortiers de géopolymère.

Ce temps d'immobilisation a permis aux liants d'atteindre une microstructure et un réseau poreux ne présentant plus d'évolutions importantes [170]. De plus, les solutions porales de ces matériaux présentent alors une composition chimique comparable à celles analysées dans la section §3.4.2.

Le potentiel des électrodes enrobées a été suivi pendant 24 heures avant la réalisation des courbes de polarisation (Figure 3-48).

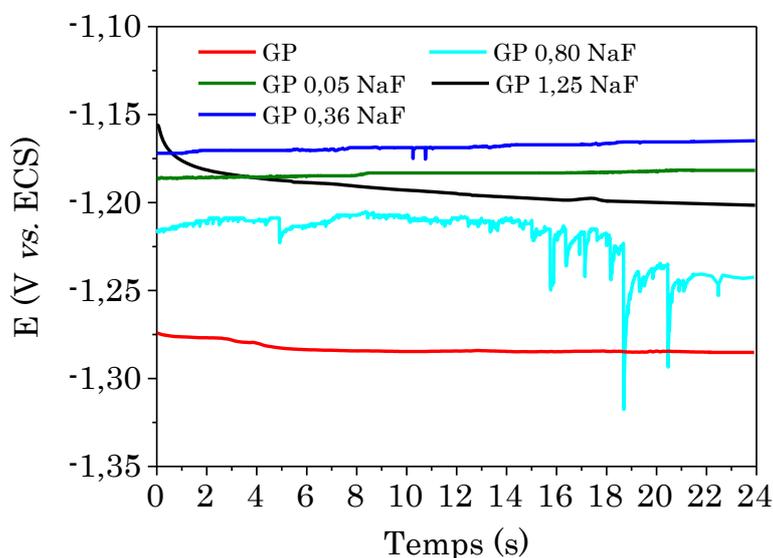


Figure 3-48 : Evolution du potentiel de corrosion libre de Mg-Zr dans les mortiers de géopolymère pendant 24 heures. Temps 0 = 28 jours

Le potentiel du magnésium immobilisé dans les géopolymères contenant de 0 à 0,36 mol.L<sup>-1</sup> de NaF (dans leur solution d'activation) a évolué très peu pendant les 24 heures. Ainsi, après 28 jours d'immobilisation dans ces trois géopolymères, les couches de produits de corrosion formées sur le magnésium n'évoluent plus. Pour les autres formulations, GP 0,80 NaF et GP 1,25 NaF, de faibles évolutions du potentiel ont été enregistrées, mais leurs amplitudes restent modestes dans l'absolu. Toutes les interfaces Mg-Zr/PdC/géopolymère semblent donc avoir atteint un certain état stationnaire nécessaire à la réalisation de courbes de polarisation en mode potentiostatique.

Comme le temps nécessaire pour atteindre un régime quasi-stationnaire peut être très long dans les cas des électrodes enrobés, des courbes de polarisation potentiostatiques ont été mesurées pour chaque formulation de géopolymère

(Figure 3-49). La valeur de courant a été obtenue à partir de la moyenne des signatures de polarisation positive et négative pour chaque potentiel appliqué. Le Tableau 3-9 contient les potentiels et les densités de courant obtenues graphiquement par la méthode des droites de Tafel, ainsi que les vitesses de corrosion calculées.

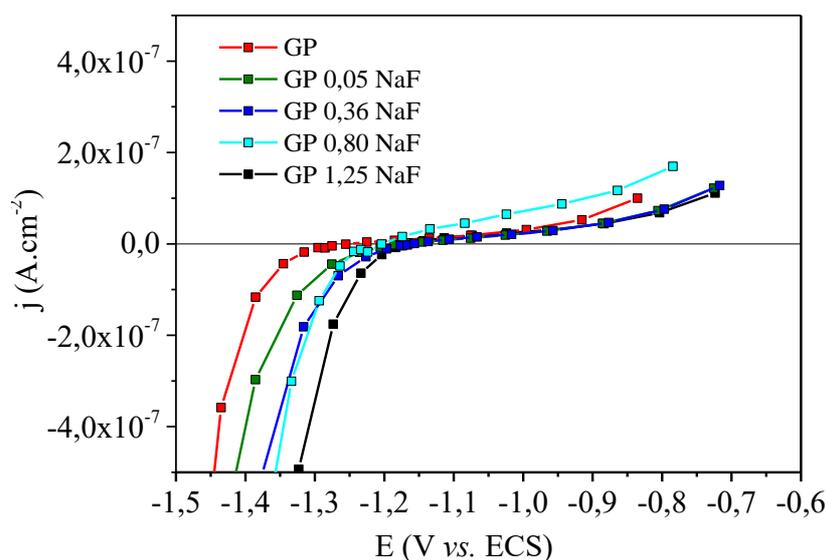


Figure 3-49 : Courbes de polarisation potentiostatique de Mg-Zr immobilisé dans différents mortiers de géopolymère à 28 jours de cure.

Tableau 3-9 :  $E_{\text{corr}}$ ,  $j_{\text{corr}}$  et  $v_{\text{corr}}$  calculés à partir des courbes de polarisation de Mg-Zr immobilisé dans différents mortiers de géopolymère à 28 jours de cure.

	$E_{\text{corr}}$ (V vs. ECS)	$j_{\text{corr}}$ (A.cm <sup>-2</sup> )	$v_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m}.\text{year}^{-1}$ )
GP	-1,251	$6,46 \times 10^{-9}$	$0,17 \pm 0,02$
GP 0,05 NaF	-1,181	$6,95 \times 10^{-9}$	$0,18 \pm 0,02$
GP 0,36 NaF	-1,161	$8,51 \times 10^{-9}$	$0,20 \pm 0,01$
GP 0,80 NaF	-1,211	$2,85 \times 10^{-8}$	$0,68 \pm 0,04$
GP 1,25 NaF	-1,161	$1,23 \times 10^{-8}$	$0,26 \pm 0,03$

Toutes les valeurs de potentiel ont été corrigées par rapport à la résistivité des mortiers de géopolymère (résistance d'électrolyte). Un palier de passivation a été observé sur la branche anodique de toutes les courbes. Cela signifie que dans tous les cas, le produit de corrosion formé à la surface du magnésium limite la réaction anodique.

Les formulations contenant 0, 0,05, 0,36 et 1,25 mol.L<sup>-1</sup> de NaF dans leurs solutions d'activation, sont celles qui présentent les vitesses de corrosion les plus faibles à 28 jours.

Les courbes de polarisation réalisées après 28 jours d'enrobage dans le géopolymère permettent d'accéder aux vitesses de corrosion instantanées. Par contre, les micrographies MEB effectuées sur des électrodes non polarisées ont montré l'historique de la corrosion des échantillons depuis leur fabrication. Ces micrographies sont montrées sur la Figure 3-50 (les fissures observées dans les liants sont une conséquence de la préparation des échantillons).

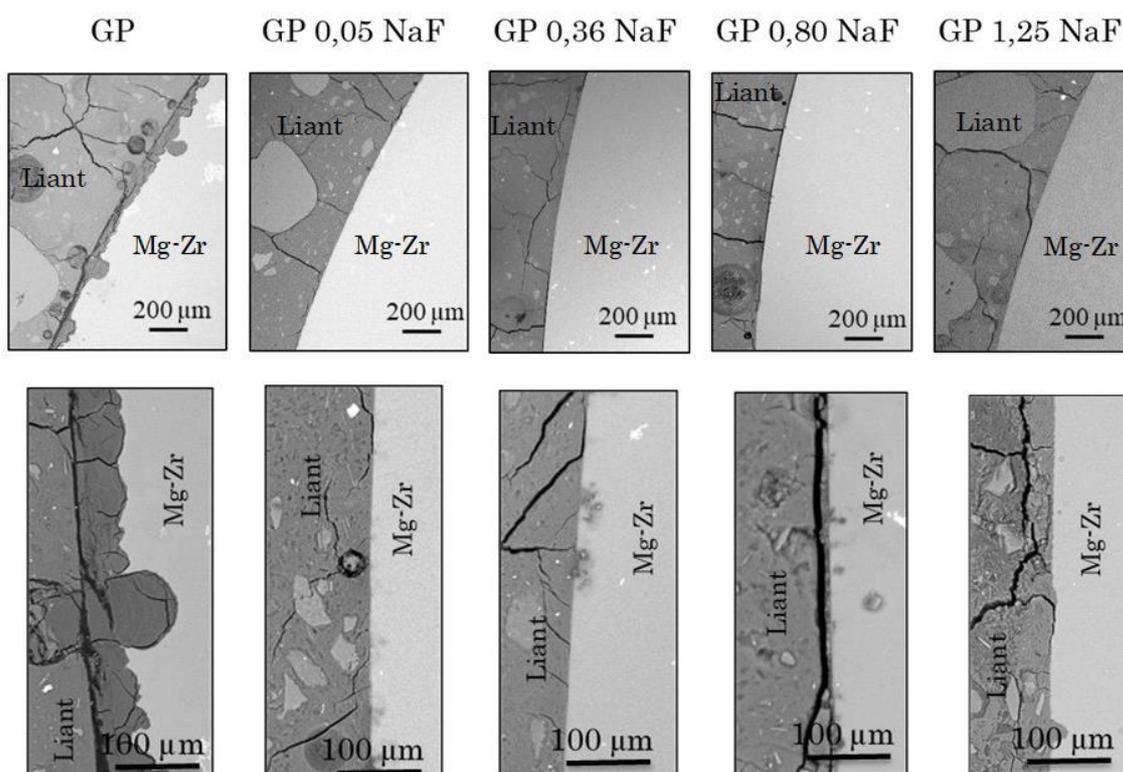


Figure 3-50 : Micrographies MEB de l'interface Mg-Zr/géopolymère après 28 jours d'hydratation (électrodes non polarisées).

Ces résultats indiquent qu'une épaisseur importante des produits de corrosion s'est formée sur Mg-Zr enrobé dans le géopolymère sans NaF avant 28 jours (environ 150 µm).

La faible densité de courant anodique présentée par l'échantillon sans NaF est liée au fait que la couche formée pendant les 28 premiers jours de corrosion agit comme une barrière physique entre l'électrolyte et le métal lors de la polarisation, ajoutant une résistance supplémentaire au passage du courant [187].

Les produits de corrosion qui se sont formés sur le magnésium après 28 jours d'enrobage dans le géopolymère GP 1,25 NaF ont déjà été présentés précédemment dans la section §3.5.2.1. La nature des couches formées dans les autres formulations sera présentée par la suite.

### 3.6.1. Caractérisation de l'interface Mg-Zr/géopolymère : Impact de l'ajout de NaF

La Figure 3-51 contient la composition chimique (analyse quantitative EDS) de l'interface Mg-Zr/GP.

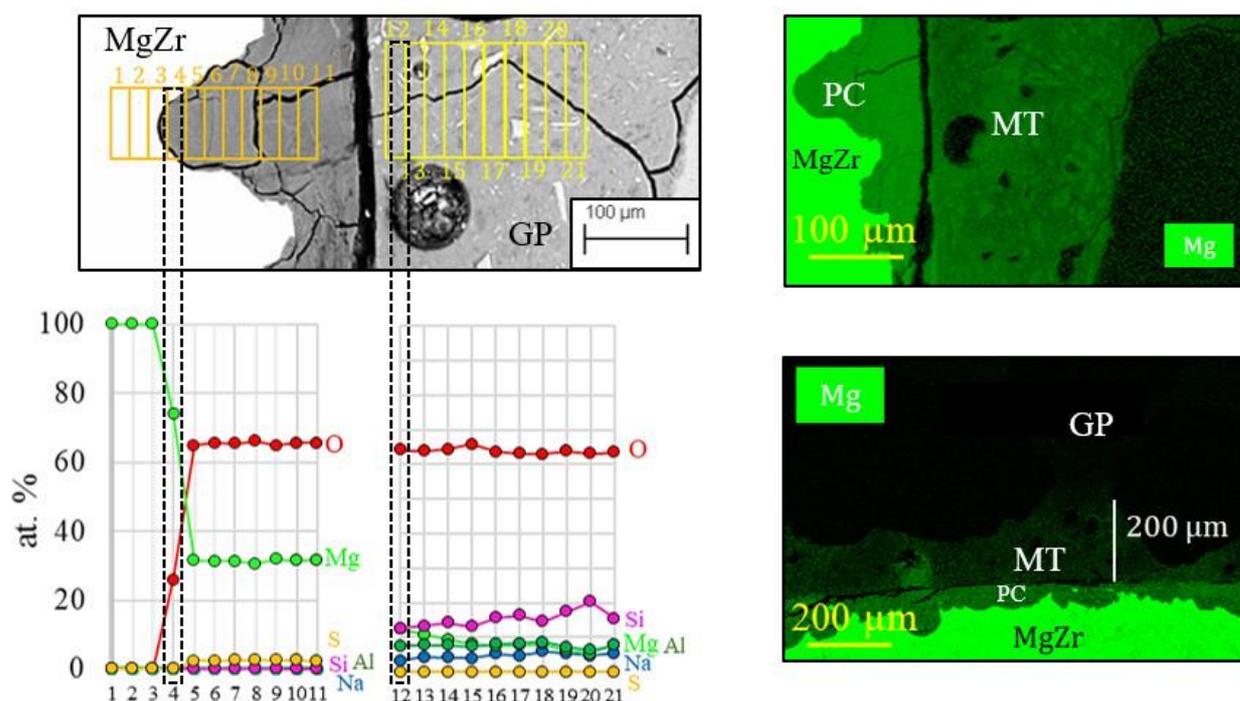


Figure 3-51 : Analyse de l'interface Mg-Zr/géopolymère (GP) sans NaF, avec PC = produits de corrosion et MT = milieu transformé..

Les résultats montrent que le produit correspond à la Brucite, conformément aux prédictions thermodynamiques pour ce pH [81]. Ce produit a également été retrouvé sur les échantillons en contact avec la solution modèle de NaOH à pH 12,5.

Le profil de composition de l'interface indique la présence d'un « milieu transformé », phénomène analogue à ce qui se produit dans le cas de la corrosion des aciers en milieu cimentaire [186].

Même si la couche de Brucite permet de réduire les vitesses de corrosion lorsqu'elle se forme à pH > 12 [81] (§3.1), elle est souvent décrite comme poreuse [137], [175], permettant ainsi la migration du magnésium oxydé dans le géopolymère, jusqu'à 200 µm (cartographie EDS sur la Figure 3-51).

La Figure 3-52 contient la caractérisation EDS des éprouvettes GP 0,05 NaF et GP 0,36 NaF.

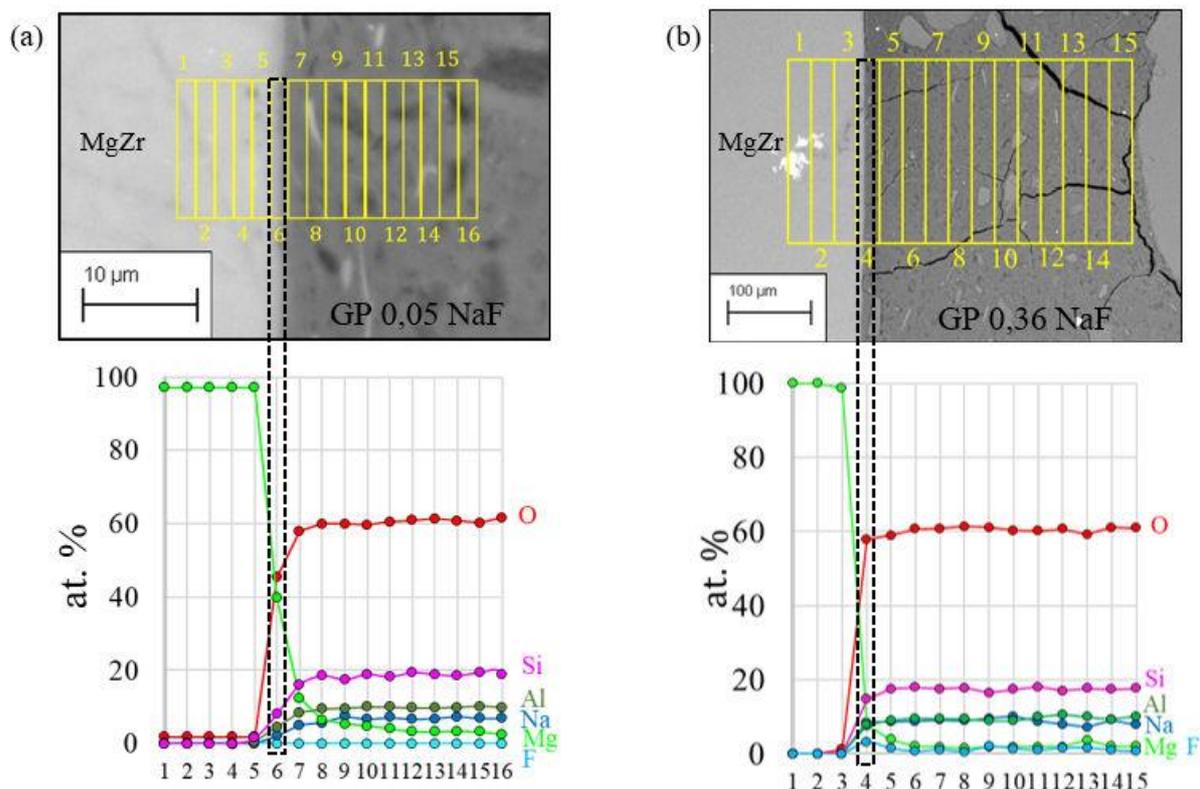


Figure 3-52 : Analyse MEB-EDS de l'interface Mg-Zr/géopolymère avec (a) 0,05 mol.L<sup>-1</sup> et (b) 0,36 mol.L<sup>-1</sup> de NaF ajouté à la solution d'activation.

La composition chimique de l'interface Mg-Zr/GP 0,05 NaF, montrée sur la Figure 3-52(a), n'a pas révélé la présence de fluor. Par contre, l'absence d'une couche épaisse de Brucite, comme dans le cas sans NaF, laissent penser à une intervention de ces ions fluorures dans le processus de corrosion.

La difficulté d'identification du fluor à l'interface est due à l'épaisseur faible de la couche de produits de corrosion. Ce même problème a été observé lors de la caractérisation des couches formées sur le magnésium en contact avec des solutions contenant une faible teneur en NaF (§3.1.3).

La couche formée sur l'électrode GP 0,36 NaF à l'interface métal/liant (Figure 3-52(b)) contient 5% at. de fluor. Cette teneur ne permet pas d'identifier formellement le MgF<sub>2</sub> ou une autre phase contenant du fluor. Cette difficulté de caractérisation est principalement liée à la faible épaisseur de cette couche (< 1 µm). La Figure 3-53 montre une cartographie EDS de cette interface. Sur cette image, il est possible d'identifier une fine couche contenant du fluor entre le magnésium et le géopolymère.

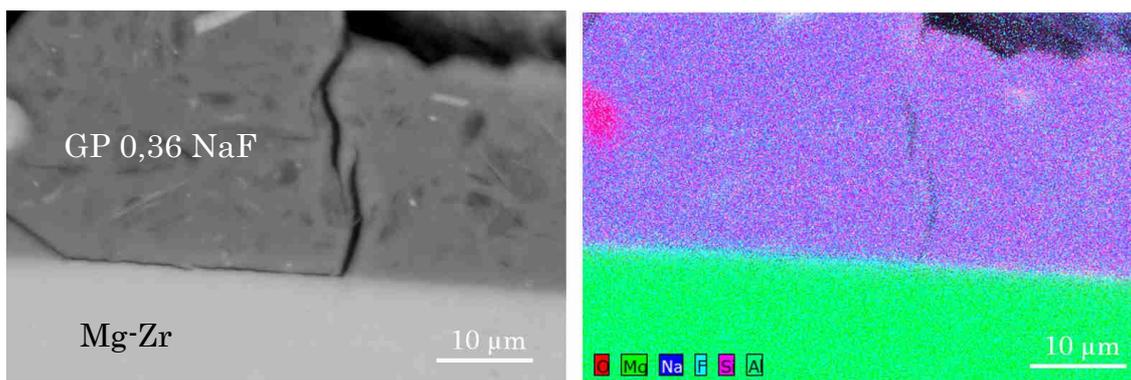


Figure 3-53 : Cartographie EDS de l'interface Mg-Zr/GP 0,36 NaF après 28 jours d'enrobage.

La caractérisation de cette couche, même avec un grandissement plus important, a été impactée par le signal provenant du métal et de la matrice cimentaire.

La vitesse de corrosion du magnésium dans ces deux échantillons a été plus faible que pour le géopolymère GP 0,80 NaF. La Figure 3-54 présente l'analyse de la composition élémentaire de l'interface métal/liant *via* la mesure quantitative EDS pour cet échantillon.

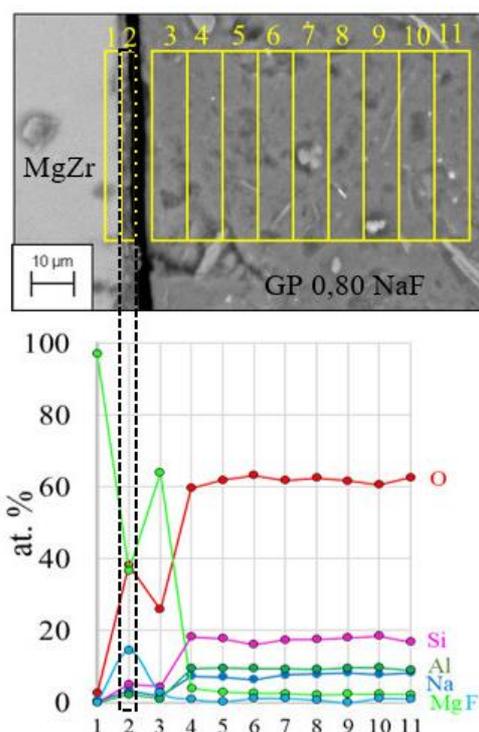


Figure 3-54 : Analyse quantitative élémentaire EDS de l'interface Mg-Zr/GP 0,80 NaF à 28 jours d'hydratation.

A l'interface métal/liant, une couche est identifiée, contenant environ 15% at. de fluor dans sa composition. Cette valeur est similaire à celle quantifiée dans les couches formées sur le magnésium dans les solutions contenant 0,215 et 0,475 mol.L<sup>-1</sup>. Cette composition a été retrouvée uniquement sur environ 15% de l'interface caractérisée (sur 60 mm d'interface Mg-Zr/géopolymère). Les 85% restants présentaient une composition similaire à celle de la formulation GP 0,36 NaF.

Le pourcentage atomique de fluor a été quantifié sur plusieurs points près de l'interface Mg-Zr/GP 0,80 NaF (où les couches précédentes ont été identifiées), au centre du matériau cimentaire et sur le bord extérieur, proche de la résine d'enrobage. La Figure 3-55 présente les résultats de cette analyse.

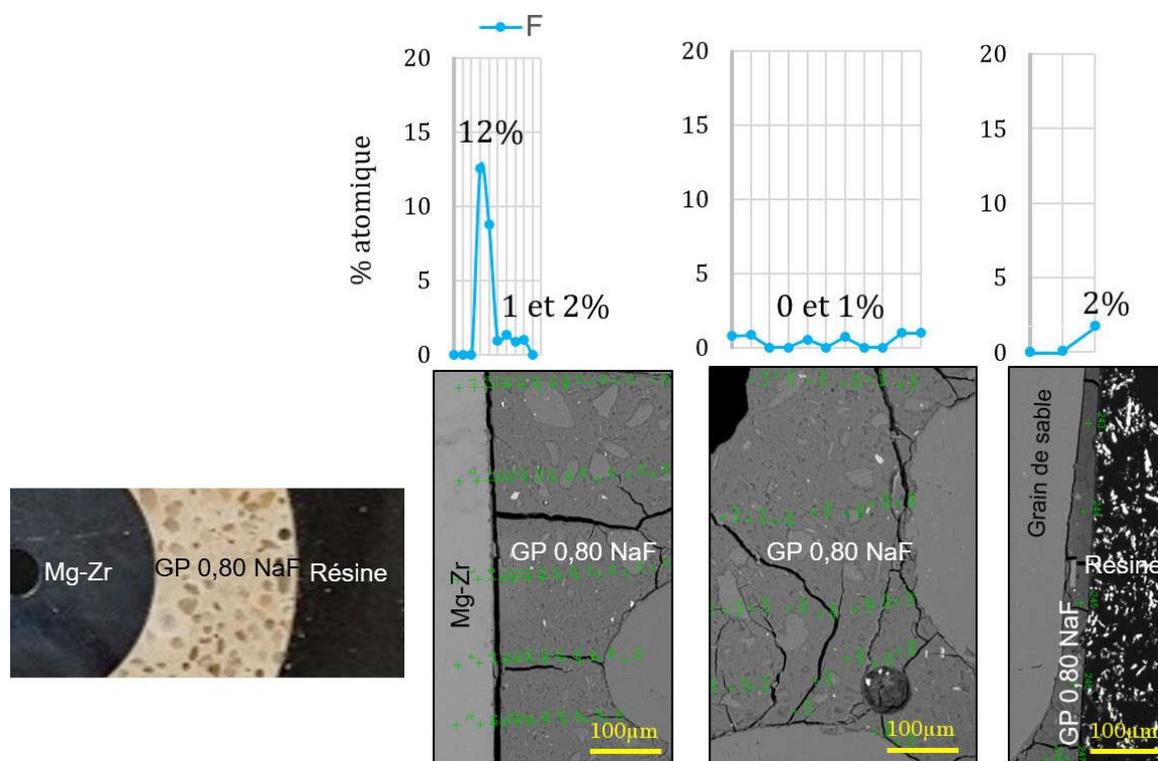


Figure 3-55 : Analyse quantitative élémentaire EDS du fluor sur différentes zones du géopolymère GP 0,80 NaF après 28 jours d'hydratation.

Les pourcentages correspondent à la moyenne de tous les points quantifiés sur une même tranche du matériau. D'après ces résultats, il est visible que le fluor diffuse dans la matrice cimentaire pour atteindre la surface du magnésium.

Le sodium n'a été trouvé dans aucune des couches présentées dans cette section, ce qui indique que NaMgF<sub>3</sub> se forme seulement dans la formulation GP 1,25 NaF.

### 3.6.2. Discussion sur la corrosion du magnésium dans le géopolymère en présence des fluorures

Les différentes compositions des couches de produits de corrosion sont liées à la concentration des ions  $F^-$  disponibles à l'interface Mg-Zr/géopolymère pendant le processus de corrosion (Figure 3-56). Dans un premier temps, les ions  $F^-$  à proximité immédiate des zones corrodées se combinent avec les ions  $Mg^{2+}$  pour former le  $MgF_2$ .

Si la première couche n'empêche pas la dissolution du magnésium, les ions  $Mg^{2+}$  continuent de réagir avec les ions  $F^-$  présents à l'interface, générant un gradient de concentration et stimulant la migration d'autres ions de la matrice vers les zones corrodées.

L'augmentation de la concentration des ions  $F^-$  et  $Na^+$  disponibles pour la réaction au-delà d'une certaine concentration ( $0,36 \text{ mol.L}^{-1}$ ) peut dégrader cette couche de protection [150]. Ce film peut subir des transformations, comme attesté par l'étude réalisée en solution. Celle-ci ne possède pas les mêmes propriétés protectrices.

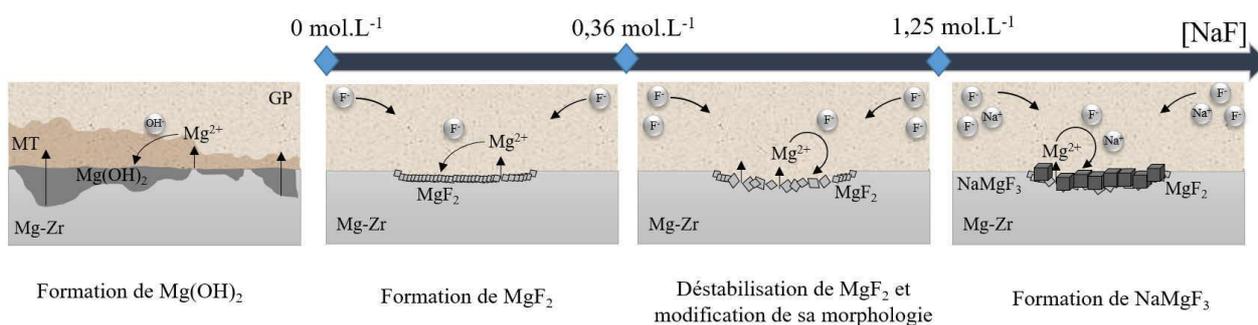


Figure 3-56 : Représentation du processus de corrosion de Mg-Zr dans le géopolymère en fonction de la concentration de NaF, avec MT = milieu transformé.

A mesure que la disponibilité en ions fluor et sodium augmente, la couche peut dans ce cas évoluer en NaMgF<sub>3</sub> [149], [151], [156], qui possède également des propriétés protectrices. Néanmoins, une certaine concentration est nécessaire pour que cette évolution se produise [156]. Ce n'est pas le cas pour la formulation GP 0,80 NaF, où la concentration d'ions fluorures n'est pas assez élevée pour permettre la formation de NaMgF<sub>3</sub>. La couche de produits de corrosion est alors moins efficace pour réduire la corrosion.

### 3.7. Corrosion galvanique du couple Mg-Zr/Graphite dans le géopolymère en présence de NaF

Les études préliminaires dans les solutions modèles ont montré que l'oxygène intervient sur le couplage galvanique entre le Mg-Zr et le graphite. Cela est dû au changement de la réaction cathodique par rapport au cas sans couplage. Cette étape du manuscrit consiste à évaluer le même couplage dans le mortier de géopolymère contenant du NaF (formulation GP 1,25 NaF).

La Figure 3-57 compare la polarisation anodique de Mg-Zr et la polarisation cathodique du graphite, enrobés dans le géopolymère, en milieu aéré et désaéré.

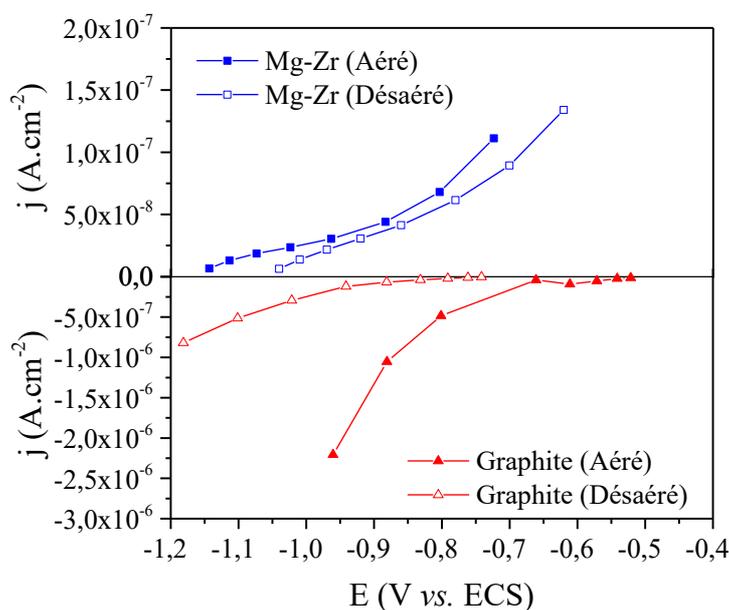


Figure 3-57 : Courbes de polarisation de Mg-Zr et de graphite immobilisés dans GP 1,25 NaF dans un milieu naturellement aéré et désaéré.

Avec la diminution de la disponibilité de l'oxygène, le potentiel du graphite devient plus électro-négatif et la réaction cathodique est plus limitée, provoquant un phénomène similaire à celui observé dans le cas des aciers passifs quand la teneur en dioxygène est limitée [188].

Le fait que la réaction cathodique ne soit pas complètement limitée, même dans un milieu considéré comme désaéré, provient du fait qu'une faible concentration d'oxygène résiduelle peut se retrouver dans la porosité du graphite malgré les précautions prises pour désaérer et conserver les électrodes en milieu anoxique.

Dans ce géopolymère, la réaction cathodique est la même que celle identifiée dans les solutions modèles de NaOH ( $O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4HO^-$ ). Par contre, la réaction anodique n'implique plus la formation de Brucite, mais de  $MgF_2$ ,  $NaMgF_3$

et de silicates de magnésium, du fait de la composition chimique de la solution interstitielle.

Lorsqu'il s'agit d'évaluer un couplage galvanique entre deux matériaux, l'application de la théorie du potentiel mixte est souvent utilisée, en superposant les courbes de polarisation [189]–[191]. Dans ce cas, le potentiel de couplage ( $E_{galv}$ ) et la densité de courant de corrosion galvanique ( $j_{galv}$ ) sont donnés par l'intersection de la courbe anodique du magnésium et de la courbe cathodique du graphite.

Bien qu'il s'agisse d'une théorie utilisable dans le cas des essais réalisés en solution, elle ne s'applique pas à ceux effectués en milieu cimentaire, en raison de la résistivité du liant hydraulique.

La Figure 3-58 montre ce qui se passe dans le cas d'un couplage en milieu cimentaire, où la valeur de densité de courant  $j_{galv}$  (mesurée en ZRA), est inférieure à celle obtenue par l'intersection des courbes à cause de la résistivité du milieu.

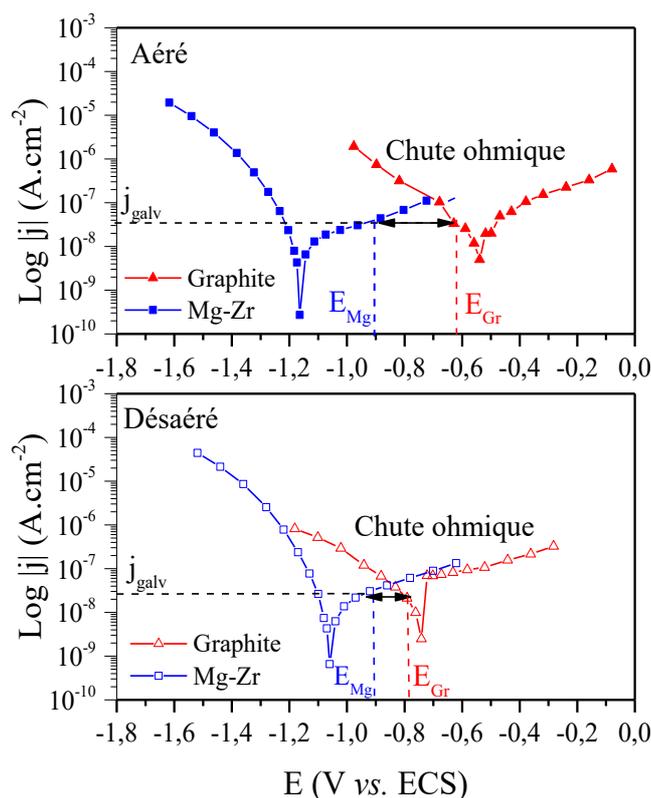


Figure 3-58 : Impact de la résistivité du milieu sur la détermination de la densité de courant de couplage galvanique entre les électrodes immobilisées dans le géopolymère en milieu aéré et désaéré.

Le logiciel COMSOL® a déjà été utilisé pour évaluer la corrosion galvanique du couple Mg-Zr/Graphite dans des solutions modèles de NaOH. Les résultats ont

été très proches de ceux obtenus expérimentalement. Grâce à cela, le même modèle a été utilisé pour simuler la corrosion galvanique entre ces deux électrodes dans le géopolymère.

Les courbes de polarisation présentées précédemment ont fourni les paramètres nécessaires à la simulation numérique. Le tableau suivant contient les paramètres utilisés pour le modèle.

Tableau 3-10 : Paramètres de Butler-Volmer pour le Mg-Zr et le graphite enrobés dans le géopolymère GP 1,25 NaF en milieu aéré et désaéré.

Condition		$E_{\text{corr}}$ (V vs. ECS)	$j_{\text{corr}}$ (A.cm <sup>-2</sup> )	$\beta_a$ (mV/déc)	$\beta_c$ (mV/déc)
Aéré	Mg-Zr	-1,157	1,17x10 <sup>-8</sup>	455,39	101,41
	Graphite	-0,566	3,66x10 <sup>-8</sup>	411,53	258,08
Désaéré	Mg-Zr	-1,050	1,46x10 <sup>-8</sup>	443	98
	Graphite	-0,822	4,06x10 <sup>-8</sup>	663	241

La Figure 3-59 montre la géométrie choisie pour cette simulation. Le modèle utilise la loi d'Ohm ( $E = R \cdot I$ ) et les conditions limites anodiques et cathodiques données par l'équation de Butler-Volmer. La résistivité de la solution de NaOH à pH 12,5 (0,46  $\Omega \cdot m$ ), et des deux mortiers de géopolymère qui enrobent les électrodes (32,35  $\Omega \cdot m$ ), ont été considérés dans le modèle.

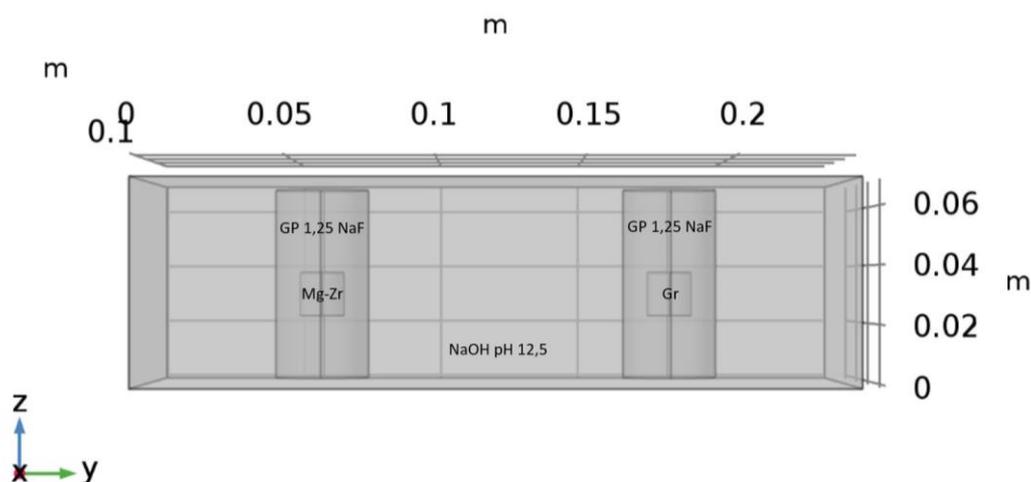


Figure 3-59 : Simulation du couplage galvanique Mg-Zr/Graphite (1/1) dans le géopolymère en milieu naturellement aéré et désaéré.

Afin de vérifier les résultats numériques, le couplage entre le magnésium et le graphite a été enregistré pendant 15 jours *via* le mode ZRA (Figure 3-60). Ces essais ont été effectués dans les mêmes conditions d'aération que les courbes de polarisation précédentes (Figure 3-58).

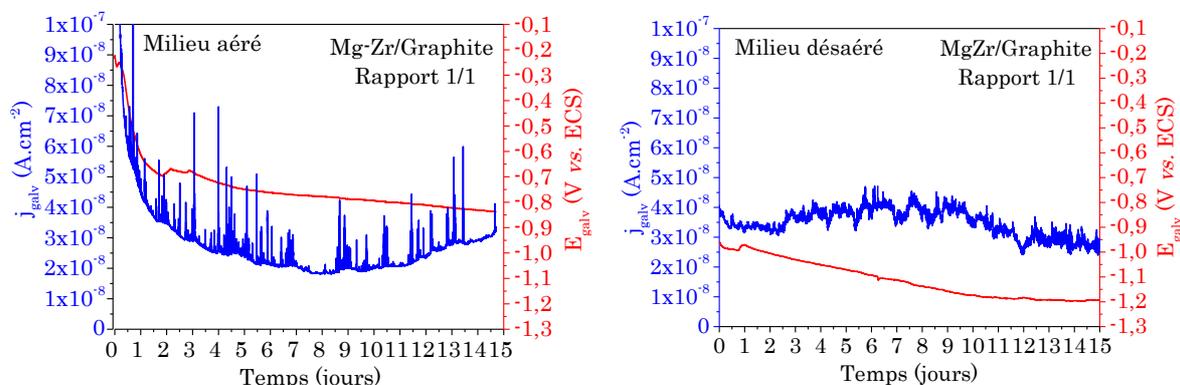


Figure 3-60 : Suivi du potentiel et de la densité de courant galvanique par ZRA.

Le Tableau 3-11 donne les résultats numériques et expérimentaux pour les deux conditions d'aération.

Tableau 3-11 : Valeurs de  $E_{galv}$  et  $j_{galv}$  obtenus par le modèle et par les mesures ZRA dans le cas de la corrosion galvanique du couple Mg-Zr/Graphite en milieu aéré et désaéré.

	Milieu aéré		Milieu désaéré	
	$E_{galv}$ (V vs. ECS)	$j_{galv}$ (A.cm <sup>-2</sup> )	$E_{galv}$ (V vs. ECS)	$j_{galv}$ (A.cm <sup>-2</sup> )
Modélisation	-0,710	1,13x10 <sup>-7</sup>	-0,877	3,55x10 <sup>-8</sup>
Mesure ZRA (24 heures)	-0,614	4,66x10 <sup>-7</sup>	-0,971	3,35 x10 <sup>-8</sup>

La densité de courant simulée, et par conséquent la vitesse de corrosion galvanique, en milieu désaéré est trois fois plus faible que dans le milieu naturellement aéré. Le potentiel est plus négatif pour le milieu désaéré.

Le potentiel donné par la simulation numérique correspond à celui mesuré dans la solution qui entoure les électrodes. Il n'est pas strictement le même que celui de l'interface électrode/géopolymère, en raison de la résistivité du mortier.

Le courant simulé en milieu désaéré est celui qui se rapproche le plus de la valeur expérimentale, mais le potentiel a une différence d'environ 100 mV. La différence entre les résultats, que ce soit en milieu aéré ou désaéré, peut être

mieux expliquée en analysant l'évolution du potentiel et de la densité de courant de couplage galvanique au cours du temps (Figure 3-60).

Dans le milieu aéré, la densité de courant galvanique ( $j_{galv}$ ) décroît fortement pendant les 36 premières heures. Après ce temps, elle se stabilise entre 0,02 et 0,04  $\mu A.cm^{-2}$ , qui est une valeur très proche de celle mesurée pour l'essai en milieu désaéré. Cette diminution initiale rapide peut être le résultat de la limitation de la réaction cathodique ou anodique, ou des deux.

En milieu aéré, deux mécanismes se mettent ainsi en place dans les toutes premières heures du couplage galvanique. Ils ont tous un impact sur le courant galvanique global mesuré en ZRA :

- A la cathode, l'oxygène initialement présent dans le géopolymère est réduit sur le graphite. A mesure que cette consommation progresse, le potentiel de corrosion diminue pour atteindre une valeur proche de -0,85 V *vs.* ECS ;
- A l'anode, les fluorures et les silicates de la solution porale agissent comme inhibiteurs de la réaction d'oxydation, ainsi que cela a pu être confirmé lors de la caractérisation effectuée dans la partie §3.1.2.

En milieu désaéré, la densité de courant est restée stable pendant toute la durée de la mesure. Le potentiel de couplage initial de -1,0 V *vs.* ECS a diminué progressivement au cours des 9 premiers jours, se stabilisant ensuite à -1,2 V *vs.* ECS. A ce potentiel, la thermodynamique indique que tout l'oxygène a été réduit [81]. Néanmoins, un courant galvanique est mesuré entre l'anode et la cathode, suggérant un changement dans la réaction cathodique, en absence d'oxygène dans le système. Cet abaissement du potentiel de couplage indique que le potentiel du magnésium a également baissé.

Ce phénomène a été confirmé par la polarisation des deux électrodes après la période de couplage (Figure 3-61).

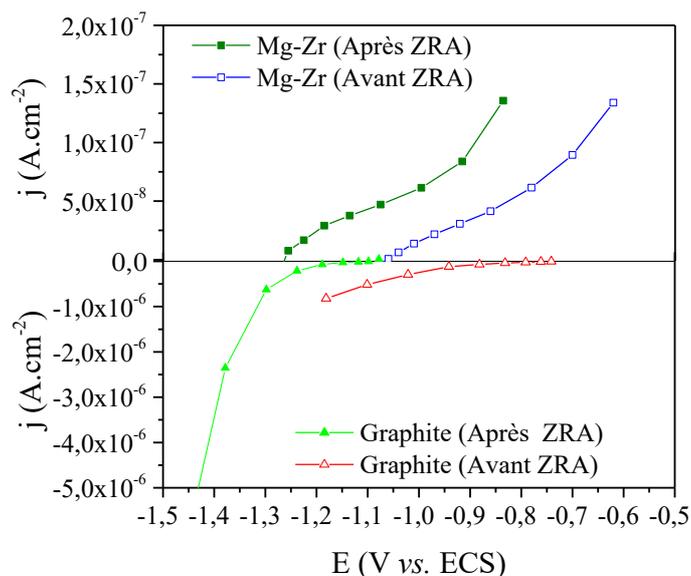


Figure 3-61 : Courbes de polarisation avant et après couplage galvanique en milieu désaéré.

Dans le cas du graphite, tout l'oxygène résiduel initialement présent dans le système a été consommé lors du couplage galvanique, modifiant le potentiel d'équilibre et la réaction cathodique. La réaction cathodique n'est plus celle de réduction de l'oxygène (au-delà de la période transitoire de consommation des traces d'oxygène résiduel), mais la réduction de l'eau.

Ces résultats montrent aussi que le potentiel du magnésium est devenu plus électro-négatif après les 15 jours de couplage ZRA. Le type de produit formé sur la surface de Mg-Zr peut expliquer ce nouveau potentiel d'équilibre. La composition de l'interface Mg-Zr/géopolymère en présence d'ions fluorure et de silicates est variable, comme l'ont montré les caractérisations précédentes. Cette interface peut être composée de silicate de magnésium (en faible quantité), de  $MgF_2$  ou de  $NaMgF_3$ , ce qui pourrait induire des modifications des valeurs de potentiel d'équilibre du magnésium.

Le Tableau 3-12 résume les paramètres électrochimiques obtenus par les courbes de polarisation avant et après le couplage galvanique.

Tableau 3-12 : Paramètres électrochimiques obtenus par les courbes de polarisation à l'état désaéré avant et après couplage galvanique.

	Avant le couplage galvanique			
	$E_{\text{corr}}$	$j_{\text{corr}}$	$\beta_a$	$\beta_c$
	(V vs. ECS)	(A.cm <sup>-2</sup> )	(mV/déc)	(mV/déc)
Mg-Zr	-1,050	1,46·10 <sup>-8</sup>	443	98
Graphite	-0,822	4,06·10 <sup>-8</sup>	663	241
	Après le couplage galvanique			
	$E_{\text{corr}}$	$j_{\text{corr}}$	$\beta_a$	$\beta_c$
	(V vs. ECS)	(A.cm <sup>-2</sup> )	(mV/déc)	(mV/déc)
Mg-Zr	-1,108	2,28·10 <sup>-8</sup>	600,84	103,39
Graphite	-1,058	3,74·10 <sup>-8</sup>	314,11	113,7

Le coefficient de Tafel cathodique ( $\beta_c$ ) du magnésium n'a pas subi de changements majeurs, car la même réaction de réduction de l'eau a été maintenue dans les deux cas. Pour le graphite, la transition de  $\beta_c$  de 241 à 113,7 mV/déc est compatible avec une modification du type de réaction cathodique.

En appliquant ces nouvelles valeurs obtenues après le couplage au modèle COMSOL®, le nouveau potentiel et la densité de courant galvanique sont respectivement de -1,08 V vs. ECS et 3,04x10<sup>-8</sup> A.cm<sup>-2</sup>. Ces deux valeurs sont très proches de celles mesurées expérimentalement.

Ces résultats, expérimentaux et les simulations associées, indiquent que l'oxygène, même en faible quantité, était présent dans le système avant le début du couplage. Celui-ci a été rapidement consommé par la réaction cathodique. Cela a entraîné une modification de la réaction cathodique, sans modifier significativement la vitesse de corrosion, indiquant que la réaction anodique est celle que pilote la vitesse de corrosion galvanique.

### 3.8. Bilan des résultats dans le géopolymère

L'étude de la corrosion du magnésium dans le géopolymère par gravimétrie montre que la présence de graphite induit une augmentation des vitesses de corrosion par rapport au cas sans couplage, mais cette vitesse s'atténue au cours du temps.

Les ions F<sup>-</sup> présents dans la solution porale des géopolymères, même à de faibles concentrations, induisent une diminution de la corrosion du magnésium. Les formulations avec 0,05, 0,36 et 1,25 mol.L<sup>-1</sup> de NaF dans la solution

d'activation des géopolymères, sont cependant les plus efficaces pour inhiber la corrosion.

Les mécanismes d'action des fluorures en milieu cimentaire ont été discutés sur la base de résultats préliminaires obtenus en milieu aqueux. Malgré la commodité des essais effectués en solution, ils ne peuvent être utilisés qu'en complément de ceux effectués dans le mortier, sans jamais le remplacer.

Les vitesses de corrosion dans les liants hydrauliques sont inférieures à celles mesurées en solution. De plus, les expériences de corrosion dans le liant hydraulique présentent une répartition non uniforme des produits de corrosion sur la surface du magnésium. La morphologie et la composition chimique des produits de corrosion formés à l'interface Mg-Zr/géopolymère dépendent de la concentration de fluorure disponible et de sa diffusion à travers la matrice cimentaire, pour les réactions de formation de  $MgF_2$  ou de  $NaMgF_3$ .

L'oxygène intervient lors du couplage galvanique entre le Mg-Zr et le graphite, en raison d'un changement de la réaction cathodique, contrairement au cas sans couplage. Son impact a été évalué à l'aide des techniques d'électrochimie et de modélisation dans un milieu naturellement aéré et désaéré. Les résultats montrent qu'en raison de la présence d'inhibiteurs de corrosion dans la solution interstitielle du géopolymère, la vitesse de corrosion est conditionnée par la réaction anodique. Ainsi, la disponibilité de l'oxygène n'interfère pas de façon significative sur la vitesse de corrosion finale.

## Corrosion du magnésium dans le laitier activé

Ce chapitre présente l'étude de la corrosion des alliages de magnésium dans un mortier de laitier activé. L'un des principaux enjeux de l'immobilisation des déchets dans le laitier activé (LA) est la minimisation de la vitesse de corrosion galvanique, compte tenu du pourcentage élevé de graphite en contact avec les déchets magnésiens (>90% en masse). Ainsi, l'étude a été orientée vers les facteurs susceptibles de limiter ce type de corrosion, tels que la résistivité, la chimie de la solution interstitielle, la disponibilité d'oxygène à la cathode (graphite) et la passivation de l'anode (Mg-Mn).

### 4.1. Evolution des propriétés du laitier activé au cours du temps d'hydratation

#### 4.1.1. Résistivité

La thèse de F. Rifai a montré que l'alliage Mg-Mn enrobé dans le mortier de laitier activé présente un état de corrosion généralisée comparable aux mêmes alliages enrobés dans des matrices à base de CEM I après un an. Cependant, dans le cas d'un couplage galvanique avec du graphite (rapport de surface Mg/Graphite de 1/10), l'épaisseur maximale de magnésium corrodée a été d'environ 10  $\mu\text{m}$  après un an d'enrobage dans le LA, contre environ 100  $\mu\text{m}$  dans les mortiers de CEM I Blanc et CEM I SR0. Ce phénomène a été partiellement attribué à la haute résistance d'électrolyte de cette matrice, soit 2343  $\Omega$  après 28 jours d'hydratation [8].

Cette résistance d'électrolyte (R) élevée par rapport aux autres matrices est maintenue même pour des temps d'hydratation plus longs, comme le montre la Figure 4-1. Dans le cas des liants à base de laitier activé, c'est principalement la résistivité mesurée à des temps d'hydratation plus longs que les caractérisent. La résistance de l'électrolyte du mortier de géopolymère après 32 mois d'hydratation est également présentée à titre de comparaison.

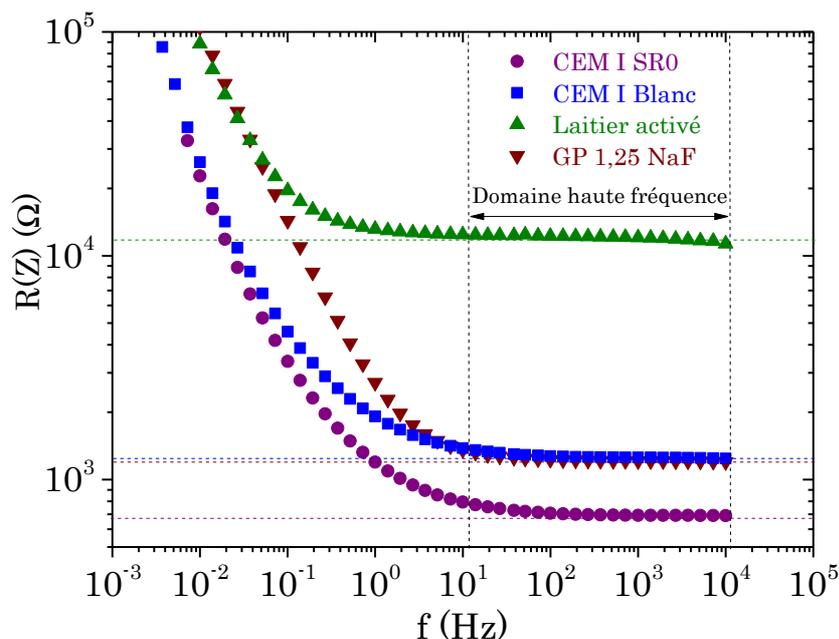


Figure 4-1 : Comparaison de la résistance d'électrolyte des matrices cimentaires par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) après 32 mois d'hydratation.

La résistance de l'électrolyte du LA est dix fois supérieure à celle du géopolymère et du CEM I Blanc, et dix-sept fois supérieur à celle du CEM I SR0. Les valeurs de résistivité calculées à partir de la résistance d'électrolyte sont exposées dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Résistivité du mortier de laitier activé par rapport au mortier GP 1,25 NaF, au CEM I Blanc et au CEM I SR0 après 32 mois d'hydratation.

Mortier	Résistivité ( $\rho$ en $\Omega.m$ )
Laitier activé (LA)	691,6
CEM I Blanc (CB)	70,7
GP 1,25 NaF	66,4
CEM I SR0 (SR0)	39,0

La résistivité électrique d'un liant hydraulique est partiellement liée à la conductivité de sa solution porale. Le fait que la solution interstitielle du laitier activé soit fortement conductrice [83], suggère que cette valeur élevée de résistivité soit attribuée à une structure porale plus dense et/ou à une conductivité plus faible de la matrice cimentaire [185]–[187].

Dans le cas du géopolymère, nous avons vu précédemment que la faible vitesse de corrosion galvanique entre l'alliage Mg-Zr et le graphite s'explique d'abord par la présence d'inhibiteurs de corrosion dans sa solution porale, plus que par la résistivité du mortier (§3.7). En ce qui concerne le couple Mg-Mn/graphite dans le LA, nous devons prendre en compte l'impact de la résistivité élevée, sans pour autant négliger l'impact de la composition chimique de la solution porale.

La prochaine étape de l'étude expose les analyses de solutions porales extraites du mortier de laitier activé au cours du temps d'hydratation

#### 4.1.2. La solution interstitielle du laitier activé

Comme le montrent les résultats de corrosion en milieu alcalin exposés dans le Chapitre III de ce manuscrit, la diminution de la corrosion galvanique du magnésium couplé au graphite se produit pour un pH supérieur à 11,9, ce qui est le cas du laitier activé. Une faible conductivité de l'électrolyte y contribue également [8].

L'évolution de ces deux paramètres au cours du temps d'hydratation du laitier activé (LA) est montrée sur la Figure 4-2. Le volume de solution porale extrait après 372 jours d'hydratation a été inférieur au minimum requis pour la mesure de conductivité, par conséquent seules les valeurs jusqu'à 28 jours sont présentées.

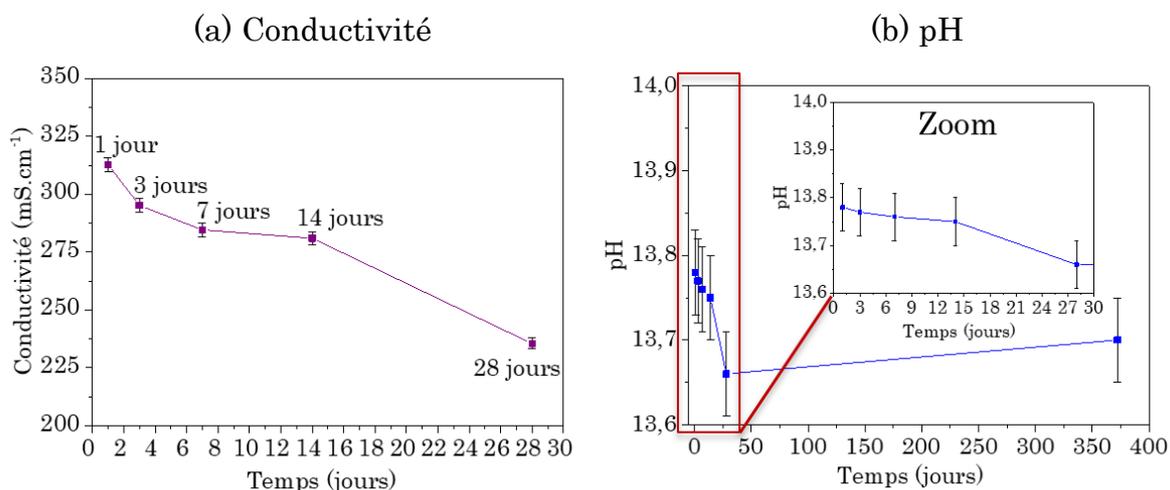


Figure 4-2 : Evolution de la (a) conductivité et du (b) pH de la solution interstitielle extraite de LA au cours du temps d'hydratation.

Bien que le pH soit dans une gamme favorable à une corrosion galvanique faible (§3.2.2), la conductivité élevée de la solution porale de LA ne l'est pas. La conductivité de la solution dépend de la concentration des différents ions qui la composent. En prenant le cas des matrices cimentaires classiques, les ions qui contribuent majoritairement à leur valeur élevée sont les ions  $\text{HO}^-$ . En effet, la conductivité équivalente des ions hydroxydes est deux fois supérieure à celle d'autres ions tels que le sodium ou le potassium [195].

Ces valeurs élevées de conductivité sont dans ce cas majoritairement attribuées au NaOH présent dans la solution d'activation (2,5 M). Seule une partie de ces ions restent dans la solution porale après 28 jours, à cause des réactions

d'hydratation du liant. Ceci explique la décroissance de la conductivité au cours du temps de cure.

Le pH, en plus de piloter la corrosion au premier ordre, facilite ou inhibe la dissolution de certains éléments dans la solution porale du liant hydraulique, tels que Si, Ca, Al et Mg. Dans ce système, le pH varie faiblement entre le 1<sup>er</sup> et le 14<sup>ème</sup> jour, avec une légère diminution à 28 jours, et reste proche de 13,7 après 372 jours.

Le potentiel redox (Eh) des solutions (Figure 4-3), est compris entre -750 et -782 mV. Ces analyses, associées aux mesures de pH, constituent un outil pour prédire sous quelle forme un élément sera majoritairement présent en solution. Cette méthodologie sera appliquée ultérieurement pour la spéciation de certains éléments. Il est important de souligner que toutes ces mesures ont été effectuées à l'intérieur d'une boîte à gants anoxie, limitant le contact de la solution avec l'oxygène.

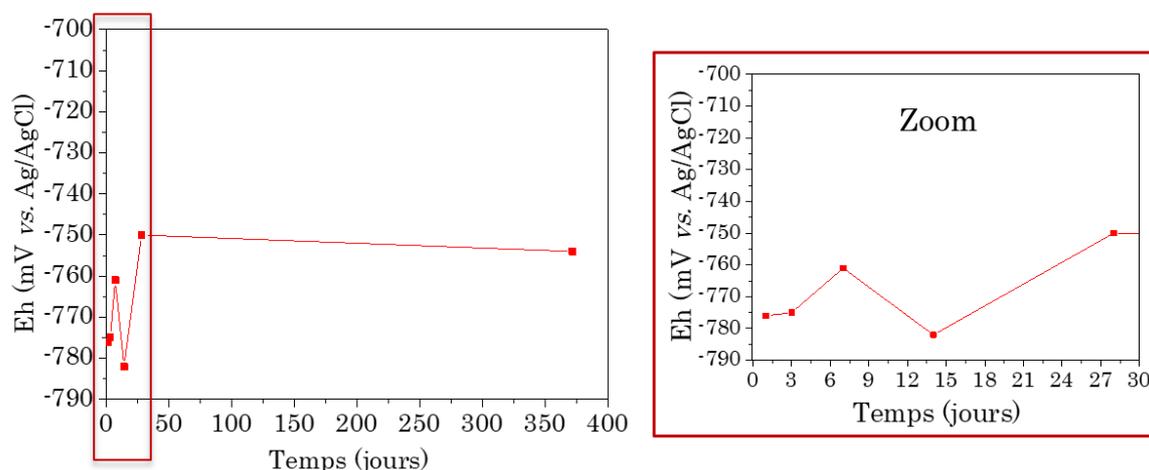


Figure 4-3 : Evolution du potentiel redox (Eh) de la solution interstitielle de LA au cours du temps d'hydratation, avec zoom sur les 28 premiers jours.

L'utilisation du laitier implique une présence significative d'espèces du soufre en solution et en particulier des sulfures ( $S^{2-}$ ), ce qui réduit le potentiel redox de la solution porale. Celui-ci est environ 400 mV inférieur à celui d'un CEM I classique [196], [197].

La composition chimique de la solution interstitielle de laitier activé au cours du temps est représentée sur la Figure 4-4. L'axe des ordonnées est en échelle logarithmique pour que tous les éléments soient sur le même graphique. Les concentrations des ions majeurs sont exposées sur le Tableau 4-2, pour faciliter la discussion des résultats.

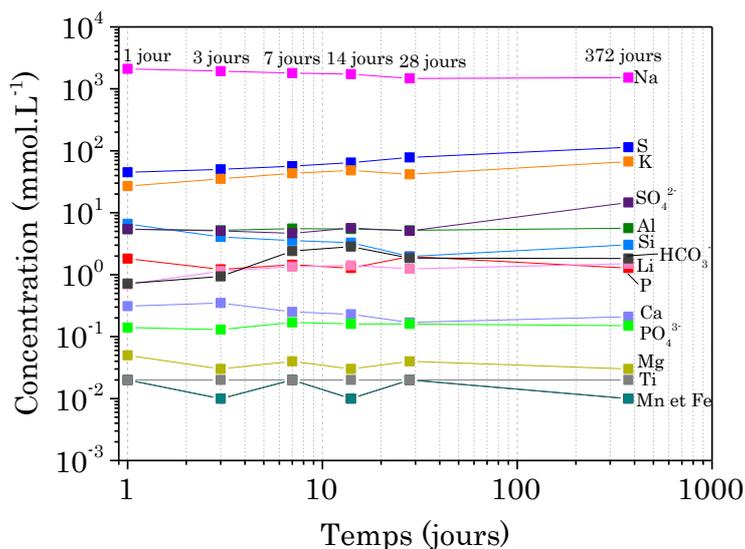


Figure 4-4 : Composition chimique de la solution porale de laitier activé au cours du temps d'hydratation mesuré par chromatographie ionique et ICP-AES.

Tableau 4-2 : Concentration chimique des éléments majeurs contenus dans la solution interstitielle de laitier activé.

Jours	pH	Concentrations (mmol.L <sup>-1</sup> )					
		Na	K	S <sub>total</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al	Si
1	13,78	2100,93	26,86	44,91	5,44	5,41	6,62
3	13,77	1931,29	35,3	50,21	5,09	5,19	4,06
7	13,76	1800,80	43,22	56,45	4,66	5,56	3,55
14	13,75	1731,20	48,34	64,55	5,65	5,45	3,3
28	13,66	1470,22	41,69	77,96	5,07	5,19	1,97
372	13,70	1518,07	67,01	114,14	14,68	5,63	3,03
Erreur (±)		20,3%	20,5%	20,5%	20,3%	20,5%	40,1%

Jours	pH	Concentrations (mmol.L <sup>-1</sup> )				
		Li	Ca	P <sub>total</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1	13,78	0,70	0,31	1,82	0,14	0,72
3	13,77	1,14	0,35	1,22	0,13	0,94
7	13,76	1,35	0,25	1,45	0,17	2,41
14	13,75	1,41	0,23	1,28	0,16	2,84
28	13,66	1,24	0,17	1,96	0,16	1,85
372	13,70	1,50	0,21	1,28	0,15	1,82
Erreur (±)		22,7%	20,3%	en LD*	20,5%	-----

\*LD = limite de détection (1/3 de la limite de quantification)

Le laitier ECOCEM est composé principalement de calcium, silicium, aluminium et magnésium (cf. Annexe 2). Par contre, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sont peu présents dans la solution porale du LA en comparaison aux silicates et aluminates (Figure 4-4). Cela s'explique principalement par le pH élevé de la solution porale de laitier activé (13,7). Pour une valeur supérieure à 11,5, la concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}$  est faible, car la phase solide  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est thermodynamiquement favorisée [198]. Le pH influe aussi sur la concentration de Mg incorporée dans le C-S-H. Dans ce cas, un pH plus élevé entraîne une concentration plus faible de  $\text{Mg}^{2+}$  en solution [198], [199].

La concentration de la plupart des éléments est restée stable au cours du temps, à l'exception de Na,  $S_{\text{total}}$  et K (Figure 4-5). Dans le cas du soufre, cette variation provient de la dissolution du laitier [200] – plus il se dissout, plus les concentrations de  $\text{HS}^-$  en solution augmentent et les valeurs de pH diminuent (la présence des espèces du soufre chargée négativement implique une réduction de la concentration en  $\text{HO}^-$  afin de conserver l'électroneutralité de la solution).

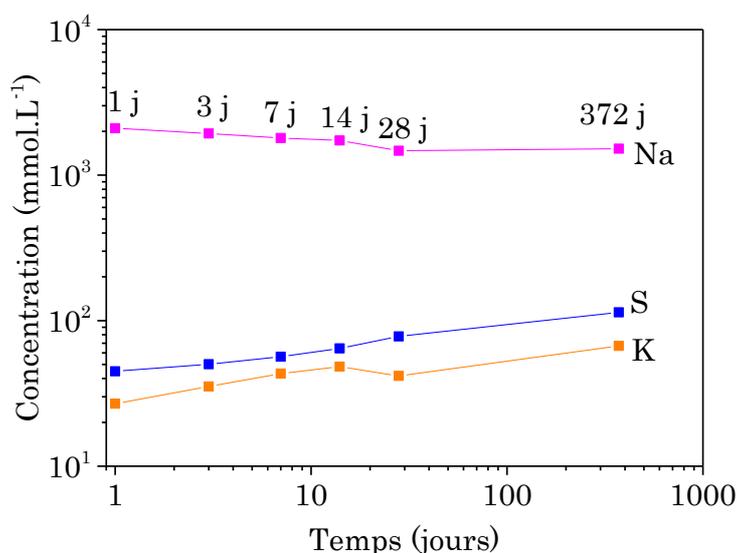


Figure 4-5 : Evolution de la concentration de Na, K et  $S_{\text{total}}$  au cours du temps d'hydratation mesuré par ICP-AES.

Le sodium provient principalement de la solution d'activation. La concentration en sodium diminue avec la formation des C-S-H, qui absorbent une partie des alcalins. Inversement, le potassium, provenant du laitier, est libéré lors de la dissolution des phases vitreuses.

La spéciation complète du soufre et du phosphore n'a pas pu être effectuée par chromatographie ionique, le phosphate et le sulfate étant les seuls anions quantifiés. Cependant, cette spéciation peut être estimée *via* des diagrammes d'équilibre thermodynamique, comme les diagrammes de Pourbaix, ou en faisant des comparaisons avec des systèmes similaires. Ces estimations s'appuient sur les valeurs de pH et de potentiel redox mesurés au cours du temps d'hydratation.

A partir des valeurs mesurées de potentiel redox (entre -750 et -782 mV), de pH (entre 13,66 et 13,78) et à l'aide du diagramme de Pourbaix du phosphore (Figure 4-6(a)) et du soufre (Figure 4-6(b)), il est possible de prévoir sous quelle forme ces ions sont majoritairement présents dans la solution porale.

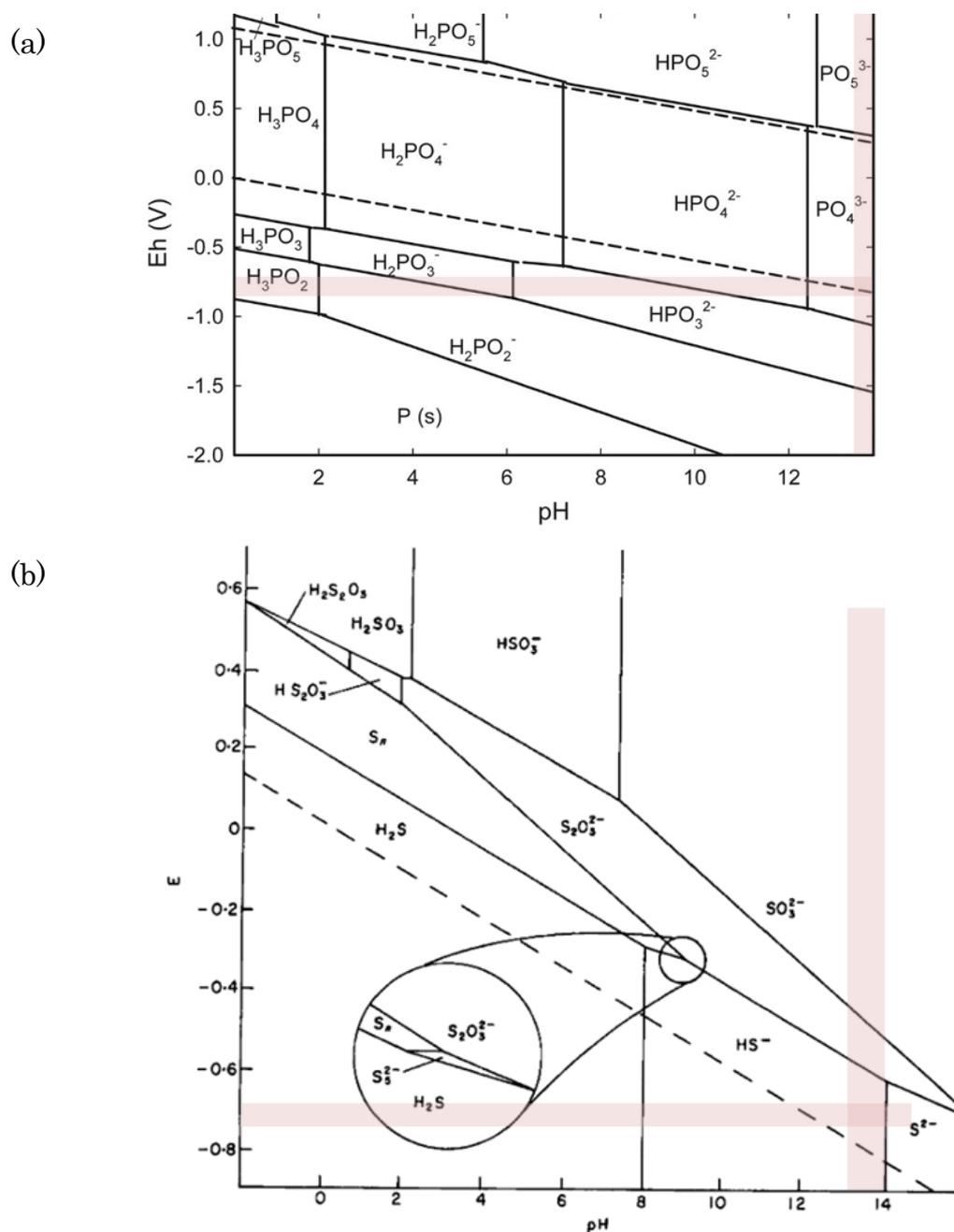


Figure 4-6 : Diagramme Eh/pH du (a) phosphore et du (b) soufre dans des solutions aqueuses à 25°C [201].

D'après Pourbaix, les espèces du soufre prédominantes à pH 13,7 sont les ions hydrogénosulfure  $\text{HS}^-$  et sulfure  $\text{S}^{2-}$ . Dans le cas du phosphore, pour le potentiel redox et le pH mesuré, l'espèce majoritaire en solution est l'ion phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Bien que les espèces du phosphore quantifiées aient une faible concentration en solution, ce n'est pas le cas de celles du soufre. L'utilisation du laitier, qui contient des sulfures anhydres, implique donc la présence d'ions sulfure ( $S^{2-}$ ) dans la solution interstitielle. Ceux-ci peuvent être partiellement oxydés par la suite en ions sulfite ( $SO_3^{2-}$ ) et/ou sulfate ( $SO_4^{2-}$ ). Le sulfate provient aussi de la dissolution de l'anhydrite ( $CaSO_4$ ) contenu dans le laitier [83].

Dans le but de pouvoir donner un ordre de grandeur de la spéciation du soufre (sulfates, sulfures et sulfites), une comparaison avec des données trouvées dans la littérature a été effectuée [83]. Cette comparaison a été faite avec des matériaux ayant une composition chimique assez similaire au laitier ECOCEM utilisé dans ce travail. La Figure 4-7 montre la comparaison entre la concentration des ions majoritairement présents dans les deux solutions interstitielles.

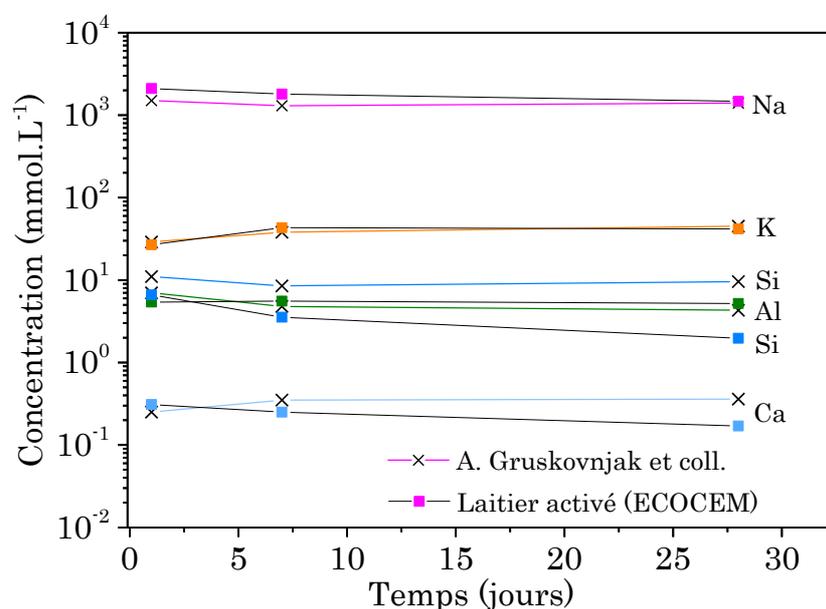


Figure 4-7 : Comparaison des analyses chimiques des solutions porales extraites de laitiers activés obtenues pour la formulation ECOCEM et celles trouvées dans la littérature (A. Gruskovnjak et coll.[83]).

Les concentrations sont assez proches, sauf pour le silicium et le calcium. Cette différence est attribuée au choix des auteurs de mélanger du silicate de sodium,  $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ , à leur laitier. En ce qui concerne le soufre total, leur liant possède une concentration environ huit fois plus élevée que le laitier ECOCEM. Néanmoins, la spéciation étant fonction du pH, du potentiel redox et de la teneur en oxygène présent en solution, et en sachant que ces trois paramètres sont similaires pour les deux formulations, il est possible de considérer que la spéciation du soufre sera potentiellement similaire dans les deux cas. En partant de ce postulat, les concentrations de  $S^{2-}$  et  $SO_3^{2-}$  ont été calculées à partir de la comparaison entre la teneur en sulfates et le soufre total en solution, des deux formulations mentionnées (Figure 4-8).

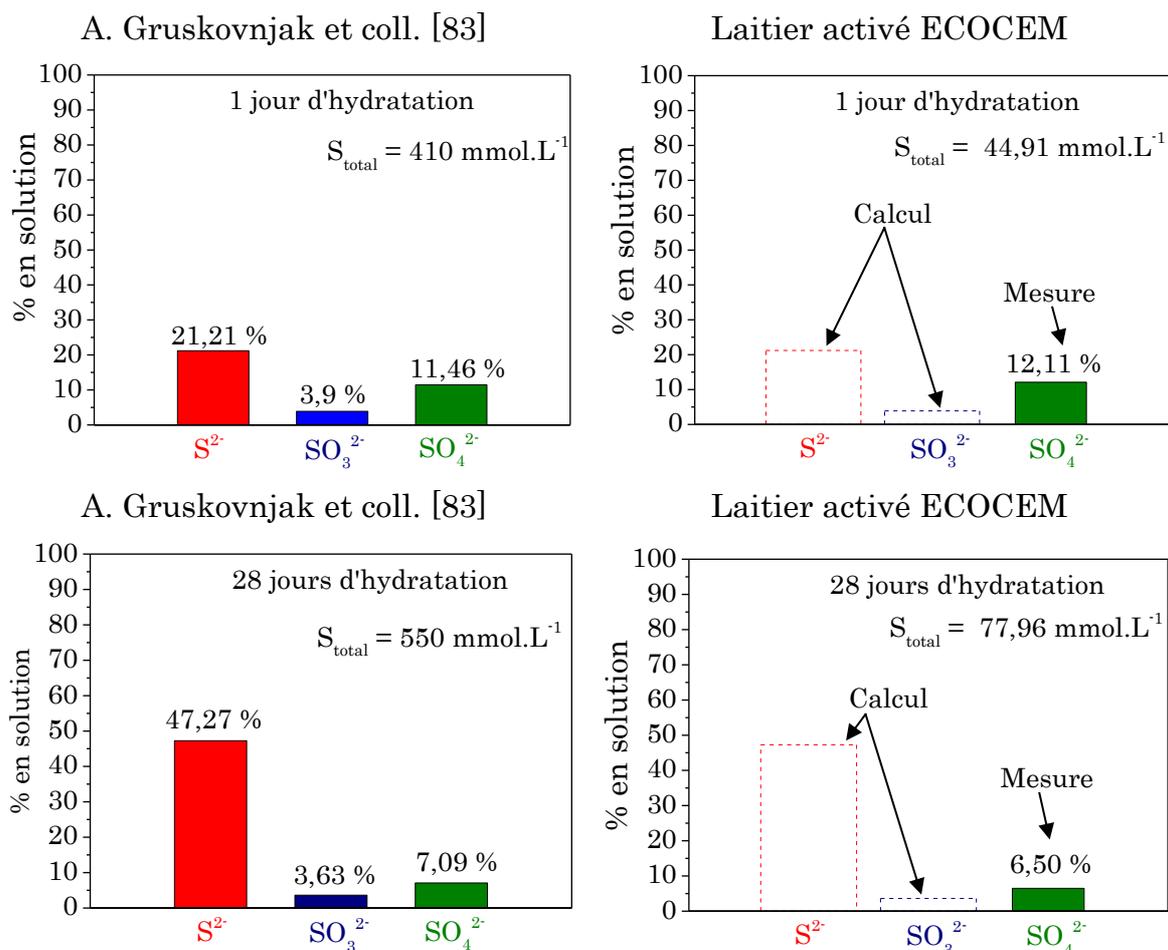


Figure 4-8 : Spéciation du soufre répertoriée dans la littérature [83] comparée à celle du laitier ECOCEM.

Même si les concentrations individuelles totales sont différentes, le pourcentage de  $SO_4^{2-}$  présent dans les deux solutions est assez proche. Cela renforce l'idée que le pH, le potentiel redox et la teneur en oxygène pilotent la spéciation, indépendamment de la teneur initiale en soufre. Le Tableau 4-3 contient les concentrations calculées suivant cette approche.

Tableau 4-3 : Calcul des sulfates et sulfites par rapport aux données de la littérature.

Temps (jours)	Concentrations mesurées		Concentrations calculées	
	$S_{\text{total}}$	$SO_4^{2-}$	$SO_3^{2-}$	$S^{2-}$
	mmol.L <sup>-1</sup>	mmol.L <sup>-1</sup>	mmol.L <sup>-1</sup>	mmol.L <sup>-1</sup>
1	44,91	5,44	1,75	9,53
7	56,45	4,66	2,20	45,34
28	77,96	5,07	2,83	36,85

Ces valeurs approximatives donnent un ordre de grandeur de la spéciation du soufre dans la solution interstitielle.

Au-delà du pH, déjà cité comme important pour déterminer les vitesses de corrosion dans le laitier activé, les espèces du soufre présentes en solution sont les plus susceptibles d'impacter la corrosion des alliages de Mg-Mn enrobés dans ce liant.

Les interactions existantes entre le mortier de laitier activé hydraté et l'oxygène sont visuellement perceptibles, comme l'indique le changement de couleur qui se produit dans ces matériaux après leur exposition à l'air. Le mortier de laitier activé présente une coloration bleu-vert très foncée après sa préparation, ceci est symptomatique de la présence des espèces du soufre, en particulier les polysulfures [189], [195], [196]. Lorsqu'il est exposé à l'air, l'oxygène pénètre dans le liant et oxyde ces espèces, en changeant la couleur bleu-vert des échantillons. La vitesse à laquelle ce processus se produit dépend cependant de la capacité de l'oxygène à diffuser au travers la matrice (volume poreux, taille des pores, interconnectivité, saturation, etc.).

La Figure 4-9 compare la coloration de la même pâte de laitier activé hydraté (32 mois), qui a été broyée et tamisée en différentes tailles de particules et exposées au même environnement aéré pendant une semaine.

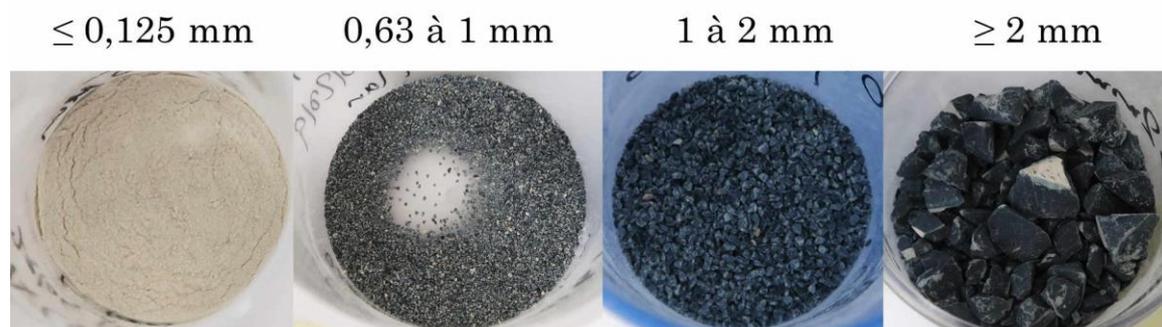


Figure 4-9 : Changement de coloration d'une pâte de laitier activé hydraté (32 mois) en fonction de la surface de contact avec l'oxygène pendant une semaine.

L'augmentation de la surface de contact entre la pâte de laitier activé et l'oxygène a facilité le processus d'oxydation des sulfures, en provoquant la perte progressive de sa coloration. L'impact que cette transformation génère sur le potentiel redox des solutions a également été testé.

Cette deuxième étape a été réalisée en contrôlant la masse, la surface de contact entre le laitier et le milieu, ainsi que la concentration d'oxygène dissous dans les solutions. Les mesures ont été effectuées dans une boîte à gants sous balayage d'azote pour garantir que les changements de concentration de  $O_2$  dans les solutions proviennent uniquement des interactions avec le matériau cimentaire. Le principe du test est illustré par la Figure 4-10.

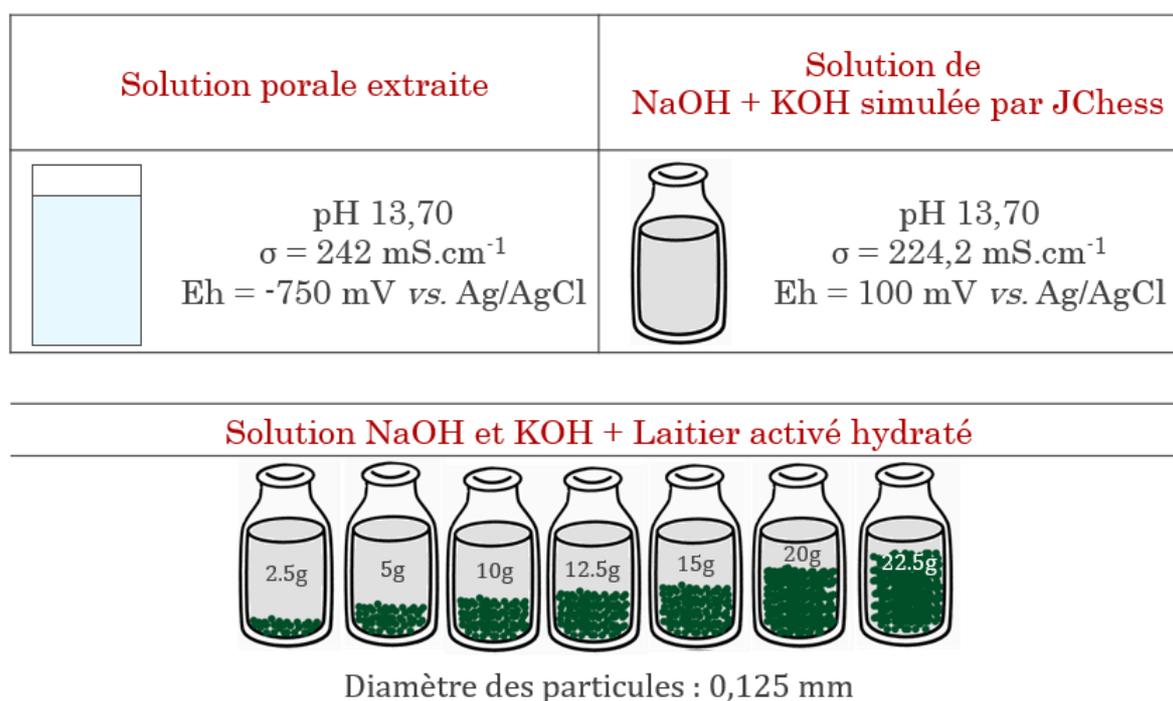


Figure 4-10 : Test pour évaluer les interactions entre le laitier et l'oxygène dissous en milieu alcalin.

A partir de la caractérisation des solutions porales extraites de laitier activé, le logiciel de géochimie JChess a été utilisé pour créer une solution alcaline comparable en termes de pH, de conductivité et de teneur en ions  $Na^+$  et  $K^+$ . Les détails de cette simulation sont disponibles dans l'Annexe 15.

La concentration d'oxygène dissous initialement présente dans les solutions avant l'ajout de laitier était de 6,01 ppm. Les solutions ont été réparties dans des flacons de 50 mL et le potentiel redox, le pH et la concentration d'oxygène dissous ont été mesurés après une semaine de contact avec le matériau cimentaire. La Figure 4-11 montre l'aspect visuel des solutions et le Tableau 4-4 donne les résultats des analyses effectuées après cette période de temps.



Figure 4-11 : Aspect visuel des solutions alcalines après une semaine de contact avec différentes quantités de laitier activé hydraté.

Tableau 4-4 : Comparaison entre les mesures de Eh, pH et  $[O_2]$  dissous dans les solutions alcalines avant et après l'ajout de différentes concentrations de LA hydraté.

Paramètres de départ							
pH : 13,7							
$[O_2]$ : 6,01 ppm							
Eh : 100 mV vs. Ag/AgCl							
Après une semaine							
Masse de LA (g)	2,5	5	10	12,5	15	20	22,5
Rapport S/V*	12,06	24,12	48,24	60,30	72,36	96,48	108,54
pH	13,67	13,67	13,66	13,67	13,67	13,67	13,63
$[O_2]$ ppm	0,44	0,02	0,01	0,03	0,03	0,01	0,01
Eh (mV vs. Ag/AgCl)	-281	-572	-634	-645	-650	-660	-665

\*Rapport entre la surface (S) des particules de laitier en contact avec le volume (V) de solution alcaline.

Le Tableau 4-4 montre que l'ajout de laitier activé hydraté à une solution alcaline initialement aérée modifie la concentration d'oxygène dissous et le potentiel redox. Pour une masse de 2,5 g de LA, l'oxygène initialement disponible (6,01 ppm) a réagi avec les sulfures du matériau, en abaissant le potentiel redox à -281 mV. Selon le diagramme de Pourbaix [201] du soufre, dans ces conditions de pH et de potentiel, l'espèce du soufre majoritaire en solution est le sulfite  $SO_3^{2-}$ . La concentration finale de 0,44 ppm d'oxygène mesurée indique que dans l'hypothèse d'une consommation totale des sulfures du laitier par l'oxygène, celui-ci était en excès.

Pour vérifier cette hypothèse, un calcul a été réalisé en prenant en compte le volume de solution (50 mL), la concentration initiale d'oxygène dissous dans ces solutions alcalines (6,01 ppm) et la concentration théorique de sulfure dans la masse de laitier activité ajoutée aux solutions. Le Tableau 4-5 donne plus de détail de ce calcul.

Tableau 4-5 : Bilan de masse pour estimer la quantité de sulfures présents dans les 2,5 grammes de laitier activé par rapport à la concentration d'oxygène dissous.

Solution alcaline : Volume : 50 mL $[O_2]_{\text{initiale}}$ : 6,01 ppm $[O_2]_{\text{finale}}$ : 0,44 ppm $[O_2]_{\text{consommée}}$ : 5,57 ppm  $[S^{2-}]$ nécessaire pour consommer 5,57 ppm de $O_2$ et former le $SO_3^{2-}$ :  <b><math>8,7 \times 10^{-6}</math> mol de <math>S^{2-}</math></b>	Fiche produit du laitier ECOCEM : 0,1% de $SO_3 \rightarrow 0,04\%$ de $S^{2-}$  Mortier de Laitier activé : 27,12% de laitier ECOCEM 0,011% de $S^{2-}$  Laitier activé hydraté ajouté à la solution alcaline : 2,5 g <b><math>8,6 \times 10^{-6}</math> mol de <math>S^{2-}</math></b>
--	--

Ce calcul renforce l'hypothèse d'un excès d'oxygène dissous par rapport à la quantité de sulfures présents dans les 2,5 grammes de laitier activé ajoutés à la solution.

Avec l'augmentation de la concentration de laitier ajouté à la solution, tout l'oxygène disponible a alors été consommé. L'impact sur le potentiel redox a été plus faible, car la concentration de sulfure est supérieure à la concentration d'oxygène présent dans la solution. Malgré une consommation totale de l'oxygène, l'excès de sulfure impose alors le potentiel redox à la solution.

Ces résultats mettent en évidence le phénomène de consommation d'oxygène par la matrice de laitier activé. Ce mécanisme peut avoir une influence sur les réactions cathodiques lors d'un couplage galvanique entre le magnésium et le graphite. L'impact de ce paramètre sur les vitesses de corrosion sera évalué ultérieurement.

La réalisation des tests d'électrochimie directement dans la solution porale extraite de la pâte de ciment, ou dans des solutions synthétiques qui la représentent, est souvent effectuée lors de l'étude de la corrosion en milieu cimentaire en raison de la facilité de sa mise en œuvre [9]–[11].

Les résultats obtenus dans ces solutions doivent être examinés avec prudence, car bien qu'ils apportent une aide à la compréhension de certains phénomènes de corrosion, ils ne peuvent pas être directement transposés et utilisés pour représenter les phénomènes qui se produisent dans le liant hydraulique, surtout à cause du volume de solution disponible et de la différence de résistivité entre ces deux systèmes.

Cette démarche d'étude dans des solutions représentatives de la matrice cimentaire a été utilisée pour l'étude de la corrosion dans le géopolymère. Elle s'est révélée utile pour la caractérisation des produits de corrosion formés sur la surface du magnésium. Cependant, dans ce chapitre la priorité a été donnée à l'évaluation de la corrosion directement dans le mortier de laitier activé, en utilisant la

caractérisation du matériau cimentaire et de sa solution porale comme support pour l'interprétation des résultats électrochimiques.

Néanmoins, un travail de reconstitution de la solution porale de laitier activé a été réalisé, même si elle n'a pas été utilisée pour l'étude de la corrosion des alliages de Mg-Mn. Cette étape du travail s'est avérée difficile, principalement en raison des interactions qui existent entre le matériau et l'oxygène, mais les résultats obtenus jusqu'à présent peuvent être utiles pour des études futures. Cette méthodologie est disponible à l'Annexe 16.

#### 4.2. Processus de corrosion galvanique du couple Mg-Mn/Graphite dans le laitier activé

Cette partie du manuscrit porte essentiellement sur l'étude de la corrosion galvanique du magnésium dans le mortier de laitier activé. Tout d'abord, un suivi du potentiel de corrosion libre des électrodes a été effectué en milieu aéré et désaéré pendant 24 heures (Figure 4-12). Un délai de 28 jours a été respecté avant que les électrodes puissent être utilisées dans ces essais.

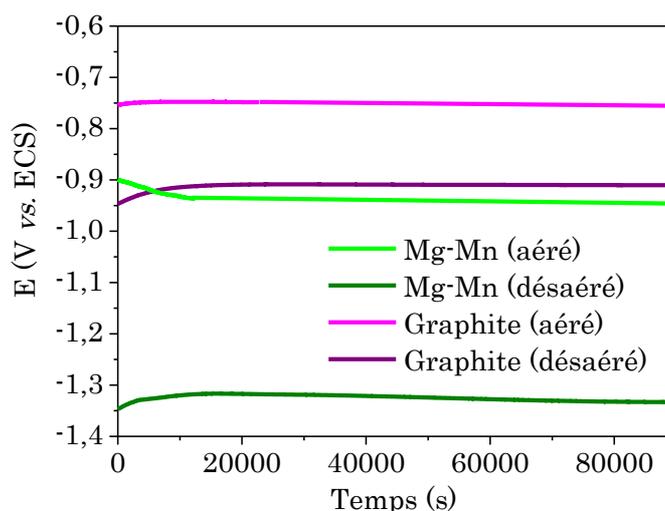


Figure 4-12 : Potentiel de corrosion libre des électrodes enrobées dans le mortier de laitier activé en milieu naturellement aéré et désaéré. Temps 0 = 28 jours.

Le potentiel de toutes les électrodes s'est rapidement stabilisé après les 3 premières heures. Nous avons vu au Chapitre III que le niveau d'oxygène dans le système n'a pas considérablement modifié le potentiel de l'alliage Mg-Zr dans les solutions alcalines modèles (§ 3.1.1), ni dans le mortier de géopolymère (§ 3.7). Cela n'est pas le cas de l'alliage de Mg-Mn enrobé dans le mortier de laitier activé.

Le potentiel de corrosion du magnésium a été très impacté par la concentration d'oxygène dissous dans les solutions. Le niveau d'aération a également impacté le potentiel du graphite. Dans les deux cas, le potentiel est plus négatif lorsque l'accès de l'oxygène dans les solutions est limité.

Dans le cas du magnésium, ce phénomène peut être une conséquence du changement du potentiel redox de la solution porale du laitier activé. Comme décrit dans la section précédente, une fois que le laitier activé hydraté est mis en contact avec des solutions contenant de l'oxygène, il y a un processus d'oxydation des ions sulfures que se produit. Cela a comme résultat l'augmentation du potentiel redox de la solution. Ce même phénomène ne se produit pas dans le cas des essais en milieu désaéré. Ainsi, le potentiel redox du système en milieu aéré a tendance à être plus positif que celui en milieu désaéré.

La Figure 4-13 montre les courbes de polarisation potentiostatique anodiques de Mg-Mn, ainsi que les courbes cathodiques du graphite.

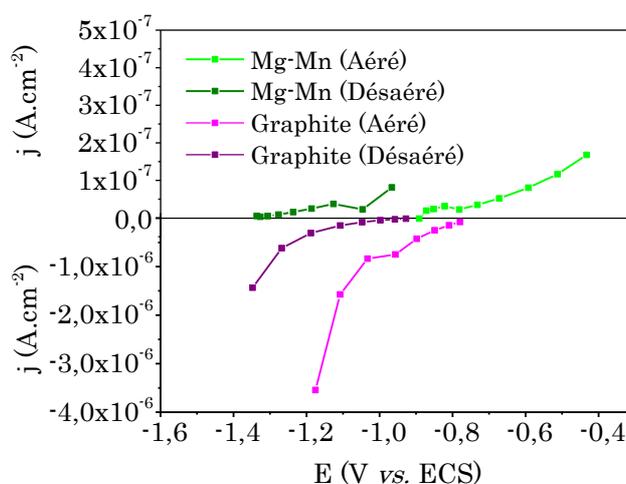


Figure 4-13 : Courbes de polarisation potentiostatique dans le mortier de LA en milieu aéré et désaéré : courbes anodiques de Mg-Mn et cathodiques du graphite.

La réaction anodique du magnésium est limitée dans les deux conditions d'aération. Les essais préliminaires effectués dans la section § 3.1.1 ont montré que pour un pH 13,7 (pH de la solution porale de LA), une couche de Brucite se forme sur la surface du magnésium, ce qui peut expliquer la réduction de la densité de courant de la réaction anodique sur les courbes.

De plus, les travaux de caractérisation de l'interface Mg-Mn/Laitier activé de Rifai [8] ont également identifié des traces de silicate de magnésium dans les couches de Brucite formées sur le Mg-Mn. Dans ce cas, non seulement la présence de Brucite pourrait expliquer la limitation de la réaction anodique, mais aussi l'action des silicates.

Dans le cas du graphite, son potentiel en milieu aéré est plus négatif que celui mesuré dans les solutions alcalines modèles et dans le géopolymère dans le Chapitre III. En prenant l'exemple des aciers immobilisés dans des liants contenant du laitier [204], ce changement peut être une conséquence de la plus faible disponibilité de l'oxygène à la cathode due à l'oxydation des sulfures présents dans la matrice, ou du potentiel redox plus négatif de la solution porale de laitier activé ( $-750$  mV, contre  $-50$  mV dans le géopolymère).

Toutes ces courbes de polarisation ont permis l'obtention des paramètres nécessaires à la résolution de l'équation de Butler-Volmer (Tableau 4-6).

Tableau 4-6 : Paramètres de Butler-Volmer pour le Mg-Mn et le graphite : laitier activé en milieu aéré et désaéré.

Condition		$E_{\text{corr}}$ (V vs. ECS)	$j_{\text{corr}}$ (A.cm <sup>-2</sup> )	$\beta_a$ (mV/déc)	$\beta_c$ (mV/déc)
Aéré	Mg-Mn	-0,891	$1,12 \times 10^{-8}$	2448,01	1967,98
	Graphite	-0,759	$1,14 \times 10^{-7}$	7327,44	4747,8
Désaéré	Mg-Mn	-1,365	$6,11 \times 10^{-9}$	4038,44	6193,38
	Graphite	-0,924	$2,85 \times 10^{-8}$	9394,11	3948,96

Même si les densités de courant de Mg-Mn, et par conséquent les vitesses de corrosion, sont un peu plus élevées en milieu aéré, elles sont encore considérées comme faibles dans l'absolu ( $v_{\text{corr}} < 0,3 \mu\text{m.an}^{-1}$ ).

Ces données ont été introduites dans le logiciel de modélisation COMSOL Multiphysics® pour simuler le couplage galvanique entre le Mg-Mn et le graphite dans le laitier activé. Le principe de cette simulation est le même que celui utilisé précédemment pour simuler le couplage galvanique entre le Mg-Zr et le graphite dans le géopolymère.

Le rapport de surface Mg-Mn/graphite de 1/0,66 a été utilisé pour étudier le couplage en milieu désaéré. Pour le milieu aéré, en plus de ce rapport, une surface de graphite 5 fois supérieure à celle du magnésium a également été choisie pour une seconde expérience (80 cm<sup>2</sup>). Les lignes de courant qui circulent entre les électrodes sont présentées sur la Figure 4-14 et les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau 4-7.

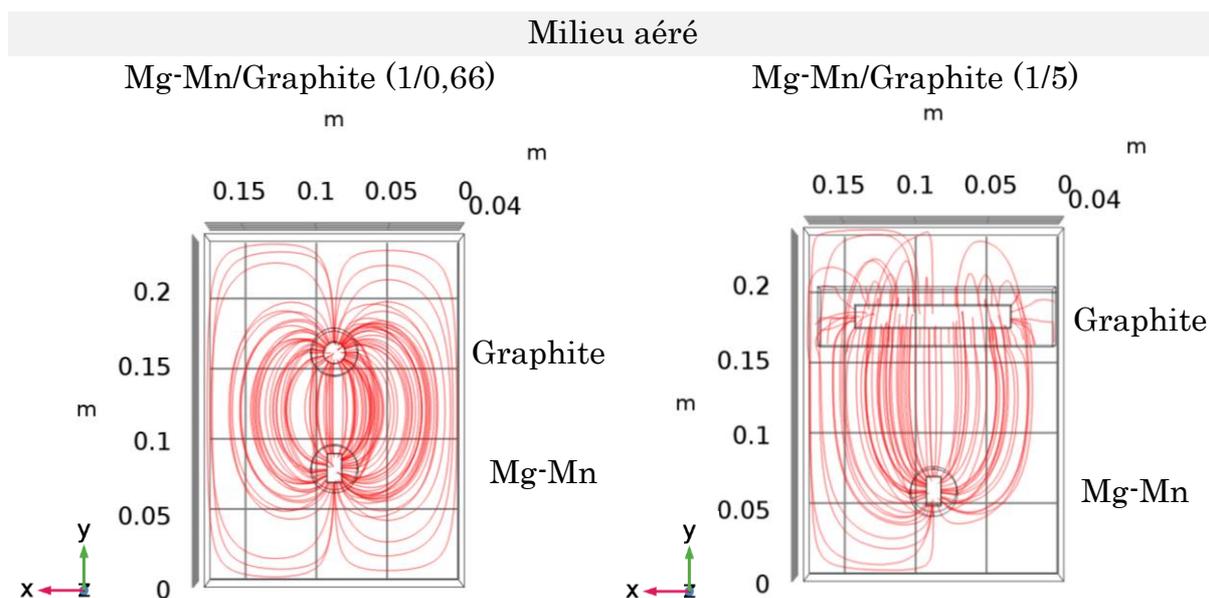


Figure 4-14 : Distribution des lignes de courant pour le couplage galvanique Mg-Mn/graphite dans le laitier activé en milieu naturellement aéré. Rapports de surface 1/0,66 et 1/5.

Tableau 4-7 : Résultats obtenus par la simulation numérique pour le couplage Mg-Mn/graphite sous différentes conditions d'aération.

Condition	Rapport de surface Mg-Mn/Graphite	$I_{galv}$ (A)	$E_{galv}$ (solution) (V vs. ECS)	$V_{galv}$ ( $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ )
Aéré	1/0,66	$3,5 \times 10^{-8}$	-0,79	$5,00 \times 10^{-2}$
	1/5	$4,6 \times 10^{-8}$	-0,77	$6,57 \times 10^{-2}$
Désaéré	1/0,66	$3,0 \times 10^{-8}$	-1,04	$4,28 \times 10^{-2}$

Il est important de souligner que le potentiel donné comme  $E_{galv}$  correspond à celui mesuré au centre de l'électrolyte qui a servi de support pour les essais (NaOH pH 13,7). Ce potentiel n'est pas nécessairement le même que celui mesuré à l'interface électrode/matrice cimentaire. Cela est dû à la forte résistivité du laitier.

Ces résultats indiquent des vitesses faibles et relativement proches dans tous les cas, ce qui indique que l'augmentation de la surface du graphite, ainsi que la présence d'oxygène, n'impactent pas énormément la corrosion galvanique dans ce mortier après 24 heures. Pour vérifier les calculs, les mêmes couplages ont été effectués en utilisant la technique ZRA. Les évolutions de courant galvanique et de potentiel au cours du temps, ainsi que les photos des échantillons après le couplage galvanique, seront exposées par la suite.

#### 4.2.1. Couplage galvanique Mg-Mn/Graphite (1/0,66) : milieu désaéré

La Figure 4-15 expose les suivis de courant et de potentiel dans le cas du couplage entre le Mg-Mn et le graphite (rapport 1/0,66) dans un milieu désaéré. Le suivi a été effectué dans une boîte à gants anoxie pour limiter le contact des solutions et des mortiers avec l'oxygène. Les valeurs de  $E_{galv}$  et  $I_{galv}$  obtenus par le modèle COMSOL® sont également affichées sur cette figure.

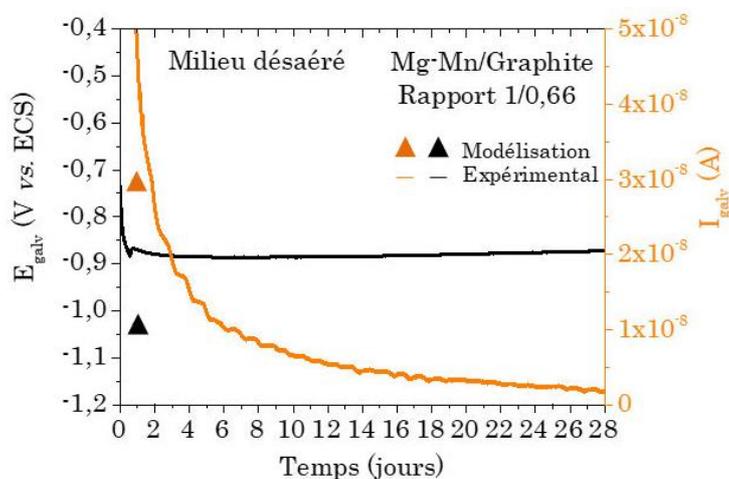


Figure 4-15 : Valeurs de courant et de potentiel de couplage galvanique en fonction du temps de couplage Mg-Mn/graphite (1/0,66) en milieu désaéré. Temps 0 = 28 jours.

Le courant galvanique mesuré est assez proche de celui obtenu par la simulation numérique dans les premiers jours de couplage. Par contre, la valeur expérimentale de courant subit une diminution progressive au cours du temps, ce qui n'a pas pu être reproduit par la simulation.

Cette diminution peut être le résultat de la formation de la Brucite sur la surface du métal. En effet, l'étude préliminaire en milieu alcalin, présentée dans le Chapitre 3 (§ 3.2.2), a montré que le pH de la solution porale de LA (13,7) est parmi les plus efficaces pour diminuer la vitesse de corrosion galvanique du magnésium. De plus, la faible concentration d'oxygène sur l'électrode de graphite peut également justifier cette diminution (limitation de la réaction cathodique).

En ce qui concerne le potentiel, il a été constaté qu'il diminue rapidement dans les premières heures de couplage. Cela peut être résultat de la consommation des traces d'oxygène résiduel initialement piégées dans la porosité du graphite.

La concentration de  $O_2$  dissous dans les solutions alcalines en contact avec les électrodes a été mesurée au cours du temps de couplage en milieu aéré et désaéré. Les résultats sont exposés sur la Figure 4-16.

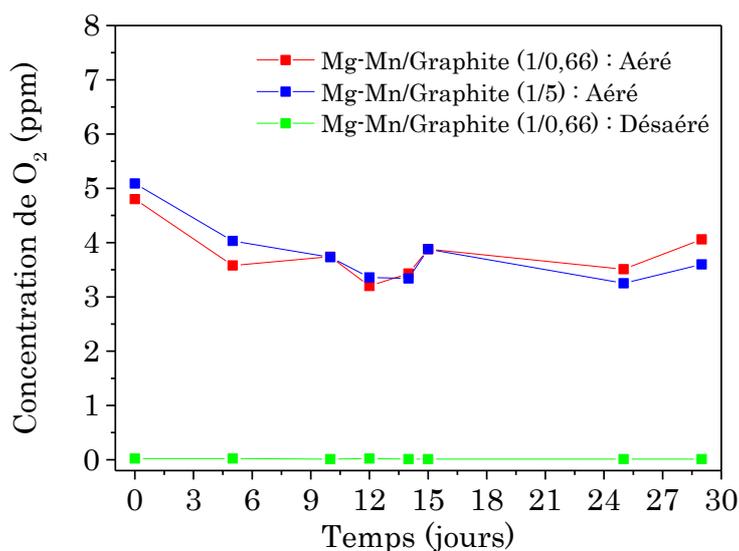


Figure 4-16 : Concentration d'oxygène dissous dans les solutions alcalines de NaOH à pH 13,7 au cours du temps de couplage galvanique.

La concentration dans le milieu désaéré est restée proche de 0,01 ppm pendant toute la durée de l'essai. Dans le cas du milieu aéré, la valeur diminue entre le premier et le cinquième jour, mais reste constante après cette période.

L'électrode de graphite et de Mg-Mn ont été découpées après 28 jours de couplage. Les photos des échantillons sont présentées dans la Figure 4-17.



Figure 4-17 : Photos des échantillons de (a) Mg-Mn et (b) graphite après 28 jours de couplage galvanique en milieu désaéré.

Les photos après les 28 jours de couplage montrent qu'en absence d'oxygène, le mortier de laitier activé conserve bien sa coloration verte foncée.

#### 4.2.2. Couplage galvanique Mg-Mn/Graphite (1/0,66) : milieu aéré

Le même rapport de surface présenté précédemment a été utilisé pour la réalisation des essais de couplage galvanique en milieu naturellement aéré. Les résultats obtenus, ainsi que ceux simulés par le logiciel COMSOL®, sont exposés dans la Figure 4-18.

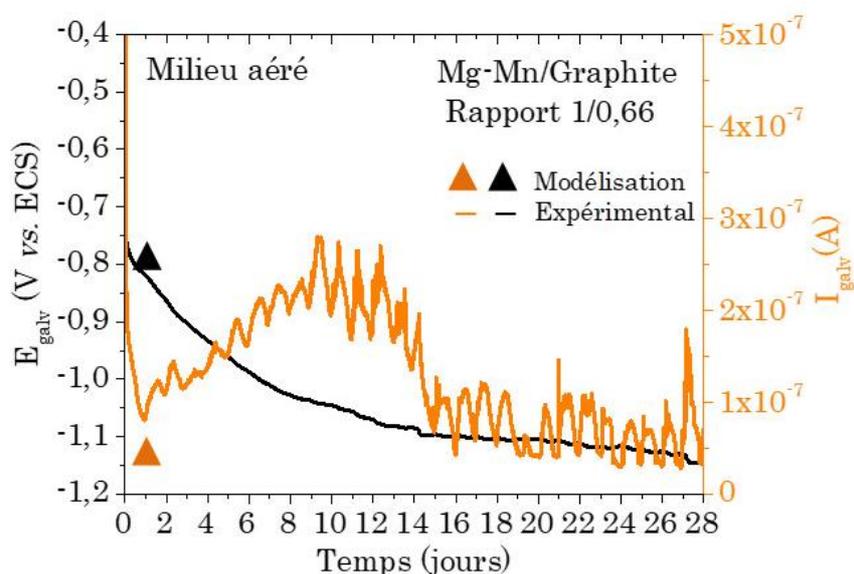


Figure 4-18 : Valeurs de courant et de potentiel en fonction du temps de couplage Mg-Mn/graphite (1/0,66) en milieu aéré. Temps 0 = 28 jours.

Le courant galvanique mesuré entre les deux électrodes est plus élevé dans les 14 premiers jours. Cette valeur diminue dans les jours suivants. Le potentiel a cependant diminué devenant de plus en plus négatif, cela peut être dû à la diminution de l'apport d'oxygène aux interfaces.

La concentration d'oxygène dissous dans l'électrolyte support pour la réalisation de ces essais (solution de NaOH à pH 13,7) est resté proche de 4 ppm pendant les 28 jours. Cependant, la présence de cette concentration dissoute dans la solution ne signifie pas un apport constant d'oxygène à l'interface Graphite/LA. Les photos des échantillons après 28 jours de couplage dans ce milieu aéré (Figure 4-19) sont un indice de ce phénomène.



Figure 4-19 : Photos des échantillons de (a) Mg-Mn et (b) graphite après 28 jours de couplage galvanique en milieu aéré.

Les surfaces externes des deux échantillons ont subi des pertes de coloration, ce qui indique qu'il y a eu une interaction entre le laitier activé et l'oxygène disponible dans la solution. Cependant, la coupe transversale montre que cela s'est produit préférentiellement sur l'électrode de graphite.

Pour comprendre l'impact que ce couplage a généré sur les réactions électrochimiques, la Figure 4-20 compare les résultats de polarisation potentiostatique avant et après les 28 jours de corrosion galvanique.

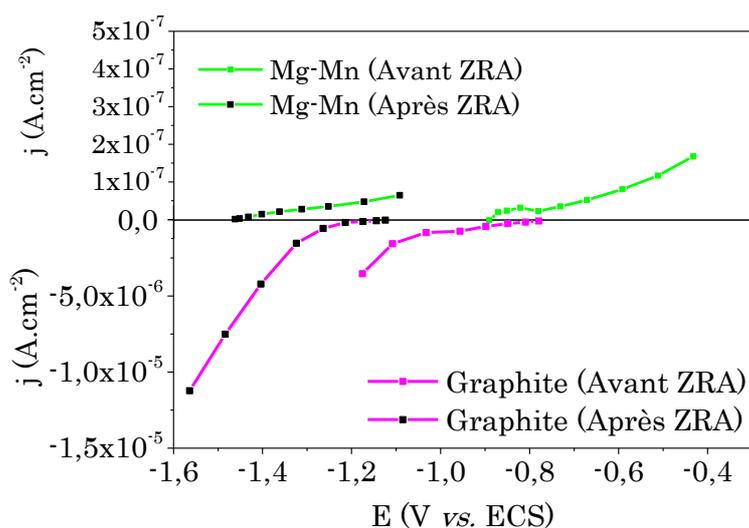


Figure 4-20 : Courbes de polarisation avant et après 28 jours de couplage galvanique en milieu aéré. Rapport Mg-Mn/graphite de 1/0,66.

Après le couplage, le potentiel du magnésium est devenu plus négatif, proche de celui mesuré dans le milieu désaéré. En considérant que l'oxygène a été

principalement dirigé vers l'électrode de graphite, cela a influencé le niveau d'aération de l'anode de Mg-Mn, en modifiant son potentiel.

Dans le cas du graphite, son potentiel, ainsi que sa réaction cathodique, ont changé. La réaction cathodique n'est plus celle de réduction de l'oxygène, mais la réduction de l'eau.

Ce même phénomène de changement a été observé précédemment dans le cas du couplage galvanique entre le Mg-Zr/Graphite dans le géopolymère en milieu désaéré (§ 3.7, Figure 3-61). Par contre, la présence de ce même phénomène dans les essais en milieu aéré indique que l'apport d'oxygène à l'interface graphite/LA a été limité.

La concentration d'oxygène initialement présente à l'interface graphite/LA a probablement été consommée par la réaction cathodique de réduction d'oxygène dans les premiers jours de couplage galvanique. Cette consommation a stimulé la diffusion d'oxygène de la solution vers l'interface. L'apport d'oxygène à l'interface a cependant été limité par sa consommation par la matrice cimentaire (oxydation des sulfures).

Ainsi, cette diminution de concentration d'oxygène aux interfaces a impacté le potentiel, la réaction cathodique et les courants de corrosion galvaniques. La réaction cathodique n'est plus celle de réduction de l'oxygène, mais la réduction de l'eau.

Dans ce système, il faut également considérer les réactions qui ont lieu sur l'anode et qui contribuent à la diminution du courant de corrosion galvanique. Dans les premiers jours du couplage, la réaction cathodique est limitée par l'accès difficile de l'oxygène au graphite. Cependant, alors que la réaction cathodique est modifiée, le faible courant galvanique mesuré est probablement lié la présence de la Brucite sur l'électrode de magnésium.

Le modèle initialement testé avec le logiciel COMSOL® n'a pas pu prendre en compte les changements qui se sont produits pendant le couplage. Ainsi, une nouvelle simulation a été réalisée en utilisant les nouveaux paramètres de Butler-Volmer obtenus à partir des courbes de polarisation réalisées après les 28 jours de corrosion galvanique (Tableau 4-8). Les nouveaux résultats simulés sont exposés dans le Tableau 4-9.

Tableau 4-8 : Paramètres électrochimiques obtenus par les courbes de polarisation après 28 jours de couplage galvanique (rapport 1/0,66).

	$E_{\text{corr}}$ (V vs. ECS)	$j_{\text{corr}}$ (A.cm <sup>-2</sup> )	$\beta_a$ (mV/déc)	$\beta_c$ (mV/déc)
Mg-Mn	-1,37	1,42x10 <sup>-8</sup>	1819,37	4025,21
Graphite	-1,16	1,46x10 <sup>-7</sup>	2784,01	6197,12

Tableau 4-9 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux simulés à partir des nouvelles données d'entrée obtenues après 28 jours de couplage galvanique (rapport 1/0,66).

	$E_{\text{galv}}$ (V vs. ECS)	$I_{\text{galv}}$ (A)
Simulation	-1,20	$7,51 \times 10^{-8}$
Expérimental	-1,14	$6,58 \times 10^{-8}$

Les résultats simulés sont très proches de ceux obtenus expérimentalement. Le modèle est capable de bien décrire le comportement du magnésium dans une situation de couplage galvanique. Toutefois, comme le système étudié était sujet à des modifications, notamment en ce qui concerne le niveau d'aération et le changement de réaction cathodique, les données d'entrée ont dû être modifiées pour tenir compte de tous ces changements.

#### 4.2.3. Couplage galvanique Mg-Mn/Graphite (1/5) : milieu aéré

Comme les déchets destinés à être enrobés dans le mortier de laitier activé présentent une grande quantité de graphite (>90% en masse), un rapport de surface Mg-Mn/graphite plus grand a également été étudié.

Les simulations effectuées initialement avec le logiciel COMSOL® ont prédit un courant de corrosion galvanique de  $4,6 \times 10^{-8}$  A. Par contre, les résultats présentés précédemment dans le cas du couplage galvanique Mg-Mn/graphite (1/0,66), ont montré que le système évolue au cours du temps (changement de potentiel, de concentration d'oxygène et de réaction cathodique), ce qui nécessite un changement des données d'entrée du modèle.

Ainsi, des nouveaux paramètres nécessaires pour résoudre l'équation de Butler-Volmer ont été obtenus en réalisant des courbes de polarisation au cours du temps de couplage galvanique entre le Mg-Mn et le graphite.

Parmi les quatre essais de couplage galvanique avec le graphite effectués, deux ont été arrêtés après 14 jours et polarisés. Ceux dont le couplage a été maintenu ont ensuite été polarisés après 28 jours de corrosion galvanique. La Figure 4-21 contient les courbes de polarisation obtenues dans ces deux cas. Le Tableau 4-10 contient les paramètres de Butler-Volmer obtenus à partir de ces courbes.

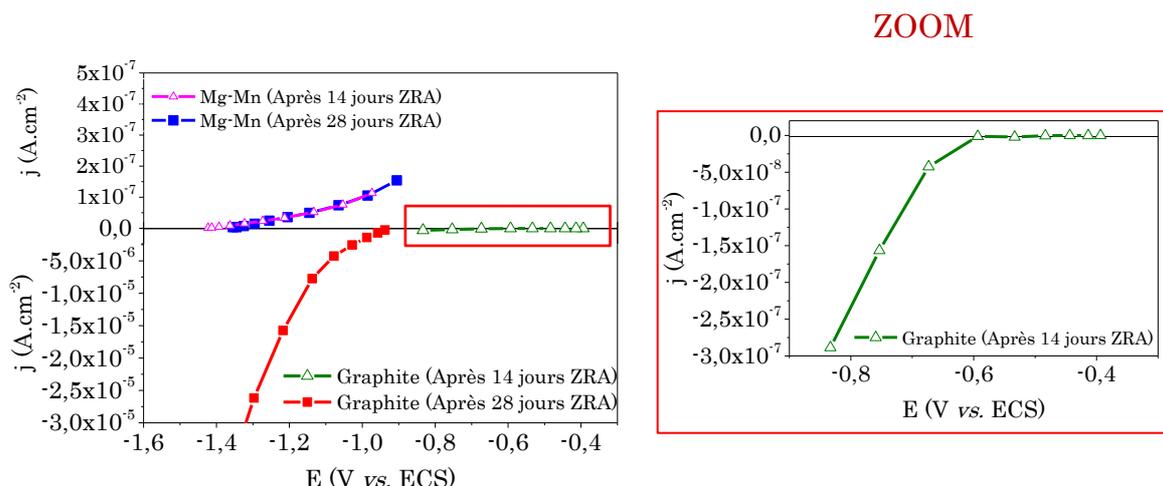


Figure 4-21 : Courbes de polarisation potentiostatique après 14 et 28 jours de couplage galvanique. Surface des électrodes : Mg-Mn : 10,6 cm<sup>2</sup> et graphite : 80 cm<sup>2</sup>.

Tableau 4-10 : Paramètres électrochimiques obtenus par les courbes de polarisation après 14 et 28 jours de couplage galvanique (rapport 1/5).

		$E_{\text{corr}}$ (V vs. ECS)	$j_{\text{corr}}$ (A.cm <sup>-2</sup> )	$\beta_a$ (mV/déc)	$\beta_c$ (mV/déc)
Après 14 jours	Mg-Mn	-1,330	1,21x10 <sup>-8</sup>	2332,04	4031,41
	Graphite	-0,368	8,76x10 <sup>-9</sup>	76,16	9846,58
Après 28 jours	Mg-Mn	-1,341	1,63x10 <sup>-8</sup>	2316,03	4034,12
	Graphite	-0,993	1,58x10 <sup>-6</sup>	1748,03	4168,65

Dans le cas du magnésium, les valeurs de potentiels sont très négatives à 14 et 28 jours, comparables à celle mesurée pour l'électrode de Mg-Mn en milieu désaéré (-1,365 V vs. ECS). Comme mentionnée précédemment, cela est résultat de la consommation d'oxygène préférentiel sur la cathode par le graphite.

En ce qui concerne le graphite, son potentiel après 14 jours est beaucoup plus positif que celui de l'électrode à 28 jours de couplage. Ce phénomène est similaire à celui observé précédemment. Cela est résultat du changement du type de réaction cathodique sur cette électrode.

La Figure 4-22 compare les résultats expérimentaux avec ceux obtenus par COMSOL® à 14 et 28 jours de couplage. Les photos des échantillons sont également présentées.

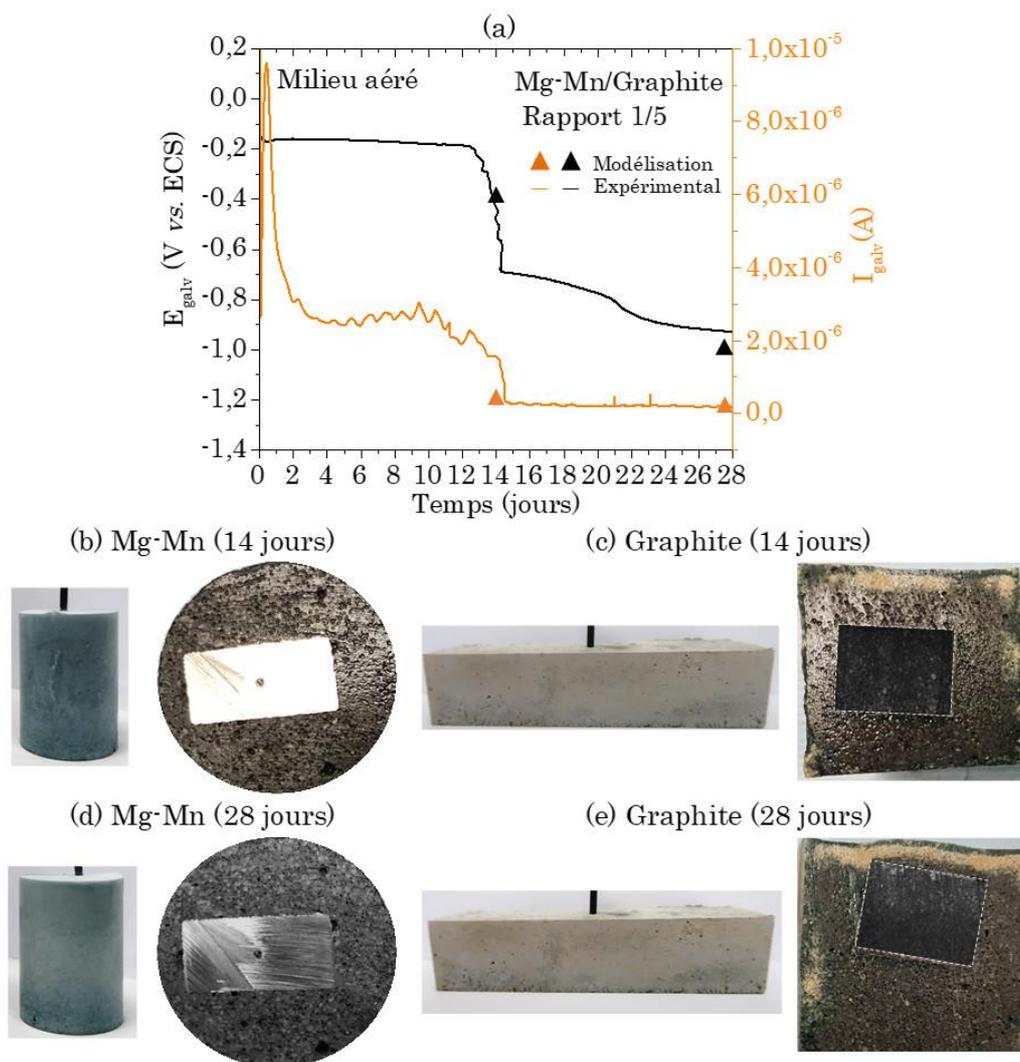


Figure 4-22 : (a) Valeurs de courant et de potentiel en fonction du temps de couplage Mg-Mn/graphite (1/5) en milieu aéré et photos des échantillons après 14 et 28 jours de couplage.

Tableau 4-11 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux simulés à partir des nouvelles données d'entrée obtenues après 14 et 28 jours de couplage galvanique (rapport 1/5).

	Après 14 jours		Après 28 jours	
	$E_{galv}$ (V vs. ECS)	$I_{galv}$ (A)	$E_{galv}$ (V vs. ECS)	$I_{galv}$ (A)
Simulation	-0,392	$3,74 \times 10^{-7}$	-0,99	$1,55 \times 10^{-7}$
Expérimental	-0,271	$1,69 \times 10^{-6}$	-0,93	$1,97 \times 10^{-7}$

Les résultats ZRA montrent une évolution du courant et du potentiel similaire à celle observée dans le cas précédent (Rapport 1/0,66), où les courants de corrosion galvanique sont plus élevés pendant les 14 premiers jours, avant de diminuer par la suite.

La valeur de courant galvanique simulée après 14 jours est la plus éloignée de la valeur expérimentale. La polarisation a été effectuée sur un échantillon après 14 jours de couplage. Cependant, les valeurs de courant ont commencé à diminuer entre le treizième et le quatorzième jour de couplage, ce qui signifie que les paramètres de Butler-Volmer ont été obtenus sur une zone de transition. Cette différence n'est pas observée à 28 jours, où le courant est relativement stable et a permis d'obtenir des valeurs très proches des valeurs expérimentales. Ainsi, cette différence est principalement dû à la difficulté de déterminer les paramètres d'entrée du modèle avec l'électrode de graphite.

Les photographies des échantillons après 14 et 28 jours de couplage ne diffèrent pas beaucoup les unes des autres (Figure 4-22). Les changements de couleur de la matrice cimentaire suivent la même tendance discutée précédemment, où l'oxygène réagit préférentiellement avec la matrice de laitier qui enrobe le graphite.

Tous ces résultats indiquent que la corrosion de Mg-Mn, surtout lorsqu'il est couplé avec du graphite, est principalement impactée au départ par le niveau d'aération du système. Le fait que l'oxygène soit consommé par la matrice de laitier activé entraîne une réduction de la concentration disponible à l'interface pour la réaction cathodique. Par contre, lorsque la réaction cathodique change et bascule vers la réduction de l'eau, le courant galvanique faible ne dépend plus de l'oxygène. Dans ce cas, c'est probablement la limitation de la réaction anodique due à la présence d'une couche de Brucite (qui peut également contenir des silicates), qui permet cette diminution.

Tous ces essais ont cependant été réalisés dans des matrices où les sulfures n'étaient pas complètement oxydés. Et il est intéressant maintenant de regarder comment la corrosion peut évoluer si toute la matrice s'oxyde. Dans ce cas, la disponibilité d'oxygène à la cathode sera seulement dépendante de sa vitesse de diffusion dans la matrice, et ne sera plus limitée par l'oxydation des sulfures. Dans ce cas, il faudra vérifier si la Brucite qui se forme sur l'anode de magnésium, ainsi qu'une couche contenant des silicates, peuvent toujours agir, en maintenant des vitesses de corrosion basses.

## Conclusions et perspectives

### 5.1. Conclusions générales

L'objectif de cette thèse est la compréhension des mécanismes de corrosion des alliages de magnésium en milieu cimentaire. Dans le cadre de cette étude, les alliages sont soumis à deux types de corrosion pendant leur immobilisation dans les liants hydrauliques.

Le premier scénario concerne la corrosion du magnésium en contact avec la matrice cimentaire. Dans ce cas, des réactions électrochimiques se développent entre le métal et la solution porale du liant hydraulique. Le deuxième scénario implique la présence éventuelle de graphite accompagnant les déchets de magnésium, ce qui entraîne une corrosion par couplage galvanique. Dans cette configuration, les réactions électrochimiques avec le magnésium sont importantes, mais aussi celles impliquant le graphite. Ainsi, toute l'étude développée dans cette thèse s'est concentrée sur la compréhension de ces deux types de corrosion.

Deux matrices cimentaires ont été sélectionnées comme référence pour cette étude : un géopolymère contenant du NaF et un laitier activé à la soude. Par ailleurs, une étape préliminaire à l'étude de la corrosion en milieu cimentaire a été effectuée, avec la réalisation d'expériences de corrosion du magnésium dans des solutions alcalines modèles.

#### 5.1.1. Corrosion du magnésium en milieu alcalin : étude préliminaire

Cette étude a porté sur trois aspects : la détermination des réactions électrochimiques en milieu alcalin, l'impact de la composition chimique des solutions et du pH. Ces solutions peuvent très bien simuler le pH et la composition chimique des solutions porales. Néanmoins, une des limitations de ce système de corrosion est qu'il ne peut pas reproduire la résistivité du milieu cimentaire.

Les **réactions électrochimiques** mises en évidence ont montré qu'à pH 12,5, le magnésium se retrouve passivé suite à la formation de la Brucite ( $Mg(OH)_2$ ) sur la surface. Cette couche est probablement précédée d'une couche de MgO. Cela montre que la gamme de pH de la solution porale de géopolymère (entre 11,4 et 11,9) est favorable à une diminution de la vitesse de corrosion du magnésium.

Sur le graphite, la réaction cathodique majoritaire est la réduction de l'oxygène. Les résultats obtenus montrent que l'oxygène intervient sur le couplage galvanique entre graphite et Mg-Zr, dû au changement de la réaction cathodique par rapport au cas sans couplage. Lors de l'immobilisation des déchets dans les liants hydrauliques, l'oxygène ne sera pas toujours disponible du fait de la taille

du colis. Sa concentration sur les zones cathodiques dépendra de sa capacité à diffuser à travers de la matrice cimentaire.

Suite à ces observations en solution, les essais en milieu cimentaire ont été effectués en présence et en absence d'oxygène, avec pour but d'évaluer l'impact de ce paramètre sur les vitesses de corrosion, surtout dans le cas d'un couplage galvanique.

La **composition chimique de la solution interstitielle** de géopolymère intervient fortement dans le processus de corrosion. Cela est principalement dû à l'action combinée des ions silicates et fluorures, ces derniers étant les principaux responsables à long terme du processus d'inhibition. La présence de ces ions limite la réaction anodique du fait de la formation de couches protectrices sur la surface du magnésium.

Le travail de caractérisation effectué a permis d'identifier la nature des couches formées sur le magnésium et d'observer leur évolution au cours du temps. Pour des durées d'immersion de 28 jours dans des solutions modèles contenant NaF ( $0,735 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $0,041 \text{ mol.L}^{-1}$ ), une couche de  $\text{NaMgF}_3$  se forme au contact du métal, au-dessus d'une couche contenant des silicates. Cette couche de  $\text{NaMgF}_3$  continue à se développer pour des durées d'immersion longues (90 jours), et se mélange à celles contenant des silicates. La formation et le développement de ce produit de corrosion ont été identifiés comme faisant partie d'un mécanisme permettant de maintenir des vitesses de corrosion faibles ( $< 0,5 \text{ }\mu\text{m.an}^{-1}$ ).

L'effet inhibiteur des ions fluorures a déjà été étudié par plusieurs auteurs [146], [148], [150], [154], [155]. La littérature met en évidence certaines divergences sur la concentration optimale de NaF requise pour obtenir les cinétiques de corrosion les plus faibles. Ainsi, une partie cette étude a eu pour but d'élucider le mécanisme de corrosion du magnésium en fonction de la concentration de fluor en solution.

Les résultats obtenus ici montrent que la concentration d'ions  $\text{F}^-$  et  $\text{Na}^+$  en solution conditionne le type de film qui se forme sur le magnésium, ainsi que son efficacité pour diminuer la vitesse de corrosion. La corrosion du magnésium est fortement réduite pour des concentrations faibles ( $0,030 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et élevées ( $0,735 \text{ mol.L}^{-1}$ ) de NaF, en raison de la nature des produits de corrosion formés sur la surface métallique dans ces conditions.

Certaines difficultés ont été rencontrées dans l'étape de caractérisation des produits de corrosion, principalement pour l'identification de la couche formée sur le magnésium dans des solutions contenant une faible concentration de NaF ( $0,030 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Les informations issues de la littérature indiquent que des faibles concentrations de NaF ( $< 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ) en solution induisent la formation d'une couche de  $\text{MgF}_2$ , généralement nanométrique, ce qui rend son identification difficile. Cette description semble correspondre à la couche formée dans la solution à  $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaF.

Le  $MgF_2$  peut toutefois subir certaines transformations morphologiques et structurales dues aux conditions expérimentales et à la concentration de NaF ajoutée à la solution, ce qui peut avoir une conséquence directe sur les vitesses de corrosion. C'est le cas des solutions à 0,215 et 0,475 mol.L<sup>-1</sup> de NaF. La caractérisation a montré que ces couches ont été clairement modifiées suite à l'augmentation de la concentration de NaF. Celles-ci se sont révélées moins efficaces que les précédentes pour réduire la vitesse de corrosion.

La vitesse de corrosion mesurée en présence de 0,735 mol.L<sup>-1</sup> NaF est l'une des plus faibles de cette étude. Cela montre que la couche de  $NaMgF_3$  qui se forme dans ces conditions a également de bonnes propriétés protectrices. Cette concentration d'ions  $F^-$  correspond à celle mesurée dans la solution porale du géopolymère de référence de cette étude. Elle assure une réserve suffisante d'ions  $F^-$  qui vont agir pour former le  $NaMgF_3$ , si la première couche formée sur le métal n'est pas suffisamment efficace pour contenir l'avancée de la corrosion.

Le pH, parallèlement à la composition chimique, est un paramètre important pour la réduction de la corrosion, y compris en situation de couplage galvanique avec le graphite, où la corrosion est plus sévère.

Les résultats obtenus montrent que la concentration des ions hydroxydes ( $HO^-$ ) contrôle la précipitation des ions  $Mg^{2+}$  produits à l'anode et donc la formation d'un film passif de  $Mg(OH)_2$ . La morphologie et la microstructure de la couche de  $Mg(OH)_2$  est fonction du pH à laquelle l'hydroxyde se forme. Dans cette étude, pour les valeurs de pH comprises entre 10,5 et 11,4, le film n'est pas homogène, compromettant ainsi la protection du métal contre la corrosion, ce qui explique l'augmentation des vitesses de corrosion au cours du temps.

Pour les pH compris entre 11,9 et 13,7, le film passif formé à la surface des échantillons est plus stable que dans le cas précédent, ce qui entraîne des valeurs de vitesse de corrosion plus faibles.

Sur le seul critère du pH, le fait que celui de la solution porale de géopolymère soit compris dans cette gamme (entre 11,9 et 12,5), en fait un bon choix pour l'enrobage des alliages de magnésium.

Tous ces résultats obtenus en milieu aqueux constituent une base de départ qui a été ensuite utilisée pour comprendre certains mécanismes de corrosion du magnésium dans le géopolymère. Néanmoins, les résultats obtenus dans cette partie peuvent également être utilisés dans un contexte plus général, pour évaluer la corrosion du magnésium en milieu aqueux alcalin.

### 5.1.2. Corrosion du magnésium dans le géopolymère

Le géopolymère de référence de cette étude contient 1,25 mol.L<sup>-1</sup> de NaF (GP 1,25 NaF) dans sa solution d'activation. D'autres teneurs en NaF ont également été sélectionnées afin d'explorer leur impact sur la corrosion du magnésium.

La cinétique de corrosion du magnésium au cours du temps d'hydratation du géopolymère a seulement été évaluée dans le cas de la formulation GP 1,25 NaF. Cette étape a été importante pour évaluer globalement le niveau de corrosion généralisée et galvanique de l'alliage Mg-Zr, ainsi que pour caractériser les produits de corrosion formés à l'interface Mg-Zr/géopolymère.

Les résultats obtenus ont montré que la présence de graphite induit une augmentation des vitesses de corrosion du magnésium par rapport au cas sans couplage. Néanmoins, cette vitesse s'atténue au cours du temps. Cette diminution est principalement le résultat de l'action des ions fluorures et silicates présents dans la solution porale du géopolymère.

Tous les films qui ont pu être caractérisés sur l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF contenaient du fluor dans leur composition. Cependant, la nature du composé ainsi que l'épaisseur des couches varient d'une zone à l'autre. Ainsi, le  $\text{NaMgF}_3$  a été plus facilement identifié dans les couches les plus épaisses.

Les hypothèses proposées pour expliquer le processus de corrosion de Mg-Zr en présence des ions fluorures dans le milieu aqueux ont montré que, à des faibles concentrations de NaF le fluor réagit avec le magnésium pour former une couche nanométrique de  $\text{MgF}_2$ . La formation de cette couche est issue d'une hypothèse basée sur des résultats trouvés dans la littérature.

La caractérisation fine de l'interface Mg-Zr/GP 1,25 NaF a permis l'identification de la présence de la couche formée par le  $\text{MgF}_2$  au contact du métal. Cette couche est surmontée d'une couche poreuse de silicate de magnésium puis d'une troisième couche de  $\text{NaMgF}_3$ . Cette stratification ressemble à celle proposée lors des études préliminaires menées dans la solution porale synthétique de géopolymère.

La vitesse de corrosion peut toutefois varier en fonction de la concentration de NaF ajouté à la formulation de la matrice. Elle est liée également à la nature et morphologie du produit de corrosion formé sur la surface du magnésium.

Une partie de l'étude s'est donc focalisée sur l'impact qu'une variation de la concentration de fluorure dans la composition du géopolymère pourrait avoir sur les vitesses de corrosion.

Les résultats ont révélé que les ions  $\text{F}^-$  présents dans la solution porale des géopolymères, même à de faibles concentrations, induisent une diminution de la corrosion du magnésium. Les formulations avec 0,05, 0,36 et 1,25 mol.L<sup>-1</sup> de NaF dans la solution d'activation des géopolymères, sont cependant les plus efficaces pour inhiber la corrosion.

Malgré la commodité des essais effectués en solution, ils ne peuvent être utilisés qu'en complément de ceux effectués dans le mortier, sans jamais les remplacer.

La caractérisation effectuée sur l'interface Mg-Zr/géopolymère a identifié une répartition non uniforme des produits de corrosion sur la surface du magnésium. La morphologie et la composition chimique des produits de corrosion

formés à l'interface Mg-Zr/géopolymère dépendent de la concentration de fluorure disponible et de sa diffusion à travers la matrice cimentaire, pour les réactions de formation de  $MgF_2$  ou de  $NaMgF_3$ .

Concernant l'impact de l'oxygène sur la corrosion galvanique, les résultats ont montré qu'il intervient également lors du couplage galvanique entre le Mg-Zr et le graphite dans le géopolymère, en raison d'un changement de la réaction cathodique, contrairement au cas sans couplage.

Néanmoins, la présence d'inhibiteurs de corrosion dans la solution interstitielle du géopolymère, et son intervention sur l'anode de magnésium conditionnent la vitesse de corrosion. Ainsi, la disponibilité de l'oxygène n'interfère pas de façon significative sur la vitesse de corrosion galvanique finale.

### 5.1.3. Corrosion du magnésium dans le laitier activé

Pour l'étude de la corrosion dans le mortier de laitier activé, une étape très importante a été la caractérisation du liant, et plus précisément de sa solution interstitielle, qui joue le rôle d'électrolyte lors de la corrosion des alliages de magnésium.

Pour comprendre les réactions chimiques et électrochimiques qui se développeront et pour connaître les possibles facteurs qui vont limiter ou accélérer la vitesse de corrosion, il faut d'abord identifier la résistivité du mortier, la composition chimique, le pH, la conductivité et le potentiel redox de la solution interstitielle.

Les analyses chimiques par chromatographie ionique et par ICP-AES à différentes échéances de temps ont permis d'établir une composition chimique pour la solution interstitielle. Une étude bibliographique et une comparaison des laitiers utilisés dans la littérature à celui de notre étude ont été réalisées pour estimer les concentrations de sulfites et sulfures présents en solution, en utilisant la concentration de soufre total et de sulfate, le pH et le potentiel redox.

Cette étape de caractérisation a permis également la proposition d'une solution représentative de la solution porale de laitier activé, qui pourra servir à des futures études.

Le pH et la conductivité de la solution porale de laitier activé ont été reproduits pour réaliser des essais dans des solutions modèles de NaOH. Ils ont permis de constater que malgré la conductivité élevée de cette solution, le pH reste un paramètre limitant de la vitesse de corrosion galvanique du magnésium. Ce paramètre impacte la cinétique de précipitation de la Brucite ( $Mg(OH)_2$ ) et la passivation du métal.

Malgré la conductivité élevée de la solution porale de laitier activé, la résistivité de cette matrice est plus élevée que celle d'autres matrices cimentaires de type CEM I (ciment blanc et ciment SR0) ou du géopolymère. Cette propriété est favorable à la diminution de la cinétique de corrosion du couple Mg-

Mn/graphite, car une résistivité élevée s'accompagne d'une faible cinétique de corrosion galvanique. Toutefois, l'origine de cette résistivité élevée n'a pas été identifiée.

La disponibilité d'oxygène à la cathode de graphite s'est révélée limitée même lors du couplage galvanique en milieu aéré. Cela est principalement dû à la composition chimique de cette matrice cimentaire. Le mortier de laitier activé a une concentration en soufre total élevée par rapport aux autres mortiers, dont environ 50% est sous forme de sulfure ( $S^{2-}$ ). Le sulfure n'est pas stable en présence d'oxygène, et s'oxyde en sulfate et/ou en sulfite. Cette oxydation des sulfures abaisse la concentration d'oxygène disponible pour la réaction cathodique, qui est modifiée pour la réduction de l'eau.

Après le changement de la réaction cathodique, le courant galvanique reste faible. Comme dans ce cas la réaction cathodique ne dépend plus de la concentration d'oxygène disponible, c'est probablement la limitation de la réaction anodique due à la présence d'une couche de Brucite (qui peut également contenir des silicates), qui permet d'avoir une corrosion galvanique faible.

## 5.2. Perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont fourni une base importante pour la compréhension de la corrosion du magnésium en milieu cimentaire. Cependant, il reste encore quelques points à explorer.

### a) Utilisation des solutions porales synthétiques

L'utilisation d'une solution porale synthétique s'est révélée très efficace pour comprendre les mécanismes de corrosion dans le géopolymère, en particulier ceux liés à l'action des ions fluorures et des silicates. L'utilisation de ces solutions a principalement facilité la caractérisation des produits de corrosion formés sur le magnésium, en plus de fournir une base pour l'interprétation des mêmes caractérisations faites à l'interface Mg-Zr/géopolymère.

Ainsi, l'utilisation d'une solution porale synthétique appliquée au contexte d'immobilisation dans le laitier peut également être pertinente pour l'identification des produits de corrosion formés sur le magnésium dans ce milieu.

Le travail de reconstitution de cette solution a été commencé pendant cette thèse. Néanmoins, concevoir une solution qui simule une solution interstitielle d'un matériau cimentaire n'est pas simple, surtout une matrice comme le laitier qui réagit facilement avec l'oxygène. Des essais de corrosion du magnésium dans ces milieux doivent être effectués (nécessairement dans une boîte à gants anoxie) et comparés à ceux réalisés dans le mortier de laitier activé pour analyser comment ces solutions modèles peuvent être pertinents pour aider à comprendre la corrosion dans ce liant hydraulique.

#### b) La modélisation COMSOL®

Ces simulations se sont avérées très pertinentes pour l'étude de la corrosion galvanique entre le magnésium et le graphite dans les deux matrices de référence de cette étude. Cependant, deux axes d'amélioration ont été identifiés :

- Les résultats modélisés ont été très dépendants des paramètres d'entrée utilisés pour la simulation (données nécessaires pour résoudre l'équation de Butler-Volmer). Cela provient des modifications des réactions électrochimiques du magnésium et du graphite au cours du temps de couplage. Dans ce cas, il serait intéressant d'obtenir des données d'entrée pour le modèle à différentes échéances de temps de couplage.

- Les systèmes modélisés en milieu cimentaire ont été étudiés seulement pour des électrodes enrobées dans des mortiers saturés. Une étude pertinente consisterait à effectuer des simulations, ainsi que des couplages galvaniques, dans des matrices à différents degrés de saturation. En connaissant la porosité de la matrice, le coefficient de diffusion d'oxygène et le degré de saturation, il serait également possible de faire intervenir la diffusion d'oxygène gazeux au niveau de la cathode et évaluer son impact sur les vitesses de corrosion.

#### c) Caractérisation des produits de corrosion

La caractérisation des produits de corrosion formés à chaque étape de cette étude a été importante pour la compréhension de certains résultats électrochimiques obtenus. Toutefois, seuls les échantillons fabriqués en milieu aéré ont été caractérisés.

En général, les essais de couplage galvanique effectués en milieu désaéré ont montré des vitesses de corrosion plus faibles que ceux effectués en milieu aéré, surtout dans les premiers jours du couplage. Il serait intéressant de caractériser cette interface pour évaluer si l'absence d'oxygène a un impact également sur la composition du film formé sur les électrodes de magnésium.

Dans le cas des échantillons fabriqués en milieu aéré, seuls les échantillons immobilisés dans le géopolymère de référence de cette étude ont vu leur interface caractérisée à différentes échéances de temps (3, 28 et 373 jours). Les autres formulations ont vu leurs couches caractérisées directement après 28 jours d'immobilisation. Cela pourrait fournir des informations importantes sur la formation et l'évolution de ces couches au cours du temps.

#### d) Présence de NaF dans le géopolymère et son impact sur la corrosion

L'impact de la présence de NaF sur la vitesse de corrosion du magnésium dans le milieu cimentaire a été évalué directement après 28 jours (réalisation des courbes de polarisation et caractérisation de l'interface). Cependant, ces résultats ne permettent pas d'identifier la cinétique de la corrosion dans les jours précédant l'utilisation de ces électrodes.

Un suivi de corrosion depuis les premiers jours d'immobilisation dans différentes formulations de géopolymère contenant du NaF peut fournir des informations sur la vitesse de formation des couches protectrices, identifier si la corrosion est faible dès le premier jour d'immobilisation et si elle subit de grandes variations avant sa stabilisation.

## Annexe 1 : Fiche produit du metakaolin ARGICAL-M 1000



## ARGICAL-M 1000

**ARGICAL-M 1000** est une pouzzolane artificielle (métakaolin), obtenue par calcination et broyage d'une argile kaolinique du bassin des Charentes.

*ARGICAL-M 1000 is an artificial pozzolana (metakaolin). It is obtained by calcining and micronising a kaolinic clay from the Charentes basin.*

**ARGICAL-M 1000** est un silicate d'alumine déshydroxylé de composition générale :  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . C'est un matériau amorphe, non cristallisé, dont les particules présentent une forme lamellaire.

*ARGICAL-M 1000 is a dehydroxylated aluminium silicate. Its general formula is  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . It is an amorphous non-crystallised material, whose particles are lamellar.*

**DOMAINE D'UTILISATION** : Additif pour bétons, mortiers, revêtements à base de ciment Portland ou de chaux.

*PRODUCT USE* : Additive for concretes mortars and coatings made from Portland cement or lime.

**ANALYSE CHIMIQUE**

*Chemical analysis*

SiO <sub>2</sub>	: 55 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1,4 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 40 %	TiO <sub>2</sub>	: 1,5 %
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	: 0,8 %	CaO+MgO	: 0,3 %

**PERTE AU FEU (1050 °C)**

1 %

*Loss on ignition*

**CARACTERISTIQUES PHYSIQUES MOYENNES**

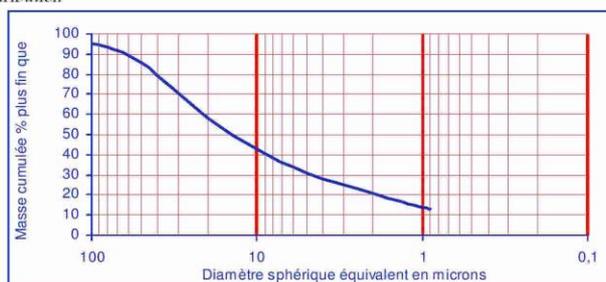
*Typical physical characteristics*

pH	6
Indice pouzzolanique (essai Chapelle) <i>Pozzolanic index (Chapelle test)</i>	1000 mg Ca(OH) <sub>2</sub> /g
Blancheur Photovolt filtre bleu <i>Photovolt brightness blue filter</i>	73
Surface spécifique BET <i>Specific area BET</i>	17 m <sup>2</sup> /g
Demande en eau (Cône de Marsh) <i>Water demand (Marsh cone)</i>	900 g/kg
Masse spécifique <i>Specific gravity</i>	2,4 g/cm <sup>3</sup>
Densité apparente <i>Bulk density</i>	
Non tassé / Loose	550 kg/m <sup>3</sup>
Tassé / Tamped	850 kg/m <sup>3</sup>

**DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE**

Inférieur à 80 µm : 95 %

*Particle size distribution*

**CONDITIONNEMENT / Packaging**

Conteneur souple / Bag : 500, 1000 kg - Sacs 25 kg sur palette filmée / Pallet : 1250 kg

Les informations contenues dans ce document sont données à titre purement indicatif. Les valeurs indiquées n'emportent pas obligation pour le fournisseur.

Elles ne constituent en aucun cas une garantie sur le produit et sur ses spécifications.

Seule la fiche de Spécification Contractuelle dans le cadre de nos Conditions Générales de Ventes engage notre société auprès des clients.

Révision 3 du 8/02/2007

F - 17270 Clérac

Tél. : +33 (0)5 46 04 17 11 - Fax : +33 (0)5 46 04 21 05 - <http://www.ags-mineraux.com>

e-mail : [commercial@ags-mineraux.com](mailto:commercial@ags-mineraux.com)



## Annexe 2 : Fiche produit du laitier ECOCEM



## FICHE TECHNIQUE

## Laitier granulé de haut-fourneau moulu CE produit à Fos-sur-Mer

Répond à la norme européenne **NF EN 15167-1**  
Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis – Partie 1 : Définitions, exigences et critères de conformité.

Le certificat CE de constance des performances **1 164-CPR-LGM001**, a été renouvelé le 10 janvier 2017, par le CERIB, organisme notifié n° 1164. Ecocem est un laitier moulu de classe A, suivant les distinctions faites dans la norme **NF EN 206/CN**.

### FABRICATION

Ecocem est produit par le séchage et le broyage du laitier granulé de haut-fourneau.

Le laitier granulé est obtenu par trempe à l'eau du laitier à la sortie des hauts-fourneaux de Fos-sur-Mer, au moyen de granulateur de nouvelle génération (INBA®).

Le **taux de vitrification moyen obtenu est supérieur à 90 %** (mesure par diffraction de rayons X). Ecocem est livré en vrac.



### COMPOSITION CHIMIQUE (centésimale moyenne)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>éq.</sub>
37,3	10,7	0,2	43,0	6,5	0,7	0,1	0,01	0,8	0,23	0,35	0,45

Module chimique (CaO+MgO)/SiO<sub>2</sub> : > 1,25 (≥1,2 : classe A selon NF EN 206-1/CN)

### CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES (valeurs indicatives représentatives)

Formulation		Résistances en compression			INDICE D'ACTIVITÉ			Temps de prise initiale (min)
Ecocem	Ciment référence	7jrs	28jrs	90jrs	7jrs	28jrs	90jrs	
0%	100%	43	55	64	—			170
50%	50%	31	55	66	72%	100%	103%	210
Limites de la norme produit NF EN 15 167-1					≥ 45%	≥ 70%		< 2 x Tps ciment
Limites classe A selon norme NF EN 206/CN					≥ 65%	≥ 85%		

### AUTRES CARACTÉRISTIQUES

Surface spécifique blaine	4 450 ± 250 cm <sup>2</sup> /g ≥ 2 750 cm <sup>2</sup> /g : NF EN 15167-1 ≥ 4 200 cm <sup>2</sup> /g : classe A selon NF EN 206/CN
Diamètre médian indicatif (d <sub>50</sub> )	11 µm
Passant à 32 µm	≥ 95 %
Masse volumique	2,90 ± 0,03 g/cm <sup>3</sup>
Densité apparente	0,8 ± 0,1 g/cm <sup>3</sup>
Indice [cie L*a*b*] avec CR410	L* = 89,5 ± 2
Perte au feu (950 °C)	< 1,5 %
Humidité (100 °C)	< 0,5 %

Révision : 11/03/2019  
Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes, elles peuvent varier légèrement dans les limites autorisées par la norme de référence.

### CONTACT

T +33 (0)4 42 90 76 30 E [contact@ecocem.fr](mailto:contact@ecocem.fr) W [www.ecocem.fr](http://www.ecocem.fr)

## Annexe 3 : Fiche produit du CEM I Blanc – CEM I 52,5 N CE CP2 NF « SB »

171

## Composition chimique du ciment (valeurs moyennes en %)

Usine de production	Clinker $\geq 95$ %			SO <sub>3</sub>	S <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> O Équivalent Actif
	C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S			
Cruas	11	74	12	2,7	<0.02	0,06
Valeurs garanties : NF EN 197-1 Marquage CE et marque NF				$\leq 4$		
NF P 15-318 marque NF					< 0,2	

## Caractéristiques physiques (valeurs moyennes)

Usine de production	Résistances mécaniques mortier CEN en MPa			Finesse	Eau pâte pure (%)	Début de prise
	1J	2J	28J	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)		
Cruas	23	36	70	4200	30,0	2H40
Valeurs garanties : NF EN 197-1 Marquage CE et marque NF		$\geq 18$	$\geq 50$			$\geq 1H00$

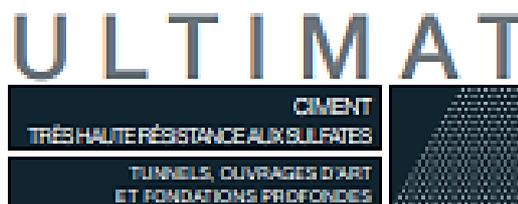
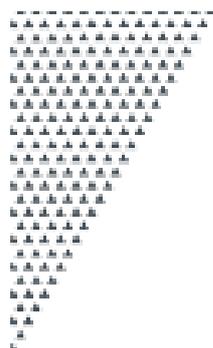
## Caractéristiques complémentaires de la norme (valeurs moyennes)

Usine de production	Teinte L	Chaleur d'hydratation à 41 h en J/g	Début de prise sur mortier		
			T° 5°C	T° 20°C	T° 30°C
Cruas	94,2	367	6H30	3H00	1H40

Règles de l'art 

- Éviter le sous-dosage en ciment qui altère la durabilité des bétons.
- Limiter le rapport E/C qui contribue à la diminution des résistances et à l'augmentation de la porosité.
- Vérifier la compatibilité entre le ciment et les adjuvants utilisés (rhéologie, résistances).
- Ajuster la vibration du béton à sa consistance pour obtenir une compacité maximale sans ségrégation.
- Prendre toutes les dispositions pour éviter une dessiccation précoce par temps chaud ou par vent desséchant en procédant à une cure adaptée (paillason, eau pulvérisée, produit de cure, etc.).

## Annexe 4 : Fiche produit du CEM I SR0 – CEM I 52,5 N-SR0 CE PM-CP2 NF



## PRÉSENTATION

ULTIMAT® est un ciment à très haute résistance aux sulfates, certifié selon les exigences de la norme NF EN 197-1 et du référentiel de certification de la marque NF-Liants Hydrauliques (NF 002). 

ULTIMAT® est un ciment développant une faible chaleur d'hydratation à la fois à court terme (41 heures) mais aussi à plus long terme (120 heures = 5 jours) comme stipulé dans sa fiche technique.

ULTIMAT® est également classé SR0, ciment SR (Résistant aux sulfates) tel que défini par la norme NF EN 197-1 : 2012.

ULTIMAT® répond aux caractéristiques complémentaires PM et CP conformes respectivement aux normes NF P 15-317 Ciments pour travaux à la mer, et NF P 15-318 Ciments à teneur en sulfures limitée.

Désignation normalisée : CEM I 52,5 N-SR0 CE PM-CP2 NF

ULTIMAT® est fabriqué exclusivement en France dans les usines Vicat.



PRISE MER



RÉSISTANT  
AUX SULFATES



ULTIMAT® se caractérise par une absence de  $C_3A$ , une faible teneur en alcalins et en sulfates le rendant particulièrement résistant aux sulfates (RSI réaction sulfatique interne, RSE réaction sulfatique externe).

De part sa faible chaleur d'hydratation\*, ULTIMAT® est particulièrement adapté aux coulages de masse.

\* chaleur d'hydratation à 41 heures (C41 selon EN 196-9) < 270 J/g

## DOMAINES D'EMPLOI / USAGES

ULTIMAT® est adapté à la réalisation de bétons à hautes performances (BHP) nécessitant des résistances mécaniques initiales et finales élevées en milieux agressifs pour :

- Ouvrages d'art massifs (ponts, barrages...).
- Tunnel.
- Fondations profondes.
- Coulages de masse.

Retrouvez l'ensemble de nos fiches sur [www.ciments-vicat.fr](http://www.ciments-vicat.fr)

## CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES

$C_3A$

0 %  
Selon Bogue

0 %  
mesuré par diffraction  
(déterminé par Rietveld)

ALCALINS ACTIFS  $Na_2O_{eq}$

maximum  
0,60 %

$SO_3$   
Valeurs en %

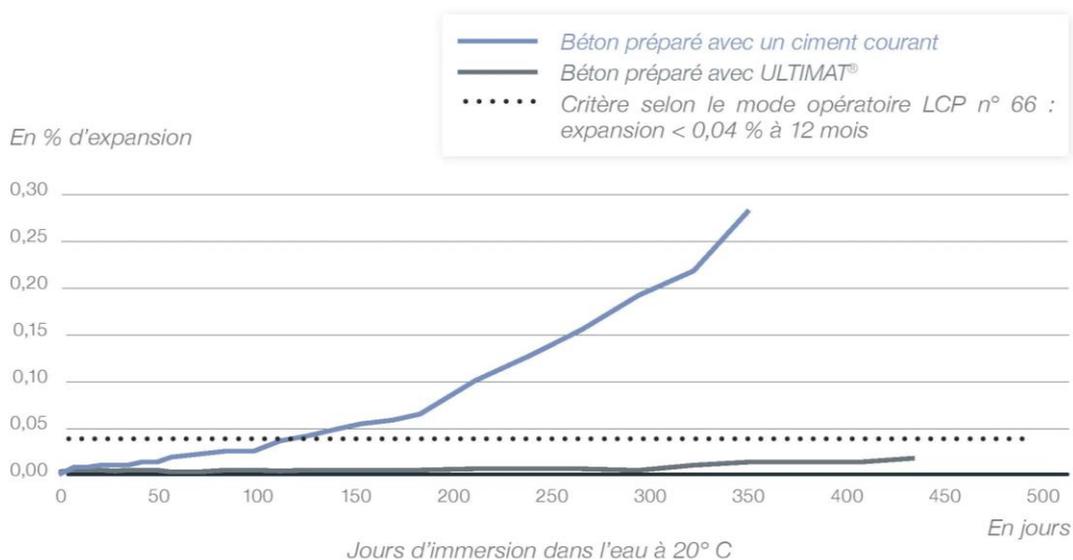


## RÉACTION SULFATIQUE INTERNE (RSI)

ULTIMAT® a passé avec succès le test d'expansion de l'IFSTTAR\*.

Evolution de l'expansion (%) après une cure thermique de 8 jours (dont plus de 5 jours à une température supérieure à 65° C) suivie de 2 cycles d'humidification/séchage (durée de chaque cycle 14 jours). La conservation des éprouvettes s'effectue dans l'eau à 20° C.

Les deux bétons ont été préparés à partir de granulats identiques.

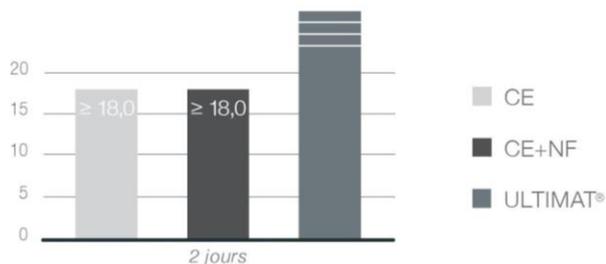


\* Institut français des sciences et technologies des transports, de l'aménagement et des réseaux.

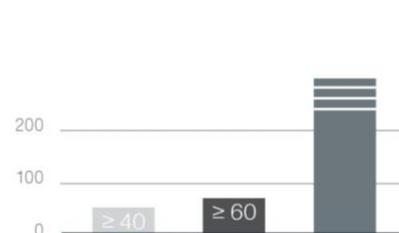
Retrouvez l'ensemble de nos fiches sur [www.ciments-vicat.fr](http://www.ciments-vicat.fr)

## CARACTÉRISTIQUES TECHNIQUES

Résistances mécaniques mesurées sur mortier normalisé (en MPa)



Temps de début de prise sur pâte pure (en minutes)



Chaleur d'hydratation à 41 heures (Q41 selon EN 196-9)

< 270  
J/g

NB : L'ensemble des caractéristiques techniques figure sur la fiche technique du ciment ULTIMAT® disponible sur simple demande.

## CONSEILS D'UTILISATION

Avant toute utilisation du produit, veuillez vous référer à la fiche de données de sécurité concernée. Celle-ci est disponible sur demande.

## CONDITIONNEMENT



Nous consulter



Usine(s) de production :  
Saint-Egrève (38) site de Voreppe.

Le succès des travaux entrepris avec les produits de la gamme Vicat reste naturellement conditionné par le respect des règles de bonne pratique en matière de préparation, de mise en oeuvre et de conservation des mortiers et bétons.  
Document non contractuel.

**VICAT - DIRECTION COMMERCIALE CIMENT**

Tél. 04 74 18 40 10 - [marketing@vicat.fr](mailto:marketing@vicat.fr)



## Annexe 5 : Fiche produit du sable Fulchiron VX800LS



Carrière du Brugas 30700 VALLABRIX  
Tél : 04 66 03 19 71 Fax : 04 66 03 19 24

**SABLE Extra siliceux**  
**Origine : Vallabrix**  
**Réf. : VX800LS**

**COMPOSITION CHIMIQUE**

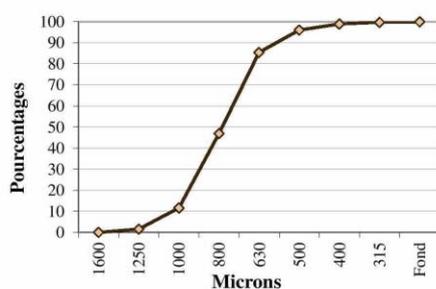
SiO <sub>2</sub> .....	sup à	99%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	inf à	0,20%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	inf à	0,10%
CaO .....	inf à	0,04%
K <sub>2</sub> O .....	inf à	0,02%
TiO <sub>2</sub> .....	inf à	0,06%

**PROPRIÉTÉS PHYSIQUES**

pH.....	≈ 7
Humidité (sortie usine) inf à .....	0,1%
TEN/D10.....	575 μm

**RÉPARTITION GRANULOMÉTRIQUE**

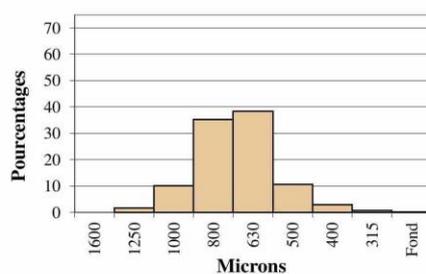
Courbe des refus cumulés



Tamisage AFNOR

Ouv. de mailles en microns	Moyenne des refus partiels %	Moyenne des refus cumulés %	Moyenne passants cumulés %	Tolérances en passants cumulés %
1600	0,00	0,01	99,99	100
1250	1,58	1,59	98,41	85 - 100
1000	10,01	11,60	88,40	65 - 95
800	35,36	46,96	53,04	30 - 80
630	38,47	85,43	14,57	10 - 45
500	10,63	96,06	3,94	0 - 16
400	2,90	98,96	1,04	0 - 5
315	0,79	99,75	0,25	0 - 2
Fond	0,24	99,99	0,01	0

Histogramme des refus partiels



Indice : C  
Date : 02.01.2018

## Annexe 6 : Fiche produit du sable Sibelco MI 0,1/1,2

**MI 0,1/1,2 (N°1-2)****Composition chimique type**

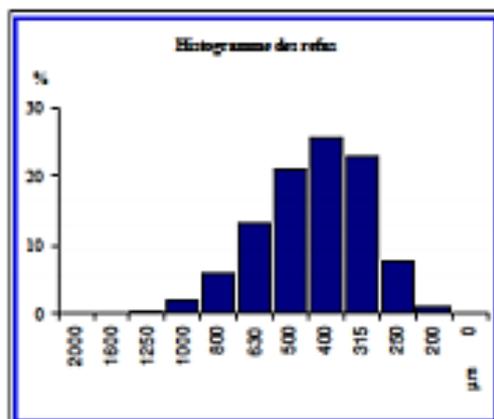
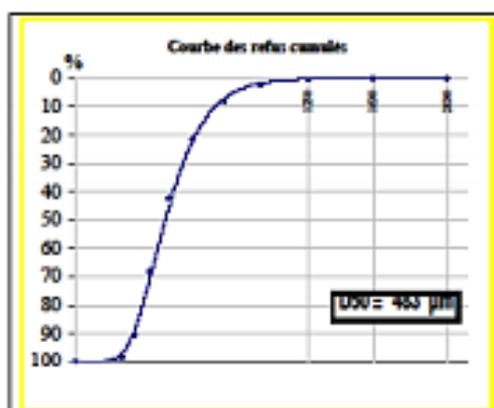
SiO <sub>2</sub> -----	99.30	%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	0.016	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	0.150	%
TiO <sub>2</sub> -----	0.017	%
CaO -----	0.006	%
K <sub>2</sub> O -----	0.130	%

**Caractéristiques physiques types**

densité réelle (Pycnomètre) -----	2.65
dureté (Mohs) -----	7
pH -----	# 7
densité apparente sable sec ("Prolabo") ...	1.6
perte au feu (à 1000°C) -----	Maxi 0.20%
résistance pyroscopique (SFC ISO R528) ...	1750 °C
T.E.N. -----	0,32 mm
C.U. -----	1,65

**GRANULOMETRIE MOYENNE STATISTIQUE**

(% on masse - Valeurs indicatives)

**Fiche Technique Type****TAMISAGE  
AFNOR X.11-507**

ouverture des mailles µm	retus cumulés %
> 2000 µm	0.0
> 1600 µm	0.1
> 1250 µm	0.5
> 1000 µm	2.4
> 800 µm	8.2
> 600 µm	21.2
> 500 µm	42.4
> 400 µm	68.0
> 315 µm	91.0
> 250 µm	99.8
> 200 µm	99.8
> 0 µm	100

**TAMISAGE  
AFNOR X.11-507**

Classe µm	retus par tamis %
> 2000 µm	0.0
2000-1600 µm	0.1
1600-1250 µm	0.5
1250-1000 µm	1.9
1000-800 µm	5.8
800-600 µm	13.0
600-500 µm	21.2
500-400 µm	25.6
400-315 µm	23.0
315-250 µm	7.8
250-200 µm	1.0
Passant	0.2



CENTRE DE PRODUCTION DE MIOS  
112 route du Barp  
33380 MIOS  
Tel : +33 (0)5 57 71 10 07 Fax : +33 (0)5 57 71 81 58

SIÈGE SOCIAL ET DIRECTION COMMERCIALE  
141 Avenue de CLICHY 75848 PARIS Cedex 17  
Tel : +33 (0)1 53 76 82 00 Fax : +33 (0)1 42 25 32 23  
site web : www.Sibeco.fr

## Annexe 7 : Certificat d'analyse de l'alliage Mg-Zr (Lot FC75823)



## CERTIFICATE OF ANALYSIS

CA01-A1

Product : Mg99,5Zr0,5wt%      Quantity : 225 pcs  
 Description : Pieces  
 Lot : FC75823      Typical purity : 99,95%

Ag	Al	As	Au	B	Ba	Be	Bi	Br	Ca
	<10	<20							
Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Es	Eu
		<10	22		2				
Fe	Ga	Gd	Ge	Hf	Hg	Ho	I	In	Ir
9									
K	La	Li	Lr	Lu	Mg	Mn	Mo	Na	Nb
					Matrix	11			
Nd	Ni	Os	Pb	Pd	Pr	Pt	Rb	Re	Rh
	1								
C	Ru	Sb	Sc	Se	Si	Sm	Sn	Sr	Ta
		<10			<10				
Tb	Te	Th	Ti	Tl	Tm	U	V	W	Y
Zn	Zr	Yb	Cl	F	H	N	O	P	S
31	0,5 wt%		10						

All values reported in : ppm



Date : 07/31/2016

NEYCO - 30 Avenue de la Paix - 92170 VANVES - FRANCE - www.neyco.fr

page 1/1

## Annexe 8 : Certificat d'analyse de l'alliage Mg-Zr (Lot FC80216)



VACUUM &amp; MATERIALS

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

CA01-A1

Product : MgZr0,5wt%  
 Description : Pieces  
 Lot : FC80216

Quantity : 500 pc  
 Size : Dia 15 x 15 mm th  
 Typical purity : 99,95%

Ag	Al	As	Au	B	Ba	Be	Bi	Br	Ca
	<10	<20							
Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Es	Eu
		<10	22		2				
Fe	Ga	Gd	Ge	Hf	Hg	Ho	I	In	Ir
9									
K	La	Li	Lr	Lu	Mg	Mn	Mo	Na	Nb
						11			
Nd	Ni	Os	Pb	Pd	Pr	Pt	Rb	Re	Rh
	1								
C	Ru	Sb	Sc	Se	Si	Sm	Sn	Sr	Ta
		<10							
Tb	Te	Th	Ti	Tl	Tm	U	V	W	Y
Zn	Zr	Yb	Cl	F	H	N	O	P	S
31			10						

All values reported in : ppm



Date : 08/20/2017

NEYCO - 30 Avenue de la Paix - 92170 VANVES - FRANCE - www.neyco.fr

page 1/1

## Annexe 9 : Certificat d'analyse de l'alliage Mg-Mn (Lot 5202767)

# MODAL TECHNOLOGIES Ltd

MODAL TECHNOLOGIES Limited  
Park House - 26 North End Road - London NW11 7PT - UK  
Registration nr : 6726577 - EORI Nr GB923 0098 47 000

SGN-Etablissement de Cherbourg  
Service Comptabilité Fournisseurs  
25 avenue de Tourville  
BP 38  
50120 EQUEURDREVILLE

SGN-HRB  
33 rue d'Aurigny  
50440 BEAUMONT HAGUE  
M Julien BOURTHOUMIEUX- Tel 02 33 02 38 46  
Mme Catherine VASSARD -Tel 02 33 02 38 20

## CERTIFICAT D'ANALYSE

Facture n° Invoice nr	2012INV011
Date	20/02/12
Bon de livraison n° Delivery note	2012DN-011
Date d'expédition Shipping date	20/02/2012

V/commande/ Your PO nr	F144/1011083352
Date commande Order date	16/12/2011
N° d'affaire	F.100353-C-AU-2
Suivi par	Bruno COURBET

### Pastilles de Magnésium Mg-Mn (1.2 %) - PA 053

lot nr 5202767

Chemical composition - %

	Min	Max
Al	0.0051	0.0056
Zn	-	-
Mn	1.2334	1.2411
Cu	0.0015	0.0017
Ni	0.0005	
Fe	0.0028	0.0034
Si	0.0056	0.0081
Mg	Balance	

(CM-12-MA-0011IN 13/01/2012)

**MODAL TECHNOLOGIES LTD**  
Park House - 26 North End Road  
London NW11 7PT- UK  
Business Office Switzerland :  
T: +41 22 772 07 71 - F: +41 22 772 07 02  
Business Office France :  
T: +33 9 60 08 11 09 - F: +33 4 75 06 23 16

Business Office Suisse : 12 avenue des Morgines - CH-1213 PETIT-LANCY, Switzerland  
Tel : +41 22 772 07 71 - Fax +41 22 772 07 02 - Email : closset@deckpoint.ch  
Business Office France : AMBC - Les Bernes F07300 ST BARTHELEMY LE PLAIN  
Tel : +33 9 60 08 11 09 - Fax +33 4 75 06 23 16 - Email : amboyer.modal@orange.fr

## Annexe 10 : Fiche produit du graphite Sigrafine® HLM

Broad Base. Best Solutions.



# SIGRAFINE® HLM

**Material:** Graphite  
**Forming:** Extruded  
**Application:** Industrial and electronic applications

+ SIGRAFINE® is the new brandname for our fine-grain graphites, previously known under the names RINGSDORFF®, SIGRAFORM®, SIGRAMENT® and CRYSTA-SIL®.

## Material data of SIGRAFINE® HLM

Typical properties	Units	Test standards	Ø 75 ... Ø 250 ... mm		Ø 300 ... Ø 780 mm □ 500² ... 610 x 760 ... mm		Ø 915 mm
			II	I	II	I	II
Bulk density	g/cm³	ASTM C559		1.75		1.72	1.72
Max. grain size	mm	DIN 66165		0.8		0.8	1.6
Open porosity	Vol. %	ASTM C604		15		16	21
Resistivity	µΩm	ASTM C611	II	7.2	II	7.8	7.6
			I	10.0	I	9.5	9.5
Dynamic modulus of elasticity	GPa	ASTM C747	II	11.0	II	8.5	9.0
			I	7.0	I	7.0	7.0
Flexural strength (4 points)	MPa	ASTM C651	II	23.0	II	19.0	13.5
			I	16.0	I	19.0	-
Compressive strength	MPa	ASTM C695	II	46	II	40	-
			I	42	I	39	-
Tensile strength	MPa	DIN 51914	II	17.0	II	12.5	-
			I	11.0	I	12.5	-
Thermal expansion (20–200 °C)	10 <sup>-4</sup> K <sup>-1</sup>	DIN 51909	I	2.6	I	3.0	2.1
			J	4.0	J	3.5	3.0
Thermal conductivity (20 °C)	Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	DIN 51908	II	190	II	160	-
			I	130	I	140	-
Ash content	%	DIN 51903		0.08		0.08	0.08

II parallel to the grain direction; I perpendicular to the grain direction

\* registered trademarks of SGL CARBON SE

© 2014/0 E Printed in Germany  
 This information is based on our present state of knowledge and is intended to provide general notes on our products and their uses. It should therefore not be construed as guaranteeing specific properties of the products described or their suitability for a particular application. Any existing industrial property rights must be observed. The quality of our products is guaranteed under our "General Conditions of Sale".

Graphite Specialties | SGL CARBON GmbH  
 Sales Europe/Middle East/Africa | extruded-europe@sglgroup.com  
 Sales Americas | extruded-americas@sglgroup.com  
 Sales Asia/Pacific | extruded-asia@sglgroup.com  
[www.fine-grain-graphites.com](http://www.fine-grain-graphites.com) | [www.graphitespecialties.com](http://www.graphitespecialties.com)



TDS HLM 1101.02

## Annexe 11 : Certificat d'analyse de l'acier E24

Quality		S235JR						
According to standard		EN 10025-2: 2004						
Number		1.0038						
<b>Chemical composition</b>								
C%	Si%	Mn%	P%	S%	N%	Cu%		
max		max	max	max	max	max		
0,17 <sup>c1</sup>		1,40	0,035	0,035	0,012 <sup>a1</sup>	0,40	Cast analysis	
0,19 <sup>c1</sup>		1,50	0,045	0,045	0,014 <sup>b1</sup>	0,45	Product analysis	
FN deoxidation method - rimming steel not admitted							S235JR n° 1.0122	
<sup>c1</sup> for nominal thickness > 40 mm up to 100 mm, max 0.20 of ladle/ 0.23 of the product.							P% - S% max 0.040	
<sup>c1</sup> for nominal thickness > 100 mm, C content to be agreed							cast analysis	
<sup>a1</sup> max N value is not applied if chemical composition shows total Al content > 0.020%								
<sup>b1</sup> max N value is not applied if chemical composition shows total Al content > 0.015%								
<b>Temperature °C</b>								
Hot-forming	Supply state +U	Soft annealing +A	Isothermal annealing +I		Temperature values are valid for analysis close to:			
1200-850	natural state	690-720 furnace (HB max 140)			C%	Mn%	Si%	
					~ 0.10	~ 0.50	~ 0.20	
In some cases, the piece can be normalized and tempered or quenched and tempered +NT				Pre-heating welding	Stress-relieving after welding			
Normalizing and Tempering				Quenching and Tempering	Stress-relieving +SR	not required		slow cooling
920 air	920 water	50° under the temperature of tempering		Ac1	Ac3	Ms	Mf	
540-650 air	540-665 air			725	880	480	260	
<b>Mechanical properties</b>								
Hot-rolled EN 10025-2: 2004 S235JR (normalization +N is advised)								
Testing at room temperature								
size mm	R	ReH	A% L	A% T	Kv L +20 °C	HB	Mod. of Elasticity	
from to	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup> min	min	min	J min <sup>a1</sup>	for inf.	GPa +20 °C	
3	360-510	235					long. tang.	
3 16	360-510	235	26	24	27	104-154	200 77	
16 40	360-510	225	26	24	27	104-154		
40 63	360-510	215	25	23	27	104-154		
63 80	360-510	215	24	22	27	104-154		
80 100	360-510	215	24	22	27	104-154		
100 150	350-500	195	22	22	27	103-152		
150 200	340-490	185	21	21	27	100-149		
200 250	340-490	175	21	21	27	100-149		
<sup>a1</sup> values to be agreed for thickness > 100 mm; impact properties are verified only if specified when placing the order								
Cold-drawn +C EN 10277-2: 2008 S235JRC 1.0122					Hot-rolled - Peeled- Reeled +SH			
size mm Testing at room temperature (longitudinal)					Testing at room temperature (longitudinal)			
from to	R <sup>b1</sup>	Rp 0.2 <sup>b1</sup>	A% min	HB for information	R	Rp 0.2	A% min min	
	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup> min	min		N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup> min min		
5 <sup>c1</sup>	470-840	355	8	141-250				
10 16	420-770	300	9	125-231				
16 40	390-730	260	10	114-224	360-510		102-140	
40 63	380-670	235	11	110-203	360-510		102-140	
63 100	360-640	215	11	104-198	360-510		102-140	
<sup>b1</sup> for flats and special profiles, yield point can be - 10% and tensile strength can be ± 10%								
<sup>c1</sup> mechanical properties to be agreed when placing the order for thickness lower than 5 mm.								
All values are valid also for +C+SL and +SH+SL								
<b>Forged normalized EN 10250-2: 2001 S235JRG2 n° 1.0038 (Fe 360 BFN)</b>								
Tensile test and Kv at room temperature								
size mm	R	Re	A% L	A% T	Kv L +20 °C	Kv T +20 °C	HB	
from to	N/mm <sup>2</sup> min	N/mm <sup>2</sup> min	min	min	J min	J min	min	
100	340	215	24		35		100	
100 250	340	175	23	17	30	20	100	
250 500	340	165	23	17	27	15	100	
EUROPE	ITALY	CHINA	GERMANY	FRANCE	U.K.	RUSSIA	USA	
EN	UNI	GB	DIN	AFNOR	B.S.	GOST	AISI/SAE	
S235JR	Fe 360 B	Q235B	RSt 37- 2		40 B	St3sp	A 252	

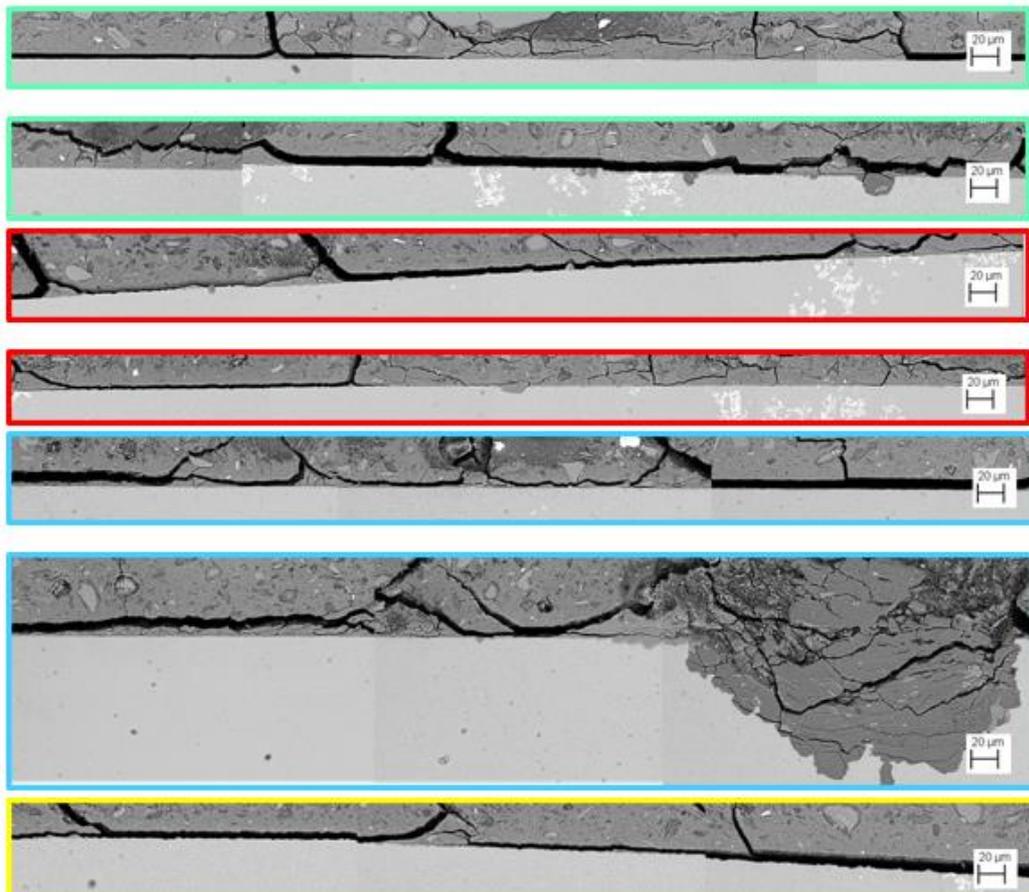
THE DATA CONTAINED HEREIN ARE INTENDED AS REFERENCE ONLY AND ARE SUBJECT TO CONSTANT CHANGE. LUCEFIN S.P.A. DISCLAIMS ANY AND ALL LIABILITY FOR ANY CONSEQUENCES THAT MAY RESULT FROM THEIR USE.



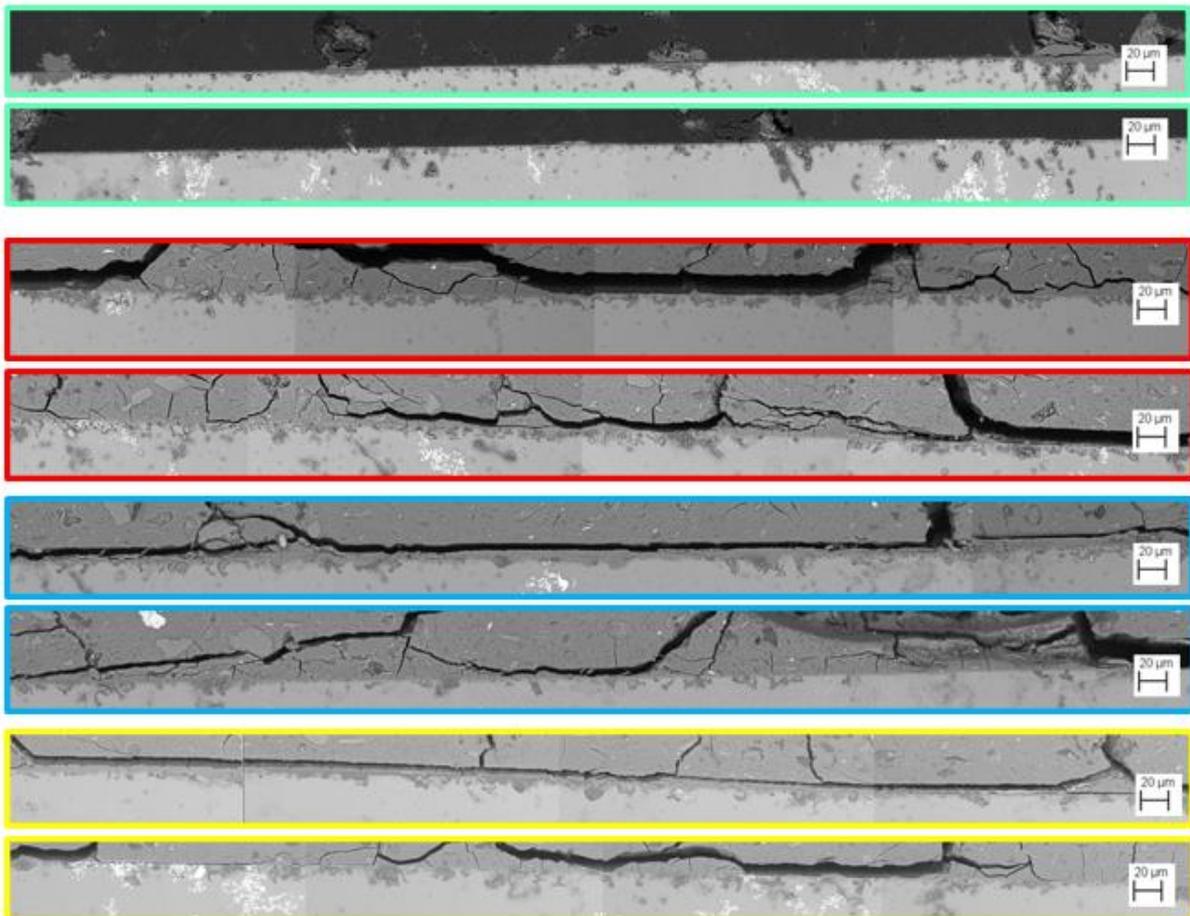
TECHNICAL CARD  
GRUPPO LUCEFIN  
REVISION 2012  
ALL RIGHTS RESERVED



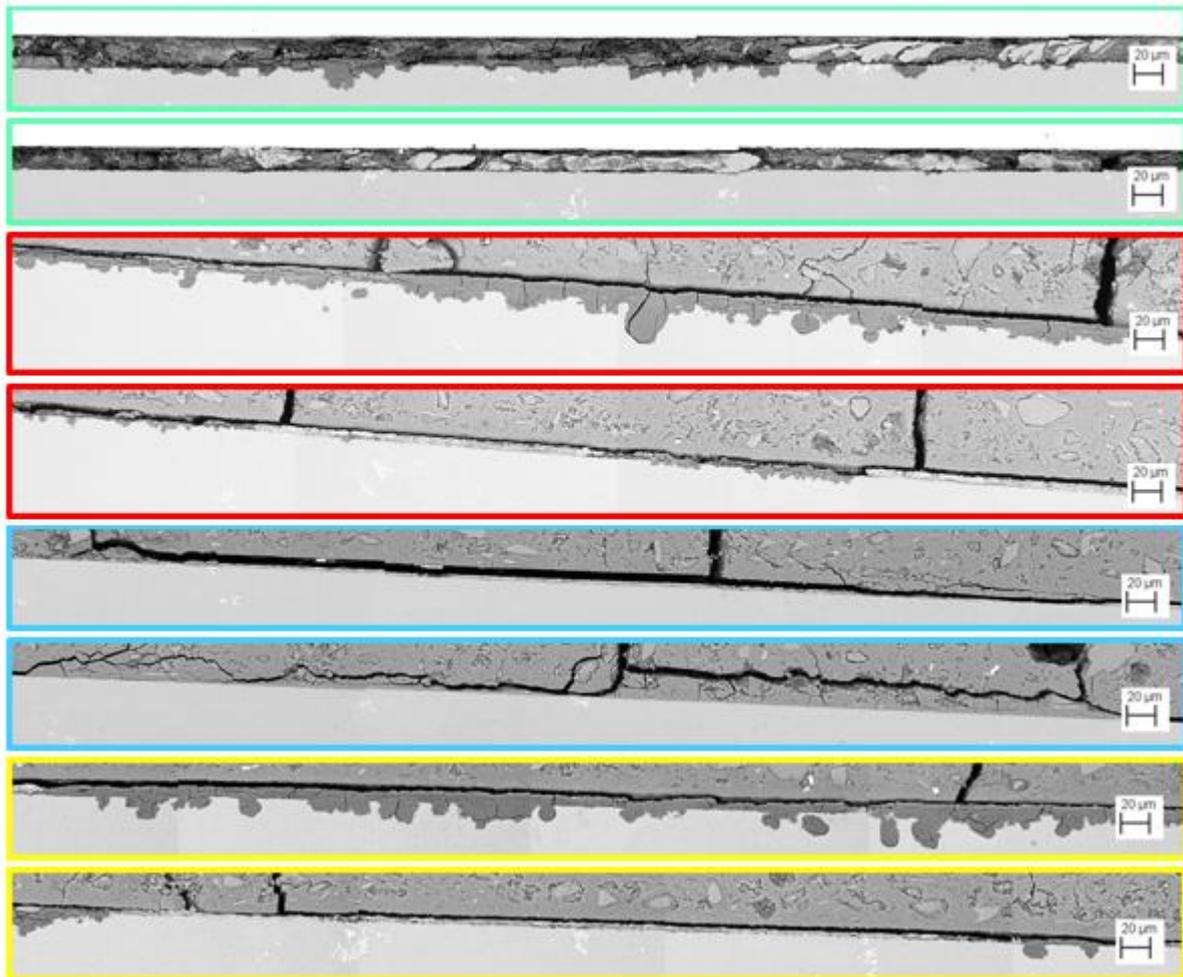
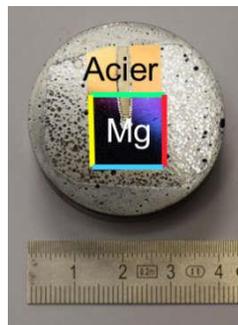
Annexe 12 : Micrographies obtenues par MEB : Mg-Zr immobilisé dans le géopolymère à 90 jours d'hydratation



Annexe 13 : Micrographies obtenues par MEB : Mg-Zr/Graphite immobilisés dans le géopolymère à 90 jours d'hydratation



Annexe 14 : Micrographies obtenues par MEB : Mg-Zr/Acier E24 immobilisés dans le géopolymère à 90 jours d'hydratation



## Annexe 15 : Simulation JChess : Solution NaOH + KOH

	g/L
NaOH	57.096
KOH	2.3531

```
=====
CHESS General Report
=====
```

Current versio : 3.0, release 4, patchlevel 2      compiled Thu Mar 6 2003

Name of the data base file read:

C:\JChess\tdb\Chess\_lv1\_Thermoddem\_corrected.tdb

Activity model: truncated-davies

Interface model: surface-complexation, double-layer

8 species were considered for the equilibrium calculations

2 solids were considered for the equilibrium calculations

```
=====
calculating initial equilibrium.
```

...the system converged in 19 iterations

...success!

Final equilibrium of the main solution:

```
=====
pH: 14.0958
```

ionic strength: 1.30096

temperature: 21.6 Celsius

electrical imbalance: 9.775e-026 eq/l

carbonate alkalinity: 0 eq/l

solvent activity: 1

solvent mass: 1000 g

total dissolved solids: 0.059449 kg/kg

solution mass: 1059.4 g

solution density: 1035.6 g/l

solution volume: 1.0 liter

Aqueous species:

	molal	mol/L	g/L	g
OH <sup>-</sup>	1.301	1.2717	21.628	22.126
Na <sup>+</sup>	1.2669	1.2384	28.471	29.126
NaOH	0.16058	0.15696	6.278	6.4225
K <sup>+</sup>	0.034032	0.034032	1.3007	1.3306
KOH	0.0079082	0.0077303	0.43371	0.4437
H <sup>+</sup>	1.0921e-014	1.0676e-014	1.076e-014	1.1008e-014

Cumulative concentrations (molal):

	aqueous	mineral	colloidal organic	fixed	gaseous
Na <sup>+</sup>	<b>1.428</b>	0	0	0	0
K <sup>+</sup>	<b>0.04194</b>	0	0	0	0

=====

### Annexe 16 : Reconstitution d'une solution porale synthétique de laitier activé

Les analyses chimiques par chromatographie ionique et par ICP-AES à différentes échéances de temps ont permis d'établir une composition chimique pour la solution interstitielle du mortier de laitier activé.

Comme la spéciation du soufre est très difficile à établir dans les solutions porales des matrices cimentaires [83], [200], [205], une comparaison avec des données trouvées dans la littérature a été réalisée pour estimer les concentrations de sulfites et sulfures présents dans la solution porale du laitier. Ceci a été fait en utilisant la concentration de soufre total et de sulfate mesurés par les analyses ICP-AES et par chromatographie ionique, le pH et le potentiel redox. Le regroupement de ces analyses amène à la composition chimique donnée par le Tableau A-1. La composition à 28 jours sera celle utilisée comme référence du mortier de laitier activé hydraté.

Tableau A-1 : Composition chimique de la solution interstitielle de laitier activé à différentes échéances de temps.

Temps	$\sigma$ (mS.cm <sup>-1</sup> )	Eh (mV)	pH	Concentrations (mmol.L <sup>-1</sup> )					
				Na	K	Al	Si	Li	Ca
1	312,7	-776	13,78	2100,93	26,86	5,41	6,62	0,70	0,31
3	295,2	-775	13,77	1931,29	35,3	5,19	4,06	1,14	0,35
7	284,6	-761	13,76	1800,80	43,22	5,56	3,55	1,35	0,25
14	281,0	-782	13,75	1731,20	48,34	5,45	3,3	1,41	0,23
28	235,5	-750	13,66	1470,22	41,69	5,19	1,97	1,24	0,17
372	---	-754	13,70	1518,07	67,01	5,63	3,03	1,50	0,21
Erreur (±)				20,3%	20,5%	20,5%	40,1%	22,7%	20,3%

Temps	Concentrations (mmol.L <sup>-1</sup> )										
	Mn	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ti	Fe	Mg	S <sub>total</sub>	S <sup>-2</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P <sub>total</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
1	0,02	0,72	0,02	0,02	0,05	44,91	9,53	1,75	5,44	1,82	0,14
3	0,01	0,94	0,02	0,01	0,03	50,21	-----	-----	5,09	1,22	0,13
7	0,02	2,41	0,02	0,02	0,04	56,45	45,34	2,20	4,66	1,45	0,17
14	0,01	2,84	0,02	0,01	0,03	64,55	-----	-----	5,65	1,28	0,16
28	0,02	1,85	0,02	0,02	0,04	77,96	36,85	2,83	5,07	1,96	0,16
372	0,01	1,82	0,02	0,01	0,03	114,1 4	-----	-----	14,68	1,28	0,15
Erreur (±)	en LD*	-----	en LD*	en LD*	en LD*	20,5%	-----	-----	20,3%	en LD*	20,5%

\*LD = Limite de détection (1/3 de la limite de quantification).

Deux stratégies de fabrication seront présentées, toutes les deux basées sur les résultats des caractérisations des solutions porales extraites après 28 jours d'hydratation et sur les calculs du logiciel JChess.

Il n'a pas été possible de concevoir une solution avec strictement toutes les espèces sorties de l'analyse chimique. Les espèces mineures quantifiées en limite de détection (Ti, Mn, Fe, Mg et P) ont été écartées lors du calcul. Une autre limitation a été les interactions entre certains ions. L'ajout de calcium, par exemple, entraîne une diminution de la concentration de Si et  $\text{PO}_4^{3-}$  dû à la précipitation des composants.

A partir de ces considérations, une solution a été conçue pour garantir la présence des éléments majeurs (Na, K, Si, Al et  $\text{SO}_4^{2-}$ ), le pH et la conductivité proche de celle obtenue pour la solution interstitielle extraite. Le Tableau A-2 donne les réactifs nécessaires pour la fabrication de cette solution. Les détails de la simulation avec le logiciel JChess se trouvent à l'Annexe 17.

Tableau A-2 : Réactifs nécessaires pour la fabrication de 1L de solution interstitielle synthétique de laitier activé.

Réactifs	Concentration (g.L <sup>-1</sup> )
NaOH	56,9
KOH	2,33
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O	1,64
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,019
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,12
LiOH	0,03
NaAlO <sub>2</sub>	0,42

Seuls les ions quantifiés par les analyses ICP-AES et chromatographie ionique ont été introduits dans le calcul, étant les sulfures exclus pour l'instant. Le Tableau A-3 compare la composition de la solution extraite à celle simulée par le logiciel JChess.

Tableau A-3 : Tableau comparatif entre les concentrations obtenues par l'analyse chimique et celles calculées par JChess.

Elément	Analyse chimique	Simulation JChess
	Concentration (mmol.L <sup>-1</sup> )	Concentration (mmol.L <sup>-1</sup> )
K	41,69	41,71
Na	1470,22	1471,00
Si	1,97	1,26
Li	1,24	1,28
Al	5,19	4,47
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,07	5,07
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,16	0,16

Cette solution a été préparée expérimentalement en utilisant les réactifs contenus dans le Tableau A-2. Les valeurs de pH, de conductivité et de potentiel redox pour cette solution par rapport à la solution porale extraite de laitier activé après 28 jours d'hydratation sont présentées dans le Tableau A-4.

Tableau A-4 : Comparaison du pH, de la conductivité et du potentiel redox de la solution porale extraite de laitier activé et de la solution synthétique fabriquée à partir de la simulation avec JChess.

	Solution porale extraite	Solution porale synthétique
pH	13,67	13,62
$\sigma$ (mS.cm <sup>-1</sup> )	235,5	224,2
Eh (mV vs. Ag/AgCl)	-750	72

Le potentiel redox est celui qui se distingue le plus, ce qui vient de l'absence d'ions S<sup>2-</sup> dans la solution. D'après les calculs de spéciation effectués précédemment, il a été supposé qu'après 28 jours d'hydratation, environ 37 mmol.L<sup>-1</sup> de sulfures soient présents dans la solution porale de laitier activé. Pour fournir cette concentration à la solution, et pour essayer de corriger la valeur du potentiel redox, des ajouts successifs de Na<sub>2</sub>S ont été faits.

Après l'ajout de 37 mmol.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>S (2,89 g.L<sup>-1</sup>) à la solution, le pH et la conductivité n'ont pas beaucoup changé, restant proches de 13,65 et 230 mS.cm<sup>-1</sup> respectivement. Par contre, le potentiel redox a été -550 mV vs. Ag/AgCl, sans atteindre la valeur souhaitée de -750 mV. Une concentration de 576 mmol.L<sup>-1</sup> a été nécessaire pour atteindre ce potentiel, ce qui dépasse considérablement la concentration de soufre total de la solution extraite quantifiée par ICP-AES.

Le Tableau A-5 contient la formulation proposée pour cette solution sur la base des adaptations et des calculs qui ont pu être effectués, afin de ne pas trop s'écarter de la composition de la solution extraite.

Tableau A-5 : Formulation de la solution porale synthétique représentative du laitier activé ECOCEM après 28 jours d'hydratation.

Réactifs	Concentration g.L <sup>-1</sup>	
NaOH	56,9	
KOH	2,33	pH : 13,65
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O	1,64	σ : 230 mS.cm <sup>-1</sup>
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,019	Eh : -550 mV vs. Ag/AgCl
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,12	
LiOH	0,03	
NaAlO <sub>2</sub>	0,42	
Na <sub>2</sub> S	2,89	

Un des points forts de cette stratégie de fabrication est l'obtention d'une solution théoriquement homogène. Les inconvénients sont liés à la difficulté de fabriquer une solution qui satisfasse tous les critères de pH, de conductivité et de potentiel redox, ainsi que l'absence des ions minoritaires et la difficulté de contrôler la spéciation des ions.

Cette stratégie n'a pas été la seule à être utilisée pour proposer une solution porale représentative de solution extraite. La deuxième stratégie vise à introduire la matrice cimentaire de laitier activé hydraté dans le système, ce qui peut apporter des bénéfices, en particulier lors des essais de corrosion.

Le concept repose sur la fabrication d'une solution alcaline, qui contient les ions majoritaires et un pH proche de la solution extraite à laquelle s'ajoute de la matrice cimentaire hydratée comme source des ions minoritaires. La matrice a comme objectif de maintenir l'équilibre des ions entre le liant et la solution. Un des inconvénients de ce système est lié à son caractère hétérogène avec un possible gradient de concentration qui peut être créé dans la solution. Le schéma ci-dessous (Figure A-1) décrit d'une façon simplifiée les étapes pour sa préparation.

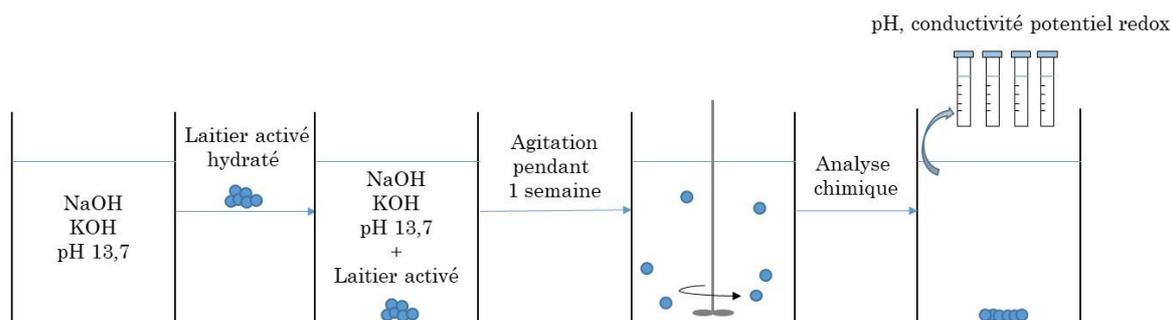


Figure A-1 : Méthode pour la préparation des solutions interstitielles représentatives des solutions porales extraites de laitier activé.

Les solutions ont été fabriquées et conservées en boîte à gants anoxie afin d'éviter le contact avec l'O<sub>2</sub> et le CO<sub>2</sub>. L'avantage de cette méthode vient du fait qu'en pratique, lors du contact entre le magnésium et la matrice cimentaire (et par conséquent avec la solution porale), certains ions présents en solution peuvent être consommés pendant le processus de corrosion du magnésium. La matrice cimentaire fournit à son tour des ions pour maintenir l'équilibre chimique matrice/solution.

La pâte de laitier activé à 32 jours d'hydratation a été broyée et tamisée (0,63-1mm) pour augmenter la surface de contact avec la solution, ainsi que pour contrôler la taille des particules. Le Tableau A-6 indique l'impact de cet ajout sur le potentiel redox, le pH, la conductivité et la concentration d'oxygène dissous dans les solutions alcalines.

Tableau A-6 : L'impact de l'ajout de laitier activé hydraté sur les solutions alcalines. Diamètre des particules comprises entre 0,63 et 1mm.

Laitier activé hydraté (g.L <sup>-1</sup> )	Eh (mV vs. Ag/AgCl)	pH	$\sigma$ (mS.cm <sup>-1</sup> )	O <sub>2</sub> dissous (ppm)
0	100	13,6	224,2	6,00
50	-599	13,6	222,5	0,05
100	-650	13,6	223,2	0,01
200	-665	13,6	230,4	0,01
250	-675	13,6	231,5	0,01
300	-675	13,6	236,7	0,01
Paramètres de la solution porale extraite à atteindre				
-----	-750	13,7	235,5	-----

Le potentiel redox de la solution n'évolue pas énormément à partir de 100 g.L<sup>-1</sup> de laitier hydraté ajouté à la solution, cependant cette concentration n'est pas suffisante pour atteindre la valeur souhaitée de -750 mV. Ainsi, cette nouvelle stratégie met également en évidence la difficulté de contrôler le potentiel redox.

A partir de ces tests, le Tableau A-7 contient la deuxième proposition de solution interstitielle synthétique. Cependant, cette solution nécessite des études supplémentaires pour vérifier la concentration d'autres ions dans la solution.

Tableau A-7 : Formulation de la solution porale synthétique représentative du laitier activé ECOCEM après 28 jours d'hydratation : méthode par ajout de la matrice hydraté.

Réactifs	Concentration g.L <sup>-1</sup>	
NaOH	56,9	pH : 13,60 $\sigma$ : 223,2 mS.cm <sup>-1</sup>
KOH	2,33	Eh : -650 mV vs. Ag/AgCl
Matrice cimentaire hydratée	100	

Concevoir une solution qui simule une solution interstitielle d'un matériau de cimentaire n'est pas simple, surtout un matériau comme le laitier qui réagit facilement avec l'oxygène. En plus de l'analyse chimique de ces solutions, des essais de corrosion du magnésium dans ces milieux doivent être effectués et comparés à ceux réalisés dans le mortier de laitier activé pour analyser comment ces solutions modèles peuvent être pertinentes pour aider à comprendre la corrosion dans ce liant hydraulique.

Même si cette étape concernant l'étude comparative des solutions dépasse le cadre de ce travail, toutes ces caractérisations chimiques, en particulier celles relatives aux interactions entre le matériau et l'oxygène, ont été utiles lors de l'interprétation des résultats électrochimiques.

**Annexe 17 : Simulation JChess : Solution porale synthétique de laitier activé**

```
=====
CHESS General Report
=====
```

```
Current version: 3.0, release 4, patchlevel 2  compiled Thu Mar 6 2003
```

```
Name of the data base file read:
```

```
C:\JChess\tdb\Chess_lv1_Thermoddem_corrected.tdb
```

```
Activity model: truncated-davies
```

```
Interface model: surface-complexation, double-layer
```

```
    55 species were considered for the equilibrium calculations
```

```
    63 solids were considered for the equilibrium calculations
=====
```

```
calculating initial equilibrium...
```

```
...the system converged in 29 iterations
```

```
  dissolving NaH2PO4...the system converged in 25 iterations
```

```
  dissolving Amorphous_silica...the system converged in 20 iterations
```

```
  dissolving Mirabilite...the system converged in 6 iterations
```

```
  precipitating Kalsilite(beta), saturation index = 0.285373
```

```
...the system converged in 3 iterations
```

```
...success!
```

```
Final equilibrium of the main solution:
```

```
=====
pH: 14.1226
```

```
ionic strength: 1.33583
```

```
temperature: 21 Celsius
```

```
electrical imbalance: 0 eq/l
```

```
carbonate alkalinity: 0 eq/l
```

```
solvent activity: 1
```

```
solvent mass: 1000 g
```

```
total dissolved solids: 0.061807 kg/kg
```

```
solution mass: 1061.8 g
```

```
solution density: 1037.9 g/l
```

```
solution volume: 1.0 liter
```

## Aqueous species:

	molal	mol/L	g/L	g
OH[-]	1.3201	1.2904	21.947	22.452
Na[+]	1.2991	1.2698	29.194	29.866
NaOH	0.16755	0.16378	6.5507	6.7015
K[+]	0.033731	0.032972	1.2891	1.3188
KOH	0.0078874	0.0077099	0.43257	0.44253
AlO2[-]	0.0040001	0.0039101	0.23062	0.23592
NaSO4[-]	0.0039352	0.0038467	0.45796	0.4685
SO4[2-]	0.001185	0.0011584	0.11128	0.11384
H2SiO4[2-]	0.0011443	0.0011185	0.10525	0.10768
LiOH	0.00079374	0.00077588	0.018581	0.019009
Li[+]	0.00048779	0.00047681	0.0033096	0.0033857
NaAlO2	0.00046438	0.00045393	0.037208	0.038065
NaPO4[2-]	0.00013947	0.00013634	0.016082	0.016452
HSiO3[-]	0.00012415	0.00012135	0.0093553	0.0095707
KSO4[-]	8.6995e-005	8.5037e-005	0.011494	0.011758
PO4[3-]	1.9931e-005	1.9482e-005	0.0018503	0.0018929
KAlO2	2.7344e-006	2.6729e-006	0.00026215	0.00026819
KPO4[2-]	2.3382e-006	2.2856e-006	0.00030643	0.00031348
NaHPO4[-]	1.8467e-007	1.8051e-007	2.1475e-005	2.1969e-005
HPO4[2-]	7.7712e-008	7.5963e-008	7.2909e-006	7.4587e-006
Si2O3(OH)4[2-]	6.8476e-008	6.6935e-008	1.1526e-005	1.1791e-005
H4SiO4	5.3327e-009	5.2127e-009	5.0102e-007	5.1255e-007
KHPO4[-]	3.9514e-009	3.8625e-009	5.2174e-007	5.3375e-007
HAlO2	7.634e-011	7.4622e-011	4.4765e-009	4.5795e-009
Si3O5(OH)5[3-]	2.2676e-011	2.2166e-011	5.5258e-009	5.653e-009
Si3O6(OH)3[3-]	2.2676e-011	2.2166e-011	5.1265e-009	5.2445e-009
Si2O2(OH)5[-]	1.6241e-011	1.5876e-011	2.7498e-009	2.8131e-009
Si4O7(OH)6[4-]	2.7783e-014	2.7158e-014	8.864e-012	9.068e-012
Si4O8(OH)4[4-]	2.7783e-014	2.7158e-014	8.3747e-012	8.5675e-012
Si4O12H4[4-]	2.2069e-014	2.1573e-014	6.6523e-012	6.8054e-012
Na2P2O7[2-]	1.065e-014	1.041e-014	2.2894e-012	2.3421e-012
H[+]	1.0267e-014	1.0036e-014	1.0116e-014	1.0348e-014
H2PO4[-]	3.8671e-015	3.7801e-015	3.6662e-013	3.7506e-013
NaP2O7[3-]	5.351e-016	5.2306e-016	1.0301e-013	1.0538e-013
HSO4[-]	3.0128e-016	2.945e-016	2.8587e-014	2.9245e-014
KH2PO4	1.9375e-016	1.8939e-016	2.5773e-014	2.6366e-014
P2O7[4-]	2.5558e-017	2.4983e-017	4.3455e-015	4.4456e-015
KP2O7[3-]	8.9124e-018	8.7118e-018	1.856e-015	1.8987e-015

Al(OH)2[+]	6.3595e-019	6.2164e-019	3.7918e-017	3.879e-017
Si4O6(OH)6[2-]	3.0862e-020	3.0168e-020	9.3635e-018	9.5791e-018
NaHP2O7[2-]	3.4288e-022	3.3516e-022	6.6343e-020	6.787e-020
Si6O15[6-]	2.6591e-022	2.5993e-022	1.0618e-019	1.0863e-019
HP2O7[3-]	5.7788e-023	5.6488e-023	9.8826e-021	1.011e-020
OH[-]	1.3201	1.2904	21.947	22.452

Minerals and colloids:

	molal	mol/L	g/L	g
Kalsilite(beta)	0.00077459	0.00075716	0.11975	0.12251

Fugacity of relevant gases:

H2O(g)                    0.024831

Surfaces and volumes:

	m2/mol	m2/g	m2/L	liter
Kalsilite(beta)	1.797	0.01136	0.00136	4.639e-005

Cumulative concentrations (molal):

	aqueous	mineral	colloidal	organic	fixed	gaseous
Na[+]	<b>1.471</b>	0	0	0	0	0
K[+]	<b>0.04171</b>	0.0007746	0	0	0	0
SO4[2-]	<b>0.005207</b>	0	0	0	0	0
H2PO4[-]	<b>0.000162</b>	0	0	0	0	0
H4SiO4	<b>0.001269</b>	0.0007746	0	0	0	0
Li[+]	<b>0.001282</b>	0	0	0	0	0
Al[3+]	<b>0.004467</b>	0.0007746	0	0	0	0

Saturation indices (down to -3) of solids:

mineral Diaspore : -0.4764

mineral Kalsilite(alpha) : -0.5964

mineral Boehmite : -1.247

mineral Gibbsite : -1.334

mineral Nepheline : -1.944

mineral Mirabilite : -2.094

mineral Gibbsite(mc) : -2.949

mineral Analcime : -2.973

=====

---

## Références bibliographiques

---

- [1] Anzieu, P.; Bonin, B.; Pradel, P. Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz; Monographies DEN-CEA; Le Moniteur, **2006**.
- [2] Bastien, D., Réacteurs à uranium naturel-graphite-gaz, Ref: TIP180WEB, Génie nucléaire, **1993**.
- [3] L. Vende, Comportement des déchets graphite en situation de stockage: Relâchement et répartition des espèces organiques et inorganiques du carbone 14 et du tritium en milieu alcalin, Thèse, Ecole des Mines de Nantes, **2012**
- [4] Song, G. L.; Atrens, A. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. *Adv. Eng. Mater.* **1999**, 1 (1), 11–33.
- [5] Rooses, A.; Lambertin, D.; Chartier, D.; Frizon, F. Galvanic Corrosion of Mg–Zr Fuel Cladding and Steel Immobilized in Portland Cement and Geopolymer at Early Ages. *J. Nucl. Mater.* **2013**, 435 (1), 137–140.
- [6] Lambertin, D.; Frizon, F.; Bart, F. Mg-Zr Alloy Behavior in Basic Solutions and Immobilization in Portland Cement and Na-Geo-Polymer with Sodium Fluoride Inhibitor. *Surf. Coat. Technol.* **2012**, 206 (22), 4567–4573.
- [7] Chartier, D.; Muzeau, B.; Stefan, L.; Sanchez-Canet, J.; Monguillon, C. Magnesium Alloys and Graphite Wastes Encapsulated in Cementitious Materials: Reduction of Galvanic Corrosion Using Alkali Hydroxide Activated Blast Furnace Slag. *J. Hazard. Mater.* **2017**, 326 (Supplement C), 197–210.
- [8] Rifai, F. Immobilisation de déchets magnésiens dans un matériau alcali-activé : étude expérimentale et numérique. Thèse, Université Paris-Saclay, **2017**.
- [9] Chakri, S.; David, P.; Frateur, I.; Galtayries, A.; Marcus, P.; Sutter, E.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Zanna, S. Effet de la composition chimique de la solution interstitielle de bétons jeunes sur la passivation d'un acier doux. *Matér. Tech.* **2015**, 103 (2), 209.
- [10] Yonezawa, T.; Ashworth, V.; Procter, R. P. M. Pore Solution Composition and Chloride Effects on the Corrosion of Steel in Concrete. *CORROSION* **1988**, 44 (7), 489–499.
- [11] J Williamson, J.; Isgor, O. B. The Effect of Simulated Concrete Pore Solution Composition and Chlorides on the Electronic Properties of Passive Films on Carbon Steel Rebar. *Corros. Sci.* **2016**, 106, 82–95.

- [12] Koleva, D. A.; Boshkov, N.; van Breugel, K.; de Wit, J. H. W. Steel Corrosion Resistance in Model Solutions, Containing Waste Materials. *Electrochimica Acta* **2011**, *58*, 628–646.
- [13] A. K. Parande; Babu, B. R.; Karthik, M. A.; Kumar, K. K. D.; Palaniswamy, N. Study on Strength and Corrosion Performance for Steel Embedded in Metakaolin Blended Concrete/Mortar. *Constr. Build. Mater.* **2008**, *22* (3), 127–134.
- [14] IAEA. Nuclear Share of Electricity Generation; **2018**.
- [15] ANDRA. Inventaire National Des Matières et Déchets Radioactifs; **2018**.
- [16] Macphee, D. E.; Glasser, F. P. Immobilization Science of Cement Systems. *MRS Bull.* **1993**, *18* (3), 66–71.
- [17] Johnston, H. M.; Wilmot, D. J. Sorption and Diffusion Studies in Cementitious Grouts. *Waste Manag.* **1992**, *12* (2), 289–297.
- [18] Ojovan, M.; Lee, W. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation - 2nd Edition, 2nd ed.; Elsevier, **2013**.
- [19] Onofrei, M.; Gray, M. N.; Coons, W. E.; Alcorn, S. R. High Performance Cement-Based Grouts for Use in a Nuclear Waste Disposal Facility. *Waste Manag.* **1992**, *12* (2), 133–154.
- [20] Jantzen, C. M.; Lee, W. E.; Ojovan, M. I. Radioactive Waste (RAW) Conditioning, Immobilization, and Encapsulation Processes and Technologies: Overview and Advances; **2013**.
- [21] Milestone, N. B. Reactions in Cement Encapsulated Nuclear Wastes: Need for Toolbox of Different Cement Types. *Adv. Appl. Ceram.* **2006**, *105* (1), 13–20.
- [22] Qian, G.; Sun, D. D.; Tay, J. H. Characterization of Mercury- and Zinc-Doped Alkali-Activated Slag Matrix: Part I. Mercury. *Cem. Concr. Res.* **2003**, *33* (8), 1251–1256.
- [23] Qian, G.; Sun, D. D.; Tay, J. H. Characterization of Mercury- and Zinc-Doped Alkali-Activated Slag Matrix: Part II. Zinc. *Cem. Concr. Res.* **2003**, *33* (8), 1257–1262.
- [24] T Deschamps, T.; Benzaazoua, M.; Bussière, B.; Belem, T.; Mbonimpa, M. Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *VertigO - Rev. Électronique En Sci. Environ.* **2006**,
- [25] Deja, J. Immobilization of Cr<sup>6+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> in Alkali-Activated Slag Binders. *Cem. Concr. Res.* **2002**, *32* (12), 1971–1979.

- [26] J Davidovits, J. Ciments géopolymères. Techniques de l'Ingénieur **2014**.
- [27] Davidovits, J. Geopolymer Chemistry and Applications, 4th ed.; Institut Géopolymère, **2011**.
- [28] Li, Q.; Sun, Z.; Tao, D.; Xu, Y.; Li, P.; Cui, H.; Zhai, J. Immobilization of Simulated Radionuclide  $^{133}\text{Cs}^+$  by Fly Ash-Based Geopolymer. *J. Hazard. Mater.* **2013**, 262, 325–331.
- [29] Tian, Q.; Nakama, S.; Sasaki, K. Immobilization of Cesium in Fly Ash-Silica Fume Based Geopolymers with Different Si/Al Molar Ratios. *Sci. Total Environ.* **2019**, 687, 1127–1137.
- [30] Liu, X.; Ding, Y.; Lu, X. Immobilization of Simulated Radionuclide  $^{90}\text{Sr}$  by Fly Ash-Slag-Metakaolin-Based Geopolymer. *Nucl. Technol.* **2017**, 198 (1), 64–69.
- [31] Fairhall, G. A.; Palmer, J. D. The Encapsulation of Magnox Swarf in Cement in the United Kingdom. *Cem. Concr. Res.* **1992**, 22 (2–3), 293–298.
- [32] Rooses, A.; Steins, P.; Dannoux-Papin, A.; Lambertin, D.; Poulesquen, A.; Frizon, F. Encapsulation of Mg–Zr Alloy in Metakaolin-Based Geopolymer. *Appl. Clay Sci.* **2013**, 73, 86–92.
- [33] Purdon, A. The Action of Alkalis on Blast Furnace Slag. *J Soc Chem Ind* **1940**, 191–202.
- [34] Glukhovskiy, VD. Soil Silicates. Gostroiizdat Publish. Kiev **1959**.
- [35] J Davidovits, J. Geopolymers and Geopolymeric Materials. *J. Therm. Anal.* **1989**, 35 (2), 429–441.
- [36] Davidovits, J. Geopolymer Chemistry and Sustainable Development. The Poly(Sialate) Terminology: A Very Useful and Simple Model for the Promotion and Understanding of Green-Chemistry., 4th ed.; **2005**.
- [37] Provis, J. Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM; Springer: New York, **2013**.
- [38] Alonso, S.; Palomo, A. Alkaline Activation of Metakaolin and Calcium Hydroxide Mixtures: Influence of Temperature, Activator Concentration and Solids Ratio. *Mater. Lett.* **2001**, 47 (1), 55–62.
- [39] Davidovits, D. J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. **2012**, 16.
- [40] Davidovits, J. Mineral Polymers and Methods of Making Them. US4349386A, September 14, **1982**.

- [41] Tippayasam, C.; Balyore, P.; Thavorniti, P.; Kamseu, E.; Leonelli, C.; Chindaprasirt, P.; Chaysuwan, D. Potassium Alkali Concentration and Heat Treatment Affected Metakaolin-Based Geopolymer. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *104*, 293–297.
- [42] Barbosa, V. F. F.; MacKenzie, K. J. D.; Thaumaturgo, C. Synthesis and Characterisation of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers. *Int. J. Inorg. Mater.* **2000**, *2* (4), 309–317.
- [43] Elimbi, A.; Tchakoute, H. K.; Njopwouo, D. Effects of Calcination Temperature of Kaolinite Clays on the Properties of Geopolymer Cements. *Constr. Build. Mater.* **2011**, *25* (6), 2805–2812.
- [44] Hajkova, P. Kaolinite Claystone-Based Geopolymer Materials: Effect of Chemical Composition and Curing Conditions. *Minerals* **2018**, *8* (10), 444.
- [45] Nmiri, A.; Hamdi, N.; Yazoghli-Marzouk, O.; Duc, M.; Srasra, E. Synthesis and Characterization of Kaolinite-Based Geopolymer: Alkaline Activation Effect on Calcined Kaolinitic Clay at Different Temperatures. **2017**, *15*.
- [46] Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. Composition and Microstructure of Alkali Activated Fly Ash Binder: Effect of the Activator. *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35* (10), 1984–1992.
- [47] Phair, J. W.; van Deventer, J. S. J. Characterization of Fly-Ash-Based Geopolymeric Binders Activated with Sodium Aluminate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41* (17), 4242–4251.
- [48] Swanepoel, J. C.; Strydom, C. A. Utilisation of Fly Ash in a Geopolymeric Material. *Appl. Geochem.* **2002**, *17* (8), 1143–1148.
- [49] van Jaarsveld, J. G. S.; van Deventer, J. S. J. Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38* (10), 3932–3941.
- [50] Abdel-Ghani, N. T.; Elsayed, H. A.; AbdelMoied, S. Geopolymer Synthesis by the Alkali-Activation of Blastfurnace Steel Slag and Its Fire-Resistance. *HBRC J.* **2018**, *14* (2), 159–164.
- [51] Cheng, T. W.; Chiu, J. P. Fire-Resistant Geopolymer Produced by Granulated Blast Furnace Slag. *Miner. Eng.* **2003**, *16* (3), 205–210.
- [52] El-Sayed, H. A.; El-Enein, S. A. A.; Khater, H. M.; Hasanein, S. A. Resistance of Alkali Activated Water-Cooled Slag Geopolymer to Sulphate Attack. *Ceramics* **2011**, *55* (2), 153–160.
- [53] Omer, S. A.; Demirboga, R.; Khushefati, W. H. Relationship between Compressive Strength and UPV of GGBFS Based Geopolymer Mortars Exposed to Elevated Temperatures. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *94*, 189–195.

- [54] Li, C.; Sun, H.; Li, L. A Review: The Comparison between Alkali-Activated Slag (Si+Ca) and Metakaolin (Si+Al) Cements. *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40* (9), 1341–1349.
- [55] Pouhet, R. Formulation and Durability of Metakaolin-Based Geopolymers. Theses, Université Paul Sabatier - Toulouse III, **2015**.
- [56] Davidovits, J. La nouvelle histoire des Pyramides d’Egypte; Jean-Cyrille Godefroy Editions, **2006**.
- [57] Xu, H.; Van Deventer, J. S. J. The Geopolymerisation of Alumino-Silicate Minerals. *Int. J. Miner. Process.* **2000**, *59* (3), 247–266.
- [58] Provis, J. L.; Yong, S. L.; Duxson, P. 5 - Nanostructure/Microstructure of Metakaolin Geopolymers. In *Geopolymers*; Provis, J. L., van Deventer, J. S. J., Eds.; Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering; Woodhead Publishing, **2009**; pp 72–88.
- [59] Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Palomo, A.; van Deventer, J. S. J. Geopolymer Technology: The Current State of the Art. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (9), 2917–2933.
- [60] Weng, L.; Sagoe-Crentsil, K. Dissolution Processes, Hydrolysis and Condensation Reactions during Geopolymer Synthesis: Part I—Low Si/Al Ratio Systems. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (9), 2997–3006.
- [61] Provis, J. L. 4 - Activating Solution Chemistry for Geopolymers. In *Geopolymers*; Provis, J. L., van Deventer, J. S. J., Eds.; Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering; Woodhead Publishing, **2009**; pp 50–71.
- [62] Panagiotopoulou, Ch.; Kontori, E.; Perraki, Th.; Kakali, G. Dissolution of Aluminosilicate Minerals and By-Products in Alkaline Media. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (9), 2967–2973.
- [63] Yao, X.; Zhang, Z.; Zhu, H.; Chen, Y. Geopolymerization Process of Alkali–Metakaolinite Characterized by Isothermal Calorimetry. *Thermochim. Acta* **2009**, *493* (1), 49–54.
- [64] Davidovits, J. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials – Geopolymer Institute, Geopolymer Institute, *Journal of Thermal Analysis* **1991**, *37*, 1633-1659.
- [65] Steins, P.; Poulesquen, A.; Frizon, F.; Diat, O.; Jestin, J.; Causse, J.; Lambertin, D.; Rossignol, S. Effect of Aging and Alkali Activator on the Porous Structure of a Geopolymer. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47* (1), 316–324.
- [66] Bell, J. L.; Kriven, W. M. Nanoporosity in Aluminosilicate, Geopolymeric Cements. *Microsc. Microanal.* **2004**, *10* (S02), 590–591.

- [67] Lambertin, D.; Rooses, A.; Frizon, F. Procédé Pour Préparer Un Matériau Composite à Partir d'un Liquide Organique et Matériau Ainsi Obtenu. Patent WO 2014044776 A1, **2014**.
- [68] Rossi, P.; Gavois, L.; Raoul, G. Laitiers de haut-fourneau - Origine, production et caractéristiques. *Techniques de l'Ingénieur* **2014**.
- [69] Van Rompaey, G. Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré. **2006**.
- [70] Bellmann, F.; Stark, J. Activation of Blast Furnace Slag by a New Method. *Cem. Concr. Res.* **2009**, 39 (8), 644–650.
- [71] Chen, W.; Brouwers, H. J. H. The Hydration of Slag, Part 1: Reaction Models for Alkali-Activated Slag. *J. Mater. Sci.* **2007**, 42 (2), 428–443.
- [72] Dron, R. Structure et Réactivité Des Laitiers Vitreux., Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **1984**.
- [73] Dron, R. Mécanisme de La Prise Du Laitier Granulé Sous Activation Alcaline; Institute of Transport Research, **1974**; p 128.
- [74] Rashad, A. M.; Bai, Y.; Basheer, P. A. M.; Milestone, N. B.; Collier, N. C. Hydration and Properties of Sodium Sulfate Activated Slag. *Cem. Concr. Compos.* **2013**, 37, 20–29.
- [75] J Escalante-Garcia, J. I.; Palacios-Villanueva, V. M.; Gorokhovskiy, A. V.; Mendoza-Suárez, G.; Fuentes, A. F. Characteristics of a NaOH-Activated Blast Furnace Slag Blended with a Fine Particle Silica Waste. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, 85 (7), 1788–1792.
- [76] Mobasher, N.; Bernal, S. A.; Provis, J. L. Structural Evolution of an Alkali Sulfate Activated Slag Cement. *J. Nucl. Mater.* **2016**, 468, 97–104.
- [77] Brough, A. R.; Atkinson, A. Sodium Silicate-Based, Alkali-Activated Slag Mortars: Part I. Strength, Hydration and Microstructure. *Cem. Concr. Res.* **2002**, 32 (6), 865–879.
- [78] Gebregziabihier, B. S.; Thomas, R.; Peethamparan, S. Very Early-Age Reaction Kinetics and Microstructural Development in Alkali-Activated Slag. *Cem. Concr. Compos.* **2015**, 55, 91–102.
- [79] Kuhn, A. T.; Chana, M. S.; Kelsall, G. H. A Review of the Air Oxidation of Aqueous Sulphide Solutions. *J. Chem. Technol. Biotechnol. Chem. Technol.* **1983**, 33 (8), 406–414.
- [80] Chen, K. Y.; Morris, J. C. Kinetics of Oxidation of Aqueous Sulfide by Oxygen. *Env. Sci Technol* **1972**, 6 (6), 529–537.

- [81] Pourbaix, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions; National Association of Corrosion Engineers, **1974**.
- [82] Caruso, F.; Mantellato, S.; Palacios, M.; Flatt, R. J. ICP-OES Method for the Characterization of Cement Pore Solutions and Their Modification by Polycarboxylate-Based Superplasticizers. *Cem. Concr. Res.* **2017**, 91, 52–60.
- [83] Gruskovnjak, A.; Lothenbach, B.; Holzer, L.; Figi, R.; Winnefeld, F. Hydration of Alkali-Activated Slag: Comparison with Ordinary Portland Cement. *Adv. Cem. Res.* **2006**, 18 (3), 119–128.
- [84] Puertas, F.; Fernández-Jiménez, A.; Blanco-Varela, M. T. Pore Solution in Alkali-Activated Slag Cement Pastes. Relation to the Composition and Structure of Calcium Silicate Hydrate. *Cem. Concr. Res.* **2004**, 34 (1), 139–148.
- [85] Baril, G.; Pébère, N. The Corrosion of Pure Magnesium in Aerated and Deaerated Sodium Sulphate Solutions. *Corros. Sci.* **2001**, 43 (3), 471–484.
- [86] Ghali, E. Properties, Use, and Performance of Magnesium and Its Alloys. In *Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys*; John Wiley & Sons, Inc., **2010**; pp 319–347.
- [87] Froes, F. H.; Eliezer, D.; Aghion, E. The Science, Technology, and Applications of Magnesium. *JOM* **1998**, 50 (9), 30–34.
- [88] Revie, R. W. *Uhlig's Corrosion Handbook*; Wiley, **2005**.
- [89] R. Darras, P. Baque, et C. Chevilliard, Compatibilité de divers alliages de magnésium avec le gaz carbonique sous pression entre 400 et 600°C, Rapport CEA N° 1702, **1960**.
- [90] B. Dewanckel, R. David, C. Hul, et D. Leclercq, Compatibilité de divers alliages de magnésium avec le gaz carbonique sous pression aux températures élevées, Rapport CEA N° 3625, **1968**.
- [91] Caillat, R.; Hérenguel, J.; Salesse, M.; Stohr, J. Raisons Du Choix de l'alliage Mg-Zr Pour Le Gainage Des Elements Combustibles. *J. Nucl. Mater.* **1963**, 8, 1–2.
- [92] Rendu, M. Filière Uranium Naturel Graphite Gaz - Comportement Dans Les Reacteurs de Puissance Des Elements Combustibles Sicral F1 a Ame de Graphite; Rapport CEA-R-5384; CEA Cadarache, **1987**.
- [93] Okamoto, H. Mg-Zr (Magnesium-Zirconium). *J Phase Equilib Diffus* **2007**, 28 (3), 305–306.
- [94] Gandel, D. S.; Easton, M. A.; Gibson, M. A.; Birbilis, N. Influence of Mn and Zr on the Corrosion of Al-Free Mg Alloys: Part 2—Impact of Mn and Zr on

- Mg Alloy Electrochemistry and Corrosion. *CORROSION* **2013**, 69 (8), 744–751.
- [95] Kutniy, K. V.; Papirov, I. I.; Tikhonovsky, M. A.; Pikalov, A. I.; Sivtsov, S. V.; Pirozhenko, L. A.; Shokurov, V. S.; Shkuropatenko, V. A. Influence of Grain Size on Mechanical and Corrosion Properties of Magnesium Alloy for Medical Implants. *Mater. Werkst.* **2009**, 40 (4), 242–24.
- [96] Lee, C. D. Effect of Grain Size on the Tensile Properties of Magnesium Alloy. *Mater. Sci. Eng. A* **2007**, 459 (1–2), 355–360.
- [97] Qian, M.; StJohn, D. H. Grain Nucleation and Formation in Mg-Zr Alloys. *Int. J. Cast Met. Res.* **2009**, 22 (1–4), 256–259.
- [98] Qian, M.; StJohn, D. H.; Frost, M. T. Zirconium Alloying and Grain Refinement of Magnesium Alloys. *Magnesium Technology*. **2003**, pp 209–214.
- [99] Abbott, T. B. Magnesium: Industrial and Research Developments over the Last 15 Years. *Corrosion* **2015**, 71 (2), 120–127.
- [100] Atrens, A.; Song, G.-L.; Liu, M.; Shi, Z.; Cao, F.; Dargusch, M. S. Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion. *Adv. Eng. Mater.* **2015**, 17 (4), 400–453.
- [101] Esmaily, M.; Svensson, J. E.; Fajardo, S.; Birbilis, N.; Frankel, G. S.; Virtanen, S.; Arrabal, R.; Thomas, S.; Johansson, L. G. Fundamentals and Advances in Magnesium Alloy Corrosion. *Prog. Mater. Sci.* **2017**, 89 (Supplement C), 92–193.
- [102] Frankel, G. S. Magnesium Alloys: Ready for the Road. *Nat. Mater.* **2015**, 14 (12), 1189–1190.
- [103] Song, G. L.; Atrens, A. Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance. *Adv. Eng. Mater.* **2003**, 5 (12), 837–858.
- [104] Pierre, D.; Bosselet, F.; Peronnet, M.; Viala, J. C.; Bouix, J. Chemical Reactivity of Iron Base Substrates with Liquid Mg-Zr Alloys. *Acta Mater.* **2001**, 49 (4), 653–662.
- [105] Ben-Hamu, G.; Eliezer, D.; Shin, K. S.; Cohen, S. The Relation between Microstructure and Corrosion Behavior of Mg-Y-RE-Zr Alloys. *J. Alloys Compd.* **2007**, 431 (1), 269–276.
- [106] Simanjuntak, S.; Cavanaugh, M. K.; Gandel, D. S.; Easton, M. A.; Gibson, M. A.; Birbilis, N. The Influence of Iron, Manganese, and Zirconium on the Corrosion of Magnesium: An Artificial Neural Network Approach. *CORROSION* **2015**, 71 (2), 199–208.

- [107] Gandel, D. S.; Easton, M. A.; Gibson, M. A.; Birbilis, N. CALPHAD Simulation of the Mg-(Mn, Zr)-Fe System and Experimental Comparison with as-Cast Alloy Microstructures as Relevant to Impurity Driven Corrosion of Mg-Alloys. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, 143 (3), 1082 – 1091.
- [108] Blanchet, J., Contributions à l'étude de la corrosion par piqûres du magnésium et de ses alliages -CEA-R-2815, **1965**.
- [109] Caillat, R. et Darras, R., Corrosion du magnésium et de certains de ses alliages dans les piles refroidies par gaz, Rapport CEA n° 983, **1958**.
- [110] Darras, R., Leclercq, D., et David, R., Compatibilité des alliages magnésium-zirconium avec le gaz carbonique sous pression aux températures élevées, n° 1, p. 23-38, **1963**.
- [111] Dewanckel, B., David, R., Hulin, C., et Leclercq, D., Compatibilité de divers alliages de magnésium avec le gaz carbonique sous pression aux températures élevées, Rapport CEA n° 3625, **1968**.
- [112] Zhang, X. G. Galvanic Corrosion. In *Uhlig's Corrosion Handbook*; John Wiley & Sons, Inc., **2011**; pp 123–143.
- [113] ASM International. *ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys*; **1999**.
- [114] Gupta, M.; Sharon, N. M. L. Corrosion Aspects of Magnesium-Based Materials. In *Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites*; John Wiley & Sons, Inc., **2011**; pp 207–231.
- [115] Perrault, G. G. The Potential-PH Diagram of the Magnesium-Water System. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1974**, 51 (1), 107–119.
- [116] Benavent, V.; Frizon, F.; Poulesquen, A. Effect of Composition and Aging on the Porous Structure of Metakaolin-Based Geopolymers. *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, 49 (6), 2116–2128.
- [117] U Nürnberger, U. Corrosion of Metals in Contact with Mineral Building Materials. **2001**, 12, 12.
- [118] François, R.; Laurens, S.; Deby, F. 1 - Steel Corrosion in Reinforced Concrete. In *Corrosion and its Consequences for Reinforced Concrete Structures*; François, R., Laurens, S., Deby, F., Eds.; Elsevier, **2018**; pp 1–41.
- [119] Landolt, D. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*; PPUR presses polytechniques, 2003.
- [120] Atrens, A.; Dietzel, W. The Negative Difference Effect and Unipositive Mg+. *Adv. Eng. Mater.* **2007**, 9 (4), 292–297.

- [121] Beetz, W. On the Development of Hydrogen from the Anode. *Philos Mag* **1866**, 32 (216), 269–278.
- [122] Makar, G. L.; Kruger, J. Corrosion of Magnesium. *Int. Mater. Rev.* **1993**, 38 (3), 138–153.
- [123] Samaniego, A.; Birbilis, N.; Xia, X.; Frankel, G. S. Hydrogen Evolution during Anodic Polarization of Mg Alloyed with Li, Ca, or Fe. *Corrosion* **2015**, 71 (2), 224–233.
- [124] Song, G.; Atrens, A.; John, D. S.; Wu, X.; Nairn, J. The Anodic Dissolution of Magnesium in Chloride and Sulphate Solutions. *Corros. Sci.* **1997**, 39 (10), 1981–2004.
- [125] Williams, G.; Birbilis, N.; McMurray, H. N. The Source of Hydrogen Evolved from a Magnesium Anode. *Electrochem. Commun.* **2013**, 36, 1–5.
- [126] Petty, R. L.; Davidson, A. W.; Kleinberg, J. The Anodic Oxidation of Magnesium Metal: Evidence for the Existence of Unipositive Magnesium. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76 (2), 363–366.
- [127] Bender, S.; Goellner, J.; Heyn, A.; Schmigalla, S. A New Theory for the Negative Difference Effect in Magnesium Corrosion. *Mater. Corros.* **2011**, 63 (8).
- [128] Lebouil, S.; Gharbi, O.; Volovitch, P.; Ogle, K. Mg Dissolution in Phosphate and Chloride Electrolytes: Insight into the Mechanism of the Negative Difference Effect. *Corrosion* **2015**, 71 (2), 234–241.
- [129] Rossrucker, L.; Samaniego, A.; Grote, J.-P.; Mingers, A. M.; Laska, C. A.; Birbilis, N.; Frankel, G. S.; Mayrhofer, K. J. J. The PH Dependence of Magnesium Dissolution and Hydrogen Evolution during Anodic Polarization. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162 (7), C333–C339.
- [130] Rossrucker, L.; Mayrhofer, K. J. J.; Frankel, G. S.; Birbilis, N. Investigating the Real Time Dissolution of Mg Using Online Analysis by ICP-MS. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161 (3), C115–C119.
- [131] J Swiatowska, J.; Volovitch, P.; Ogle, K. The Anodic Dissolution of Mg in NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Electrolytes by Atomic Emission Spectroelectrochemistry. *Corros. Sci.* **2010**, 52 (7), 2372–2378.
- [132] Robinson, J. L.; King, P. F. Electrochemical Behavior of the Magnesium Anode. *J. Electrochem. Soc.* **1961**, 108 (1), 36–41.
- [133] Tunold, R.; Holtan, H.; Berge, M.-B. H.; Lasson, A.; Steen-Hansen, R. The Corrosion of Magnesium in Aqueous Solution Containing Chloride Ions. *Corros. Sci.* **1977**, 17 (4), 353–365.

- [134] Makar, G. L.; Kruger, J. Corrosion Studies of Rapidly Solidified Magnesium Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137 (2), 414–421.
- [135] Gulbrandsen, E. Anodic Behaviour of Mg in HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>2</sub>-3 Buffer Solutions. Quasi-Steady Measurements. *Electrochimica Acta* **1992**, 37 (8), 1403–1412.
- [136] Wolfe, R. C.; Weil, K. G.; Shaw, B. A.; Pickering, H. W. Measurement of PH Gradients in the Crevice Corrosion of Iron Using a Palladium Hydride Microelectrode. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152 (2), B82–B88.
- [137] Vermilyea, D. A.; Kirk, C. F. Studies of Inhibition of Magnesium Corrosion. *J. Electrochem. Soc.* **1969**, 116 (11), 1487–1492.
- [138] Maltseva, A.; Shkirskiy, V.; Lefèvre, G.; Volovitch, P. Effect of PH on Mg(OH)<sub>2</sub> Film Evolution on Corroding Mg by in Situ Kinetic Raman Mapping (KRM). *Corros. Sci.* **2019**, 153, 272–282.
- [139] Lee, J. van der. Thermodynamic and Mathematical Concepts of CHES; **1998**.
- [140] Abbasi, S.; Aliofkhaezaei, M.; Mojiri, H.; Amini, M.; Ahmadzadeh, M.; Shourgeshty, M. Corrosion Behavior of Pure Mg and AZ31 Magnesium Alloy. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2017**, 53 (3), 573–578.
- [141] Thirumalaikumarasamy, D.; Shanmugam, K.; Balasubramanian, V. Comparison of the Corrosion Behaviour of AZ31B Magnesium Alloy under Immersion Test and Potentiodynamic Polarization Test in NaCl Solution. *J. Magnes. Alloys* **2014**, 2 (1), 36–49.
- [142] Alsagabi, S.; Ninlachart, J.; Raja, K. S.; Charit, I. Passivity and Localized Corrosion of AZ31 Magnesium Alloy in High PH Electrolytes. *J. Mater. Eng. Perform.* **2016**, 25 (6), 2364–2374.
- [143] Burrows, R.; Harris, S.; Stevens, N. P. C. Corrosion Electrochemistry of Fuel Element Materials in Pond Storage Conditions. *Chem. Eng. Res. Des.* **2005**, 83 (7), 887–892.
- [144] Pilling, N.; Bedworth, R. J. The Oxidation of Metals at High Temperatures. *Inst Met.* **1923**, No. 29, 529.
- [145] Birss, V.; Xia, S.; Yue, R.; Rateick, R. G. Characterization of Oxide Films Formed on Mg-Based WE43 Alloy Using AC/DC Anodization in Silicate Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 1 (151), B1–B10.
- [146] Gulbrandsen, E.; Taftø, J.; Olsen, A. The Passive Behaviour of Mg in Alkaline Fluoride Solutions. Electrochemical and Electron Microscopical Investigations. *Corros. Sci.* **1993**, 34 (9), 1423–1440.
- [147] Ono, S. Surface Phenomena and Protective Film Growth on Magnesium and Magnesium Alloys. *Metall. Sci. Technol.* **1998**, 16 (2).

- [148] Xu, J.; Yang, Q.; Sufyan Javed, M.; Gong, Y.; Kashif Aslam, M.; Chen, C. The Effects of NaF Concentration on Electrochemical and Corrosion Behavior of AZ31B Magnesium Alloy in a Composite Electrolyte. *RSC Adv.* **2017**, 7 (10), 5880–5887.
- [149] El-Taib Heikal, F.; Tantawy, N. S.; Shehata, O. S. Impact of Chloride and Fluoride Additions on Surface Reactivity and Passivity of AM60 Magnesium Alloy in Buffer Solution. *Corros. Sci.* **2012**, 64, 153–163.
- [150] El-Taib Heikal, F.; Fekry, A. M.; Fatayerji, M. Z. Influence of Halides on the Dissolution and Passivation Behavior of AZ91D Magnesium Alloy in Aqueous Solutions. *Electrochimica Acta* **2009**, 54 (5), 1545–1557.
- [151] Zuleta, A. A.; Correa, E.; Castaño, J. G.; Echeverría, F.; Baron-Wiecheć, A.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. Study of the Formation of Alkaline Electroless Ni-P Coating on Magnesium and AZ31B Magnesium Alloy. *Surf. Coat. Technol.* **2017**, 321, 309–320.
- [152] Gao, H.; Li, Q.; Chen, F. N.; Dai, Y.; Luo, F.; Li, L. Q. Study of the Corrosion Inhibition Effect of Sodium Silicate on AZ91D Magnesium Alloy. *Corros. Sci.* **2011**, 53 (4), 1401–1407.
- [153] Mainier, F. B.; Figueiredo, A. A. M.; Freitas, A. E. R. de; Junior, A. A. M. de A. The Use of Sodium Silicate as a Corrosion Inhibitor in a Saline Drilling Fluid: A Nonaggressive Option to the Environment. *J. Environ. Prot.* **2016**, 07, 2025.
- [154] Lv, Y.; Tang, D.; Cao, D.; Wang, G.; Zhang, M.; Feng, J. The Effect of NaF on the Electrochemical Behavior of the Mg–11Li–3.5Al–1Zn–1Sn–1Ce–0.1Mn Electrode in NaCl Solution. *RSC Adv* **2015**, 5 (58), 46423–46429.
- [155] Yao, Z. P.; Liu, X. R.; Li, L. L.; Qi, S. F.; Jiang, Z. H. Effects of Sodium Fluoride on Structure and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Ceramic Coatings on Magnesium Alloys. *CORROSION* **2010**, 66 (8), 085002–085006.
- [156] Sevonkaev, I.; Goia, D. V.; Matijević, E. Formation and Structure of Cubic Particles of Sodium Magnesium Fluoride (Neighborite). *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 317 (1), 130–136.
- [157] Nandiyanto, A. B. D.; Iskandar, F.; Ogi, T.; Okuyama, K. Nanometer to Submicrometer Magnesium Fluoride Particles with Controllable Morphology. *Langmuir* **2010**, 26 (14), 12260–12266.
- [158] Sevonkaev, I.; Matijević, E. Formation of Magnesium Fluoride Particles of Different Morphologies. *Langmuir* **2009**, 25 (18), 10534–10539.
- [159] Wu, L.; Wang, C.; Pokharel, D. B.; Etim, I.-I. N.; Zhao, L.; Dong, J.; Ke, W.; Chen, N. Effect of Applied Potential on the Microstructure, Composition and

- Corrosion Resistance Evolution of Fluoride Conversion Film on AZ31 Magnesium Alloy. *J. Mater. Sci. Technol.* **2018**, 34 (11), 2084–2090.
- [160] Cain, T.; Bland, L. g.; Birbilis, N.; Scully, J. r. A Compilation of Corrosion Potentials for Magnesium Alloys. *CORROSION* **2014**, 70 (10), 1043–1051.
- [161] Hihara, L. H.; Kondepudi, P. K. Galvanic Corrosion between SiC Monofilament and Magnesium in NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaNO<sub>3</sub> Solutions for Application to Metal-Matrix Composites. *Corros. Sci.* **1994**, 36 (9), 1585–1595.
- [162] Washburn, E. W., The Dynamics of Capillary Flow, *Phys. Rev.* 17, 273, **1921**.
- [163] Diamond, S. Mercury Porosimetry: An Inappropriate Method for the Measurement of Pore Size Distributions in Cement-Based Materials. *Cem. Concr. Res.* **2000**, 30 (10), 1517–1525.
- [164] Chappex, T.; Scrivener, K. Alkali Fixation of C–S–H in Blended Cement Pastes and Its Relation to Alkali Silica Reaction. *Cem. Concr. Res.* **2012**, 42 (8), 1049–1054.
- [165] Leleu, S., Vers une nouvelle méthode efficace et respectueuse de l'environnement pour la protection contre la corrosion des alliages de magnésium pour l'industrie aéronautique, Thèse, Toulouse, INPT, **2018**.
- [166] Petzow, G., Metallographic Etching, ASM International, 2nd Edition, **1999**.
- [167] Hämäläinen, M. et K. Zeng, Thermodynamic evaluation of the Mg-Zr system, *Calphad*, vol. 22, n° 3, p. 375-380, **1998**.
- [168] Istrate, B., C. Munteanu, V. Geanta, S. Baltatu, S. Focsaneanu, et K. Earar, Microstructural analysis of biodegradable Mg-0.9Ca-1.2Zr alloy, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 147, p. 012033, **2016**.
- [169] Saha, P., K. Lolies, S. Viswanathan, R. G. Batson, et A. M. Gokhale, A Systematic study of the grain refinement of magnesium by zirconium, *Magnesium Technology*, p. 425-430, **2010**.
- [170] Benavent, V. Caractérisation de la porosité des géopolymères : évolution temporelle et étude de l'eau confinée, Thèse, Montpellier, **2016**.
- [171] Laurens, S.; Hénocq, P.; Rouleau, N.; Deby, F.; Samson, E.; Marchand, J.; Bissonnette, B. Steady-State Polarization Response of Chloride-Induced Macrocell Corrosion Systems in Steel Reinforced Concrete — Numerical and Experimental Investigations. *Cem. Concr. Res.* **2016**, 79, 272–290.
- [172] Blanco, G.; Bautista, A.; Takenouti, H. EIS Study of Passivation of Austenitic and Duplex Stainless Steels Reinforcements in Simulated Pore Solutions. *Cem. Concr. Compos.* **2006**, 28 (3), 212–219.

- [173] Saremi, M.; Mahallati, E. A Study on Chloride-Induced Depassivation of Mild Steel in Simulated Concrete Pore Solution. *Cem. Concr. Res.* **2002**, 32 (12), 1915–1921.
- [174] Jiang, J., Y. Liu, H. Chu, D. Wang, H. Ma, et W. Sun, Pitting Corrosion Behaviour of New Corrosion-Resistant Reinforcement Bars in Chloride-Containing Concrete Pore Solution, *Materials*, vol. 10, n° 8, **2017**.
- [175] Song, G.-L. 1 - Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys, in *Corrosion of Magnesium Alloys*, Woodhead Publishing, **2011**, p. 3-65.
- [176] Balducci, G., Diaz, L. B. and Gregory, D. H., Recent progress in the synthesis of nanostructured magnesium hydroxide, *CrystEngComm*, 41, **2017**.
- [177] Alsagabi, S., J. Ninlachart, K. S. Raja, et I. Charit, Passivity and Localized Corrosion of AZ31 Magnesium Alloy in High pH Electrolytes, *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 25, n° 6, p. 2364-2374, **2016**.
- [178] Fukuda H. et Y. Matsumoto, Effects of Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> on anodization of Mg–Al–Zn alloy in 3 M KOH solution, *Corros. Sci.*, vol. 46, n° 9, p. 2135-2142, 2004.
- [179] Zhao, Z. Q., From complexity to simplicity: Systems geometry as a new approach to general systems measuring, *Syst. Eng.-Theory Pract.*, vol. 17, n° 8, p. 131-134, **1997**.
- [180] Misra, K. C. *Introduction to Geochemistry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, **2012**.
- [181] J. N. Lalena, D. A. Cleary, E. Carpenter, et N. F. Dean, *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication*. John Wiley & Sons, **2008**.
- [182] Q. Cai, L. Wang, B. Wei, et Q. Liu, Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, n° 12, p. 3727-3733, **2006**.
- [183] W. N. Hubbard, E. Rudzitis, et H. M. Feder, The enthalpy of formation of magnesium Difluoride, *J Phys Chem*, vol. 68, p. 2978-2981, **1964**.
- [184] W. P. Hsu, Q. Zhong, et E. Matijević, The Formation of Uniform Colloidal Particles of Magnesium Fluoride and Sodium Magnesium Fluoride, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 181, n° 1, p. 142-148, **1996**.
- [185] Z. Zhang et al., Studies on influence of zinc immersion and fluoride on nickel electroplating on magnesium alloy AZ91D, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, n° 17, p. 7773-7779, **2009**.
- [186] V. L'Hostis, E. Amblard, W. Guillot, C. Paris, et L. Bellot-Gurlet, Characterisation of the steel concrete interface submitted to chloride-induced-corrosion, *Mater. Corros.*, vol. 64, n° 3, p. 185-194, **2013**.

- [187] S. Li, Analysis of Corrosion-Induced Diffusion Layer in ZK60A Magnesium Alloy, *J. Electrochem. Soc.*, 2016.
- [188] R. François, S. Laurens, et F. Deby, 1 - Steel Corrosion in Reinforced Concrete », in *Corrosion and its Consequences for Reinforced Concrete Structures*, R. François, S. Laurens, et F. Deby, Éd. Elsevier, **2018**, p. 1-41.
- [189] E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García, J. García-Antón, et A. Guenbour, Study of the Effect of Temperature on the Galvanic Corrosion Between Alloy 31 Base Metal And Its Weld in Polluted Phosphoric Acid, *Int J Electrochem Sci*, vol. 6, p. 17, **2011**.
- [190] H. P. Hack, Evaluation of galvanic corrosion, *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, vol. 13. ASM International, **2003**.
- [191] C. Wagner, Theoretical Analysis of the Current Density Distribution in Electrolytic Cells, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 98, n° 3, p. 116-128, **1951**.
- [192] H. W. Whittington, J. McCarter, et M. C. Forde, The conduction of electricity through concrete, *Mag. Concr. Res.*, vol. 33, n° 114, p. 48-60, **1981**.
- [193] E. Rodríguez, S. Bernal, R. M. de Gutiérrez, et F. Puertas, Alternative concrete based on alkali-activated slag, *Mater. Constr.*, vol. 58, n° 291, p. 53-67, **2008**.
- [194] Ma, Q., Nunukuttan, V., Chloride transport and the resulting corrosion of steel bars in alkali activated slag concretes, *Materials and Structures*, 49, 9 pp 3663-3677, **2016**.
- [195] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. Thomas Telford, **1997**.
- [196] M. Criado, S. A. Bernal, P. Garcia-Triñanes, et J. L. Provis, Influence of slag composition on the stability of steel in alkali-activated cementitious materials, *J. Mater. Sci.*, vol. 53, n° 7, p. 5016-5035, **2018**.
- [197] M. Criado et J. L. Provis, Alkali Activated Slag Mortars Provide High Resistance to Chloride-Induced Corrosion of Steel, *Front. Mater.*, vol. 5, **2018**.
- [198] S. Song et H. M. Jennings, Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag<sup>11</sup>This paper was originally submitted to *Advanced Cement Based Materials*, *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, n° 2, p. 159-170, **1999**.
- [199] S.-D. Wang et K. L. Scrivener, Hydration products of alkali activated slag cement, *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, n° 3, p. 561-571, **1995**.
- [200] B. Lothenbach et A. Gruskovnjak, Hydration of alkali-activated slag: thermodynamic modelling », *Adv. Cem. Res.*, vol. 19, n° 2, p. 81-92, **2007**.

- [201] M. J. N. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques. Paris, France: Gauthier-Villars & Cie, **1963**.
- [202] Chaouche, M., Gao, X. X., Cyr, M., Cotte, M., Frouin, L., On the origin of the blue/green color of blast-furnace slag-based materials: Sulfur K-edge XANES investigation, *Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library*, 100, 4, **2017**.
- [203] A. Roy, Sulfur speciation in granulated blast furnace slag: An X-ray absorption spectroscopic investigation, *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, n° 8, p. 659-663, **2009**.
- [204] Garcia, V., François, R., Carcasses, M., Gegout, P., Potential measurement to determine the chloride threshold concentration that initiates corrosion of reinforcing steel bar in slag, *Materials and Structures*, 47, 9, 99 1483-1499, **2013**.
- [205] S. Stephant, Etude de l'influence de l'hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert gazeux dans les matériaux cimentaires, Thèse, Dijon, **2015**.
- [206] G. Baril, G. Galicia, C. Deslouis, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, An impedance investigation of the mechanism of pure magnesium corrosion in sodium sulfate solutions, *Journal of The Electrochemical Society*, 154, C108-C113, **2007**.
- [207] B. E. Torres-Bautista, J. Agullo, B. Muzeau, C. Bataillon, Study of general and galvanic corrosion of Mg alloys in Na-geopolymer / NaF and its synthetic pore solution, *The European Corrosion Congress – Eurocorr*, **2015**.