



HAL
open science

Conditionnement des déchets nucléaires de béryllium métallique : réactivité dans différentes matrices cimentaires et comparaison avec l'aluminium

Pauline Bouhier

► **To cite this version:**

Pauline Bouhier. Conditionnement des déchets nucléaires de béryllium métallique : réactivité dans différentes matrices cimentaires et comparaison avec l'aluminium. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASP016 . tel-03618409

HAL Id: tel-03618409

<https://theses.hal.science/tel-03618409>

Submitted on 24 Mar 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.

Conditionnement des déchets nucléaires de béryllium : réactivité dans différentes matrices cimentaires et comparaison avec l'aluminium

*Immobilization of beryllium nuclear waste: reactivity in different cement
matrices and comparison with aluminium*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 576. Particules, Hadrons, Énergie et Noyau :
Instrumentation, Image, Cosmos et Simulation (PHENIICS)
Spécialité de doctorat : Chimie des matériaux
Graduate School : Physique. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée à l'**IJCLab (Université Paris-Saclay, CNRS)**, sous la direction de **Sylvie DELPECH**, directrice de recherche (IJCLab), la co-direction de **Christian GRISOLIA**, directeur de recherche au CEA, le co-encadrement de **Céline CANNES**, chargée de recherche (IJCLab) et de **David LAMBERTIN**, ingénieur de recherche (CEA)

Thèse présentée à Paris-Saclay le 11 février 2022 par

Pauline BOUHIER

Composition du Jury

Frederico GARRIDO Professeur, Université Paris-Saclay	Président
Catherine DAVY Professeure, École Centrale de Lille	Rapporteur
Vincent VIVIER Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
Sébastien CAES Chercheur, SCK CEN	Examineur
Sylvie DELPECH Directeur de recherche, CNRS	Directeur de thèse
Christian GRISOLIA Directeur de recherche, CEA Cadarache	Co-Directeur de thèse
Céline CANNES Chargée de recherche, CNRS	Encadrante, invitée
David LAMBERTIN Chercheur, CEA Marcoule	Encadrant, invité

Titre : Conditionnement des déchets nucléaires de béryllium : réactivité dans différentes matrices cimentaires et comparaison avec l'aluminium

Mots clés : Béryllium – Corrosion – Ciment – ITER – Spectroscopie d'impédance électrochimique

Résumé : Les travaux de recherche réalisés au cours de cette thèse portent sur l'évaluation de la compatibilité chimique du béryllium métallique avec différentes matrices cimentaires afin de proposer une stratégie de conditionnement des déchets produits par la future installation de réacteur nucléaire de fusion, ITER. En complément, du fait de la toxicité chimique du béryllium, la recherche d'un substituant chimique du béryllium a été réalisée.

La corrosion d'un déchet métallique réactif par l'eau cimentaire est l'une des principales limites pour son conditionnement dans une matrice cimentaire, notamment à cause de l'hydrogène produit par la réduction de l'eau. L'étude du diagramme potentiel-pH du béryllium publié par Marcel Pourbaix en 1963 prévoit une passivation du béryllium sur un domaine de pH variant de 3 à 11,5 (pour une concentration de 10^{-4} mol.L⁻¹) L'état passif d'un élément métallique limite sa corrosion et par conséquent la production d'hydrogène. L'utilisation d'un ciment phosphomagnésien, dont la solution porale varie de 5 à 9 lors de son hydratation, semble être, au premier abord, une solution pertinente pour le conditionnement du béryllium car correspondant à son domaine de passivation.

Des données thermodynamiques relatives au béryllium publiées récemment ont été utilisées pour calculer un diagramme potentiel-pH. Ce diagramme présente une zone de passivation comprise entre pH 5,5 et 13,5 pour une concentration de 10^{-4} mol.L⁻¹.

Une étude expérimentale de la corrosion du béryllium a été réalisée en solution aqueuse et dans cinq matrices cimentaires différentes. L'électrochimie, qui est une méthode particulièrement bien adaptée aux études de corrosion a été utilisée, notamment la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la mesure du potentiel d'équilibre (OCP).

Le comportement du béryllium a été suivi en fonction du temps par électrochimie, en solutions aqueuses (pour différents pH) et dans les différentes matrices cimentaires afin de déterminer lesquelles seraient les mieux adaptées à son conditionnement.

Les mesures expérimentales ont mis en évidence une passivation du béryllium dans des milieux ayant un pH compris entre 6 et 13 confirmant les calculs thermodynamiques effectués avec les données les plus récentes. Une forte passivation du béryllium a été observée dans le ciment Portland et le ciment sulfoalumineux et une passivation plus lente dans le ciment phosphomagnésien. Par la suite, la modélisation des mesures de SIE enregistrées sur le béryllium dans les ciments Portland et phosphomagnésien ont permis de déterminer plus précisément le courant de corrosion du béryllium dans ces deux matrices et d'estimer les débits d'hydrogène produits par la corrosion du béryllium dans chaque matrice.

La dernière partie de cette thèse a été consacrée à l'étude de la corrosion de l'aluminium dans les mêmes conditions que le béryllium afin de déterminer si ce métal pouvait être utilisé comme analogue chimique du béryllium. Les résultats montrent que l'aluminium se passive progressivement dans le ciment phosphomagnésien comme le béryllium mais se corrode fortement dans le ciment Portland. Les mesures de chromatographie en phase gazeuse montrent que les débits de H₂ produits par l'aluminium restent supérieurs aux débits calculés pour le béryllium même dans des conditions passivantes. La production d'hydrogène étant l'un des facteurs principaux sur le choix d'une matrice de conditionnement, l'aluminium n'est pas un bon analogue chimique du béryllium et ne pourra pas être utilisé pour prévoir la réactivité du béryllium.

Title : Immobilization of beryllium nuclear waste: reactivity in different cement matrices and comparison with aluminium

Keywords : Beryllium – Corrosion – Cement – ITER – Electrochemical Impedance Spectroscopy

Abstract : The research work carried out during this thesis relates to the evaluation of the chemical compatibility between metallic beryllium and different cement matrices in order to develop a strategy to manage the waste that will be produced by the future ITER facility. In addition, due to the high toxicity of beryllium, an experimental strategy on the use of a surrogate is considered.

Corrosion of waste by cementitious water is one of the main limitations for conditioning metal waste in a cementitious matrix, particularly due to the hydrogen produced by the reduction of water by the metal. The potential-pH diagram of beryllium in water published by Marcel Pourbaix in 1963 predicts a passivation of beryllium over a pH range from 3 to 11.5 (for a concentration of 10^{-4} mol.L⁻¹). The metal passivation limits its corrosion and then the hydrogen production. The use of a magnesium phosphate cement, which its pore solution's pH varies from 5 to 9 during its hydration, seems to be, at first, a relevant solution to manage the beryllium because it would limit the corrosion of beryllium.

Literature highlights an evolution of thermodynamic data relating to beryllium which led to recalculate a potential-pH diagram. The last calculated diagram shows a passivation zone between pH 5.5 and 13.5 for a beryllium concentration of 10^{-4} mol.L⁻¹.

An experimental study of the corrosion of beryllium is carried out in aqueous solution and in five different cement matrices. Electrochemistry, which is a method particularly well suited to corrosion studies, is used, including electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and measurement of equilibrium potential (OCP).

The behavior of beryllium was monitored as a function of time by electrochemistry, in aqueous solutions (for different pH values) and in the different cement matrices in order to determine which would be the most suitable to its conditioning.

Measurements demonstrate a passivation of beryllium in media with a pH between 6 and 13, confirming the calculations made with the most recent thermodynamic data. Beryllium strongly passivates in Portland cement and sulfo aluminate cement, and has a slower passivation in magnesium phosphate cement. Subsequently, the modelisation of EIS measurements on beryllium in Portland cement and magnesium phosphate cement helps to determine more precisely the corrosion currents of beryllium in these two matrices and to estimate the quantity of dihydrogen produced by the corrosion of beryllium in each media.

The last part of this thesis was devoted to the study of aluminum under the same conditions as beryllium in order to determine if it could be used as a substitute for beryllium. The results show that aluminum gradually passivates in magnesium phosphate cement like beryllium but corrodes strongly in Portland cement. Gas chromatography measurements show that the flow rates of H₂ produced by aluminum remain higher than the flow rates calculated by electrochemistry for beryllium, even under passivating conditions. Since the production of hydrogen is one of the main factors in the choice of a conditioning matrix, aluminum does not appear to be a good chemical surrogate of beryllium and cannot be used as a beryllium substitute for future studies.

REMERCIEMENTS

Au cours de mes 3 ans (+4 mois) de thèse, j'ai eu la chance de partager mon temps entre le laboratoire d'Étude des Ciments et des Bitumes pour le Conditionnement (LCBC) au CEA Marcoule et l'équipe Chimie, Irradiation, Matériaux, Modélisation, Électrochimie pour le Nucléaire et l'Environnement (CHIMÈNE) de l'IJCLab sur le campus de la Faculté des Sciences d'Orsay.

Je remercie particulièrement mes directeurs de thèse Sylvie Delpéch (IJCLab) et Christian Grisolia (CEA) ainsi que mes encadrants dans les deux laboratoires Céline Cannes (IJCLab) et David Lambertin (CEA) pour tout le temps et l'énergie que vous m'avez consacrés, nos nombreuses discussions et vos visions différentes du sujet qui ont permis de faire évoluer cette thèse au fil des résultats, parfois surprenants. Je remercie particulièrement Sylvie et Céline pour leur accueil à Orsay lors de mes nombreuses missions et pour m'avoir toujours soutenu pour l'organisation de ces dernières. Enfin, merci à David pour ta disponibilité et ta grande bienveillance, surtout durant cette longue période de pandémie où tu t'es toujours assuré que « ça allait ».

Je remercie vivement mon jury présidé par le professeur Frederico Garrido, professeur Catherine Davy et monsieur Vincent Vivier qui ont acceptés de consacrer de leur temps à l'examen de ce mémoire en tant que rapporteurs, ainsi qu'à monsieur Sébastien Caes pour nos échanges constructifs lors de la soutenance.

Faire sa thèse dans deux laboratoires, c'est doubler les rencontres, et doubler les remerciements à l'issue de la thèse. Je remercie le personnel du LCBC et de l'équipe CHIMÈNE pour votre accueil, pour tout le temps passé à vos côtés et pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir au laboratoire ou autour d'un café ou à la cantine.

Je remercie également mes collègues et anciens collègues doctorants / post-doctorant / CDD : Bastien, Julien, Donatien, Birsén, Jihane, Georges, Charles, Aline, Matthieu B, Matthieu D-C. Une mention particulière pour Oriane, Nicolas, Gabriel, Rachel et Sébastien pour tous ces moments passés ensemble dans le meilleur bureau! Chacun votre tour vous avez fait partie de mon quotidien durant ces 3 années, vous l'avez égayé et je ne vous remerciais jamais assez pour tous les fous rires et les discussions sans queue ni tête que nous avons partagées. Enfin, bon courage à Seb & Richard, la relève est (presque) assurée avec vous ☺

Quand je pense à mon quotidien durant la thèse, il est difficile de ne pas penser également à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer hors laboratoire à Avignon : tous ceux avec qui j'ai pu trinquer le soir, mes copains de cinéma, mes copines du Canada : Julie, Marion & Aline,

Justine la meilleure covoit, Asmae, PF, Lucas... La liste est longue, et vous vous reconnaitrez.
Merci à vous !

Pour des questions d'égalité, et pour ne pas faire de jaloux, je remercie également Hugo, Alexandre et Vinicius. Vous avez toujours exprimé votre « joie » et votre « impatience » quand j'annonçais mon arrivé à Orsay... Ce fut un plaisir de venir vous embêter ! Merci pour les moments conviviaux que nous avons partagés : les midis pizza, le jeu de la pause-café, le goûter de quatre heures, les heures devant le potentiostat... Sans vous mes missions n'auraient pas été aussi plaisantes ! Je vous souhaite le meilleur pour vos fins de thèses respectives.

Enfin, je ne peux pas terminer ces remerciements sans remercier du fond du cœur ma famille, qui depuis 28 ans me supportent (dans tous les sens du terme) et ont toujours crus en moi, même quand moi je n'y croyais plus.

Merci.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1. RÉACTIVITÉ DU BÉRYLLIUM EN SOLUTION AQUEUSE	5
1. RÉACTIVITÉ DU BÉRYLLIUM EN SOLUTION AQUEUSE : ÉTAT DE L'ART	7
1.1. OXYDATION DU BÉRYLLIUM	7
1.1.1. Pureté du métal.....	7
1.1.2. Corrosion à l'air	7
1.1.3. Corrosion en milieu aqueux.....	8
1.2. HYDROLYSE DU BÉRYLLIUM EN MILIEU AQUEUX.....	12
2. RÉACTIVITÉ DU BÉRYLLIUM : ÉTUDE THERMODYNAMIQUE	15
2.1. LES DIAGRAMMES POTENTIEL - PH	15
2.2. DIAGRAMME E – PH DU BÉRYLLIUM DÉTERMINÉ À PARTIR DES DONNÉES UTILISÉES PAR POURBAIX (1963) [6].....	16
2.2.1. Domaine de stabilité des espèces du béryllium au degré d'oxydation (II) en fonction du pH.....	17
2.2.2. Variation du potentiel redox des différents couples Be(II)/Be(0) en fonction du pH 20	
2.2.3. Diagramme de spéciation du béryllium déterminé avec les données thermodynamiques utilisées par Pourbaix.....	24
2.3. DIAGRAMME E-PH DE BE CALCULÉ AVEC LES DONNÉES THERMODYNAMIQUES RÉCENTES DE LA LITTÉRATURE	24
2.3.1. Données thermodynamiques du béryllium dans la littérature.....	24
2.3.2. Diagramme E-pH du béryllium calculé avec les données thermodynamiques récentes.....	26
2.3.3. Comparaison des diagrammes E-pH du béryllium	28
3. RÉACTIVITÉ DU BÉRYLLIUM EN SOLUTION AQUEUSE : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE	32
3.1. ÉVOLUTION DU PH DES SOLUTIONS AQUEUSES CONTENANT DU BÉRYLLIUM.....	32
3.1.1. Réactivité du béryllium en milieu acide	33
3.1.2. Réactivité du béryllium en milieu basique.....	35
3.2. ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (SIE) DE LA RÉACTIVITÉ DE BE EN SOLUTION AQUEUSE EN FONCTION DU PH	37

3.2.1. Méthode.....	37
3.2.2. Montage pour les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique	38
3.2.3. Évolution de l'impédance électrochimique du béryllium en fonction du pH	39
3.2.4. Modélisation des diagrammes d'impédance.....	41

CHAPITRE 2. RÉACTIVITÉ DU BÉRYLLIUM DANS LES MATRICES CIMENTAIRES..... 45

1. ÉTAT DE L'ART SUR LES MATRICES CIMENTAIRES	47
1.1. LE CIMENT PORTLAND (OPC)	48
1.2. LE CIMENT SULFOALUMINEUX (CSA).....	49
1.3. LE CIMENT PHOSPHOMAGNÉSIEEN (MKP).....	51
1.4. LE LAITIER ACTIVÉ (L. ACT)	52
1.5. LE CIMENT BRUSHITIQUE (WOL)	53
1.6. ÉVOLUTION DU PH INTERSTITIEL DES DIFFÉRENTES MATRICES CIMENTAIRES	53
2. COMPOSITION ET CARACTÉRISTIQUES DES MATRICES CIMENTAIRES SÉLECTIONNÉES POUR CETTE ÉTUDE.....	54
2.1. COMPOSITION DES MATRICES CIMENTAIRES SÉLECTIONNÉES	54
2.2. TEMPS DE PRISE DES MATRICES.....	56
2.3. MESURE DU PH INTERSTITIEL DES MATRICES CIMENTAIRES EN FONCTION DU TEMPS DE VIEILLISSEMENT.....	57
3. ÉTUDE QUALITATIVE DU COMPORTEMENT DU BÉRYLLIUM DANS LES MATRICES CIMENTAIRES	60
3.1. CHOIX DES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES POUR L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DU BÉRYLLIUM 60	
3.1.1. Techniques pour l'étude de la corrosion d'un métal	60
3.1.2. Les méthodes électrochimiques pour l'étude de la corrosion des métaux	61
3.2. MONTAGE EXPÉRIMENTAL	67
3.3. ÉTUDE PAR POTENTIOMÉTRIE DE LA RÉACTIVITÉ DU BÉRYLLIUM DANS LES MATRICES CIMENTAIRES.....	68
3.4. ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE DE LA RÉACTIVITÉ DU BÉRYLLIUM DANS LES MATRICES CIMENTAIRES	71
3.4.1. Réactivité du béryllium dans le ciment brushitique (WOL).....	71
3.4.2. Réactivité du béryllium dans le ciment phosphomagnésien (MKP)	72
3.4.3. Réactivité du béryllium dans le ciment sulfoalumineux (CSA)	74
3.4.4. Réactivité du béryllium dans le ciment Portland (OPC).....	77
3.4.5. Réactivité du béryllium dans le laitier activé (L.Act)	79

4. ANALYSE QUANTITATIVE DE LA RÉACTIVITÉ DU BÉRYLLIUM DANS LES CIMENTS PORTLAND ET PHOSPHOMAGNÉSIEEN	83
4.1. MODÉLISATION DES SPECTRES D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE.....	83
4.1.1. Établissement du mécanisme réactionnel.....	83
4.1.2. Équations cinétiques des différentes étapes du mécanisme	84
4.1.3. Expression de l'impédance faradique.....	85
4.1.4. Décomposition de l'impédance faradique en circuit électrique	87
4.2. VARIATION DU COURANT DE CORROSION DU BÉRYLLIUM EN FONCTION DU TEMPS DANS LE CIMENT PORTLAND ET LE CIMENT PHOSPHOMAGNÉSIEEN	93
4.3. CALCUL DU VOLUME D'HYDROGÈNE PRODUIT	94
<u>CHAPITRE 3. RECHERCHE D'UN ANALOGUE CHIMIQUE AU BÉRYLLIUM.....</u>	<u>97</u>
1. SÉLECTION D'UN ANALOGUE CHIMIQUE DU BÉRYLLIUM D'APRÈS LES DONNÉES DE LA LITTÉRATURE	99
1.1. DONNÉES DE LA LITTÉRATURE.....	99
1.2. COMPARAISON DES DONNÉES THERMODYNAMIQUES RÉCENTES DU BÉRYLLIUM AVEC CELLES DE L'ALUMINIUM	101
2. COMPARAISON DU COMPORTEMENT CHIMIQUE DE L'ALUMINIUM ET DU BÉRYLLIUM EN SOLUTION AQUEUSE – ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.....	102
2.1. ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE DE LA RÉACTIVITÉ DE AL EN SOLUTION AQUEUSE.....	102
2.2. MODÉLISATION DES SPECTRES D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE DE AL EN SOLUTION AQUEUSE.....	103
3. COMPARAISON DU COMPORTEMENT CHIMIQUE DE L'ALUMINIUM ET DU BÉRYLLIUM DANS LES MATRICES CIMENAIRES	105
3.1. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	105
3.1.1. Mesures de potentiométrie et d'électrochimie (SIE).....	105
3.1.2. Mesures de micro-chromatographie gazeuse (μ GC).....	106
3.2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX : COMPARAISON DE LA RÉACTIVITÉ DE AL ET BE DANS LE CIMENT PORTLAND.....	107
3.3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX : COMPARAISON DE LA RÉACTIVITÉ DE AL ET BE DANS LE CIMENT PHOSPHOMAGNÉSIEEN	111
<u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</u>	<u>117</u>

<u>RÉFÉRENCES</u>	<u>123</u>
<u>ANNEXES.....</u>	<u>133</u>
<u>A. <u>CONSTANTES DE SOLUBILITÉS DES ESPÈCES HYDROLYSÉES DU BÉRYLLIUM REPORTÉES DANS LA LITTÉRATURE</u></u>	<u>135</u>
<u>B. <u>DÉTERMINATION DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE ACIDO-BASIQUE POUR LE TRACÉ DU DIAGRAMME E-PH DU BÉRYLLIUM AVEC LES DONNÉES UTILISÉES PAR POURBAIX.....</u></u>	<u>138</u>
<u>C. <u>DÉTERMINATION DU DIAGRAMME E-PH DU BÉRYLLIUM AVEC LES DONNÉES THERMODYNAMIQUES RÉCENTES.....</u></u>	<u>139</u>
<u>D. <u>ANNEXE EXPÉRIMENTALE.....</u></u>	<u>143</u>
<u>E. <u>NOMENCLATURE DES PHASES CIMENTAIRES: NOTATION CCN (CEMENT CHEMISTRY NOTATION).....</u></u>	<u>146</u>
<u>F. <u>PARAMÈTRES DE MODÉLISATION DES SPECTRES D'IMPÉDANCE</u></u>	<u>148</u>

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

Figure 1-1 : Domaines théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du béryllium dans l'eau à 25°C [6].	9
Figure 1-2 : $\Delta E = OCP(Be) - E(H_2O)$ recalculé à partir des données de l'OCP du béryllium en solution dans la littérature [22], [23].	10
Figure 1-3 : Densité de courant de passivation (lignes pleines) et densité de courant de corrosion (tirets) du béryllium en fonction du pH mesurés par Hill et al, [22].	10
Figure 1-4 : Spectres d'impédance électrochimique (Nyquist) de Be dans des solutions de NaCl non tamponnées à $20 \pm 2^\circ C$ (gauche) $C = 10^{-4}$ à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (droite) $C = 10^{-3}$ à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ [23].	11
Figure 1-5 : Densité de courant de passivation (j_p) d'une électrode de béryllium en fonction du pH dans des solutions de soude allant de 10^{-2} à 3 mol.L^{-1} (O), et dans différentes solutions tampons ($0,1 \text{ HL} + 0,1 \text{ L}^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) A : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, B : $\text{B(OH)}_3/\text{B(OH)}_4^-$, C2 : $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, F : $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$, O1 : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-$, P1 : $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, P2 : $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, P3 : $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ [25].	12
Figure 1-6 : Rétention de Be(II) dans différents matériaux cimentaires.	14
Figure 1-7 : Domaines de prédominance des espèces Be(II) en fonction du pH à $C = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.	20
Figure 1-8 : Diagramme E-pH du béryllium dans l'eau à 25°C calculé à différentes concentrations à partir des données thermodynamiques utilisées par Pourbaix [6].	23
Figure 1-9 : Diagramme de spéciation des espèces Be(II) dans l'eau selon les données thermodynamiques utilisées par Pourbaix [6].	24
Figure 1-10 : Diagrammes E-pH du béryllium dans l'eau à 25°C calculé à différentes concentrations en Be(II) à partir des données thermodynamiques les plus récentes.	27
Figure 1-11 : Diagramme E-pH du béryllium dans l'eau à 25°C calculé à différentes concentrations à partir des données thermodynamiques utilisées par Pourbaix [6] en excluant $\text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-}$.	29
Figure 1-12 : Comparaison des deux diagrammes E-pH du béryllium dans l'eau à 25°C.	30
Figure 1-13 : Diagramme de spéciation des espèces Be(II) dans l'eau calculé avec les données thermodynamiques les plus récentes.	31

Figure 1-14 : Variation du pH de la solution mesuré et de la concentration en Be(II) calculée en fonction du temps.....	34
Figure 1-15 : Évolution du pH d'une solution basique en présence de béryllium métallique.	36
Figure 1-16 : Évolution du pH d'une solution de soude initialement à 10 mol.L ⁻¹ en présence de béryllium métallique.	37
Figure 1-17 : Mesure continue du pH en parallèle des mesures de SIE d'une solution de soude (pH = 12,5) dans laquelle du béryllium est immergé.	38
Figure 1-18 : Cellule électrochimique pour les mesures de SIE en solution.	39
Figure 1-19 : Diagrammes de Nyquist et de Bode, enregistrés au potentiel à circuit ouvert, sur électrode de béryllium en solution aqueuse de pH 2 à pH 5,9. ΔE = 20 mV et f = 10 ⁵ à 10 ⁻¹ Hz.	40
Figure 1-20 : Diagrammes de Nyquist et de Bode, enregistrés au potentiel à circuit ouvert, sur électrode de béryllium en solution aqueuse de pH 6,2 à pH 10,7. ΔE = 20 mV et f = 10 ⁵ à 10 ⁻¹ Hz.	40
Figure 1-21 : Diagrammes de Nyquist et de Bode, enregistrés au potentiel à circuit ouvert, sur électrode de béryllium en solution aqueuse de pH 12 à pH 15. ΔE = 20 mV et f = 10 ⁵ à 10 ⁻¹ Hz.	41
Figure 1-22 : Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique enregistrés sur électrode de Be en solution a) à pH 2 et de pH 6,2 à pH 14 b) de pH 3,2 à pH 5,9 c) à pH 15.	42
Figure 1-23 : Modélisation des spectres d'impédance électrochimique du béryllium à pH 4,3 - 5,9 - 6,1 - 12 et 13.....	42
Figure 1-24 : Variation de la résistance faradique R _f du béryllium mesurée par modélisation des spectres d'impédance électrochimique, en fonction du pH. Superposition avec les zones de prédominance de Be(OH) _{2(α)} déterminées avec les données thermodynamiques les plus récentes.....	43

CHAPITRE 2

Figure 2-1 : Gamme de pH des solutions interstitielles des ciments sélectionnés.	53
Figure 2-2 : Schéma d'un prismètre Vicat.....	56
Figure 2-3 : Temps de prise Vicat des différentes matrices cimentaires étudiées.....	57
Figure 2-4 : Variation du pH interstitiel en fonction du temps de vieillissement des 5 matrices cimentaires sélectionnées pour l'étude, ciment Portland (OPC), phosphomagnésien (MKP), sulfoalumineux (CSA), wollastonite (WOL) et laitier activé (L.Act).	58

Figure 2-5 : Comparaison des pH interstitiels expérimentaux et reportés dans la littérature des différentes matrices utilisées dans cette étude.....	58
Figure 2-6 : pH interstitiel des matrices sélectionnées et zones de pH de stabilité de $\text{Be}(\text{OH})_2$ calculées dans le chapitre 1 avec différentes données thermodynamiques ($C = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)	59
Figure 2-7 : Extrapolation des courbes de Tafel dans le cas d'une corrosion d'un métal dans des milieu avec différentes résistance d'électrolyte ($A = 0 \Omega$, $B = 1 \Omega$ et $C = 100 \Omega$) [87]...	62
Figure 2-8 : Évolution de E_{corr} (= OCP) en fonction du courant anodique.....	63
Figure 2-9 : Circuit électrique équivalent d'un transfert de charge en solution.	65
Figure 2-10 : Circuit électrique équivalent d'un transfert de charge dans une matrice cimentaire.....	65
Figure 2-11 : Schéma du circuit équivalent modélisant la contribution de la matrice cimentaire Z_{cim}	65
Figure 2-12 : Passage du courant sur une électrode de travail passive.....	66
Figure 2-13 : Cellule électrochimique pour les mesures de SIE et d'OCP dans les matrices cimentaires.....	67
Figure 2-14 : Variation du potentiel du Platine par rapport à l'ENH en fonction du pH.	68
Figure 2-15 : Variation en fonction du temps de l'OCP du béryllium et du potentiel de réduction de l'eau dans le ciment a) OPC, b) MKP, c) CSA, d) WOL et e) L.Act. f) Variation en fonction du temps de la différence de potentiel (ΔE) entre l'OCP de Be et le potentiel de réduction de l'eau ($E(\text{H}_2\text{O})$) dans les 5 matrices.	69
Figure 2-16 : Cavité formée autour de l'électrode de béryllium dans le ciment brushitique (WOL).....	70
Figure 2-17 : Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du béryllium dans le ciment brushitique enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, en fonction du temps d'immersion.....	72
Figure 2-18 : Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du platine dans le ciment phosphomagnésien enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, en fonction du temps d'immersion.....	72
Figure 2-19 : Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du béryllium dans le ciment phosphomagnésien enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, pour différents temps d'immersion.....	73
Figure 2-20 : Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du platine dans le ciment sulfoalumineux enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, pour différents temps d'immersion.....	75

Figure 2-21 : Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du béryllium dans le ciment sulfoalumineux enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, pour différents temps d'immersion.	76
Figure 2-22 : Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du platine dans le ciment Portland, enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, pour différents temps d'immersion.	78
Figure 2-23 : Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du béryllium dans le ciment Portland, enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, pour différents temps d'immersion.	79
Figure 2-24 : Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du platine dans le laitier activé, enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, pour différents temps d'immersion.	81
Figure 2-25 Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du béryllium dans le laitier activé, enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, pour différents temps d'immersion.	82
Figure 2-26 : Circuit intermédiaire 1 – Décomposition de Z_f en circuit électrique simple...	87
Figure 2-27 : Circuit intermédiaire 2 – Décomposition de Z_1 en circuit électrique simple..	88
Figure 2-28 : Circuit intermédiaire 3 – Décomposition de Z_2 en circuit électrique simple..	88
Figure 2-29 : Circuit électrique équivalent modélisant l'impédance faradique Z_f du béryllium dans les matrices cimentaires.....	88
Figure 2-30 : Circuit électrique équivalent modélisant l'interface béryllium/ciment.....	89
Figure 2-31 : Circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation des spectres d'impédance électrochimique du béryllium dans les ciments OPC et MKP.....	89
Figure 2-32 : Spectres d'impédance électrochimique expérimentaux (points) et calculés (lignes) sur électrode de béryllium à l'OCP au cours du temps dans un ciment Portland. ..	91
Figure 2-33 : Spectres d'impédance électrochimique expérimentaux (points) et calculés (lignes) sur électrode de béryllium à l'OCP au cours du temps dans un ciment phosphomagnésien.	92
Figure 2-34 : Comparaison de la variation de la résistance faradique R_f du béryllium dans le ciment Portland et le ciment phosphomagnésien en fonction du temps.....	93
Figure 2-35 : Variation du courant de corrosion I_f du béryllium dans le ciment Portland et phosphomagnésien, calculé par modélisation des spectres d'impédance électrochimique.	94
Figure 2-36 : Évolution de la production de H_2 en fonction du temps dans les ciments OPC et MKP.....	95

CHAPITRE 3

Figure 3-1 : Comparaison des diagrammes E-pH de l'aluminium et du béryllium tracé à partir des données utilisées par Pourbaix [6].	100
Figure 3-2 : Nature et solubilité des espèces cristallines de l'aluminium à température ambiante en fonction du pH [107].	100
Figure 3-3 : Zones de corrosion (en blanc) et passivation (en vert) dans l'eau à 25°C de l'aluminium et du béryllium déterminées à partir des données thermodynamiques pour une concentration de 10^{-4} mol.L ⁻¹ .	101
Figure 3-4 : Diagrammes de Nyquist et de Bode, enregistrés au potentiel à circuit ouvert, sur l'électrode d'aluminium en solution aqueuse de pH 2 à pH 11,1. $\Delta E = 20$ mV et $f = 10^6$ à 1 Hz.	103
Figure 3-5 : Évolution de la résistance faradique R_f (correspondant à la résistance du processus faradique global) de l'aluminium en fonction du pH de la solution aqueuse. Superposition avec les zones de prédominance de $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ déterminées par Pourbaix dans l'eau à 25°C [6].	104
Figure 3-6 : Évolution des valeurs de la résistance du processus faradique R_f de l'aluminium et du béryllium en fonction du pH de la solution aqueuse.	105
Figure 3-7 : Schéma du dispositif de mesure de H_2 par μGC .	106
Figure 3-8 : Évolution de l'OCP de Al et Be et du potentiel de réduction de l'eau (gauche), évolution de la différence de potentiel ΔE de Al et Be (droite) dans le ciment Portland ..	107
Figure 3-9 : Spectres d'impédance électrochimique expérimentaux (points) et calculés (lignes) sur électrode d'aluminium au cours du temps (J1 à J7) dans un ciment Portland, enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 10 mV.	108
Figure 3-10 : Spectres d'impédance électrochimique expérimentaux (points) et calculés (lignes) sur électrode d'aluminium au cours du temps (J14 à J56) dans un ciment Portland, enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 10 mV.	108
Figure 3-11 : Comparaison de la variation de R_f de l'aluminium et du béryllium dans le ciment Portland en fonction du temps ..	109
Figure 3-12 : Variation du volume de H_2 produit par corrosion de l'aluminium mesuré par μCG et du volume de H_2 produit par la corrosion du béryllium calculé par spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction du temps d'immersion dans le ciment Portland.	110
Figure 3-13 : Évolution de l'OCP de Al et Be et du potentiel de réduction de l'eau (gauche), évolution de la différence de potentiel ΔE de Al et Be (droite) dans le ciment phosphomagnésien.	111

Figure 3-14 : Spectres d'impédance électrochimique expérimentaux (points) et calculés (lignes) sur électrode d'aluminium au cours du temps (J14 à J56) dans un ciment phosphomagnésien, enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 10 mV.....	112
Figure 3-15 : Spectres d'impédance électrochimique expérimentaux (points) et calculés (lignes) sur électrode d'aluminium au cours du temps (J14 à J56) dans un ciment phosphomagnésien, enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 10 mV.....	112
Figure 3-16 : Comparaison de la variation de la résistance faradique R_f de l'aluminium et du béryllium dans le ciment phosphomagnésien en fonction du temps.....	113
Figure 3-17 : Variation du volume de H_2 produit par corrosion de l'aluminium mesuré par CPG et du volume de H_2 produit par la corrosion du béryllium calculé par spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction du temps d'immersion dans le ciment phosphomagnésien.....	114

ANNEXES

Figure C-1 : Domaines de prédominance des espèces Be(II) en fonction du pH à $C = 10^{-4}$ mol.L ⁻¹	141
--	-----

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

Tableau 1-1. Espèces hydrolysées du béryllium en solution aqueuse reportées dans la littérature.....	14
Tableau 1-2 : Données thermodynamiques utilisées par Pourbaix pour établir le diagramme E-pH du béryllium dans l'eau à 25°C.....	17
Tableau 1-3 : Valeurs des enthalpies de réaction de formation utilisées ou calculées à partir des données thermodynamiques de Latimer et Pourbaix.....	18
Tableau 1-4 : Valeurs des constantes de réaction (log K) des différentes réactions acido-basiques considérées pour le béryllium dans l'eau.....	18
Tableau 1-5 : pH d'équilibre des différentes réactions acido-basiques pour une concentration de béryllium $C = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau.....	19
Tableau 1-6 : Potentiels standards E^0 des couples redox considérés calculés à partir de la relation (1-28).	22
Tableau 1-7 : Liste non exhaustive des constantes (log K) des réactions d'hydrolyse du béryllium reportées ou calculées à partir des données thermodynamiques de la littérature.	25
Tableau 1-8 : pH de précipitation de $\text{Be}(\text{OH})_2$ calculé avec les données thermodynamiques à $C = 5,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et à $C = 4,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	35

CHAPITRE 2

Tableau 2-1 : Nom, formule chimique et notation CCN des principaux oxydes utilisés dans ce chapitre	47
Tableau 2-2 : Composition minérale moyenne du clinker Portland (%m) [46].....	48
Tableau 2-3 : Comparaison des phases minérales des ciments sulfoalumineux et des ciments Portland, avec $y = 0$ pour l'anhydrite ou 2 pour le gypse [51].	49
Tableau 2-4 : Hydratation de la ye'elimite en fonction de la composition en gypse et portlandite.....	50
Tableau 2-5 : Hydratation des aluminates de calcium et des ferrites.	50
Tableau 2-6 : Formulation du clinker phosphomagnésien.	55
Tableau 2-7 : Expressions analytiques des éléments électriques intervenant dans le calcul de l'impédance faradique.....	88

ANNEXES

Tableau A-1 : constantes de stabilités des espèces issues de l'hydrolyse du béryllium.....	135
Tableau B-1 : Expression des constantes d'équilibres acido-basiques des espèces Be(II) avec les données thermodynamiques utilisées par Pourbaix [6].....	138
Tableau C-1 : Expression des constantes d'équilibres acido-basiques des espèces Be(II) pour tracer le diagramme E-pH avec les données thermodynamiques récentes.	139
Tableau C-2 : Liste des constantes de réaction log K des différentes réactions acido-basiques détaillées dans le Tableau C-1	141
Tableau C-3 : pH d'équilibre des différentes réactions acido-basiques pour une concentration de béryllium $C = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	141
Tableau C-4 : Potentiels standards E^0 des couples redox considérés.....	142
Tableau D-1 : Composition chimique de la Fotimine A [78]	143
Tableau D-2 : Pureté et provenance des matières premières pour la formulation du ciment phosphomagnésien	143
Tableau D-3 : Composition chimique des cendres volantes de la centrale de Cordemais.	143
Tableau D-4 : Composition en phases minérales du clinker Vicat Alpenat (analyse faite par O. Farcy [68])	144
Tableau D-5 : Composition chimique du clinker Vicat Alpenat (données fournisseur).....	144
Tableau D-6 : Composition en phases cimentaires du clinker Lafarge CEM I 52.5N PM-ES (Le Teil) (données du fournisseur)	144
Tableau D-7 : Composition chimique du clinker Lafarge CEM I 52.5N PM-ES (Le Teil) (données du fournisseur).....	144
Tableau D-8 : Liste des électrodes, leur nature et les surfaces immergées pour les mesures électrochimiques WE : Électrode de travail, CE : Contre-électrode, RE : Électrode de référence ou pseudo-référence	145
Tableau F-1 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique de Be en solution.....	148
Tableau F-2 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique de Be dans le ciment OPC.....	148
Tableau F-3 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique de Pt (contribution de la matrice) dans le ciment OPC.....	149
Tableau F-4 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique de Be dans le ciment MKP	149

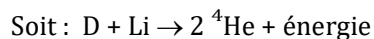
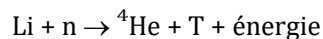
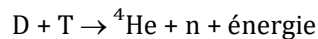
Tableau F-5 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique de Pt (contribution de la matrice) dans le ciment MKP.....	150
Tableau F-6 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique de Al en solution.....	150
Tableau F-7 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique de Al dans le ciment OPC.....	151
Tableau F-8 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique de Al dans le ciment MKP.....	151

INTRODUCTION

Depuis plus de 50 ans, des programmes de recherche sont développés pour concevoir des réacteurs capables de produire de l'électricité par fusion nucléaire, dont le principe est différent de celui de la fission nucléaire. Il est basé sur la fusion de deux noyaux légers conduisant à la formation d'un noyau à un état instable, le retour à l'état stable de ce noyau produisant un atome d'hélium et un neutron avec beaucoup d'énergie. Les combustibles utilisés pour la fusion sont deux isotopes de l'hydrogène : le deutérium, disponible dans l'eau des mers, et le tritium qui peut être produit à partir du lithium présent dans l'écorce terrestre.

Des températures de plusieurs millions de degrés, comme au cœur des étoiles, sont nécessaires au processus de fusion pour former un plasma au cœur du réacteur. Il existe plusieurs types de réacteurs à fusion nucléaire, dont le réacteur à confinement magnétique, où les noyaux sont portés à plus de 100 millions de degrés Celsius dans des chambres à vide de très grands volumes appelés tokamaks. Le plasma renfermant le mélange de deutérium et tritium est confiné par un champ magnétique intense généré par des bobines situées autour de la chambre à vide et par un fort courant électrique circulant dans le plasma. Il existe plusieurs prototypes de tokamaks dans le monde, dont le réacteur ITER en construction sur le site de Cadarache dans les Bouches du Rhône.

Dans ce réacteur ITER, le béryllium est un des principaux constituants des tuiles de la première paroi face au plasma dans la chambre à vide. Le choix s'est porté sur le béryllium car sa faible section efficace aux neutrons (0,0088 barn) fait de lui un très bon réflecteur à neutrons et multiplicateur de neutrons [1], [2]. Ainsi, le béryllium permet le ralentissement des neutrons rapides afin d'alimenter la réaction de formation du tritium par réaction neutronique avec des noyaux de lithium tout en maintenant le confinement des neutrons dans le tokamak [2], [3]. Nous avons le schéma réactionnel suivant :



Lors de son fonctionnement, ces réacteurs à fusion produiront des déchets nucléaires de béryllium qu'il faudra gérer. Un des avantages majeurs des réacteurs à fusion nucléaire est qu'ils ne produisent pas de déchets radioactifs de haute activité à vie longue. L'activation des composants du réacteur est suffisamment faible pour que les matériaux puissent être recyclés ou gérés selon les filières proposées pour des déchets de faible et moyenne activité (FA et MA). Le mode de conditionnement généralement utilisé ou prévu pour les déchets nucléaires métalliques FA et MA consiste à les enrober dans une matrice cimentaire afin de réduire l'accessibilité de l'eau et de l'oxygène (contenus dans l'air) au déchet métallique et ainsi limiter sa dégradation par corrosion et le relâchement de radioactivité hors du colis.

Introduction

Le plus problématique est la corrosion aqueuse du déchet métallique qui conduit à la formation d'hydrogène par réduction de l'eau. Les quantités admissibles d'hydrogène en stockage sont limitées par des spécifications de l'Andra, vis-à-vis du risque d'atteindre une concentration proche de la limite d'explosivité ou d'une montée en pression qui peut conduire à l'endommagement des éléments constitutifs du colis de stockage et par conséquent à la perte des performances de confinement de l'activité.

La réactivité d'un métal dépend fortement du pH du milieu. En effet, selon le pH, le métal peut être stable, oxydé en une espèce ionique et donc subir une corrosion continue, ou oxydé en une espèce solide qui protège le métal de la corrosion. Le ciment le plus utilisé pour enrober les déchets métalliques est le ciment Portland. Cependant, ce ciment a une solution porale basique qui n'est pas adaptée au confinement de certains métaux comme l'aluminium (déchets nucléaires provenant du démantèlement des anciens réacteurs nucléaires Uranium Naturel Graphite Gaz). Ainsi, des travaux de recherche sont menés pour développer de nouvelles matrices de conditionnement, ayant des solutions porales de pH différents et permettant une gestion sûre des différents déchets nucléaires métalliques.

Très peu de données sont disponibles dans la littérature sur le conditionnement des déchets nucléaires de béryllium. Ce métal, sous forme de poudre, est toxique pour l'homme. Il peut entraîner des maladies respiratoires chroniques telles qu'une sensibilisation au béryllium (réaction allergique immunitaire) et/ou une béryllose pulmonaire chronique, maladie provoquant des granulomes dans les poumons [4]. Ceci explique le peu d'études reportées dans la littérature sur ce métal.

Néanmoins, différentes options de traitement possible des déchets béryllium des futurs réacteurs nucléaires sont proposées dans une référence : l'entreposage direct, la bitumisation, la vitrification, la phosphatation et la cimentation [5]. Dans le cas d'une cimentation du béryllium, les auteurs estiment que le pH interstitiel élevé (12,5) d'une matrice cimentaire de type Portland provoquerait une forte corrosion aqueuse du métal et entraînerait un fort dégagement de H_2 issu de la réduction de l'eau. Ces auteurs proposent un conditionnement par vitrification ou par phosphatation. Le procédé de vitrification consiste à dissoudre le béryllium dans une solution d'acide nitrique. Cette solution est ensuite calcinée et incorporée au verre fondu. La phosphatation consiste à solubiliser le béryllium dans une solution d'acide phosphorique qui est par la suite évaporée et frittée afin de former une céramique. Dans les deux cas, le béryllium est totalement oxydé lors de l'étape de dissolution avant le conditionnement. Il n'y a donc pas, dans ces conditions, de production de H_2 lors de l'entreposage des déchets de béryllium. Cependant, les procédés de vitrification et de phosphatation sont plus complexes et coûteux qu'une cimentation des déchets et ils sont généralement dédiés au traitement des déchets de haute activité. De plus, ces auteurs n'ont considéré qu'une matrice cimentaire de type Portland et n'ont pas évoqué la possibilité d'utiliser une matrice alternative ayant un pH interstitiel plus faible, telle qu'un ciment sulfoalumineux ou phosphomagnésien.

Introduction

Les diagrammes potentiel – pH d'un métal dans un milieu, établis à partir des données thermodynamiques, permettent de définir les zones d'immunité, de corrosion et de passivation de ce métal. Ils sont donc souvent utilisés pour prévoir la réactivité d'un métal dans un milieu aqueux. D'après des données thermodynamiques anciennes, le béryllium serait passivé dans l'eau pour des pH compris entre 4 et 11 [6]. Ainsi, les ciments de type Portland, ayant une solution porale de pH supérieur à 11, ne seraient pas adaptés pour conditionner de manière sûre les déchets Be qui subiraient une corrosion aqueuse trop importante. Un ciment phosphomagnésien, ayant une solution porale de pH compris entre 4 et 9, zone de pH correspondant à la passivation de Be, permettrait un conditionnement plus sûr. Cependant, une étude récente a montré la forte rétention du béryllium dans des ciments de type Portland, des ciments bas-pH (pH compris entre 10 et 12) et des ciments silico-calcite, ayant tous une solution porale basique supérieure à 11 [7]–[9]. La rétention du béryllium dans ces matrices a été attribuée à des phénomènes d'adsorption du béryllium sur les phases solides de ces ciments. Ces auteurs ont également déterminé des données thermodynamiques de différentes espèces du béryllium dans l'eau de pH acide à très basique [9]. L'ensemble de ce travail suggère la possibilité d'utiliser les ciments de type Portland, bas pH et silico-calcites pour conditionner les déchets nucléaires de béryllium. Il semblait donc important d'étudier la réactivité du béryllium dans des matrices cimentaires, ayant des solutions porales de différents pH, pour sélectionner la matrice la plus appropriée pour conditionner de manière sûre les déchets nucléaires de béryllium métallique.

Ces travaux de thèse, menés dans l'équipe CHIMÈNE (Chimie, Irradiation, Matériaux, Modélisation, Electrochimie, pour le Nucléaire et l'Environnement) du pôle Énergie et Environnement de l'IJCLab à Orsay et au LCBC (Laboratoire d'étude des Ciments et des Bitumes pour le Conditionnement) au CEA Marcoule, ont pour but de définir les matrices cimentaires les plus adaptées pour conditionner de manière sûre les déchets nucléaires Be générés par les réacteurs de fusion. Ceci nécessite d'étudier la réactivité du béryllium dans les matrices cimentaires en définissant les zones de corrosion et de passivation en fonction du pH du milieu.

Ce phénomène de passivation, lié à la formation d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde peu poreuse, confère au métal une protection physique contre la corrosion et sa dissolution. Dans le cas des déchets de béryllium issus des réacteurs de fusion type ITER, le métal contiendra dans son volume ou à son interface du tritium dont le rayonnement β peut modifier la réactivité chimique. En effet, la désintégration du tritium conduit à la formation d'un noyau d'hélium 3, d'un électron et un antineutrino. L'énergie cinétique de l'électron de 5,7 keV peut être suffisante pour casser des liaisons chimiques. Ainsi, la désintégration du tritium avec formation d'hélium et d'un électron au sein de la couche passivante peut modifier sa structure, sa porosité et dégrader son pouvoir protecteur. Il peut également y avoir formation de radicaux qui modifient les réactions chimiques et la réactivité du métal. Par ailleurs, le dégazage du tritium contenu dans le volume du métal peut affecter de façon mécanique l'adhérence et la stabilité de la couche de corrosion. Ainsi, il est probable que le comportement chimique du béryllium soit modifié en présence de tritium. Cependant, il est

Introduction

primordial dans un premier temps d'étudier la réactivité du béryllium dans les matrices cimentaires avant de pouvoir tenir compte de l'effet du tritium.

Pour mener à bien ce projet, une étude, reportée chapitre 1, a été consacrée à la réactivité du béryllium en solution aqueuse en fonction du pH. Un état de l'art sur le comportement chimique et les propriétés redox du béryllium en solution aqueuse est tout d'abord présenté. Ensuite, la réactivité du béryllium dans l'eau a été étudiée à partir des diagrammes potentiel - pH calculés en utilisant différentes sources de données thermodynamiques disponibles dans la littérature. Ces diagrammes ont permis de définir les zones de corrosion et de passivation du béryllium en fonction du pH. Le comportement du béryllium dans l'eau a également été étudié par des mesures de variation du pH de la solution en fonction du temps d'immersion du béryllium et par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces résultats expérimentaux ont été ensuite comparés à ceux obtenus par les calculs thermodynamiques.

Le second chapitre de cette thèse présente l'étude expérimentale de la réactivité du béryllium en matrices cimentaires. Après une présentation des différents ciments envisageables pour conditionner les déchets nucléaires métalliques de faible et moyenne activité, les différentes techniques utilisées pour étudier la réactivité des métaux dans des ciments sont exposées. Cinq matrices ayant des solutions porales de différents pH allant de très acide à très basique ont été sélectionnées : un ciment brushitique à base de wollastonite (pH 1,75 - 6,4), un ciment phosphomagnésien (pH 5,6 - 8,4), un ciment sulfoalumineux (pH 10,9 - 12,3), un ciment Portland (pH 12,5 - 12,9) et un laitier activé (pH 12,9 - 13,8). La réactivité du béryllium a été étudiée expérimentalement par mesure du potentiel à courant nul et par spectroscopie d'impédance électrochimique. Un mécanisme réactionnel de corrosion du béryllium a été proposé et utilisé pour réaliser l'analyse des diagrammes de spectroscopie d'impédance afin d'estimer les volumes d'hydrogène produits par la réaction de corrosion dans le ciment Portland et dans le ciment phosphomagnésien.

Le dernier chapitre est consacré à la recherche d'un analogue chimique au béryllium, pour limiter les études expérimentales de cet élément toxique. Certains travaux suggèrent la possibilité d'utiliser l'aluminium pour prévoir la réactivité du béryllium métallique [10], [11]. Les diagrammes potentiel - pH de l'aluminium et du béryllium ont été tout d'abord comparés. La réactivité de l'aluminium en solution et dans les matrices cimentaires a ensuite été étudiée en fonction du pH du milieu par mesure du potentiel à courant nul et par spectroscopie d'impédance électrochimique. En complément, le volume de H₂ formé par corrosion aqueuse de Al a été mesuré par micro-chromatographie gazeuse en fonction du temps et comparé à celui produit lors de la corrosion de Be et calculé par simulation des spectres d'impédance dans le chapitre 2.

La conclusion de ce mémoire récapitule les résultats obtenus et suggère des axes d'approfondissement afin de proposer un conditionnement du béryllium dans une matrice cimentaire appropriée à la réactivité de ce métal.

CHAPITRE 1. RÉACTIVITÉ DU BÉRYLLIUM EN SOLUTION AQUEUSE

L'objectif de cette thèse est d'étudier la réactivité du béryllium dans différentes matrices cimentaires afin de définir la plus adaptée pour conditionner les déchets nucléaires constitués de béryllium à l'état métallique. Le comportement d'un métal encapsulé dans une matrice dépendant essentiellement de la composition et du pH de la solution interstitielle de la matrice. Il est donc important de connaître la réactivité en solution aqueuse du béryllium en fonction du pH.

Ce premier chapitre est consacré à l'étude de la réactivité du béryllium en milieu aqueux dans le but de déterminer ses zones de corrosion et de passivation.

1. Réactivité du béryllium en solution aqueuse : état de l'art

1.1. Oxydation du béryllium

La température et la pression peuvent avoir une influence sur les réactions redox. Dans ce chapitre, l'état de l'art sur la corrosion du béryllium est focalisé sur les conditions de cette étude, c'est à dire à température ambiante et pression atmosphérique.

1.1.1. Pureté du métal

Les différents traitements thermiques imposés lors de l'usinage et de la purification du béryllium peuvent avoir une influence sur la résistance à la corrosion du métal [12], [13]. Par exemple, la présence de monoxyde et de dioxyde de carbone lors des traitements thermiques provoque la formation de carbure de béryllium [14]. Be_2C réagit fortement en présence d'eau pour former BeO , les inclusions de Be_2C constituent des sites préférentiels d'initiation à la corrosion par piqûre. Une corrosion importante est observée également au niveau des joints de grains entre le béryllium et des impuretés métalliques telles que l'aluminium et le fer [7]. Ces impuretés métalliques sont généralement introduites lors de l'usinage.

1.1.2. Corrosion à l'air

A l'air et à température ambiante, il n'a pas été observé une réactivité forte du béryllium, même après plusieurs dizaines d'années d'exposition [15]. Cette résistance à la corrosion est attribuée à la formation d'une couche dense d'oxyde de béryllium d'une centaine d'angströms qui atteint son épaisseur maximale en quelques heures selon la réaction [10], [16] :



Dans certains cas, des piqûres de corrosion ont été observées sur le béryllium, majoritairement dues, comme mentionné ci-dessus, à la réactivité d'inclusions telles que Be_2C avec l'humidité atmosphérique [13], [14], [16], [17].

1.1.3. Corrosion en milieu aqueux

Dans l'eau pure, le béryllium métallique n'est pas stable. Il s'oxyde en Be(II). Selon les conditions, l'hydroxyde de béryllium $\text{Be}(\text{OH})_2$ se forme selon la réaction (1-2) et protège le béryllium de la corrosion [6], [13].



Une étude menée sur l'US Materials Testing Reactor aux États-Unis, où le béryllium est un des matériaux du système de refroidissement du réacteur nucléaire, montre qu'après dix ans d'exposition à des reflux d'eau distillée à pH 5,5 - 6,5, aucun phénomène de corrosion n'a été observé [17] ce qui montre le caractère passivant de la couche d'hydroxyde $\text{Be}(\text{OH})_2$ formée dans ces conditions.

L'hydroxyde de béryllium $\text{Be}(\text{OH})_2$ existe sous différentes formes : amorphe, cristalline α (métastable) et cristalline β (stable). La forme amorphe de l'hydroxyde de béryllium $\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{am})}$ est formée par précipitation à partir d'une solution saline de béryllium telle que l'hydrolyse à froid du béryllate de sodium Na_2BeO_2 selon la réaction (1-3) [18]. Cette forme amorphe est très soluble en solution acide ou basique. Avec le temps, la forme amorphe $\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{am})}$ se transforme en phase métastable cristalline tétragonale $\text{Be}(\text{OH})_{2(\alpha)}$ également soluble en milieu acide et basique. La forme $\text{Be}(\text{OH})_{2(\beta)}$ peut également être précipitée par hydrolyse du béryllate de sodium à chaud (70°C) toujours selon la réaction [19], [20] :



La corrosion du béryllium dans l'eau pure est limitée par la formation d'une couche d'hydroxyde. Cependant, une corrosion continue de Be peut être observée en solution aqueuse selon sa composition. La présence de O_2 dissous peut-être, selon les conditions expérimentales, un inhibiteur de corrosion en facilitant la formation de film d'oxyde protecteur, ou un accélérateur de corrosion en oxydant le métal en une espèce Be(II) soluble [13]. Certains ions tels que Cl^- , SO_4^{2-} , Cu^{2+} et Fe^{2+} favorisent l'attaque du métal alors que les ions NO_3^- et CrO_4^{2-} à faible concentration ne montrent pas d'influence sur les cinétiques d'attaque [13], [16], [21], [22].

Le comportement du béryllium en solution est intimement lié au pH et aux espèces en solution. En 1963, Pourbaix [6] publie le diagramme potentiel-pH du béryllium dans l'eau pure à 25°C (Figure 1-1). Selon ce diagramme E-pH, le béryllium se passive entre pH 4 et pH 11 par la formation d'une couche de BeO. L'étude plus approfondie du diagramme E-pH du

béryllium sera présentée dans l'étude thermodynamique (Partie 2 Réactivité du béryllium : étude thermodynamique).

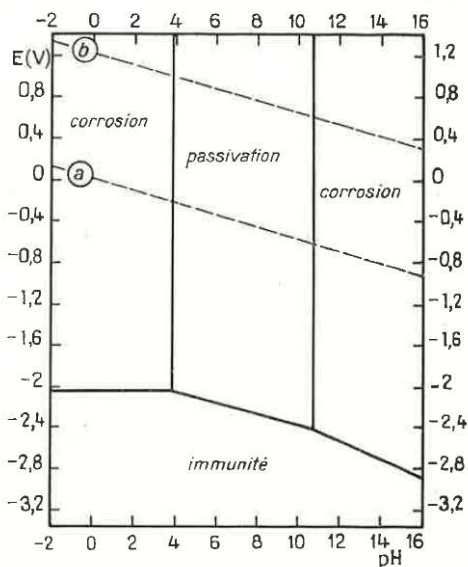


Figure 1-1 : Domaines théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du béryllium dans l'eau à 25°C [6].

La passivité du béryllium en solution a été étudiée par Hill *et al*, [22]. Ces auteurs ont étudié dans un premier temps l'influence du pH sur la passivation du béryllium dans des solutions de pH 1 à pH 12,5. Après avoir mesuré par potentiométrie le potentiel à circuit ouvert (OCP) des échantillons pendant 1h afin d'obtenir un état quasi-stationnaire, des courbes de polarisation ont été réalisées afin de déterminer les courants de corrosion et de passivation du béryllium dans ces solutions. À partir des valeurs d'OCP obtenues par ces auteurs, la différence de potentiel $\Delta E = OCP(Be) - E(H_2O)$, où $E(H_2O)$ est le potentiel de réduction de l'eau) en fonction du pH, est présentée en Figure 1-2 afin d'avoir une idée qualitative de la réactivité du béryllium en solution en fonction du pH. Dans ce cas, plus l'OCP est inférieur au potentiel de réduction de l'eau ($\Delta E < 0$), plus le métal est réactif. Inversement, quand l'OCP du métal se rapproche du potentiel de réduction de l'eau ($\Delta E \rightarrow 0$), la réactivité du métal diminue. On remarque que d'après les valeurs d'OCP le béryllium est moins réactif dans la solution à pH 12,5 par rapport aux autres solutions. Cette observation n'est pas en accord avec le diagramme E-pH du béryllium proposé par Pourbaix qui prévoit une plus forte réactivité du béryllium à pH 12,5. Les résultats de Venugopal *et al*, [23] également reportés sur la Figure 1-2 mettent également en avant une diminution de la réactivité du béryllium lorsque le pH augmente.

Chapitre 1 – Réactivité du béryllium en solution aqueuse

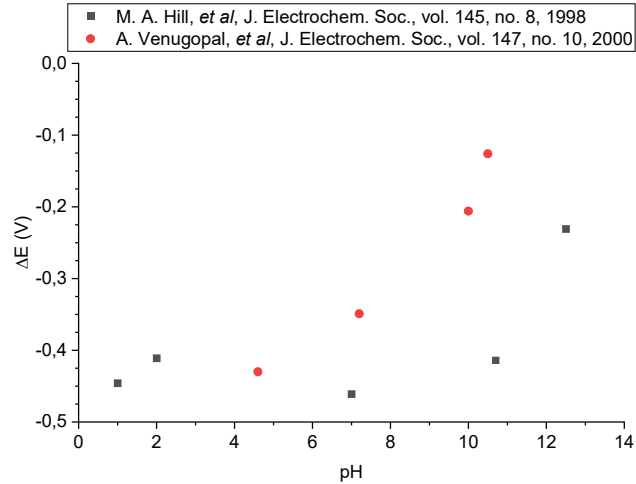


Figure 1-2 : $\Delta E = OCP(Be) - E(H_2O)$ recalculé à partir des données de l'OCP du béryllium en solution dans la littérature [22], [23].

Des courbes de polarisation ont été effectuées de $-0,1$ V/OCP et en augmentant le potentiel jusque maximum $+3$ V/OCP ou jusqu'à atteindre un courant de 1 mA. Leurs résultats, présentés en Figure 1-3, mettent en évidence une forte corrosion du béryllium à pH 1 et une zone de passivation maximale/corrosion minimale comprise entre pH 4,6 et 10,7. Cependant, on peut voir que la reproductibilité de leurs résultats n'est pas optimale, particulièrement à pH 12,5, où il est difficile de conclure sur la passivation du béryllium.

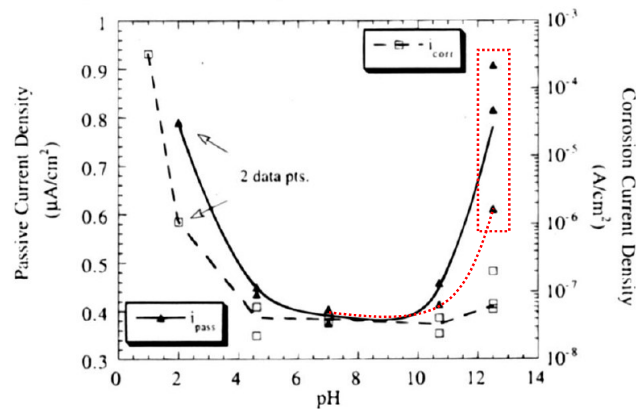


Figure 1-3 : Densité de courant de passivation (lignes pleines) et densité de courant de corrosion (tirets) du béryllium en fonction du pH mesurés par Hill et al, [22].

Enfin, Hill *et al*, [22] ont étudié l'influence de la concentration en ions Cl^- sur la dépassivation du béryllium. Des courbes de voltammétrie ont été effectuées sur béryllium dans des solutions de NaCl de 10^{-4} à 1 mol.L $^{-1}$. À des concentrations inférieures à 1 mol.L $^{-1}$, les courbes de polarisation indiquent que le potentiel de piqûre, qui caractérise la rupture de la passivation, diminue avec l'augmentation de la concentration en ions Cl^- , de $-0,75$ V/SCE (SCE = électrode de référence au calomel saturé) à $-1,2$ V/SCE. À une concentration

de 1 mol.L^{-1} , les courbes de polarisation montrent un potentiel de piqûre au niveau de l'OCP (OCP mesuré à $-0,99\text{V/SCE}$ par les auteurs dans une solution dégazée à pH 7), soit une corrosion par piqûre libre sans appliquer de courant ni de potentiel. L'observation par MEB des surfaces montre que la corrosion par piqûre est principalement localisée aux joints de grains de Be.

Par la suite, Venugopal *et al*, [23] ont étudié le comportement du béryllium dans des solutions de NaCl de 10^{-4} à 1 mol.L^{-1} par SIE. Leurs observations sont similaires à celles de Hill *et al*, [22] obtenues par voltammétrie quelques années plus tôt. En effet, les diagrammes de Nyquist obtenus par SIE (Figure 1-4) montrent que les impédances mesurées dans une solution de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ sont 25 fois plus petites que celles enregistrées à $C = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ce qui montre une diminution de la passivation de l'électrode de béryllium à $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La passivation du béryllium diminue jusqu'à $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Cette diminution de passivation correspond une augmentation du nombre de sites de corrosion par piqûre, notamment au niveau des impuretés dans le métal et au niveau des lacunes en oxygène dans la couche passivante. Au-delà, à $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, on remarque que les valeurs d'impédance augmentent à nouveau. Les auteurs expliquent ce phénomène par la possible formation d'un film de BeCl_2 à la surface de l'électrode lorsque les concentrations en Cl^- sont très élevées.

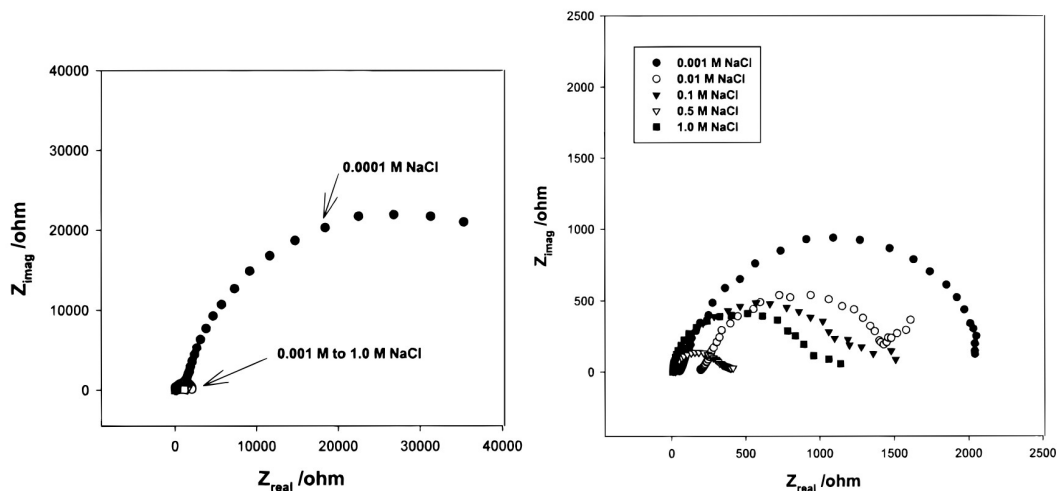


Figure 1-4 : Spectres d'impédance électrochimique (Nyquist) de Be dans des solutions de NaCl non tamponnées à $20 \pm 2^\circ\text{C}$ (gauche) $C = 10^{-4}$ à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (droite) $C = 10^{-3}$ à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ [23].

Dans la littérature, certaines études [22], [24]–[26] portent sur la croissance de la couche d'oxyde de béryllium par anodisation. L'anodisation consiste à imposer à un métal un potentiel fixe, supérieur au potentiel à circuit ouvert (OCP), dans un milieu qui ne dissout ni le métal ni ses oxydes afin de forcer la formation d'une couche d'oxyde. Les caractéristiques de cette couche (poreuse ou non, passivante, épaisseur...) dépendent à la fois de l'électrolyte et du pH dans la solution d'anodisation, du temps d'anodisation et du potentiel appliqué. Ainsi, Shehata *et al*, [24] ont montré qu'aucune couche ne se forme dans des solutions

d'acide sulfurique (1%) ou des solutions d'acide nitrique (1%). Au contraire, une couche résistante et non poreuse peut être obtenue dans une solution d'éthylène glycol saturée avec Na_2SO_4 et Na_2HPO_4 .

Gulbrandsen et Johansen [25] ont montré que la densité de courant de passivation j_p est directement liée au pH (Figure 1-5). On observe des valeurs minimales pour j_p entre pH 11 et pH 12 indiquant une passivation plus importante dans cette gamme de pH. Ces résultats sont en désaccord avec le diagramme E-pH du béryllium qui prévoit une corrosion du béryllium dans cette gamme de pH.

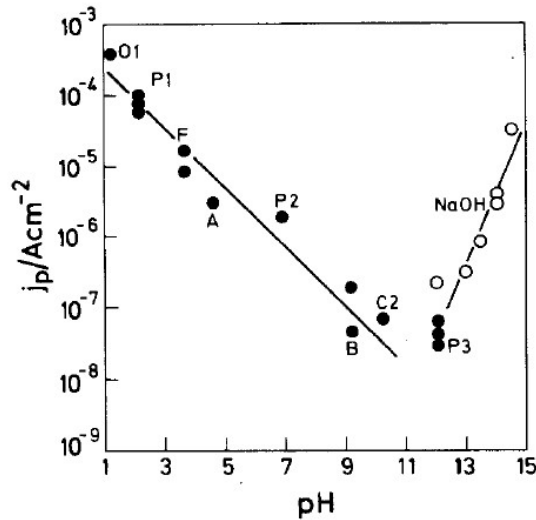
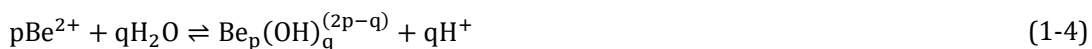


Figure 1-5 : Densité de courant de passivation (j_p) d'une électrode de béryllium en fonction du pH dans des solutions de soude allant de 10^{-2} à 3 mol.L^{-1} (○), et dans différentes solutions tampons ($0,1 \text{ HL} + 0,1 \text{ L}^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) A : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, B : $\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$, C2 : $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, F : $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$, O1 : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-$, P1 : $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, P2 : $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, P3 : $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ [25].

Les conclusions observées dans ces études donnent des informations importantes sur l'influence du pH et des électrolytes sur le comportement du béryllium en solution, cependant les couches étudiées sont majoritairement formées par polarisation de l'échantillon et ne sont pas représentatives des couches formées au potentiel à circuit ouvert par le béryllium dans ces mêmes solutions.

1.2. Hydrolyse du béryllium en milieu aqueux

En milieu aqueux, l'hydrolyse de Be^{2+} mène à la formation d'hydroxydes selon la réaction générale (1-4) [20]. Les paramètres p et q des espèces hydrolysées du béryllium sont reportés dans le Tableau 1-1 page 14.



Les différentes formes hydroxydes du béryllium ont été largement étudiées depuis plusieurs dizaines d'années [19], [27]–[30] et les conclusions sont encore divergentes. En complément de ces études, des données thermodynamiques issues de données expérimentales de la littérature ont été publiées sur la chimie du béryllium en milieu aqueux [7]–[9], [20], [27], [31]–[34].

À partir de 1965, le *National Institute of Standards and Technology* (NIST, anciennement NBS) a publié de nombreux rapports en mettant à jour régulièrement les tables thermodynamiques [31]–[34] en répertoriant les enthalpies libres de réaction à 25°C des espèces Be, BeO, Be(OH)_{2(α)}, Be(OH)_{2(β)}, BeO₂²⁻ et Be₃(OH)₃³⁺.

En 1968, J. Bruno *et al*, ont étudié l'hydrolyse du béryllium dans différents milieux [27]. Les résultats expérimentaux et les calculs thermodynamiques ont permis de déterminer les constantes de réaction K des différentes espèces identifiées. Ils ont ainsi confirmé la formation des espèces monomériques Be(OH)_{2(α)}, Be(OH)_{2(β)} et polyatomiques Be₂(OH)₃³⁺, Be₃(OH)₃³⁺, Be₅(OH)₆⁴⁺ et Be₆(OH)₈⁴⁺ pour des concentrations en béryllium supérieures à 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

En 2016, Brown et Ekberg ont publié dans leur ouvrage *Hydrolysis of Metal Ions* [20] une étude bibliographique répertoriant toutes les données thermodynamiques issues de la littérature sur la spéciation et l'hydrolyse du béryllium en milieu aqueux. Ils comparent notamment les différentes constantes de réaction et de dissolution (log K, log β) en fonction des conditions expérimentales (force ionique, nature du sel ajouté en solution, température). Les espèces hydrolysées du béryllium reportées dans cette étude bibliographique sont : Be, Be²⁺, Be(OH)_{2(α)}, Be(OH)_{2(β)}, BeO, Be(OH)⁺, Be(OH)_{2(aq)}, Be(OH)₃⁻, Be₂(OH)₃³⁺, Be₃(OH)₃³⁺, Be₅(OH)₆⁴⁺, Be₆(OH)₈⁴⁺.

Plus récemment, Gaona *et al*, à l'*Institut de Technologie de Karlsruhe* ont étudié le comportement de Be(II) en solution aqueuse (systèmes HCl-NaOH et HCl-KOH) pour une large gamme de pH allant de 5 à 14,5 [7]–[9]. Leurs résultats expérimentaux en milieu alcalin ont montré qu'à température ambiante, les espèces anioniques Be(OH)₃⁻ et Be(OH)₄²⁻ se forment. Ils montrent également que la solubilité de Be est limitée par la formation de Be(OH)_{2(α)} et montrent l'absence de Be(OH)_{2(β)} contrairement à ce qui est décrit par Pourbaix [6]. En utilisant les données des références [20], [27] et leurs résultats expérimentaux, ces auteurs ont établi un modèle pour le calcul thermodynamique de la solubilité et l'étude de la spéciation du béryllium.

Des études sur la lixiviation du béryllium dans plusieurs matrices cimentaire ont été réalisées par Gaona *et al* [7]. Ils ont montré à partir de leurs données thermodynamiques qu'en milieu basique (pH > 11) les espèces hydrolysées du béryllium sont Be(OH)₃⁻ et Be(OH)₄²⁻ et ne devraient pas être sorbées dans les matrices type Portland car la charge surfacique apparente est aussi négative [35]. Cependant, leurs mesures de sorption (non détaillées dans la référence [7]) présentées Figure 1-6, où R_a est défini selon la relation (1-5), indiquent que la sorption des espèces Be(II) est assez élevée dans les systèmes

cimentaires étudiés. La sorption est plus élevée dans la matrice bas pH et le taux de sorption R_d diminue avec l'augmentation du pH interstitiel du matériau. Les mesures effectuées dans les silicates de calcium hydratés (C-S-H) indiquent que les C-S-H semblent être impliqués dans le mécanisme de rétention car le facteur R_d est semblable dans l'échantillon C-S-H phase, Ca/Si = 1,6 et dans l'échantillon CEM I 42,5 N BV/SR/LA type, dégradation stage II (échantillon dans lequel les C-S-H ont un ratio Ca/Si estimé à 1,6). De plus, la rétention ne semble pas dépendre du ratio Ca/Si des C-S-H. Le manque d'information sur la composition des ciments utilisés ne permet pas d'expliquer en détail la forte rétention de Be(II) dans des conditions où la sorption ne semblait pas être favorisée.

$$R_d = \frac{\text{concentration en Be(II) sorbé (mol. kg}^{-1}\text{)}}{\text{concentration totale en solution de Be(II) (mol. L}^{-1}\text{)}} \quad (1-5)$$

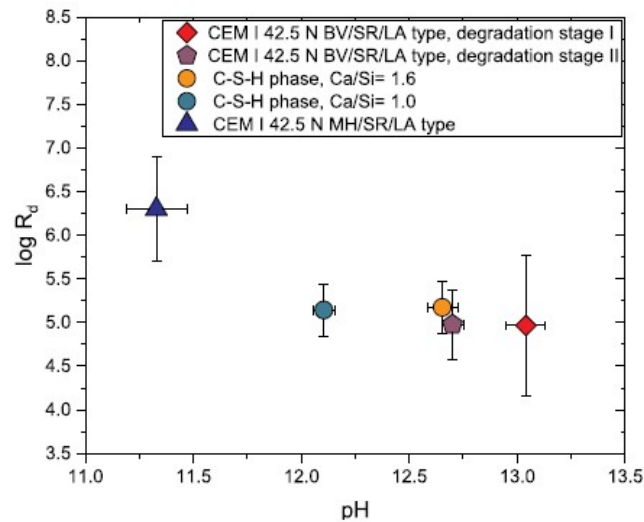


Figure 1-6 : Rétention de Be(II) dans différents matériaux cimentaires.

Les différentes espèces reportées dans la littérature issues de l'hydrolyse du béryllium sont présentées dans le Tableau 1-1. En complément, le Tableau A-1 (Annexe 0) présente en détail les constantes de solubilité des hydroxydes de béryllium reportées dans la littérature.

Tableau 1-1. Espèces hydrolysées du béryllium en solution aqueuse reportées dans la littérature.

Espèces	p	q	Espèces	p	q	Espèces	p	q	Espèces	p	q
Be(OH) ⁺	1	1	Be ₂ OH ³⁺	2	1	Be ₃ (OH) ₃ ³⁺	3	3	Be ₅ (OH) ₆ ⁴⁺	5	6
Be(OH) ₂	1	2	Be ₂ (OH) ₂ ²⁺	2	2	Be ₃ (OH) ₄ ²⁺	3	4	Be ₅ (OH) ₇ ³⁺	5	7
Be(OH) ₃ ⁻	1	3	Be ₂ (OH) ₆ ²⁻	2	6	Be ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	4	4	Be ₆ (OH) ₈ ⁴⁺	6	8
Be(OH) ₄ ²⁻	1	4									

2. Réactivité du béryllium : étude thermodynamique

2.1. Les diagrammes potentiel - pH

Le diagramme potentiel-pH d'un élément dans un milieu (noté E-pH par la suite) est établi à partir des données thermodynamiques disponibles dans ce milieu. Il faut au préalable calculer le domaine de stabilité du milieu en fonction du potentiel et du pH. Les diagrammes potentiel - pH permettent ainsi de déterminer les domaines de stabilité des formes chimiques prédominantes d'un élément en fonction du pH et du potentiel.

Ces diagrammes sont communément appelés diagrammes de Pourbaix, faisant référence à l'*Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C* de Marcel Pourbaix [6] où les diagrammes E-pH d'une majorité d'éléments chimiques connus à cette époque ont été calculés et tracés pour la première fois dans l'eau à 25°C et à pression atmosphérique.

Ces diagrammes sont souvent utilisés pour les études de corrosion en solution aqueuse car ils permettent de définir trois différentes zones de réactivité du métal :

- La zone d'immunité définit le domaine E-pH pour lequel le métal est stable dans le milieu considéré.
- La zone de corrosion correspond au domaine où le métal réagit avec le milieu et est oxydé en espèces ioniques. Dans ces conditions, la corrosion est continue.
- La zone de passivation est la zone pour laquelle le métal est oxydé en une espèce solide. La réactivité du métal dépend de l'adhérence, de la stabilité et de la porosité de cette phase. Si cette couche est très compacte, l'oxydant ne peut pas atteindre la surface du métal. Celui-ci est alors protégé de la corrosion, on dit qu'il est passivé. Si la couche est poreuse et laisse l'oxydant pénétrer jusqu'au métal, la corrosion ne sera que partiellement limitée.

Les diagrammes E-pH sont établis à partir des données thermodynamiques des équilibres acido-basiques pour un élément au même degré d'oxydation et les réactions redox entre les éléments présentant des degrés d'oxydation différents. Ces diagrammes sont tracés dans un milieu, dont les propriétés redox fixent les limites du domaine en fonction du pH. Dans l'eau, le domaine de stabilité est limité par la réduction de l'eau en hydrogène et par l'oxydation de l'eau en oxygène selon les réactions (1-6) et (1-7).



La variation du potentiel redox de ces deux couples en fonction du pH est définie par les relations de Nernst :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{2,3 RT}{\mathcal{F}} \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{P(\text{H}_2)^{\frac{1}{2}}} \right) = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{2,3 RT}{\mathcal{F}} \text{pH} \quad (1-8)$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{2,3 RT}{2\mathcal{F}} \log \left(\frac{P(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \times [\text{H}^+]^2}{a(\text{H}_2\text{O})} \right) = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{2,3 RT}{\mathcal{F}} \text{pH} \quad (1-9)$$

Avec :

- $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ le potentiel standard du couple redox H^+/H_2 en V
- $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0$ le potentiel standard du couple redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ en V
- \mathcal{F} la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1})
- R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
- T la température en K
- $a(\text{H}_2\text{O})=1$
- $P(\text{H}_2)=P(\text{O}_2)=1 \text{ atm}$

Pour les calculs effectués dans cette étude, nous avons sélectionné comme référence l'électrode normale à hydrogène (ENH), dont le potentiel est fixé par le couple H^+/H_2 , pour une activité de H^+ égale à 1 et une pression partielle $P(\text{H}_2)$ égale à 1 atmosphère. On a alors $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V/ENH}$ et $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V/ENH}$ [36].

Le diagramme E-pH de l'eau est alors défini par les relations (1-10) et (1-11).

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,06 \text{ pH} \quad (1-10)$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \quad (1-11)$$

2.2. Diagramme E - pH du béryllium déterminé à partir des données utilisées par Pourbaix (1963) [6]

Afin de tracer le diagramme E-pH du béryllium dans l'eau, Pourbaix s'est principalement basé sur les données thermodynamiques déterminées par Latimer en 1952 [37] (Tableau 1-2). Dans son ouvrage, Latimer reporte les valeurs des constantes de formation des différentes espèces du béryllium identifiées par le *National Bureau of Standards* et par Bleyer et Kaufman [38]. Les espèces solides considérées sont les suivantes : Be, BeO, $\text{Be}(\text{OH})_2(\alpha)$, $\text{Be}(\text{OH})_2(\beta)$ et $\text{Be}(\text{OH})_2(\text{précipité})$ et les espèces ioniques sont : Be^{2+} , Be_2O^{2+} , $\text{Be}_2\text{O}_3^{2-}$ et BeO_2^{2-} . À l'exception du béryllium métallique Be qui est au degré d'oxydation 0, toutes les espèces considérées sont au degré d'oxydation (II).

Tableau 1-2 : Données thermodynamiques utilisées par Pourbaix pour établir le diagramme E-pH du béryllium dans l'eau à 25°C.

Espèces	$\Delta_f G_i^0$ (kJ) Pourbaix 1963, [6]	Espèces	$\Delta_f G_i^0$ (kJ) Pourbaix 1963, [6]
H ₂ O	-237,31	Be(OH) ₂ (β)	-818,37
H ⁺	0,00	Be ²⁺	-356,65
H ₂	0,00	Be ₂ O ²⁺	-912,56
Be (s)	0,00	Be ₂ O ₃ ²⁻	-1247,44
BeO	-581,86	BeO ₂ ²⁻	-650,09
Be(OH) ₂ (α)	-821,30		

2.2.1. Domaine de stabilité des espèces du béryllium au degré d'oxydation (II) en fonction du pH

Les différentes espèces du béryllium au degré d'oxydation (II) considérées par Pourbaix sont les suivantes : BeO, Be(OH)₂ (α), Be(OH)₂ (β), Be(OH)₂ (précipité), Be²⁺, Be₂O²⁺, Be₂O₃²⁻ et BeO₂²⁻. L'hydroxyde précipité Be(OH)₂ (précipité) étant décrit dans la littérature comme une espèce instable qui cristallise en hydroxyde Be(OH)₂ (α), cette espèce ne sera plus considérée par la suite.

Il est à noter que Pourbaix a inversé les valeurs des $\Delta_f G_i^0$ de Be(OH)₂ (α) et Be(OH)₂ (β) par rapport à celles publiées par Latimer [37].

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de considérer la forme hydroxyde plutôt que la forme oxyde afin de comparer les différents diagrammes E-pH du béryllium entre eux.

Les enthalpies libres de formation $\Delta_f G_i^0$ des hydroxydes ont été calculées selon la relation (1-12) et sont répertoriées dans le Avec :

- x = 1 pour Be₂O²⁺ + 1 H₂O = Be₂(OH)₂²⁺
- x = 3 pour Be₂O₃²⁻ + 3 H₂O = Be₂(OH)₆²⁻
- x = 2 pour BeO₂²⁻ + 2 H₂O = Be(OH)₄²⁻

Tableau 1-3 en gras.

$$\Delta_f G_{\text{hydroxyde}}^0 = \Delta_f G_{\text{oxyde}}^0 + x \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^0 \quad (1-12)$$

Avec :

- x = 1 pour Be₂O²⁺ + 1 H₂O = Be₂(OH)₂²⁺
- x = 3 pour Be₂O₃²⁻ + 3 H₂O = Be₂(OH)₆²⁻
- x = 2 pour BeO₂²⁻ + 2 H₂O = Be(OH)₄²⁻

Tableau 1-3 : Valeurs des enthalpies de réaction de formation utilisées ou calculées à partir des données thermodynamiques de Latimer et Pourbaix.

Espèces	$\Delta_f G_i^0$ (kJ) Cette étude	Espèces	$\Delta_f G_i^0$ (kJ) Cette étude
H ₂ O	-237,31	Be ²⁺	-356,65
H ⁺	0,00	Be ₂ O ²⁺	-912,56
H ₂	0,00	Be₂(OH)₂²⁺	-1149,87
Be (s)	0,00	Be ₂ O ₃ ²⁻	-1247,44
BeO	-581,86	Be₂(OH)₆²⁻	-1959,36
Be(OH) ₂ (α)	-821,30	BeO ₂ ²⁻	-650,09
Be(OH) ₂ (β)	-818,37	Be(OH)₄²⁻	-1124,71

La constante de réaction K d'un équilibre acido-basique entre les espèces d'un même degré d'oxydation est calculée selon l'équation (1-13).

$$\log K = - \frac{\sum x_i \Delta_f G_i^0 (\text{produits}) - \sum x_i \Delta_f G_i^0 (\text{réactifs})}{2,3 RT} \quad (1-13)$$

Avec x_i le coefficient stœchiométrique associé à chaque espèce.

Les constantes de réaction K des différents équilibres acido-basiques entre les espèces de degré d'oxydation (II) du béryllium ont été calculées et sont reportées dans le Tableau 1-4.

Tableau 1-4 : Valeurs des constantes de réaction (log K) des différentes réactions acido-basiques considérées pour le béryllium dans l'eau.

Base Acide	Be ²⁺	Be ₂ (OH) ₂ ²⁺	Be(OH) ₂ (α)	Be(OH) ₂ (β)	Be ₂ (OH) ₆ ²⁻	Be(OH) ₄ ²⁻
Be ²⁺		-6,67	-2,26	-1,75	-31,15	-31,74
Be ₂ (OH) ₂ ²⁺			2,15	3,18	-24,48	-56,82
Be(OH) ₂ (α)					-26,63	-27,22
Be(OH) ₂ (β)					-27,66	-30,00
Be ₂ (OH) ₆ ²⁻						-32,34
Be(OH) ₄ ²⁻						

La constante K calculée peut alors être exprimée en fonction des concentrations C en produits et réactifs de la réaction acido-basique selon l'équation (1-14).

$$\log K = \log \left(\frac{\prod C_i^{v_i}(\text{produits})}{\prod C_i^{v_i}(\text{réactifs})} \right) \quad (1-14)$$

Les ions H^+ étant un élément de l'équilibre acido-basique, le $\log K$ dépend du pH. L'expression de chaque constante de réaction K en fonction de C (concentration totale de l'élément d'intérêt) et du pH est reportée dans le Tableau B-1 en Annexe B.

Pour une concentration en béryllium donnée, on peut calculer le pH correspondant à l'équilibre d'un couple acido-basique. Cela permet par la suite d'identifier les espèces prédominantes du béryllium selon les conditions choisies (concentration, gamme de pH). Le pH d'équilibre de chaque réaction acido-basique pour une concentration de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ est reporté Tableau 1-5.

Tableau 1-5 : pH d'équilibre des différentes réactions acido-basiques pour une concentration de béryllium $C = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau.

Base \ Acide	Be^{2+}	$Be_2(OH)_2^{2+}$	$Be(OH)_2(\alpha)$	$Be(OH)_2(\beta)$	$Be_2(OH)_6^{2-}$	$Be(OH)_4^{2-}$
Be^{2+}		5,33	3,13	2,87	5,86	7,94
$Be_2(OH)_2^{2+}$			0,93	0,41	6,12	8,80
$Be(OH)_2(\alpha)$					11,31	11,61
$Be(OH)_2(\beta)$					11,83	13,00
$Be_2(OH)_6^{2-}$						14,17
$Be(OH)_4^{2-}$						

Parmi les espèces considérées, l'espèce la plus stable à pH acide est Be^{2+} . Pour une concentration de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, lorsque le pH augmente, on observe tout d'abord la précipitation de $Be(OH)_2(\beta)$ à partir de pH 2,87. L'hydroxyde $Be(OH)_2(\beta)$ est stable jusqu'à pH 11,83, pH à partir duquel la forme $Be_2(OH)_6^{2-}$ prédomine. $Be_2(OH)_6^{2-}$ est hydrolysé en $Be(OH)_4^{2-}$ en milieu très basique à partir de pH 14,17.

La Figure 1-7 montre les domaines de prédominance des différentes espèces de Be(II) entre pH 0 et pH 15 pour une concentration de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

De la même manière, les domaines de prédominance de Be(II) peuvent être calculés pour d'autres concentrations.

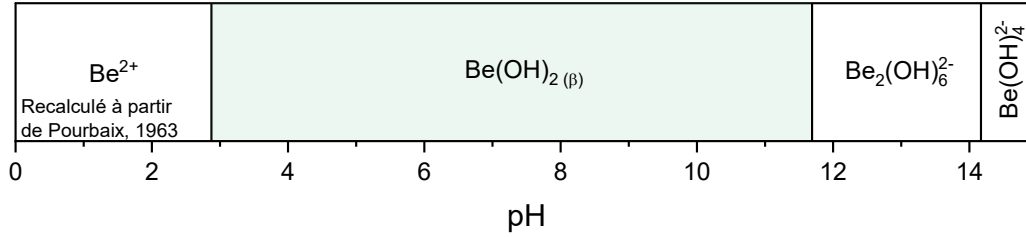


Figure 1-7 : Domaines de prédominance des espèces Be(II) en fonction du pH à $C = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2.2. Variation du potentiel redox des différents couples Be(II)/Be(0) en fonction du pH

D'après la Figure 1-7, pour une concentration totale de béryllium de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 4 couples redox sont à considérer : Be^{2+}/Be , $\text{Be(OH)}_{2(\beta)}/\text{Be}$, $\text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-}/\text{Be}$ et $\text{Be(OH)}_4^{2-}/\text{Be}$.



Le potentiel de chaque couple redox peut être exprimé en fonction du pH et de C, la concentration totale en Be(II), selon les relations de Nernst ((1-19) à (1-22)). On rappelle que $\text{Be(OH)}_{2(\beta)}$ est une espèce solide, son activité $a(\text{Be(OH)}_{2(\beta)})$ est donc considérée égale à 1. On rappelle également que pour les milieux dilués ($C < 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) on admet que la concentration d'une espèce est égale à son activité.

$$E_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}} = E_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}}^0 + \frac{2,3 \text{ RT}}{2\mathcal{F}} \times \log C \quad (1-19)$$

$$E_{\text{Be(OH)}_{2(\beta)}/\text{Be}} = E_{\text{Be(OH)}_{2(\beta)}/\text{Be}}^0 + \frac{2,3 \text{ RT}}{2\mathcal{F}} \times \log[\text{H}^+]^2$$

$$E_{\text{Be(OH)}_{2(\beta)}/\text{Be}} = E_{\text{Be(OH)}_{2(\beta)}/\text{Be}}^0 - \frac{2,3 \text{ RT}}{\mathcal{F}} \times \text{pH} \quad (1-20)$$

$$E_{\text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-}/\text{Be}} = E_{\text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-}/\text{Be}}^0 + \frac{2,3 \text{ RT}}{4\mathcal{F}} \times \log([\text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-}][\text{H}^+]^6)$$

$$E_{\text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-}/\text{Be}} = E_{\text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-}/\text{Be}}^0 + \frac{2,3 \text{ RT}}{4\mathcal{F}} \times (\log(C) - 6 \text{ pH}) \quad (1-21)$$

$$E_{\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Be}} = E_{\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Be}}^0 + \frac{2,3 RT}{2\mathcal{F}} \times \log([\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}][\text{H}^+]^4)$$

$$E_{\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Be}} = E_{\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Be}}^0 + \frac{2,3 RT}{2\mathcal{F}} \times (\log(C) - 4 \text{ pH}) \quad (1-22)$$

Les potentiels standards E^0 pour chaque couple redox ne sont pas connus, mais ils peuvent être déterminés à partir des données thermodynamiques.

Les potentiels redox sont généralement référencés par rapport au potentiel normal à hydrogène (ENH). Par conséquent, la seconde demi-réaction à considérer est celle de la réduction de H^+ en H_2 (réaction (1-6)). Ainsi, pour chaque réaction électrochimique considérée du béryllium ((1-15), (1-16), (1-17) et (1-18)), les réactions d'oxydo-réduction sont les réactions :



Par définition, pour une réaction d'oxydo-réduction $\text{ox}_1 + \text{red}_2 \rightleftharpoons \text{red}_1 + \text{ox}_2$ on a, à l'équilibre :

$$E = E_{\text{ox}_1/\text{red}_1} = E_{\text{ox}_2/\text{red}_2} \quad (1-27)$$

En développant cette égalité, on exprime les potentiels standards des deux couples redox mis en jeu par rapport au log K de la réaction :

$$E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^0 + \frac{2,3 RT}{n_1\mathcal{F}} \times \log\left(\frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]}\right) = E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^0 + \frac{2,3 RT}{n_2\mathcal{F}} \times \log\left(\frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}\right)$$

$$E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^0 - E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^0 = \frac{2,3 RT}{n\mathcal{F}} \times \log K \quad (1-28)$$

Le logarithme de la constante K est exprimé selon la relation :

$$\log K = -\log\left(\frac{[\text{ox}_1][\text{red}_2]}{[\text{red}_1][\text{ox}_2]}\right) = \frac{\sum x_i \Delta_f G_i^0(\text{produits}) - \sum x_i \Delta_f G_i^0(\text{réactifs})}{2,3 RT} \quad (1-29)$$

La référence étant l'ENH, les potentiels standards des 3 couples $\text{Be}(\text{II})/\text{Be}(\text{0})$ considérés sont calculés en considérant $E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^0 = E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 = 0 \text{ V/ENH}$ (Tableau 1-6).

Tableau 1-6 : Potentiels standards E^0 des couples redox considérés calculés à partir de la relation (1-28).

Couple redox	E^0 (V/ENH)
H^+/H_2O	0,000
Be^{2+}/Be	-1,848
$Be(OH)_{2(\beta)}/Be$	-1,797
$Be_2(OH)_6^{2-}/Be$	-1,388
$Be(OH)_4^{2-}/Be$	-0,909

Ces valeurs de E^0 sont introduites dans les équations (1-19), (1-20), (1-21) et (1-22) pour exprimer la variation du potentiel de chaque couple redox en fonction du pH et de la concentration en Be(II). En considérant les domaines de stabilité des espèces Be(II) déterminés dans la partie 2.2.1, le diagramme E-pH du béryllium est alors calculé à différentes concentrations dans l'eau (Figure 1-8). On observe que le béryllium métallique est stable dans un domaine de potentiel très inférieur au potentiel de réduction de l'eau. La zone d'immunité de Be n'est donc pas dans le domaine de stabilité de l'eau. Ainsi, quel que soit le pH et le potentiel, Be n'est pas stable dans l'eau, il est oxydé en Be(II). D'après le diagramme E-pH, les espèces stables dans l'eau sont : Be^{2+} , $Be(OH)_{2(\beta)}$, $Be_2(OH)_6^{2-}$ et $Be(OH)_4^{2-}$. Les espèces Be^{2+} , $Be_2(OH)_6^{2-}$ et $Be(OH)_4^{2-}$ étant ioniques, leur domaine de stabilité définit une zone de corrosion. $Be(OH)_{2(\beta)}$ est une espèce qui précipite. La formation d'un film de $Be(OH)_{2(\beta)}$ à la surface du béryllium métallique peut permettre une passivation du métal et qui le protège de la corrosion aqueuse. Le domaine de stabilité de $Be(OH)_{2(\beta)}$ correspond donc à une zone théorique de passivation.

Chapitre 1 – Réactivité du béryllium en solution aqueuse

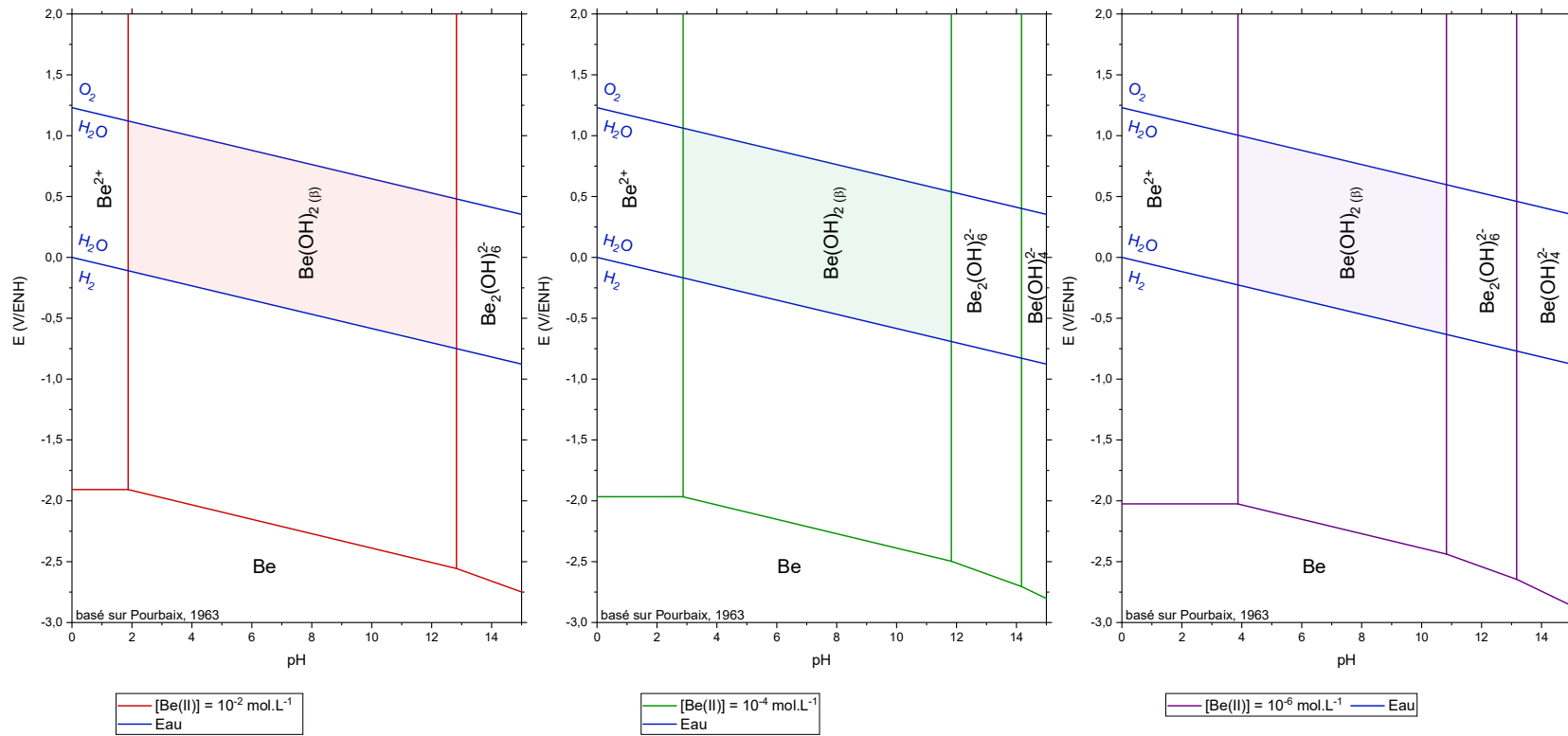


Figure 1-8 : Diagramme E-pH du béryllium dans l'eau à 25°C calculé à différentes concentrations à partir des données thermodynamiques utilisées par Pourbaix [6].

2.2.3. Diagramme de spéciation du béryllium déterminé avec les données thermodynamiques utilisées par Pourbaix

En reprenant les expressions des constantes de réaction en fonction de la concentration et du pH présentées dans le Tableau B-1 (annexe B), les domaines de prédominance à l'équilibre des espèces Be(II) ont été tracés dans l'eau en fonction du pH pour des concentrations comprises entre 1 mol. L^{-1} et $10^{-9} \text{ mol. L}^{-1}$ (Figure 1-9).

Ce diagramme montre qu'en milieu acide, le domaine de stabilité du cation Be^{2+} augmente quand la concentration en béryllium diminue et l'espèce cationique $\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+}$ n'est jamais prédominante. En milieu basique, l'espèce $\text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-}$ se forme en premier et l'espèce $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$ ne se forme que pour des concentrations inférieures à $4.10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$.

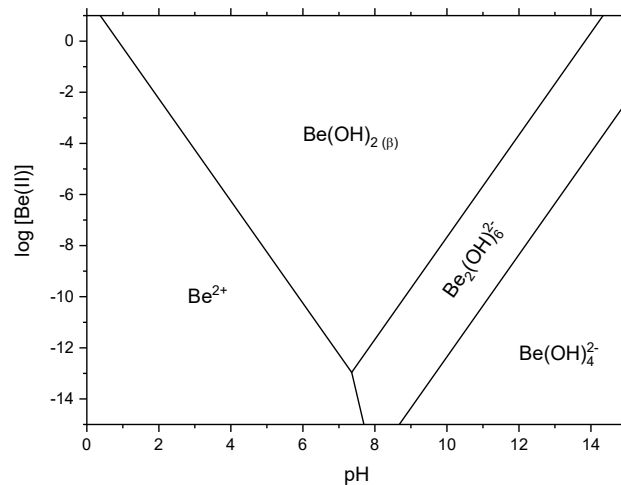


Figure 1-9 : Diagramme de spéciation des espèces Be(II) dans l'eau selon les données thermodynamiques utilisées par Pourbaix [6].

2.3. Diagramme E-pH de Be calculé avec les données thermodynamiques récentes de la littérature

2.3.1. Données thermodynamiques du béryllium dans la littérature

Lors de la publication de son *Atlas*, Pourbaix précise que le comportement du béryllium en milieu basique est très peu décrit dans la littérature. Par conséquent, le diagramme E-pH du béryllium proposé est le reflet des données thermodynamiques publiées par Latimer [37], qui ne sont pas en accord avec les données publiées par Pascal et Silber [39], lesquelles décrivent une très faible dissolution à pH basique. Depuis, d'autres études ont été menées, de nouvelles espèces chimiques du béryllium ont été mises en évidence et les données thermodynamiques associées ont fait évoluer les bases de données.

Chapitre 1 – Réactivité du béryllium en solution aqueuse

Tableau 1-7 : Liste non exhaustive des constantes (log K) des réactions d'hydrolyse du béryllium reportées ou calculées à partir des données thermodynamiques de la littérature.

Source	Pourbaix 1963 [6]	NBS/NIST 1971, 1982, 1998 [31]-[34]	Bruno 1987 [27], [40], [41]	Brown 2016 [20]	Çevirim-Papaioannou 2020 [9]
$\text{Be} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + \text{H}_2$	62,49	$66,55 \pm 0,02$		66,45 (calc)	
$\text{Be}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BeO} + 2\text{H}^+$	-2,12	$-6,50 \pm 0,13$		$5,71 \pm 0,07$	
$\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_{2(\alpha)} + 2\text{H}^+$	-2,26	$-6,80 \pm 0,10$	-6,87	$-6,87 \pm 0,02$	$-6,6 \pm 0,4$
$\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_{2(\beta)} + 2\text{H}^+$	-1,75	$-6,40 \pm 0,05$	-5,9	$-6,49 \pm 0,07$	
$\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_{2(\text{am})} + 2\text{H}^+$	-0,91				
$\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+$			-11,09	-11,20	$-13,7 \pm 0,5$
$\text{Be}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BeOH}^+ + \text{H}^+$				$-5,39 \pm 0,14$	$-5,39 \pm 0,14$
$2\text{Be}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}_2\text{O}^{2+} + 2\text{H}^+$	-6,67				
$\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBeO}_2^- + 3\text{H}^+$ $\text{Be}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$				$-23,39 \pm 0,27$	$-24,3 \pm 0,6$
$2\text{Be}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+$	-31,16				
$\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BeO}_2^{2-} + 4\text{H}^+$ $\text{Be}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-31,76	$-37,51 \pm 0,03$			$-37,6 \pm 0,7$
$3\text{Be}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+} + 3\text{H}^+$		$-8,63 \pm 0,06$	-8,66	$-8,33 \pm 0,09$	$-8,83 \pm 0,05$

Le Tableau 1-7 regroupe les principales références sur les données thermodynamiques du béryllium ainsi que les constantes d'hydrolyse à température ambiante (sous la forme générale (1-30)) calculées à partir de ces données.



On observe que les espèces hydrolysées identifiées et utilisées par Pourbaix sont différentes des données postérieures à son *Atlas*. Par exemple, dans le diagramme E-pH du béryllium proposé par Pourbaix, le domaine de stabilité de l'hydroxyde de béryllium est limité en milieu basique par la formation de l'espèce $Be_2O_3^{2-}$ (correspondant à la forme hydroxyde $Be_2(OH)_6^{2-}$). Depuis, cette espèce n'a plus jamais été mentionnée dans la littérature. Par ailleurs, d'autres espèces ont été mises en évidence, telles que $Be(OH)^+$ et $Be(OH)_3^-$ entre autres.

2.3.2. Diagramme E-pH du béryllium calculé avec les données thermodynamiques récentes

Nous avons choisi d'utiliser les données thermodynamiques les plus récentes ([9][20] [29]) pour recalculer le diagramme E-pH du béryllium.

Le diagramme E-pH du béryllium a été tracé (Figure 1-10) en reprenant la méthode précédemment décrite (partie 2.2). Le détail des calculs de ce diagramme E-pH est en annexe C.

En milieu acide (de pH 0 à 4), Be s'oxyde majoritairement en Be^{2+} . Lorsque le pH augmente, Be s'oxyde en $Be(OH)^+$ lorsque la concentration en ions Be(II) en solution est inférieure à $10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$. Au delà de cette concentration, Be s'oxyde en $Be_3(OH)_3^{3+}$. La zone de passivation qui est attribuée à la zone de stabilité de $Be(OH)_2$ se situe, selon ce diagramme, en milieu faiblement acide à basique : l'hydroxyde $Be(OH)_2(\alpha)$ précipite à partir de pH 4,6 pour $[Be(II)] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, entre pH 5,5 et 13,3 pour $[Be(II)] = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ et entre pH 7,5 et 11,4 pour $[Be(II)] = 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$. Enfin, en milieu très basique, Be est oxydé en $Be(OH)_3^-$ et $Be(OH)_4^{2-}$ selon le pH et la concentration en ions Be(II).

Les données thermodynamiques récentes prennent en compte un plus grand nombre d'espèces hydrolysées que les données utilisées par Pourbaix. Les deux diagrammes E-pH sont comparés dans le paragraphe suivant.

Chapitre 1 – Réactivité du béryllium en solution aqueuse

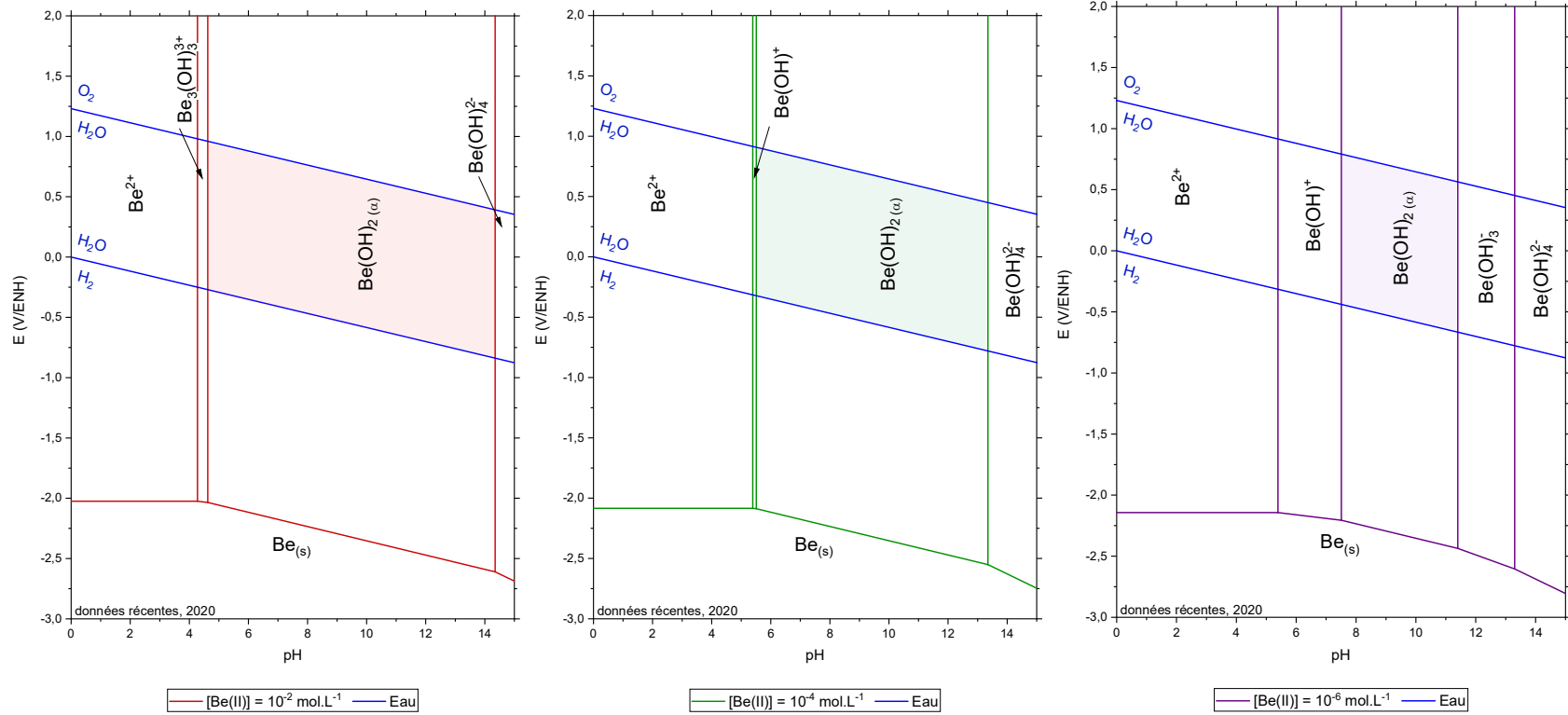


Figure 1-10 : Diagrammes E-pH du béryllium dans l'eau à 25°C calculé à différentes concentrations en Be(II) à partir des données thermodynamiques les plus récentes.

2.3.3. Comparaison des diagrammes E-pH du béryllium

Les deux diagrammes E-pH (Figure 1-8 et Figure 1-10, repris en Figure 1-12) présentent des différences liées aux données thermodynamiques utilisées. La zone de passivation correspondant au domaine de stabilité de l'hydroxyde béryllium est notablement différente : de pH 2,9 à 11,8 calculé par Pourbaix et de pH 5,5 à 13,4 calculé avec les données récentes de la littérature (pour une concentration $C = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Les différences observées sont liées aux divergences sur les données thermodynamiques utilisées par Pourbaix et celles publiées ultérieurement comme nous l'avons indiqué précédemment dans l'étude bibliographique sur le béryllium.

En milieu acide, les espèces Be^{2+} et Be_2O^{2+} étaient initialement les seules prises en compte dans les calculs. Il est à noter que l'espèce Be_2O^{2+} , qui n'a pas de domaine de prédominance à température ambiante, n'a plus été citée dans la littérature après la parution du diagramme E-pH de Pourbaix. Cette évolution peut être expliquée par l'évolution des méthodes d'analyse et de leurs précisions. Les données récentes de la littérature quant à elles prennent en compte les espèces monomériques Be^{2+} et $\text{Be}(\text{OH})^+$ et l'espèce polyatomique $\text{Be}_3(\text{OH})_3^+$. Cette différence de spéciation en milieu acide peut justifier les différences de zones de stabilité des espèces observées en milieu acide entre les deux diagrammes E-pH.

Les données expérimentales récentes montrent que si aucune chaleur ($> 70^\circ\text{C}$) n'est apportée au milieu, l'hydroxyde α est la phase la plus stable et ne se transforme pas en hydroxyde β même après 600 jours [9]. Le diagramme tracé avec ces données montre effectivement que la forme stable est la forme α .

L'existence de l'espèce $\text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-}$ ayant été remise en question, un diagramme E-pH avec les données de Pourbaix mais en excluant cette espèce a été recalculé (Figure 1-11). On constate que la zone de stabilité de l'hydroxyde de béryllium est alors étendue jusqu'à pH 13 avec la formation de $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$. En excluant l'espèce $\text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-}$, les deux diagrammes E-pH sont comparables dans le domaine des pH basiques, avec la formation vers pH 13, selon la concentration en béryllium, de l'espèce $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$.

Chapitre 1 – Réactivité du béryllium en solution aqueuse

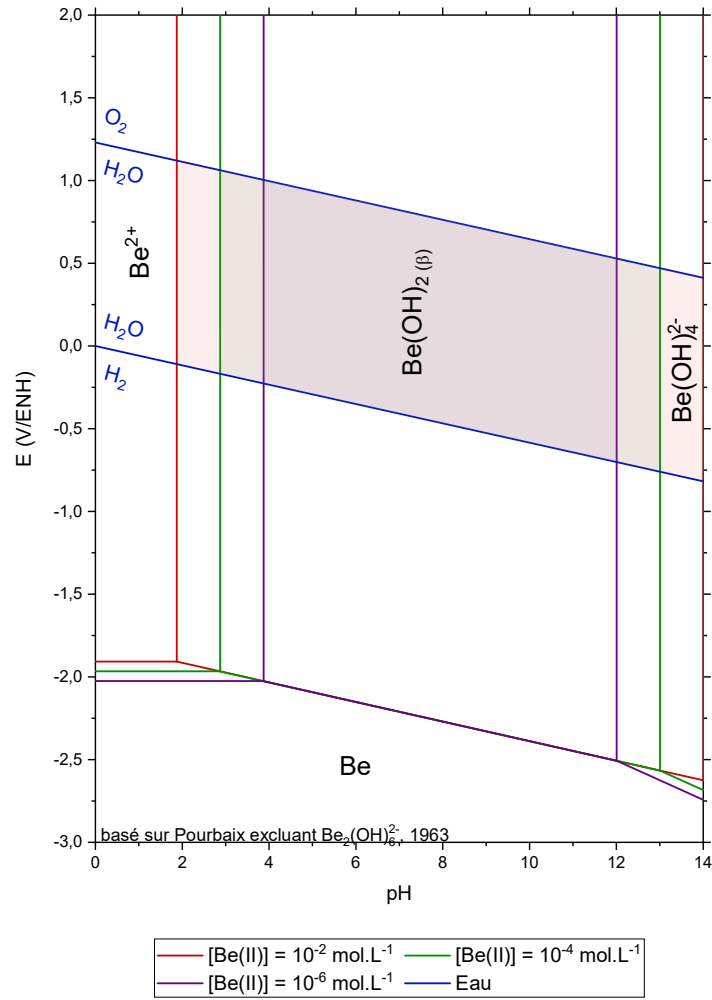


Figure 1-11 : Diagramme E-pH du béryllium dans l'eau à 25°C calculé à différentes concentrations à partir des données thermodynamiques utilisées par Pourbaix [6] en excluant $\text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-}$.

Chapitre 1 – Réactivité du béryllium en solution aqueuse

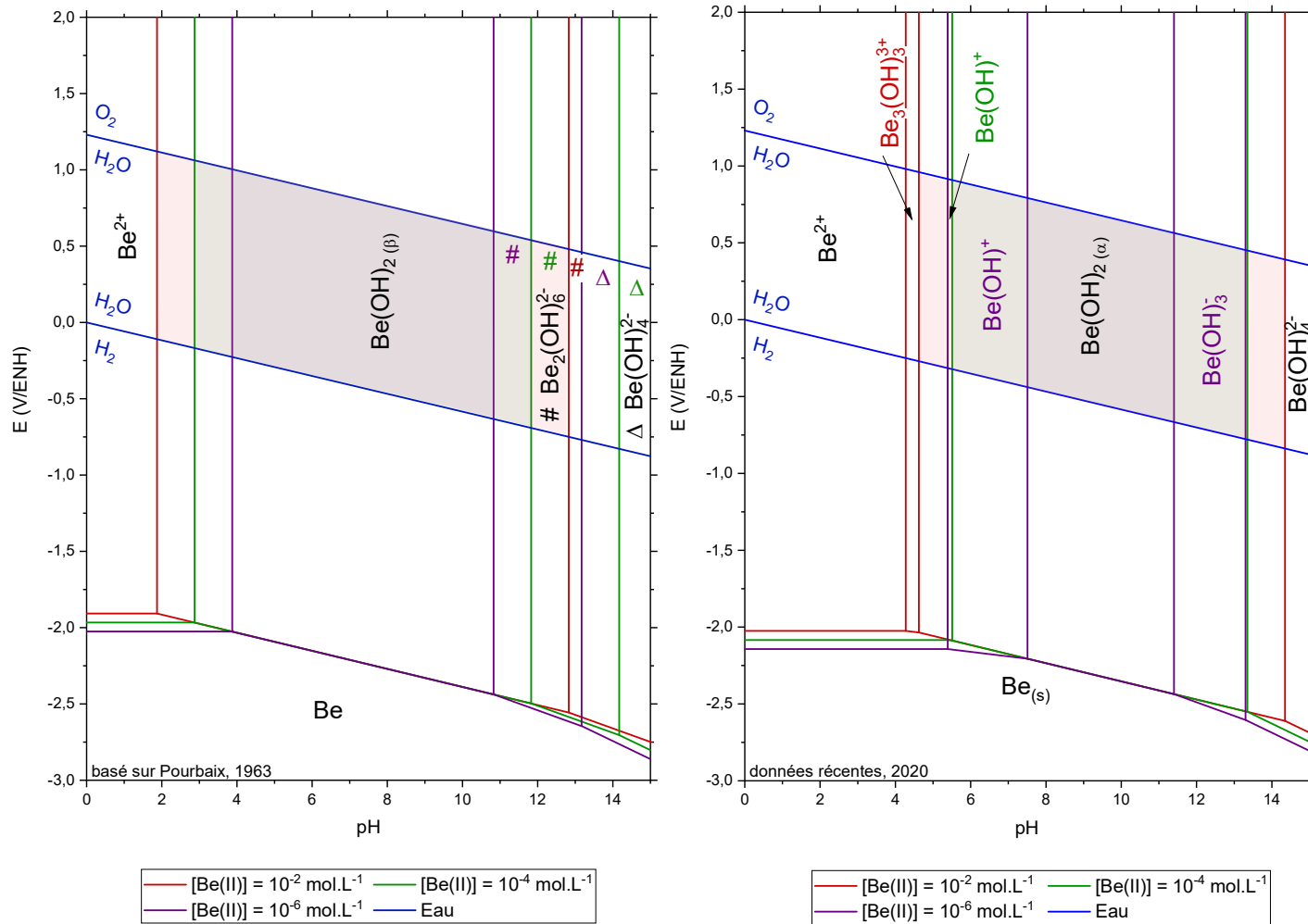


Figure 1-12 : Comparaison des deux diagrammes E-pH du béryllium dans l'eau à 25°C.

Le diagramme de spéciation à l'équilibre des espèces Be(II) dans l'eau en fonction du pH et de la concentration (Figure 1-13) est tracé en reprenant les expressions de log K en fonction de la concentration et du pH (Tableau C-1).

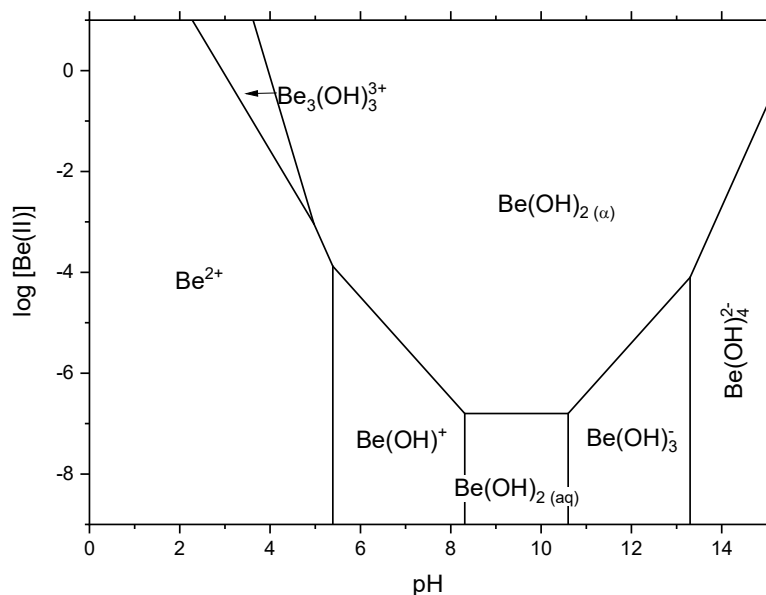


Figure 1-13 : Diagramme de spéciation des espèces Be(II) dans l'eau calculé avec les données thermodynamiques les plus récentes.

Contrairement au diagramme de spéciation de Pourbaix qui met en évidence 4 espèces prédominantes sur les gammes de concentration et de pH étudiés, le diagramme de spéciation présenté Figure 1-13 montre 7 formes chimiques du béryllium différentes selon les conditions expérimentales. Cette différence s'explique par l'absence du composé $\text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-}$ dans les données thermodynamiques récentes.

En milieu acide, les deux espèces cationiques prédominantes sont Be^{2+} et $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ pour des concentrations supérieures à 10^{-3} mol.L⁻¹. Pour des concentrations inférieures à 10^{-4} mol.L⁻¹, ce sont les espèces Be^{2+} (jusqu'à pH 5,4) et $\text{Be}(\text{OH})^+$ (à partir de pH 5,4 et jusqu'à la précipitation de $\text{Be}(\text{OH})_{2(\alpha)}$) qui prédominent.

À température ambiante, l'hydroxyde de béryllium $\text{Be}(\text{OH})_{2(\alpha)}$ précipite à des concentrations supérieures à 10^{-7} mol.L⁻¹ et une forme soluble de l'hydroxyde est identifiée pour des concentrations inférieures. Cette forme soluble est observée entre pH 8,3 et 10,6.

Enfin, en milieu basique, l'hydroxyde $\text{Be}(\text{OH})_{2(\alpha)}$ est stable jusqu'à pH 14 pour des concentrations supérieures à 10^{-3} mol.L⁻¹. Pour des concentrations inférieures, $\text{Be}(\text{OH})_{2(\alpha)}$ se solubilise en $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$ pour des pH supérieurs à 13,4. Pour des concentrations comprises entre 10^{-7} et 10^{-4} mol.L⁻¹, $\text{Be}(\text{OH})_{2(\alpha)}$ se solubilise en $\text{Be}(\text{OH})_3^-$ puis $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$ à partir de pH 13,3. Enfin, pour des concentrations inférieures à 10^{-7} mol.L⁻¹, $\text{Be}(\text{OH})_3^-$ prédomine entre pH 10,6 et 13,3 et $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$ prédomine au-delà de pH 13,3.

Pour anticiper la réactivité du béryllium dans les matrices cimentaires, il est important de connaître le domaine de stabilité de l'hydroxyde de béryllium. En effet, cette couche peut protéger le métal de la corrosion. Les ciments les plus appropriés pour conditionner de manière sûre (avec un faible dégagement de H₂) les déchets de béryllium peuvent-être sélectionnés à partir de ces diagrammes thermodynamiques, en choisissant des ciments ayant une solution porale de pH compris dans le domaine de stabilité de Be(OH)₂.

3. Réactivité du béryllium en solution aqueuse : étude expérimentale

Les données thermodynamiques ont permis de déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces de Be(II) en fonction du potentiel, du pH et de la concentration en béryllium en solution. Les résultats obtenus sont différents selon les données thermodynamiques utilisées. Une étude expérimentale a donc été réalisée pour étudier la réactivité du béryllium en solution aqueuse en fonction du pH. L'objectif est de comparer les résultats expérimentaux aux diagrammes E-pH afin de déterminer quelles données thermodynamiques permettent de mieux expliquer et anticiper la réactivité du béryllium en fonction du pH. Deux études ont été réalisées :

- La mesure de la variation du pH d'une solution contenant du béryllium métallique en fonction du temps pour des solutions de pH initial différent.
- L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) du béryllium métallique en solution aqueuse en fonction du pH.

Toutes les expériences (mesures de pH en solution et mesures d'électrochimie) sur le béryllium ont été réalisées dans une boîte à gants en dépression pour éviter la contamination de l'atmosphère du laboratoire en poudre de béryllium pouvant être produite lors de sa manipulation.

3.1. Évolution du pH des solutions aqueuses contenant du béryllium

L'oxydation du béryllium par l'eau consomme des protons ou des ions hydroxydes selon la forme chimique de Be(II) formée, conduisant à une variation du pH de la solution (réactions (1-31) à (1-35)). La réaction d'oxydation de Be par l'eau peut donc être suivie par mesure du pH en fonction du temps.

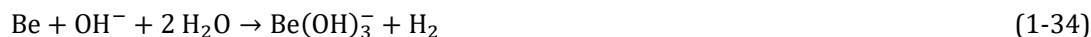
A pH acide, le béryllium métal est oxydé par l'eau pour former Be²⁺ ou Be(OH)⁺ en fonction de la valeur du pH selon respectivement les réactions :



Ces réactions consomment des protons. Une augmentation du pH est alors observée, selon la cinétique des réactions d'oxydation de Be, jusqu'à atteindre le pH de début de précipitation de la forme Be(OH)₂. Quand la phase solide Be(OH)₂ est formée, le béryllium est protégé de la corrosion. Les réactions (1-31) et (1-32) n'ont plus lieu et par conséquent, le pH ne varie plus, il atteint une valeur palier. En effet, dans la zone de passivation, la réaction d'oxydation de Be par l'eau (1-33) ne met en jeu ni proton ni ion hydroxyde :



A pH basique, le béryllium est oxydé par l'eau pour former les espèces Be(OH)₃⁻ et Be(OH)₄²⁻ en fonction du pH, respectivement selon les réactions :



Ces réactions consomment des hydroxydes. Une diminution du pH est observée selon la cinétique des réactions (1-34) et (1-35), jusqu'à atteindre le pH de début de précipitation de Be(OH)₂. Dès que le béryllium métal est protégé par la phase solide d'hydroxyde, les réactions d'oxydation (1-34) et (1-35) ne sont plus observées et le pH atteint une valeur plateau.

3.1.1. Réactivité du béryllium en milieu acide

La littérature met en évidence la formation sous l'effet de la polarisation de films d'oxydes de béryllium avec de nombreux électrolytes (SO₄²⁻, NO₃²⁻, H_xPO₄^{(3-x)-} ...). Cependant très peu de données existent sur l'effet de ces électrolytes sur la corrosion du béryllium à l'OCP. Le choix s'est alors porté sur l'acide chlorhydrique qui est un acide dont l'anion est non-oxydant. Par ailleurs, la littérature met en évidence une corrosion par piqûre au potentiel à courant nul (OCP) lorsque les concentrations en Cl⁻ sont proches ou supérieures à 1 mol.L⁻¹. Dans les essais qui ont été menés, la concentration en ions Cl⁻ sera alors fixée par la concentration en HCl des solutions initiales et aucun ajout de chlorures ne sera fait.

Le pH des solutions est mesuré avec une électrode spécifique conditionnée dans une solution de KCl 3 mol.L⁻¹. Avant les mesures, une droite de calibration est enregistrée avec des solutions tampons de pH 1,68 – 4 – 7 – 10 – 12. Cette électrode permet de mesurer le pH (± 0,01) jusqu'à pH 13.

Deux essais ont été réalisés avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10⁻³ mol.L⁻¹ (pH 2,97 et 3,05). Afin de le décaper, le béryllium est rincé à l'éthanol, immergé 1 minute dans l'acide chlorhydrique (0,5 mol.L⁻¹) puis rincé à l'eau déminéralisée avant d'être essuyé avec un papier absorbant. Après nettoyage, 0,24 g (correspondant à 2,7.10⁻² moles) de béryllium ont été immergés dans 30 mL de solution.

Chaque solution est agitée jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur constante.

La Figure 1-14 représente l'évolution du pH des deux solutions en fonction du temps. Pour les deux essais, le pH augmente puis se stabilise après 16 h (essai 1) et 13 h (essai 2) à un pH de 5,89 pour la solution de pH initial de 2,97 et 6,09 pour la solution de pH initial de 3,05. Cette augmentation du pH confirme que le béryllium métal est oxydé par l'eau dans ce domaine de pH et que les réactions d'oxydation consomment des protons selon les réactions (1-31) et (1-32). Le pH ne varie plus à partir de pH 6 environ. Dans la réaction (1-33) correspondant à la formation de $\text{Be}(\text{OH})_2$, il n'y a ni formation d'ions H^+ ni d'ions OH^- . Le pH n'est alors pas impacté par la formation de $\text{Be}(\text{OH})_2$. En estimant que $\text{Be}(\text{OH})_2$ commence à se former expérimentalement vers pH 6, ces résultats semblent confirmer le diagramme E-pH calculé avec les données thermodynamiques récentes.

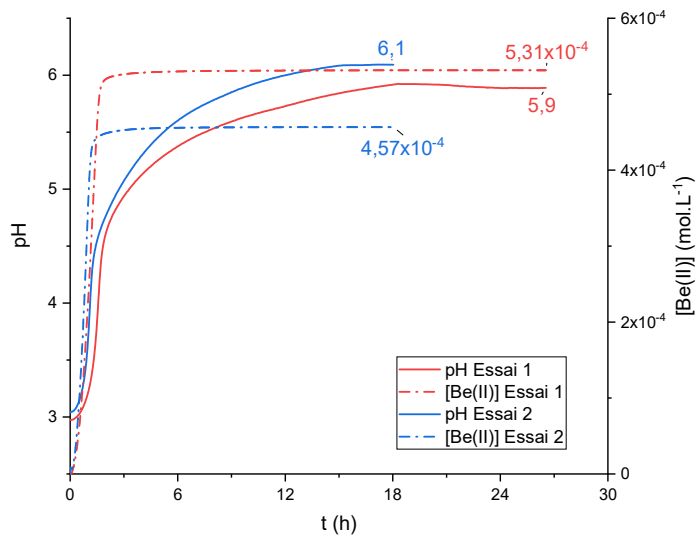


Figure 1-14 : Variation du pH de la solution mesuré et de la concentration en Be(II) calculée en fonction du temps.

La variation du pH permet de calculer la quantité de béryllium oxydé par l'eau. En effet, si Be est oxydé en Be^{2+} selon la réaction (1-31), 1 mole de béryllium oxydée conduit à la consommation de 2 moles d'ions H^+ . Ainsi, en considérant que la totalité de Be(II) formé est en solution, une variation de pH de 2,97 à 5,89 correspond à la formation de $5,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de béryllium et une variation du pH de 3,05 à 6,09, à la formation de $4,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de béryllium.

D'après les calculs effectués avec les données thermodynamiques récentes, il existe dans l'eau un domaine de stabilité de la forme $\text{Be}(\text{OH})^+$. À partir de pH 5,39 la réaction (1-32) pourrait avoir lieu et conduirait à la consommation d'une mole d'ions H^+ pour une mole de Be oxydé. En prenant en compte la formation de $\text{Be}(\text{OH})^+$, la concentration finale en solution en Be(II) est de $5,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour l'essai 1 et de $4,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour l'essai 2, ce qui est comparable aux valeurs obtenues sans tenir compte de la formation de $\text{Be}(\text{OH})^+$.

D'après les diagrammes de spéciation tracés précédemment (Figure 1-9 et Figure 1-13), pour les concentrations calculées, la précipitation de $\text{Be}(\text{OH})_2$ est estimée à pH 2,5 selon les données thermodynamiques utilisées par Pourbaix, et à pH 5,1 pour les données les plus récentes (Tableau 1-8).

Tableau 1-8 : pH de précipitation de $\text{Be}(\text{OH})_2$ calculé avec les données thermodynamiques à $C = 5,31.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et à $C = 4,57.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

	pH final	[Be(II)] finale mol.L ⁻¹	pH de précipitation de $\text{Be}(\text{OH})_2$ (β) (données de Pourbaix)	pH de précipitation de $\text{Be}(\text{OH})_2$ (α) (données récentes)
1	5,89	$5,31.10^{-4}$	2,51	5,09
2	6,09	$4,57.10^{-4}$	2,54	5,12

Sachant que la concentration en Be(II) est surestimée car les calculs ne prennent pas en compte la formation de $\text{Be}(\text{OH})_2$, les résultats obtenus en milieu acide confirment que les données thermodynamiques les plus récentes sont davantage en accord avec les mesures expérimentales que les données utilisées par Pourbaix.

3.1.2. Réactivité du béryllium en milieu basique

La variation du pH d'une solution aqueuse basique contenant du béryllium métallique a été également étudiée. La cellule d'analyse a été maintenue sous flux d'air synthétique (N_2/O_2 , 80/20 en volume) pour éviter la carbonatation des solutions basiques et pour n'observer que les variations de pH dues à l'oxydation du béryllium.

Un premier essai a été réalisé à partir d'une solution de soude à pH 12,9, dans laquelle 0,42 g (correspondant à $4,64.10^{-2}$ moles) de Be ont été ajoutés.

L'évolution du pH de la solution sous agitation en fonction du temps est présentée Figure 1-15. On remarque qu'après 60 h de mesure le pH de la solution n'a quasiment pas évolué ($\Delta\text{pH} = 0,1$). Dans les premiers instants, le pH augmente légèrement de 12,9 à 13. Il a été observé à plusieurs reprises que les mesures de pH nécessitaient des temps plus longs pour obtenir des valeurs stables (plusieurs dizaines de minutes à quelques heures) dans les solutions à pH élevés.

Ces résultats montrent qu'à pH 13, les réactions d'oxydation 1-19 et 1-20 n'ont pas lieu. La forme oxydée du béryllium n'est ni $\text{Be}(\text{OH})_3^-$ ni $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$, mais probablement la phase solide $\text{Be}(\text{OH})_2$. Le béryllium est donc passivé à pH 13, ce qui est en accord avec la réaction (1-33) de formation de $\text{Be}(\text{OH})_2$ et avec les calculs thermodynamiques réalisés avec les données thermodynamiques récentes. Selon le diagramme E-pH de Pourbaix, à pH 13, le béryllium devrait être oxydé par l'eau pour former $\text{Be}_2\text{O}_3^{2-}$ selon la réaction (1-36) qui consomme des ions hydroxyde. Dans ces conditions, le pH aurait donc dû diminuer.

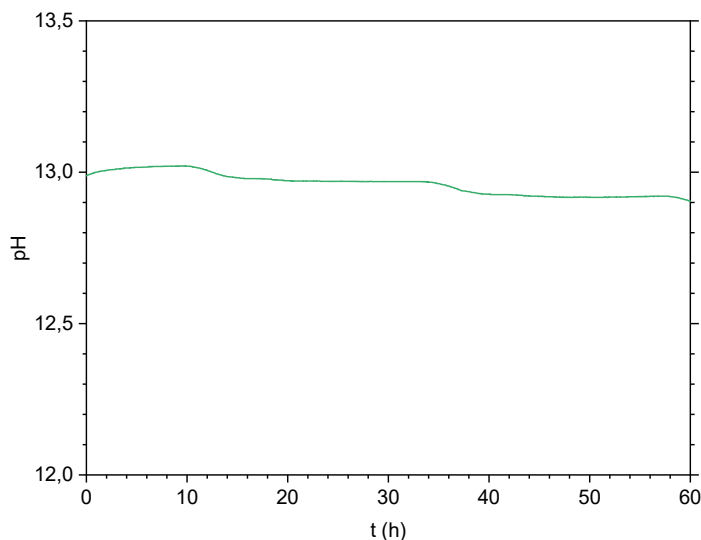


Figure 1-15 : Évolution du pH d'une solution basique en présence de béryllium métallique.

Pour observer une évolution du pH d'une solution basique contenant du béryllium, il est nécessaire d'utiliser une solution plus concentrée en ions hydroxyde que celle du premier essai. Un deuxième essai a donc été réalisé à partir d'une solution de soude 10 mol.L^{-1} . L'électrode pH utilisée permet de mesurer précisément le pH pour des valeurs comprises entre 1 et 13. Le pH initial de la solution étant hors de la gamme de mesures, le pH a été mesuré par dosage avec une solution d'acide chlorhydrique à $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ selon le protocole suivant : dans 30 mL de soude à 10 mol.L^{-1} sous agitation, 150 mg (correspondant à $1,67 \cdot 10^{-2}$ moles) de béryllium métal ont été ajoutés. À intervalles réguliers, un volume de 20 ou 50 μL de solution a été prélevé et ajouté à 30 mL de la solution d'acide chlorhydrique. Les ions hydroxydes réagissant avec les protons, l'évolution du pH de la solution acide permet de doser la quantité d'ions OH^- ajoutés dans les 20 ou 50 μL prélevés et ainsi de calculer la quantité d'ions OH^- contenus dans les 30 mL de la solution basique et d'en déduire le pH de la solution basique.

Après immersion de Be dans la solution de soude à 10 mol.L^{-1} un fort dégagement gazeux est observé à la surface du métal. Ceci montre qu'à pH 15, le béryllium n'est pas passivé, il est fortement oxydé par l'eau conduisant à la formation d'une grande quantité d'hydrogène. Rapidement, la solution devient trouble, dans un premier temps à cause du fort dégagement de H_2 puis dans un second temps par la formation d'un précipité blanc en solution. Cette phase solide n'a pas été caractérisée mais correspond certainement à $\text{Be}(\text{OH})_2$.

L'évolution du pH de la solution basique est présentée en Figure 1-16. On constate que les mesures effectuées aux temps courts sont dispersées. Une des principales raisons de cette dispersion est la forte incertitude liée au prélèvement. En effet, lors des prélèvements de la solution, un volume non maîtrisé de H_2 (g) ou d'hydroxyde $\text{Be}(\text{OH})_2$ précipité a pu fausser

le volume de solution prélevé. Ces résultats ne nous indiquent pas précisément à quel pH $\text{Be}(\text{OH})_2$ précipite, mais ils nous confirment qu'à pH 15 ($[\text{NaOH}] = 10 \text{ mol.L}^{-1}$) le béryllium est très réactif et qu'un précipité, supposé $\text{Be}(\text{OH})_2$, se forme vers pH 14,7-14,8.

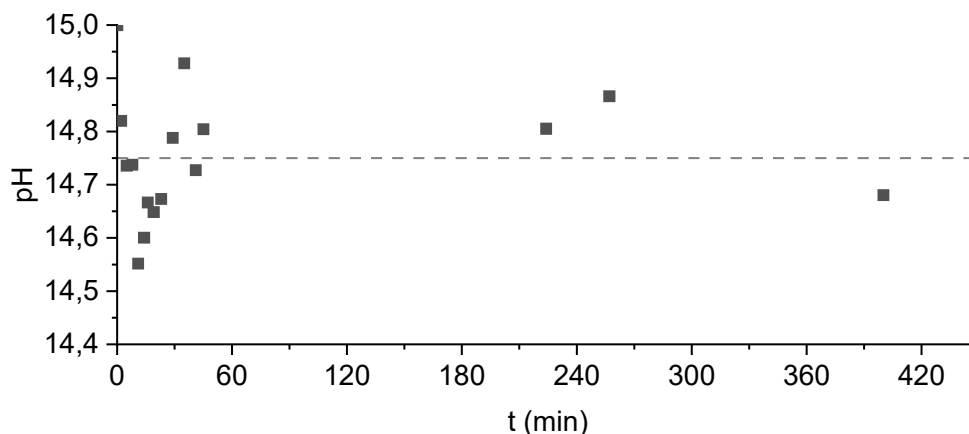


Figure 1-16 : Évolution du pH d'une solution de soude initialement à 10 mol.L^{-1} en présence de béryllium métallique.

En admettant une diminution du pH de la solution mère de pH 15 à 14,75, une diminution de 0,25 unité pH correspondrait à la production de $1,31 \cdot 10^{-1}$ moles d'ions H^+ . Le diagramme de spéciation du béryllium avec les données thermodynamiques récentes (Figure 1-13) indique que l'espèce prédominante à pH supérieur à 14,75 est $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$. La réaction de formation de $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$ (1-35) indique que l'oxydation de 1 mole de Be correspond à la consommation de 2 moles d'ions OH^- . La concentration en ions $\text{Be}(\text{II})$ dans la solution est alors de $2,19 \text{ mol.L}^{-1}$.

À un pH de 14,75 et une concentration de béryllium de $2,19 \text{ mol.L}^{-1}$, l'espèce prédominante est bien $\text{Be}(\text{OH})_2$ selon le diagramme de spéciation calculé avec les données thermodynamiques récentes (Figure 1-13). Ces résultats expérimentaux sont donc en accord avec les données thermodynamiques récentes : jusqu'à pH 14,7-14,8, le béryllium devrait être protégé de la corrosion par une couche passivante de $\text{Be}(\text{OH})_2$.

3.2. Étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) de la réactivité de Be en solution aqueuse en fonction du pH

3.2.1. Méthode

La corrosion du béryllium, en solution puis dans les matrices cimentaires (chapitre 2), a été suivie par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dont une description détaillée est donnée dans le chapitre 2 (3.1.2 Les méthodes électrochimiques pour l'étude de la corrosion des métaux). Une première analyse « simple » de l'impédance consiste à simuler

les diagrammes expérimentaux à l'aide de circuits électriques équivalents. Dans ce chapitre, seule cette approche est considérée.

3.2.2. Montage pour les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

Les spectres ont été enregistrés au potentiel à courant nul sur une gamme de fréquences allant de 10^5 Hz à 10^{-1} Hz avec une amplitude de 20 mV. La cellule électrochimique utilisée est une cellule à 3 électrodes (Figure 1-18). Une électrode pH est également introduite dans la solution à la place de la pseudo-référence afin de contrôler le pH du milieu lors des ajouts de solution. La cellule est maintenue sous flux d'air synthétique (N_2/O_2 , 80/20 en volume) pour éviter la carbonatation des solutions à pH basique.

La Figure 1-17 représente une mesure continue du pH d'une solution de soude dans laquelle une électrode de béryllium est immergée. Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées automatiquement toutes les 30 minutes. Lors de cet essai, il a été observé que les variations de potentiel imposées par la mesure d'impédance interfèrent avec la sonde de pH (pics négatifs sur la figure) qui fonctionne également par mesure de potentiel. Par conséquent, aucune mesure simultanée pH-SIE n'a été réalisée.

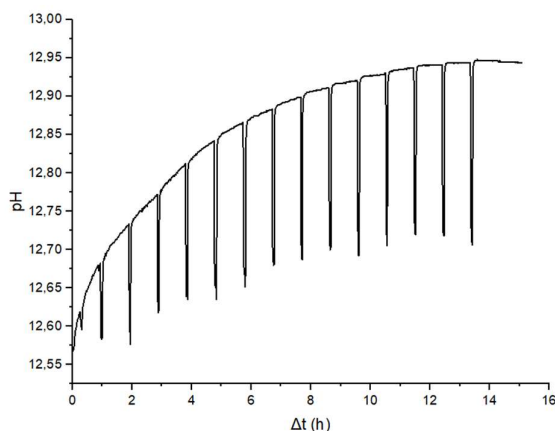


Figure 1-17 : Mesure continue du pH en parallèle des mesures de SIE d'une solution de soude (pH = 12,5) dans laquelle du béryllium est immergé.

Pour la préparation des électrodes, le fil a été coupé, inséré dans des cônes de pipette et collé avec une colle à prise rapide afin de le maintenir dans le cône. Les électrodes ont été ensuite rincées à l'éthanol, immergées 1 minute dans l'acide chlorhydrique ($0,5 \text{ mol. L}^{-1}$) afin de les décaper puis rincées une dernière fois à l'eau déminéralisée et essuyées avec un papier absorbant. Pour préparer les contre-électrodes et les pseudo-références, les fils de platine ont été nettoyés à l'éthanol puis brûlés au rouge vif au chalumeau. Ils ont ensuite été insérés et collés dans des cônes à pipette comme les fils de béryllium. Les surfaces immergées des électrodes sont données dans le

Tableau D-8 en annexe D.

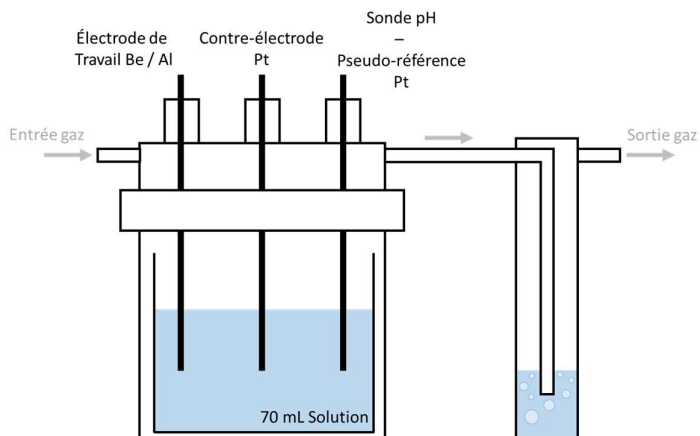


Figure 1-18 : Cellule électrochimique pour les mesures de SIE en solution.

Les solutions de pH compris entre 4,3 et 11,8 ont été réalisées à partir d'une solution initiale d'acide chlorhydrique à pH 4,3 à laquelle des faibles volumes ($< 800 \mu\text{L}$) de soude ont été ajoutés progressivement pour augmenter le pH. Les concentrations et les volumes des ajouts ont été calculés pour éviter une variation significative (supérieure à 5 %) du volume total de la solution et donc de la surface immergée de l'électrode de béryllium. Les mesures SIE sont réalisées dans les 10 minutes après immersion dans la solution pour éviter une trop grande variation de pH.

Les mesures à pH 2 et pH 3,2 ont été effectuées séparément dans deux solutions d'acide chlorhydriques distinctes et les mesures entre pH 12 et pH 15 ont été effectuées dans quatre solutions de sodes distinctes. Ces solutions ont été préparées hors boîte à gants.

3.2.3. Évolution de l'impédance électrochimique du béryllium en fonction du pH

Les Figure 1-19, Figure 1-20 et Figure 1-21 présentent les diagrammes de Nyquist et de Bode du béryllium pour des pH variant de 2 à 15. Le diagramme obtenu à pH 2 présente un effet inductif à basse fréquence observé par exemple dans le mécanisme proposé par Volmer-Heyrovsky [42] lors de la formation d'hydrogène, mécanisme faisant intervenir deux étapes de transfert de charge et une étape de désorption de H_2 . À ce pH, un dégagement fort d'hydrogène est observé ce qui indique que l'électrode de béryllium réagit et n'est pas passivée. Les diagrammes enregistrés entre pH 3,2 et 5,9 présentent une impédance de diffusion caractérisée par une droite à 45 degrés en représentation de Nyquist. Aux hautes fréquences, une petite boucle caractérise probablement les transferts de charge liés à la réaction de corrosion. L'électrode n'est donc pas dans un domaine de passivation. De pH 6,2 à 14, les diagrammes sont plutôt de type « capacitifs » avec probablement plusieurs contributions. On note que les diagrammes enregistrés dans le domaine de pH 6,2 à 10,7 sont tous comparables, ce qui s'explique par une réactivité de Be similaire. Pour un pH de 12, l'impédance est beaucoup plus grande, ce qui indique une passivation forte de

l'électrode à ce pH. Enfin, à pH 15, le diagramme de Nyquist est caractérisé par une simple boucle capacitive de faible résistance. On retrouve ici un comportement analogue à celui observé à pH 2, avec dégagement d'hydrogène à l'électrode.

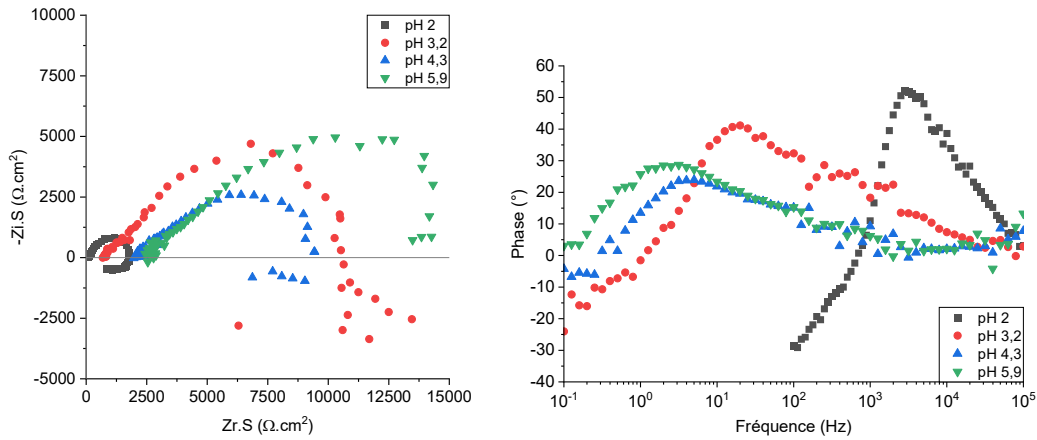


Figure 1-19 : Diagrammes de Nyquist et de Bode, enregistrés au potentiel à circuit ouvert, sur électrode de béryllium en solution aqueuse de pH 2 à pH 5,9. $\Delta E = 20$ mV et $f = 10^5$ à 10^{-1} Hz.

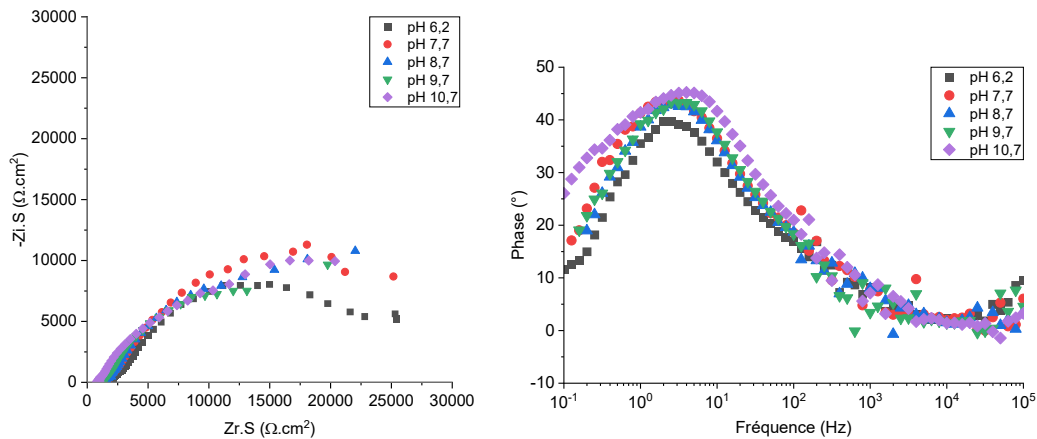


Figure 1-20 : Diagrammes de Nyquist et de Bode, enregistrés au potentiel à circuit ouvert, sur électrode de béryllium en solution aqueuse de pH 6,2 à pH 10,7. $\Delta E = 20$ mV et $f = 10^5$ à 10^{-1} Hz.

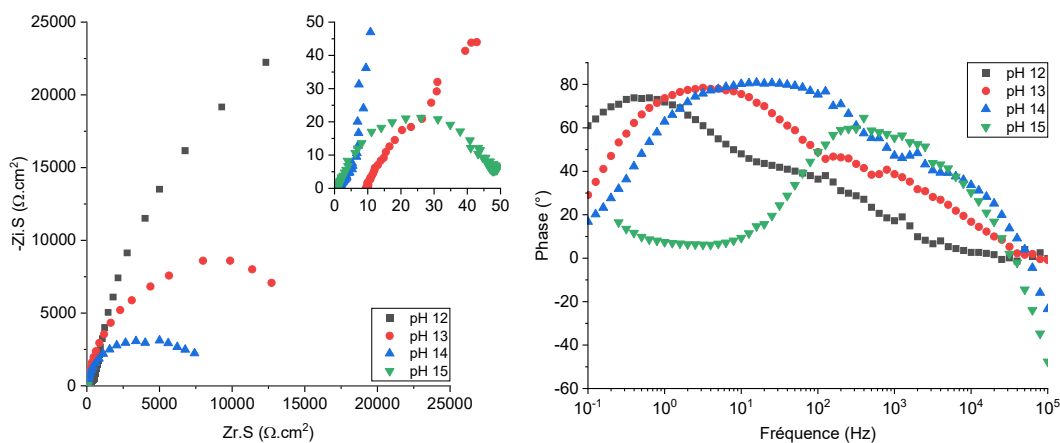


Figure 1-21 : Diagrammes de Nyquist et de Bode, enregistrés au potentiel à circuit ouvert, sur électrode de béryllium en solution aqueuse de pH 12 à pH 15. $\Delta E = 20 \text{ mV}$ et $f = 10^5 \text{ à } 10^{-1} \text{ Hz}$.

3.2.4. Modélisation des diagrammes d'impédance

Sur la base des observations des diagrammes d'impédance, une modélisation par des circuits électriques a été réalisée afin d'évaluer la résistance liée à la réaction de corrosion. Une réaction de corrosion étant le bilan de deux réactions de transfert de charge et d'autres phénomènes pouvant avoir lieu à l'électrode, nous avons choisi de nommer cette résistance, résistance faradique R_f et de la positionner en parallèle de la capacité de double couche C_d . C'est la valeur de cette résistance R_f qui permettra de quantifier la passivation de l'électrode. Plus R_f est grande, plus l'électrode est passive. Afin d'évaluer au mieux cette résistance et son évolution en fonction du pH, nous avons utilisé plusieurs circuits électriques que nous avons choisis les plus simples possibles et établis sur la base des observations expérimentales.

À noter que dans l'ensemble des modèles proposés, nous avons utilisé des CPE (Constant Phase Element) à la place de pures capacités afin d'améliorer les simulations (cf. chapitre 2).

Pour les pH les plus acides et les plus basiques, seule une boucle capacitive a été observée, le circuit électrique utilisé pour simuler ces diagrammes est donc celui présenté Figure 1-22 a) [43].

De pH 3,2 à 5,9, une impédance de diffusion a été observée. Nous avons alors choisi de modéliser ces diagrammes à l'aide du circuit électrique simple présenté Figure 1-22 b) [43] qui est un circuit classique d'un transfert de charge avec une limitation diffusionnelle.

De pH 6,2 à 14, deux boucles capacitives sont observées. Le circuit électrique utilisé pour modéliser les diagrammes dans ce domaine de pH est présenté Figure 1-22 c). Il est caractérisé par deux circuits R//C (résistance et capacité en parallèle) en série. Hill *et al*, [22] ont utilisé un circuit équivalent similaire pour modéliser les mesures de SIE réalisée sur béryllium dans diverses solutions aqueuses. L'un des circuits modélise la couche d'oxyde, le second le transfert de charge. La résistance faradique qui nous intéresse est en

parallèle de la capacité de double couche dont la valeur est généralement comprise entre 10^{-6} et $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Les capacités caractéristiques de couches passives sont généralement plus petites. La simulation des diagrammes permettra donc de distinguer la résistance faradique de la résistance de la couche passive.

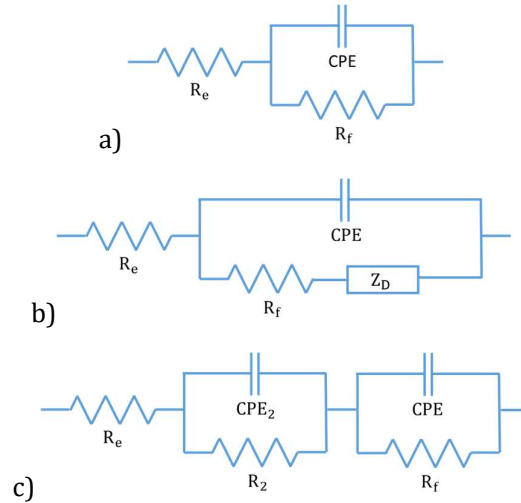


Figure 1-22 : Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique enregistrés sur électrode de Be en solution a) à pH 2 et de pH 6,2 à pH 14 b) de pH 3,2 à pH 5,9 c) à pH 15.

Les mesures d'impédances ont été modélisées à l'aide du logiciel Zview avec les paramètres reportés dans le Tableau F-1 en annexe F. Quelques exemples de simulations réalisées à l'aide du logiciel Zview sont donnés Figure 1-23.

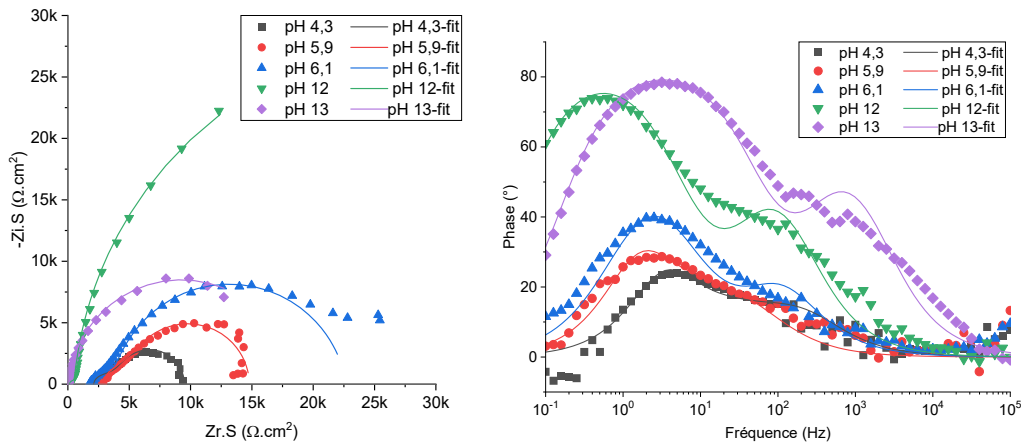


Figure 1-23 : Modélisation des spectres d'impédance électrochimique du béryllium à pH 4,3 - 5,9 - 6,1 - 12 et 13.

La variation de la résistance faradique R_f , déterminée par modélisation des spectres d'impédance électrochimique, en fonction du pH est donnée Figure 1-24. Plusieurs zones sont à distinguer sur cette figure. Pour les pH inférieurs à 6 et supérieur à 14, on observe les plus faibles valeurs de R_f ce qui caractérise un maximum de corrosion. Dans le domaine de

pH compris entre 6 et 14, la résistance R_f est grande et montre un état passif de l'électrode. On note cependant un pic vers pH 12 mettant en évidence une plus forte passivation du béryllium. Ni les calculs thermodynamiques ni l'étude de la variation de pH n'ont permis d'anticiper ce phénomène. Il est peu probable qu'il s'agisse de la formation d'un composé autre que $\text{Be}(\text{OH})_2$, la littérature ne mentionnant pas d'autre hydroxyde de béryllium. Cependant, on peut suggérer une passivation accrue due à une adsorption des hydroxydes à la surface de la couche de passivation et qui apporterait une résistance supplémentaire. Aux pH plus élevés, la stabilité de la couche de $\text{Be}(\text{OH})_2$ diminuant pour former des hydroxydes solubles, ce phénomène disparaît. Le rôle des hydroxydes sur la passivation des couches d'oxydes avait été mis en évidence dans le cas de la corrosion de l'uranium et nous avons montré le caractère protecteur apporté par l'adsorption des hydroxydes [44].

La variation de la résistance faradique R_f avec le pH est donc globalement cohérente avec le diagramme E-pH du béryllium calculé avec les données thermodynamiques les plus récentes : le béryllium est passivé dans un domaine de pH variant de 6 à 12-13 (selon la concentration de béryllium) et subit une corrosion forte de part et d'autre de ce domaine. Ces résultats ont également permis de montrer que la passivation du béryllium est beaucoup plus efficace pour des pH voisins de 12.

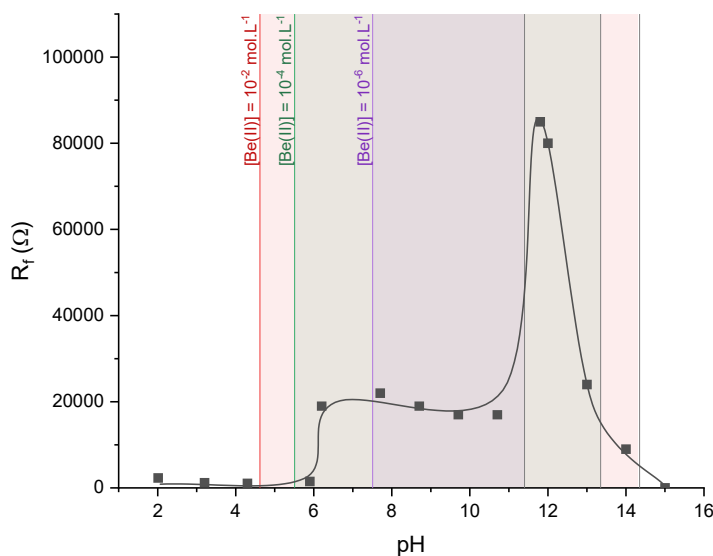


Figure 1-24 : Variation de la résistance faradique R_f du béryllium mesurée par modélisation des spectres d'impédance électrochimique, en fonction du pH. Superposition avec les zones de prédominance de $\text{Be}(\text{OH})_2(\alpha)$ déterminées avec les données thermodynamiques les plus récentes.

CONCLUSION DU CHAPITRE :

Ce chapitre présente un état de l'art sur la réactivité du béryllium en solution aqueuse. Les données thermodynamiques des composés solubles du béryllium, notamment les données les plus récentes de la littérature, publiées par Çevirim-Papaioannou *et al*, [9] ont permis de calculer un nouveau diagramme potentiel-pH différent de celui établi par Pourbaix en 1963 [6]. En effet, la comparaison de ces deux diagrammes E-pH montre notamment un désaccord sur la zone de stabilité de $\text{Be}(\text{OH})_2$ qui permet de protéger le métal de la corrosion. D'après les données thermodynamiques récentes, la zone de stabilité de la phase solide $\text{Be}(\text{OH})_2$ est déplacée vers des pH plus basiques que dans le cas du diagramme de Pourbaix.

Une étude expérimentale a été réalisée afin de déterminer la zone de passivation du béryllium. Cette étude a montré que le béryllium est passivé dans un domaine de pH compris entre 6 et 14 (cette dernière valeur n'ayant pas pu être déterminée avec précision) avec un maximum de passivation à pH 12. Ces observations expérimentales sont en accord avec le diagramme E-pH tracé à partir des données thermodynamiques récentes à l'exception de l'augmentation de la passivation à pH 12.

Ainsi, d'après les données thermodynamiques et les études expérimentales en solution aqueuse, le béryllium serait passivé à pH basique, voire très basique. En tenant compte uniquement du paramètre pH, le conditionnement des déchets nucléaires de béryllium métallique serait donc possible dans des matrices cimentaires ayant une solution porale de pH basique, comme c'est le cas des ciments de type Portland.

CHAPITRE 2. RÉACTIVITÉ DU BÉRYLLIUM DANS LES MATRICES CIMENTAIRES

Le chapitre précédent a montré que la réactivité du béryllium dépend fortement du pH du milieu. Il nous a semblé intéressant de sélectionner des matrices cimentaires permettant d'étudier le conditionnement du béryllium dans une large gamme de pH. Ce chapitre présente l'étude par électrochimie et potentiométrie du comportement du béryllium dans différentes matrices cimentaires dont les solutions porales ont un pH variant de 1 à 14.

Dans ce chapitre, la majorité des réactions chimiques associées à l'hydratation des phases cimentaires sont écrites suivant la notation cimentaire (CCN, Cement Chemistry Notation) afin d'alléger l'écriture des mécanismes. Les principaux oxydes sont répertoriés dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Nom, formule chimique et notation CCN des principaux oxydes utilisés dans ce chapitre.

Nom	Formule	Notation CCN
Alumine	Al_2O_3	A
Oxyde de calcium / Chaux libre	CaO	C
Oxyde de fer (III) / Hématite	Fe_2O_3	F
Eau	H_2O	H
Oxyde de potassium	K_2O	K
Oxyde de magnésium	MgO	M
Silice	SiO_2	S
Trioxyde de soufre	SO_3	Š

1. État de l'art sur les matrices cimentaires

Majoritairement utilisés dans le conditionnement des déchets nucléaires de faible et moyenne activité, les ciments Portland (Ordinary Portland Cement, OPC) possèdent de nombreux avantages comme une grande disponibilité des matières premières, un faible coût, une compatibilité avec une large gamme de déchets (bonne tenue à l'irradiation, précipitation de radionucléides, déchets aqueux, déchets métalliques...) et de bonnes performances mécaniques. Cependant, ils présentent aussi quelques inconvénients : certains déchets ne sont pas compatibles (ex : Al, Cs, Sr, Zn...) et d'autres peuvent interagir avec la matrice et dégrader ses propriétés mécaniques.

Dans ce cas, d'autres matrices cimentaires, telles que les ciments sulfoalumineux, les ciments phosphomagnésiens, les laitiers activés et les ciments brushitiques, peuvent être utilisées pour le conditionnement de déchets incompatibles avec les ciments Portland.

Chaque matrice cimentaire a un mécanisme réactionnel d'hydratation particulier. La variation de la composition de la solution porale dans le temps influence le pH interstitiel

de la matrice. Par conséquent, la réactivité des métaux dépend de la nature du ciment dans lequel ils sont incorporés. Il est donc nécessaire de connaître les propriétés (pH, temps de prise) des potentielles matrices de stockage afin de comprendre et d’anticiper le comportement du béryllium.

1.1. Le ciment Portland (OPC)

Les ciments de type Portland sont préparés à partir de clinker et d’eau. Le clinker Portland est formé à partir d’un mélange d’argile, de sable et de calcaire. Le passage par différents paliers de températures de 100°C à 1450°C permet la formation des différentes phases anhydres qui composent le clinker final : l’alite (Ca_3SiO_6 , noté C_3S), la bélite (Ca_2SiO_4 , noté C_2S), l’aluminat tricalcique ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, noté C_3A) et du calcium alumino-ferrite ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, noté C_4AF) (Tableau 2-2) [45].

Tableau 2-2 : Composition minérale moyenne du clinker Portland (%m) [46].

C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Autres (dont sulfates)
60	16	10	8	6

L’hydratation du clinker conduit majoritairement à la formation des phases hydratées suivantes : de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, noté CH) et des silicates de calcium hydratés ($(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$, noté C-S-H) selon les réactions (2-1) et (2-2), et de l’ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, noté $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_{32}$) selon la réaction (2-3).



Ces ciments présentent de nombreux avantages pour le conditionnement de déchets nucléaires de faible et de moyenne activité, tels que les résines échangeuses d’ions, les boues et concentrats issus du traitement des déchets de longue vie, les effluents aqueux (solutions acides) de moyenne activité et les concentrats d’évaporation [47]. Sa chimie et sa durabilité sont richement documentées, notamment par le retour d’expérience de son utilisation dans le nucléaire et dans le génie civil. Enfin, il y a une grande disponibilité des matières premières qui le composent, il a un faible coût et une mise en œuvre facile.

Cependant, si des interactions déchet-ciment non désirées sont observées (telles que l’inhibition de prise [48], la corrosion du déchet [49]...) il est alors possible de se diriger vers des liants alternatifs qui possèdent une chimie différente.

1.2. Le ciment sulfoalumineux (CSA)

De nos jours, les cimenteries sont responsables de 5% de la totalité du CO₂ produit par l'homme chaque année, principalement à cause de la forte consommation énergétique nécessaire au procédé de clinkerisation du Portland qui nécessite de très hautes températures (jusqu'à 1450°C) [50].

Dans ce contexte, de nouveaux liants ont été élaborés dits « low-CO₂ » en alternative à l'utilisation des OPC, notamment les ciments sulfoalumineux. Appartenant à la famille des liants étringitiques, les ciments sulfoalumineux sont des mélanges constitués de clinker sulfoalumineux dont les phases principales peuvent être la ye'elite (C₄A₃Š), l'alite (C₃S), la bélite (C₂S) ou la sulfopurrite (C₅S₂Š) et d'une source de sulfates, du gypse (CŠH₂) ou de l'anhydrite (CŠ). Dans le cadre de ces travaux, le choix s'est porté sur un ciment sulfoalumineux béliitique.

Le clinker sulfoalumineux béliitique est composé principalement des mêmes oxydes que le clinker Portland : de la chaux libre (C), de la bélite (C₂S), du calcium aluminoferrite (C₄AF), d'une source de sulfate (anhydrite CaSO₄, noté CŠ ou gypse CaSO₄ · 2H₂O, noté CŠH₂) et de la ye'elite (Ca₄Al₆O₁₂SO₄, noté C₄A₃Š) (Tableau 2-3).

Tableau 2-3 : Comparaison des phases minérales des ciments sulfoalumineux et des ciments Portland, avec y = 0 pour l'anhydrite ou 2 pour le gypse [51].

	C	C ₂ S	C ₄ AF	CŠH _y	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ A ₃ Š
Ciment sulfoalumineux béliitique	✓	✓	✓	✓	✗	Traces	✓
Ciment Portland	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗

L'hydratation du clinker sulfoalumineux est plus complexe que le clinker Portland, avec la formation d'une variété de phases dépendant de la composition en gypse et du clinker (Tableau 2-4 et Tableau 2-5).

L'étringite (C₃A · 3CŠH₃₂), principal hydrate formé dans les ciments sulfoalumineux possède un fort potentiel à la substitution dans sa maille cristalline. Les ions trivalents Al(III) peuvent être substitués par Fe(III), Cr(III) et Mn(III) alors que les ions Mg(II), Mn(II), Fe(II), Co(II) et Ni(II) peuvent se substituer aux ions Ca(II) [52]. De nombreuses études sur les ciments sulfoalumineux ont montré une bonne compatibilité chimique avec les métaux lourds (Zn, Pb, Cr, Cu, Cd) [52]–[54].

Tableau 2-4 : Hydratation de la ye'elinite en fonction de la composition en gypse et portlandite.

Conditions	Réaction (notations cimentaires)	
✗ Gypse ✗ Portlandite	$C_4A_3\check{S} + 18H \rightarrow C_4A\check{S}H_{12} + 2AH_3$	(2-4)
✗ Gypse ✓ Portlandite	$C_4A_3\check{S} + 7CH + xH \rightarrow C_3AH_6 + 2(C_3A \cdot \frac{1}{2}C\check{S} \cdot \frac{1}{2}CH \cdot H_x)$	(2-5)
✓ Gypse (faibles qtés) ✗ Portlandite	$2C_4A_3\check{S} + 2C\check{S}H_2 + 52H \rightarrow C_3A \cdot 3C\check{S}nH_{32} + C_4A\check{S} \cdot H_{12} + 4AH_3$	(2-6)
✓ Gypse (fortes qtés) ✗ Portlandite	$C_4A_3\check{S} + 2C\check{S}H_2 + 34H \rightarrow C_3A \cdot 3C\check{S}H_{32} + 2AH_3$	(2-7)
✓ Gypse ✓ Portlandite	$C_4A_3\check{S} + 8C\check{S}H_2 + 6CH + 74H \rightarrow 3(C_3A \cdot 3C\check{S}H_{32})$	(2-8)

Tableau 2-5 : Hydratation des aluminates de calcium et des ferrites.

Conditions	Réactions (notations cimentaires)	
✗ Sulfates	$C_{12}A_7 + 75H \rightarrow 7CAH_{10} + 5CH$	(2-9)
	$CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$	(2-10)
	$2CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 + AH_3 + 9H$	(2-11)
	$3C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + AH_3 + 7H$	(2-12)
	$2C_2(A, F) + 16H \rightarrow C_4(A, F)H_{13} + (A, F)H_3$	(2-13)
	$C_4(A, F)H_{13} \rightarrow C_3(A, F)H_6 + CH + 6H$	(2-14)
✓ Sulfates	$3CA + 3C\check{S}H_2 + 32H \rightarrow C_3A \cdot 3C\check{S}H_{32} + 2AH_3$	(2-15)
	$C_{12}A_7 + 12C\check{S}H_2 + 113H \rightarrow 4C_3A \cdot 3C\check{S}H_{32} + 3AH_3$	(2-16)
	$3C_2(A, F) + 6C\check{S}H_2 + 55H \rightarrow 2C_3(A, F) \cdot 3C\check{S}H_{32} + (A, F)H_3$	(2-17)

Ambroise *et al*, proposent de valoriser les déchets de chantiers de démolition contenant du sulfate de calcium pollué comme apport de sulfates pour l'hydratation des ciments sulfoalumineux [55].

Berger [56] montre dans ses travaux que la rétention du zinc (II) dans les ciments sulfoalumineux est principalement due à une adsorption à la surface des AH_3 par une liaison Zn-O-Al et non par une substitution des ions Ca(II) comme proposé par Albino *et al*, [52].

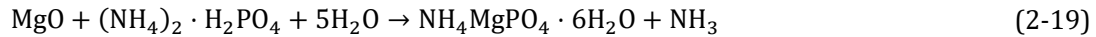
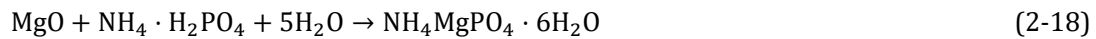
Enfin, Champenois [48] a montré que l'incorporation de bore (III) dans les ciments sulfoalumineux menait 1) à l'inclusion de borate dans la maille ettringitique pour former des phases boro-AFt de structure dépendante de la quantité de gypse et 2) à une

augmentation de la cinétique d'hydratation due principalement à la formation de phases transitoires supplémentaires.

1.3. Le ciment phosphomagnésien (MKP)

Depuis ces 20 dernières années, les ciments phosphomagnésiens sont de plus en plus étudiés et utilisés pour une application dans le génie civil grâce entre autres à sa faible variation volumique et son adhérence aux bétons de construction [57]–[59], pour la réalisation de ciments dentaires du fait de sa biocompatibilité [60] ainsi que pour le conditionnement de déchets chimiques toxiques (Hg, Pb, Cd, Cs... [61]–[63]) et de déchets nucléaires réactifs tels que l'uranium [64] et l'aluminium [49].

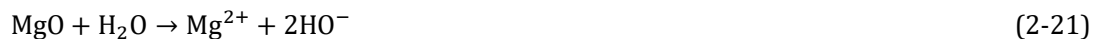
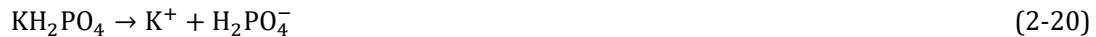
Ces ciments sont préparés à partir d'oxyde de magnésium et d'un acide phosphaté. Les acides phosphatés les plus utilisés sont les phosphate d'ammonium ($\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$ et $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{HPO}_4$) qui avec MgO vont former principalement de la struvite ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) selon les réactions :



D'autres phases secondaires telles que la dittmarite ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), la schertelite ($(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), la newberyite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et la phase $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ peuvent être observées [49].

La réaction (2-19) entre MgO et $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{HPO}_4$ a le désavantage de former de l'ammoniac (NH_3). La production d'ammoniac peut être évitée en substituant les phosphates d'ammonium par un phosphate alcalin type NaH_2PO_4 ou KH_2PO_4 [65].

La dissolution du phosphate de potassium et de l'oxyde de magnésium (réactions (2-20) et (2-21)) mène à la formation de K-struvite ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de newberyite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [57] qui entraînent le durcissement de la matrice [49].



L'ajout d'acide borique dans la formulation peut être intéressant afin de retarder la prise du ciment et d'avoir une meilleure ouvrabilité [49].

De nombreuses études ont montré l'intérêt des ciments phosphomagnésiens pour le traitement et la rétention de déchets (solides ou liquides) contenant des métaux lourds [66]. Buj *et al*, ont montré une bonne résistance à la lixiviation dans les ciments phosphomagnésiens contenant des composés tels que : Cd(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ou Zn(II) [66].

Ribeiro *et al*, [67] ont montré qu'il était également possible d'incorporer directement des déchets métalliques sous forme de poudre issus de l'industrie automobile (Ba, Cd, Pb, Cu, Se, Na, Zn, CN, Cl...) dans les ciments phosphomagnésiens. Leurs essais ont montré une bonne résistance à la lixiviation et l'absence de précipitation de phases secondaires dues à l'incorporation des déchets.

Avec un pH interstitiel faiblement basique à neutre, les MKP permettent de conditionner certains métaux, tels que l'aluminium, tout en minimisant leur corrosion et la production de H₂ [49].

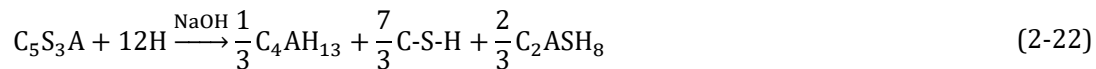
Plus récemment, Farcy [68] a montré que les ciments phosphomagnésiens ont une bonne compatibilité avec le piègeur d'hydrogène γ -MnO₂/Ag₂O. Cela ouvre une nouvelle voie de traitement pour les métaux se corrodant dans une matrice phosphomagnésienne.

1.4. Le laitier activé (L. Act)

Le laitier de haut fourneau est un sous-produit de la fabrication de la fonte dans les hauts fourneaux. Pour 1000 kg de fonte fabriquée, en moyenne 270 kg de laitier est produit [69].

Selon la méthode de refroidissement, trois types de laitier peuvent être obtenus : un laitier cristallisé (refroidissement lent à l'air), très peu réactif, qui peut être utilisé comme agrégat, un laitier granulé vitrifié (refroidissement rapide à l'eau) avec une réactivité proche de celle des ciments et des pouzzolanes, qui peut être utilisé dans la formulation de liants hydrauliques et un laitier expansé vitrifié (refroidissement rapide à l'air), composé de nodules de laitier cristallisé ($\emptyset > 10$ mm) et de fines particules de laitier totalement vitrifié ($\emptyset < 10$ mm) très peu réactif [70]–[72].

Les laitiers granulés vitrifiés sont très peu solubles dans l'eau. Leur dissolution nécessite l'ajout d'un activateur basique (solution alcaline, chaux, ciment Portland) et conduit à la précipitation de C-S-H, de C₄AH₁₃ et de C₂ASH₈ selon la réaction (2-22) [70]. Dans les laitiers riches en magnésium, la formation d'hydrotalcite (Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆ · 4H₂O) est également observée [70].



De nombreuses autres phases peuvent également se former, dépendant des réactifs, du vieillissement de la matrice, de la température et de la nature chimique de la solution d'activation [73].

Les laitiers activés ont montré un intérêt pour l'immobilisation de métaux lourds en phase solide tels que As, Cd, Cr, Hg, Pb, Zn, Cs et Sr [74]–[76].

Chartier *et al*, ont étudié le comportement des gaines MgZr-graphite et MgZn-graphite, issues du démantèlement des anciens réacteurs nucléaires UNGG, dans plusieurs matrices

[77]. Les auteurs ont montré que ces deux alliages de magnésium sont très peu réactifs dans le laitier activé à la soude.

1.5. Le ciment brushitique (WOL)

Dans le domaine du nucléaire, les problématiques liées aux effluents acides, incompatibles avec les matrices cimentaires dont la solution porale présente un pH interstitiel basique, ont mené une réflexion ces dernières années sur la compatibilité entre les ciments phosphocalciques (pH interstitiel < 6) et ces déchets [78], [79]. Les ciments phosphocalciques ont une porosité et des résistances mécaniques proches de celles des céramiques et des mécanismes d'hydratation et de durcissement comparables aux ciments [78], [80].

Les ciments phosphocalciques s'hydratent selon un processus de dissolution – précipitation en milieu acide, mettant en jeu deux ou plusieurs précurseurs présents dans le ciment anhydre. Lors de l'hydratation, les précurseurs les plus solubles se dissolvent pour former d'autres orthophosphates thermodynamiquement plus stables. L'enchevêtrement de ces nouvelles phases mène à la prise du ciment.

Dans le cadre du conditionnement de déchets acides, un seul type de formulation de ciment phosphocalcique a été répertorié. Il s'agit d'un ciment brushitique ayant comme précurseur la wollastonite (CaSiO_3). La wollastonite est dissoute dans une solution d'acide phosphorique et de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) afin de former de la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de la silice [78], [81], [82].

La structure cristalline de la brushite permet une substitution de Ca(II) par Mg(II), Sr(II), Ni(II) et Zn(II) et pourrait être utilisée pour les effluents acides pollués par des ces éléments.

1.6. Évolution du pH interstitiel des différentes matrices cimentaires

Lors des différents processus d'hydratation décrits précédemment, le pH de la solution interstitielle cimentaire évolue constamment selon les phases qui se dissolvent et celles qui précipitent. D'après la littérature, les gammes de pH des cinq types de ciments sélectionnés pour cette étude sont présentées Figure 2-1.

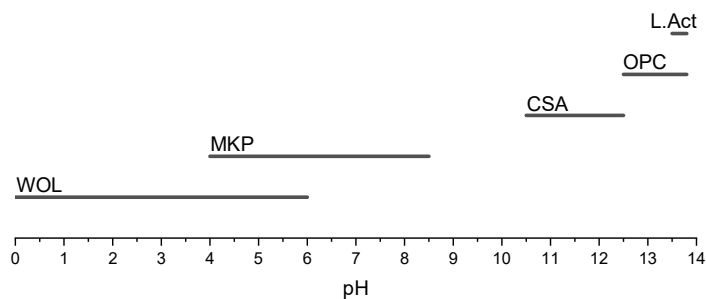


Figure 2-1 : Gamme de pH des solutions interstitielles des ciments sélectionnés.

Les ciments brushitiques étant principalement activés avec des solutions d'acide phosphorique concentrées, la solution porale aux premiers instants est très acide. Laniesso montre que l'acidité de la solution porale augmente jusqu'à pH 6, principalement à cause de l'hydratation de la wollastonite [78].

L'évolution du pH d'un ciment phosphomagnésien ($Mg/P = 1$, $E/C = 1$) varie selon l'ajout ou non d'acide borique. Sans acide borique, le pH évolue de pH 4 à pH 8-8,5 (au bout de 2h30) alors qu'un ajout d'acide borique (417 mmol. L^{-1}) va mener à un plateau à pH 7,5 après une vingtaine d'heures. [49]

Le pH interstitiel initial d'un ciment sulfoalumineux est de pH 10,5. Par la suite il augmente et se stabilise aux alentours de 12,5 à partir de 2h [83].

Le pH d'un ciment Portland est généralement proche de 12,5 dans les premières heures. Il augmente ensuite jusqu'à pH 13-13,2 au premier jour puis continue de croître lors de la période de durcissement pour se stabiliser entre 13,5 et 13,8 [83].

Song *et al*, [84] montrent qu'avec une activation à la soude 1M, le pH d'un laitier activé varie très peu, entre 13,5 et 13,8. Toutefois, les mesures ayant été faites avec un pH-mètre sans prendre en compte la force ionique, les mesures à fort pH (> 13) peuvent être discutées.

Nous avons vu dans le chapitre précédent l'importance du pH sur la corrosion du béryllium métallique. Cinq matrices cimentaires ont été sélectionnées pour permettre une étude sur une gamme de pH la plus large possible (Figure 2-1):

- Un ciment brushitique à base de wollastonite : pH entre 0 et 6
- Un ciment phosphomagnésien avec de l'acide borique : pH entre 4 et 8,5
- Un ciment sulfoalumineux : pH entre 9,5 et 12,5
- Un ciment Portland : pH entre 12 et 14
- Un laitier activé à la soude ($1M \equiv \text{pH } 14$) : pH à 13,5

2. Composition et caractéristiques des matrices cimentaires sélectionnées pour cette étude

2.1. Composition des matrices cimentaires sélectionnées

À l'issue de l'étude bibliographique et afin d'étudier différents domaines de pH, 5 matrices cimentaires ont été retenues.

Le ciment brushitique à base de wollastonite (WOL)

Le ciment brushitique utilisé est un ciment à base de Wollastonite commercialisé par Sulitec sous le nom de Fotimine. Il est composé de deux produits : la poudre Fotimine A

Chapitre 2 – Réactivité du béryllium dans les matrices cimentaires

(composition détaillée dans le Tableau D-1 en annexe D) et la solution Fotimine B ($[H_3PO_4] = 9.3 \pm 0,5 \text{ mol. L}^{-1}$, $[Na_2B_4O_7] = 0,15 \pm 0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ [78]) à mélanger selon le ratio B/A = 1,25/1.

Le ciment phosphomagnésien (MKP)

La formulation du ciment phosphomagnésien est présentée dans le Tableau 2-6. La quantité d'acide borique $B(OH)_3$ est calculée par rapport à la masse de liant : $MgO + KH_2PO_4$. Les détails sur la provenance des matières premières et leur pureté sont présentés dans le Tableau D-2 en annexe D. La composition chimique détaillée des cendres volantes est également présentée en Tableau D-3 en annexe D.

Tableau 2-6 : Formulation du clinker phosphomagnésien.

Matière première	MgO	KH_2PO_4	Sable Mios	Cendres Volantes	$B(OH)_3$
Proportion (%m)	7,6	25,7	33,3	33,3	2 ^a

$$a : m(B(OH)_3) / (m(MgO) + m(KH_2PO_4))$$

Le ciment sulfoalumineux (CSA)

Le ciment sulfoalumineux utilisé est un ciment sulfoalumineux bélitique commercialisé par Vicat sous le nom Alpenat. Il est composé de deux produits : le clinker et l'anhydrite avec un rapport massique clinker/anhydrite = 80/20. Les détails de la composition chimique et de la répartition minérale du clinker sont présentés dans les Tableau D-4 et Tableau D-5 en annexe D. L'anhydrite, quant à elle, a une pureté supérieure à 85%. Le rapport E/C pour ce ciment est de 0,55.

Le ciment Portland (OCP)

Le clinker utilisé est un ciment CEM I 52.5N PM-ES produit par Lafarge et provenant de l'usine du Teil. Les détails de la composition chimique et de la répartition minérale du clinker sont présentés dans les Tableau D-6 et Tableau D-7 en annexe D. Le rapport eau/ciment (E/C) pour ce clinker est $E/C = 0,40$.

Le laitier activé (L.Act)

Le laitier utilisé est un laitier granulé Ecocem. Sa composition est donnée dans le Tableau D-3 en annexe D. Le laitier est activé à la soude avec un rapport massique Laitier/NaOH = 95/5 et un $E/C = 0,5$. La solution d'activation est préparée en solubilisant préalablement la soude dans l'eau de gâchage.

2.2. Temps de prise des matrices

Le temps de prise est un facteur à prendre en compte pour l'étude du comportement du déchet métallique dans la matrice. En effet, tant que le ciment est sous forme de pâte, la quantité d'eau cimentaire disponible est plus importante qu'après la phase de durcissement. Une réactivité plus forte des déchets métalliques avant la prise de chaque matrice cimentaire, donc au cours des premières heures de contact, peut donc être observée.

Les temps de prise ont été mesurés avec un prisomètre Vicat (Figure 2-2). L'appareil est constitué d'une aiguille de 1 mm² de surface et pesant 300 g. L'aiguille s'enfonce à intervalles de temps réguliers ($t = 15$ min) dans un moule conique de 40 mm de haut rempli de ciment. Dans notre cas, le début de prise est considéré quand $d > 5$ mm et la fin de prise quand $d > 35$ mm où d est la distance entre l'aiguille et le fond de l'échantillon.

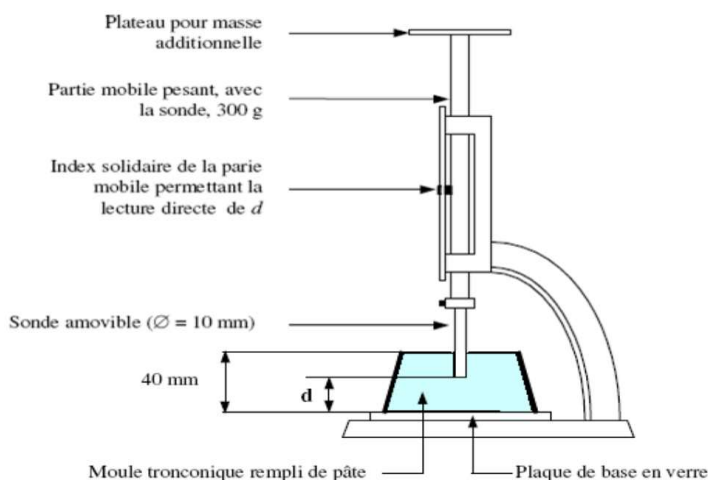


Figure 2-2 : Schéma d'un prisomètre Vicat

La Figure 2-3 présente l'évolution de d en fonction du temps pour les 5 matrices étudiées. Les 5 matrices ont un temps de prise inférieur à 6 h. On observe que le laitier activé et le ciment sulfoalumineux ont tous les deux un début de prise à 80 min et une fin de prise à 90 min. Le ciment brushitique a une prise rapide à environ 160 min. Le ciment Portland a une prise plus lente, qui commence vers 150 min et se termine vers 250 min. Le ciment phosphomagnésien est le plus lent à réagir : le début de prise a lieu à 180 min et la fin à 340 min.

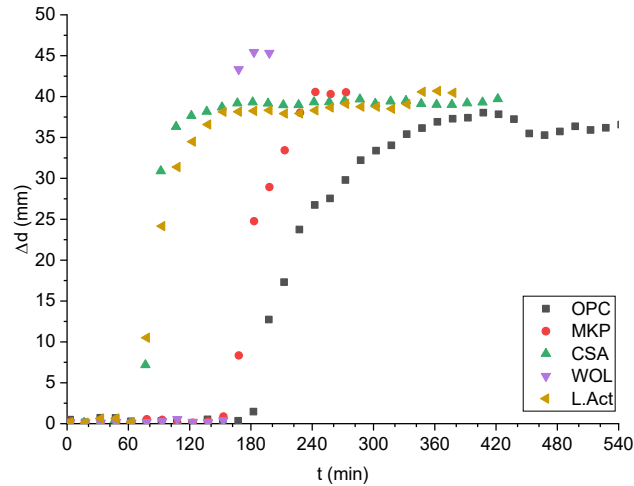


Figure 2-3 : Temps de prise Vicat des différentes matrices cimentaires étudiées

2.3. Mesure du pH interstitiel des matrices cimentaires en fonction du temps de vieillissement

La mesure du pH des solutions interstitielles des 5 ciments a été réalisée selon un protocole reporté dans la référence [85] : 300 g de ciments sont préparés et divisés en échantillons d'environ 30 g dans des flacons de 50 mL fermés hermétiquement. Les échantillons sont conservés à température ambiante ($21^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) pendant des durées de 30 minutes à 28 jours. À chaque échéance de mesure, l'échantillon est broyé (poudres < 1mm), pesé précisément et mis en suspension dans de l'eau déminéralisée avec un rapport massique ciment/eau = 1. L'échantillon est ensuite agité pendant 5 minutes avant de mesurer le pH de la suspension. Pour le laitier activé, une dilution en masse de 100 de la suspension dans de l'eau déminéralisée a été réalisée pour mesurer un pH compris dans la gamme de mesure du pH-mètre.

La Figure 2-4 présente la variation du pH de la solution interstitielle des 5 matrices cimentaires en fonction du temps.

Le ciment brushitique (WOL) a une solution interstitielle acide ayant un pH égal à 1,8 aux premières heures, et qui évolue jusqu'à 6,4 sur le long terme. Le ciment phosphomagnésien (MKP) a un pH interstitiel neutre variant de 5,6 à 8,4. Dans le domaine des solutions basiques, le ciment sulfoalumineux (CSA) a une solution interstitielle de pH variant de 10,9 à 12,3, le ciment de Portland (OPC) de 12,5 à 12,9 et le laitier activé (L.Act) de 13,8 à 12,9. Ces mesures sont du même ordre de grandeur que les données reportées de la littérature (Figure 2-5).

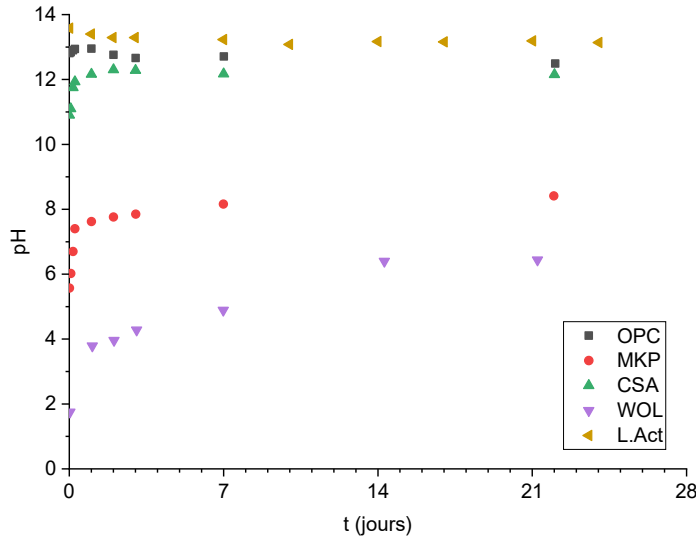


Figure 2-4 : Variation du pH interstitiel en fonction du temps de vieillissement des 5 matrices cimentaires sélectionnées pour l'étude, ciment Portland (OPC), phosphomagnésien (MKP), sulfoalumineux (CSA), wollastonite (WOL) et laitier activé (L.Act).

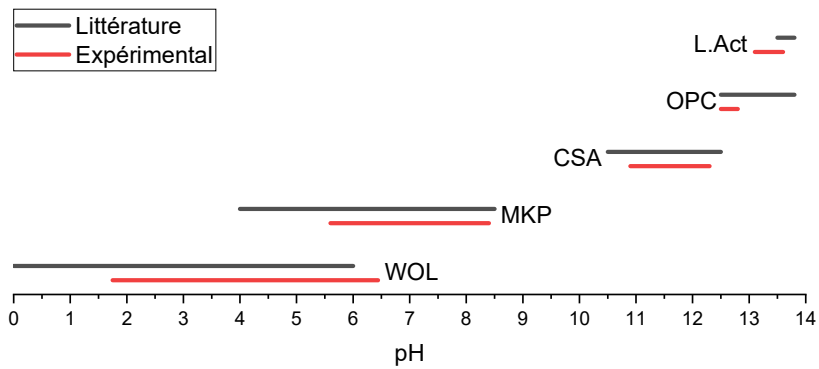


Figure 2-5 : Comparaison des pH interstitiels expérimentaux et reportés dans la littérature des différentes matrices utilisées dans cette étude.

L'évolution du pH de l'eau porale des matrices cimentaires est liée aux réactions d'hydratation ayant lieu lors de la prise des ciments. Quand un composé métallique tel que le béryllium est introduit dans ces matrices, la réaction de corrosion provoque également une variation du pH comme nous l'avons indiqué chapitre 1. Dans cette partie, les variations de pH dues à la réactivité du béryllium sont négligées. En effet, le rapport volumique Ciment/Métal étant supérieur à 1000, on peut considérer que la variation de pH est uniquement liée à la prise du ciment.

L'étude bibliographique des matrices cimentaires a permis de sélectionner 5 types de ciments ayant des solutions interstitielles de pH très acide à très basique (Figure 2-1).

Les mesures de temps de prise Vicat effectuées sur les matrices sélectionnées montrent que les 5 matrices choisies ont un temps de prise inférieur à 6 h. Toutes les mesures électrochimiques sur ciment hydraté ont été réalisées à partir de 1 j après la prise des

ciments, alors que les mesures de μGC ont été effectuées dès l’immersion du déchet dans la matrice cimentaire afin d’avoir des informations sur la corrosion aux temps courts, avant la prise du ciment.

En superposant les mesures de pH des solutions porales des 5 matrices cimentaires et les deux zones de stabilité thermodynamique de l’hydroxyde de béryllium $\text{Be}(\text{OH})_2$ calculées au chapitre 1 (Figure 2-6), il est possible de prévoir le comportement du béryllium dans chacune des matrices.

En considérant les calculs effectués par Pourbaix, le béryllium serait passivé dans le ciment MKP. Il se corroderait fortement durant les premières heures dans le ciment WOL, jusqu’à ce que le pH interstitiel de la matrice soit supérieur à 3, puis se passiverait. Enfin, le béryllium serait partiellement corrodé dans le ciment CSA et totalement corrodé dans les ciments OPC et L.Act.

D’après les données thermodynamiques récentes, le béryllium serait passivé dans le MKP, l’OPC et le CSA. Par contre, Be serait corrodé dans le ciment WOL tant que le pH interstitiel est inférieur à 5,5 c’est-à-dire pendant 7j puis l’hydroxyde se formerait permettant une passivation du métal à plus long terme. Dans le ciment L.Act, il serait également corrodé pendant les premières heures, jusqu’à ce que le pH diminue en dessous de 13,5.

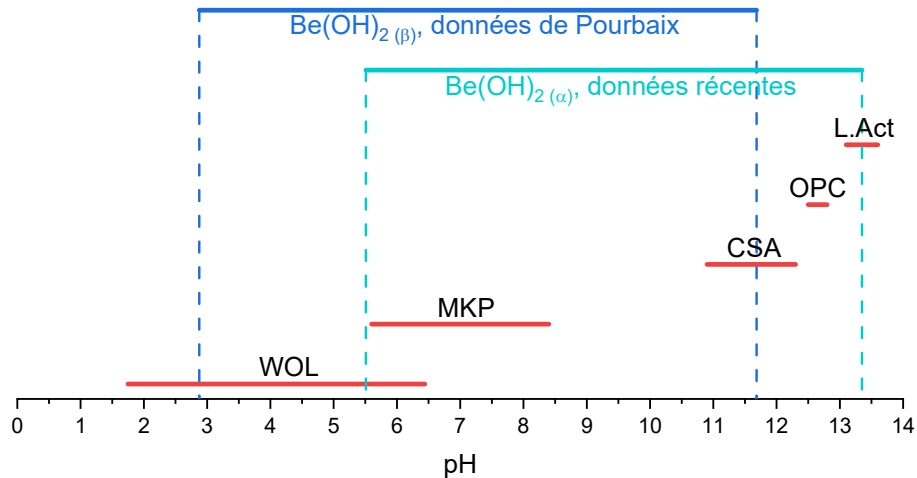


Figure 2-6 : pH interstitiel des matrices sélectionnées et zones de pH de stabilité de $\text{Be}(\text{OH})_2$ calculées dans le chapitre 1 avec différentes données thermodynamiques ($C = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)

3. Étude qualitative du comportement du béryllium dans les matrices cimentaires

3.1. Choix des techniques expérimentales pour l'étude de la réactivité du béryllium

3.1.1. Techniques pour l'étude de la corrosion d'un métal

De nombreuses techniques existent pour déterminer les mécanismes réactionnels et les cinétiques des réactions de corrosion. Toutes ces techniques sont généralement complémentaires, apportant différentes informations, et ont leurs avantages mais aussi leurs inconvénients.

La gravimétrie est la technique la plus classique des études de corrosion. Assez simple à mettre en place, elle permet de déterminer les vitesses de corrosion des métaux en solution selon leur gain (précipitation d'oxyde/hydroxyde à la surface du métal) ou leur perte de masse (dissolution du métal en solution). Pour l'étude de la corrosion du béryllium, cette technique s'avère difficile à mettre en place à cause de la faible masse molaire du béryllium ($M_{\text{Be}} = 9 \text{ g. mol}^{-1}$). En effet, plus le métal est léger, plus la quantité de métal nécessaire pour observer une variation de masse est élevée : la consommation de 10^{-3} mol de béryllium correspond à 9 mg alors que 10^{-3} mol de zinc correspond à 65,5 mg. Cette méthode est très bien adaptée pour l'étude de la corrosion des métaux en solution afin de déterminer rapidement les cinétiques de corrosion. La gravimétrie est plus difficile à mettre en place pour les échantillons en matrice cimentaire mais n'est pas impossible [86]. Elle nécessite une étape supplémentaire afin d'extraire l'échantillon du ciment en prenant soin de ne pas retirer la potentielle couche formée à la surface du métal. L'analyse des solutions par ICP/AES est généralement utilisée en complément de la gravimétrie pour déterminer la quantité de métal oxydé en solution.

Différentes techniques de caractérisation de surface sont utilisées pour identifier les phases solides formées et ainsi pour proposer un mécanisme réactionnel. Dans certains cas, les cinétiques de corrosion peuvent être déterminées par mesure de la variation de l'épaisseur des couches formées en fonction du temps. Les spectroscopies infrarouge (IR) et Raman permettent de déterminer les produits de corrosion par identification des liaisons chimiques. La microscopie électronique à balayage permet d'étudier la morphologie des phases formées (épaisseurs de couches, corrosion par piqûre ou sur les joints de grains...). Couplée à des techniques d'identification, comme la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ou la spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) il est possible de déterminer la formule chimique des produits de corrosion formés et de comparer les résultats avec ceux obtenus par IR ou Raman. Dans le cas du béryllium, la mise en œuvre de ces techniques est possible mais délicate à cause du risque de production de poussières lors

de la manipulation et de la préparation des échantillons (coupes, polissage...). Enfin, toutes ces techniques d'analyse nécessitent autant d'échantillons que de durées d'immersion.

La corrosion étant une réaction d'oxydo-réduction, les techniques électrochimiques sont bien adaptées à son étude. Elles permettent de déterminer les mécanismes réactionnels et les vitesses de corrosion. De plus, certaines techniques ont l'avantage d'utiliser un échantillon unique pour toute la durée de l'étude, quand les mesures sont réalisées au voisinage du potentiel d'équilibre. L'une des principales limites de ces techniques est que les résultats dépendent de l'état de surface de l'électrode. Malgré une préparation minutieuse des surfaces des échantillons, une forte corrosion de l'électrode peut provoquer des variations de surface assez importantes qui ne sont pas contrôlables. Les produits de corrosion gazeux (H_2 dans notre cas) peuvent être également problématiques si les bulles formées restent adsorbées à la surface de l'électrode, réduisant ainsi sa surface de contact avec le milieu oxydant.

Dans le cas d'une corrosion, comme nous l'avons observé dans le chapitre 1, le suivi du pH permet de déterminer les variations de concentrations en ions H^+ et OH^- en solution et d'en déduire la quantité de métal qui a réagi de t_0 à l'instant t de la mesure. Ces variations de pH ne sont observables dans les zones de forte corrosion où la production d'ions H^+ ou OH^- est très élevée, ainsi que dans les solutions avec peu d'ions H^+ et OH^- . Ces mesures sont limitées à une gamme de pH comprise entre 2 et 13 et ne sont pas adaptées aux solutions avec une force ionique élevée car la force ionique influence directement l'activité des ions en solution. Enfin, il n'est pas possible de suivre par pH-métrie directe l'évolution de la corrosion dans les milieux solides comme dans les ciments car le pH des ciments varie tout au long de l'hydratation.

Enfin, dans le cas d'une corrosion aqueuse, la réduction de l'eau produit de l'hydrogène (1-6). La production de $H_2(g)$ peut alors être suivie sur une longue période par chromatographie en phase gazeuse, avec un seul échantillon. Par contre, cette méthode ne peut être appliquée que pour étudier les réactions de corrosion conduisant à la formation d'un gaz, comme dans le cas de la corrosion aqueuse.

Dans le cadre de cette étude, la manipulation du béryllium imposant de nombreuses contraintes, les techniques à échantillon unique ont été favorisées pour limiter le nombre d'échantillons. L'électrochimie et la micro-chromatographie gazeuse ont été retenues pour étudier la corrosion du béryllium dans les matrices cimentaires. Les expériences sont réalisées avec des fils de béryllium non polis mais décapés chimiquement.

3.1.2. Les méthodes électrochimiques pour l'étude de la corrosion des métaux

Une des méthodes les plus utilisées pour étudier la corrosion des métaux est la voltammétrie. La voltammétrie consiste à faire varier linéairement avec le temps le

potentiel appliqué à une électrode de travail. Le courant I est alors mesuré en fonction du temps et les voltammogrammes $I = f(E)$ peuvent être tracés.

Afin d'étudier les phénomènes de corrosion, la représentation de Tafel représentant $\log(I) = f(E)$ est généralement utilisée et l'extrapolation des pentes de Tafel permet de déterminer le courant de corrosion. Cependant, l'extrapolation de Tafel nécessite un balayage sur un large domaine de potentiels autour de l'OCP ce qui modifie l'interface métal-ciment. De plus, des erreurs d'extrapolation peuvent être commises lorsque la résistance de l'électrolyte est grande, ce qui est le cas dans un ciment. La Figure 2-7 montre le calcul du courant de corrosion à partir d'extrapolations de Tafel avec des résistances d'électrolyte égales à 0Ω (courbe A), 1Ω (courbe B) et 100Ω (courbe C). Le plateau observé sur la branche anodique permet de déterminer le courant de corrosion lorsque la résistance de l'électrolyte est faible (courbes A et B). Lorsque la résistance de l'électrolyte augmente, il devient impossible de mesurer ce plateau et par conséquent de déterminer le courant de corrosion (courbe C). Il est alors nécessaire d'extrapoler les droites de Tafel afin de déterminer le courant de corrosion. Dans ce cas, on observe que le courant de corrosion déterminé par extrapolation des pentes de Tafel ($I_{\text{corr}}^{\text{exp}}$) est fortement différent de celui théorique (I_{corr}) [87].

Les ciments ayant une résistance électrolytique élevée, l'acquisition des courbes de Tafel n'est pas adaptée pour étudier la corrosion du béryllium dans les matrices cimentaires.

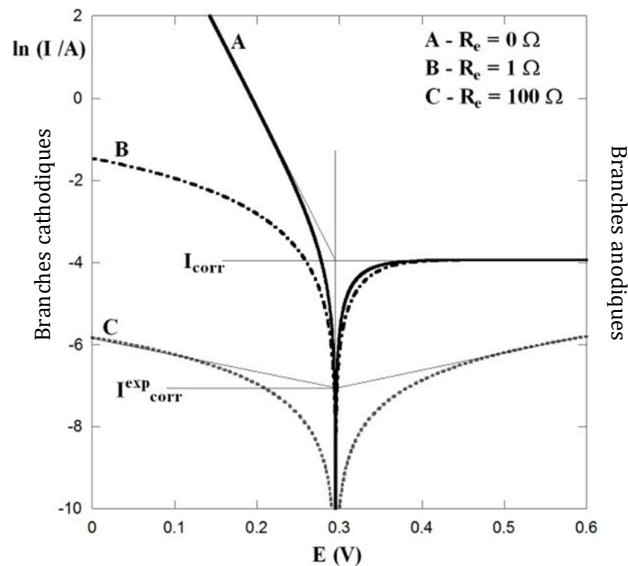


Figure 2-7 : Extrapolation des courbes de Tafel dans le cas d'une corrosion d'un métal dans des milieu avec différentes résistance d'électrolyte ($A = 0 \Omega$, $B = 1 \Omega$ et $C = 100 \Omega$) [87].

Le potentiel mesuré à l'interface électrode de travail-électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est appelé potentiel à courant nul (OCP pour open circuit potential) ou potentiel de corrosion lorsqu'une réaction de corrosion a lieu à cette interface.

Ce potentiel dépend des paramètres expérimentaux (P, T...), de la nature de l'électrode et du milieu dans lequel l'électrode est immergée. La mesure de l'OCP permet de caractériser qualitativement la réaction redox ayant lieu à l'électrode de travail. Dans le cas d'une corrosion aqueuse, l'OCP dépend des potentiels standards des réactions d'oxydation du béryllium et de réduction de l'eau et de la cinétique de corrosion. En cas de corrosion aqueuse, la corrosion est souvent contrôlée par la réaction d'oxydation (aucune limitation dans la réduction de l'eau). Ainsi que l'illustre la Figure 2-8, un courant anodique plus faible ($I_{an}(2)$) correspond à une valeur d'OCP plus grande ($E_{corr}(2)$). Cette technique donne des indications sur la réaction de corrosion qui a lieu à l'interface mais ne permet pas de calculer les cinétiques de corrosion.

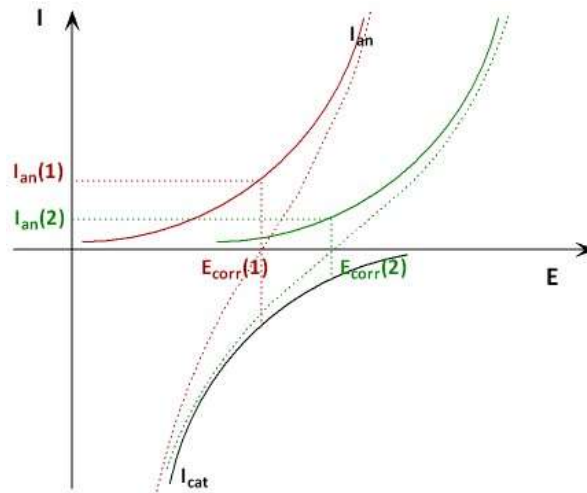


Figure 2-8 : Évolution de E_{corr} (= OCP) en fonction du courant anodique.

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à surimposer à une tension E constante une tension sinusoïdale $\Delta E(t)$ de fréquence f et de faible amplitude :

$$E(t) = E + \Delta E(t) = E + \Delta E \sin(2\pi f t) \quad (2-23)$$

$$\text{avec } f = \frac{\omega}{2\pi} \quad (2-24)$$

La réponse mesurée est un courant $I(t)$ composé d'un courant stationnaire I auquel s'ajoute un courant alternatif $\Delta I(t)$ sinusoïdal de même fréquence f et avec un déphasage φ :

$$I(t) = I + \Delta I(t) = I + \Delta I \sin(2\pi f t + \varphi) \quad (2-25)$$

L'impédance électrochimique Z est définie selon la relation (2-26) en appliquant la transformée de Laplace aux fonction $E(t)$ et $I(t)$.

$$Z = \frac{L_t[E(t)]}{L_t[I(t)]} \quad (2-26)$$

Que l'on note par :

$$Z = \frac{\overline{\Delta E}}{\overline{\Delta I}} \quad (2-27)$$

L'impédance Z est une valeur complexe dont le module $|Z|$ et l'argument φ sont exprimés selon les relations :

$$Z = Z_r + iZ_i \quad (2-28)$$

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} \quad (2-29)$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{Z_i}{Z_r}\right) \quad (2-30)$$

Expérimentalement, les valeurs d'impédance électrochimique mesurées sur la gamme de fréquences étudiée sont généralement représentées par la partie imaginaire (Z_i) en fonction de la partie réelle (Z_r) dans un plan complexe. Cette représentation porte le nom de diagramme de Nyquist. Ils sont toujours complétés par les diagrammes de Bode qui représentent la phase φ (diagramme de Bode en phase) ou le logarithme du module d'impédance (diagramme de Bode en module) en fonction du logarithme de la fréquence.

Le courant qui traverse une cellule électrochimique est constitué de deux composantes : un courant capacitif et un courant faradique. En solution, l'impédance électrochimique mesurée est équivalente à un circuit électrique (Figure 2-9) dans lequel R_e est la résistance de l'électrolyte, C_d la capacité de double couche et Z_f l'impédance faradique caractérisant la réaction électrochimique ayant lieu à l'interface de l'électrode de travail.

La résistance électrolytique R_e caractérise le milieu et correspond à la composante réelle de l'impédance mesurée à hautes fréquences sur les diagrammes de Nyquist. Lorsque le milieu d'étude est plus complexe, telle qu'une matrice cimentaire par exemple, R_e est alors remplacée par une impédance notée Z_{cim} (Figure 2-10). Sur les diagrammes d'impédance électrochimique, on pourra alors observer la contribution de la matrice principalement aux hautes fréquences, et sur les moyennes et basses fréquences l'impédance liée au processus faradique, correspondant au circuit C_d/Z_f .

Les mesures de spectroscopie d'impédance effectuées sur une électrode de métal inerte, comme le Pt, dans les matrices cimentaires permettent d'évaluer les propriétés diélectriques, la microstructure du système et le mode de conduction ionique au sein de la matrice [88], [89]. Song [90] et Cabeza [91] ont proposé un circuit électrique équivalent afin de modéliser le transport des ions au sein des matrices cimentaires (Figure 2-11, partie bleue) modélisant la contribution de la matrice Z_{cim} . Ce circuit électrique comprend trois branches parallèles : une branche capacitive qui modélise la partie isolante de la matrice, une branche résistive qui modélise le transfert d'ions via une porosité connectée et une branche présentant une résistance et une capacité en série, qui modélise le transfert de

masse via une porosité fermée. Ce modèle a été modifié récemment au laboratoire IJCLab : une 4^{ème} branche en parallèle, composée d'une résistance R_3 et d'une capacité C_3 en série (Figure 2-11, partie orange), a été ajoutée afin de prendre en compte une porosité plus complexe notamment dans les ciments phosphomagnésiens.

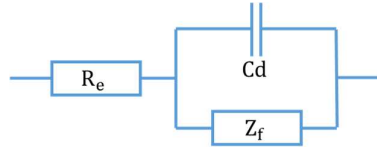


Figure 2-9 : Circuit électrique équivalent d'un transfert de charge en solution.

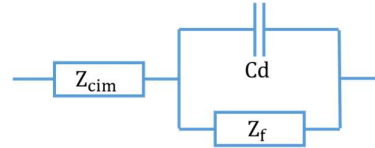


Figure 2-10 : Circuit électrique équivalent d'un transfert de charge dans une matrice cimentaire.

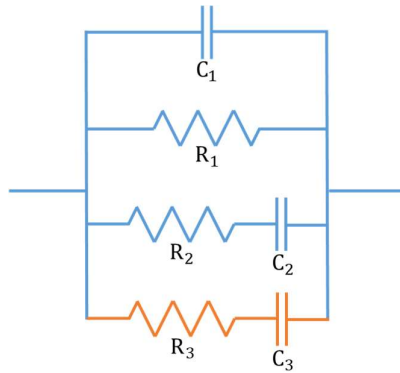


Figure 2-11 : Schéma du circuit équivalent modélisant la contribution de la matrice cimentaire Z_{cim} .

La capacité de double couche C_d (modèle de Gouy-Chapman-Stern) représente l'association de la couche électrique formée par les ions adsorbés à la surface de l'électrode (couche compacte de Helmholtz) et de la couche diffuse de Gouy-Chapman correspondant à la diffusion des charges électriques dans le milieu étudié [43]. L'élément à phase constante (CPE) est préféré à une simple capacité car il permet d'ajuster les déviations par rapport à un comportement diélectrique idéal, qui résultent essentiellement des inhomogénéités de surface (rugosité, présence d'impuretés, variation d'épaisseur ou de composition d'un revêtement...) dont l'expression de son impédance Z_{CPE} prend en compte l'état de surface de l'électrode [92], [93]. La CPE est composée d'une partie réelle et une partie imaginaire d'expression générale :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{K\omega^\alpha} \left[\cos \alpha \frac{\pi}{2} - j \sin \alpha \frac{\pi}{2} \right] \quad (2-31)$$

dans laquelle K est une constante dont la valeur est comparable à la capacité de double couche.

En fonction du terme α , la forme de Z_{CPE} dans le plan complexe suit la forme du cercle trigonométrique. Dans le cas extrême pour lequel α est égal à 1, la partie réelle est nulle et

la variation de la partie imaginaire avec la fréquence (ou la pulsation ω) est parallèle à l'axe des imaginaires. Dans ce cas, la CPE est équivalente à une capacité pure.

L'impédance faradique Z_f est caractéristique du processus faradique ayant lieu à l'interface électrode/électrolyte lorsque le courant faradique traverse cette interface. Un paramètre électrique important de l'impédance faradique est la résistance de transfert de charge. Par définition, la résistance de transfert de charge (R_t) est définie par la relation :

$$R_t = \frac{1}{\left(\frac{\partial I_f}{\partial E}\right) \Delta E} \quad (2-32)$$

Dans laquelle, I_f est le courant faradique, et E le potentiel. Le courant faradique est donc inversement proportionnel à la résistance de transfert de charge. Plus le courant est petit, plus la résistance de transfert de charge est grande. Dans le cas d'une réaction de corrosion, deux réactions de transfert de charge ont lieu simultanément au potentiel de corrosion, une oxydation et une réduction. Le système est plus complexe, mais néanmoins on observe toujours que plus le courant est petit, plus la résistance de transfert de charge est grande. Lorsque l'on étudie des réactions de corrosion à l'OCP, de grandes impédances sont donc généralement caractéristiques de la passivation de l'électrode de travail. Dans un cas extrême, le circuit électrique peut se simplifier (Figure 2-12) : l'impédance faradique Z_f tend vers une valeur infinie et le courant traverse uniquement la branche capacitive et donc la CPE. Sur les diagrammes de Nyquist, l'impédance est alors représentée par une droite d'angle $\alpha \pi/2$.

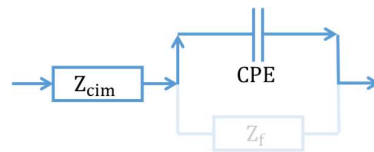


Figure 2-12 : Passage du courant sur une électrode de travail passive.

L'impédance faradique dépend des étapes élémentaires du mécanisme réactionnel qui se produit à l'interface électrode/électrolyte. L'écriture de ces étapes puis des équations cinétiques qui les caractérisent permet d'établir la relation analytique de l'impédance faradique en fonction des constantes cinétiques de chaque étape. Cette impédance peut ensuite être décomposée en un circuit électrique équivalent. La simulation des diagrammes d'impédance expérimentaux à l'aide de l'expression analytique de Z_f établie ou en utilisant le circuit électrique équivalent permet de déterminer les constantes cinétiques des étapes élémentaires du mécanisme réactionnel et de calculer le courant de corrosion. À partir de ce courant, il est alors possible de déterminer la quantité de matière oxydée et d'en déduire, dans le cas d'une corrosion aqueuse, la quantité d'hydrogène produit.

La spectroscopie d'impédance électrochimique offre l'avantage d'étudier les processus électrochimiques ayant lieu à une interface métal/solution, de proposer des mécanismes réactionnels et de calculer des cinétiques des réactions de corrosion en imposant une tension sinusoïdale de faible amplitude autour du potentiel d'équilibre. Ainsi l'électrode de travail ne subit pas une polarisation élevée, comme dans le cas des mesures de voltammétrie. De plus, la SIE est compatible avec les milieux à forte résistance électrolytique tels que les ciments. Cette technique a donc été choisie pour réaliser cette étude.

3.2. Montage expérimental

Un montage électrochimique à 3 électrodes a été utilisé pour les mesures de l'OCP et de l'impédance électrochimique (Figure 2-13). Il est constitué d'une électrode de travail en béryllium, d'une contre-électrode en platine et d'une pseudo-référence en platine. Une seconde électrode de travail en platine a été ajoutée afin de mesurer la contribution de la matrice aux spectres d'impédance électrochimique.

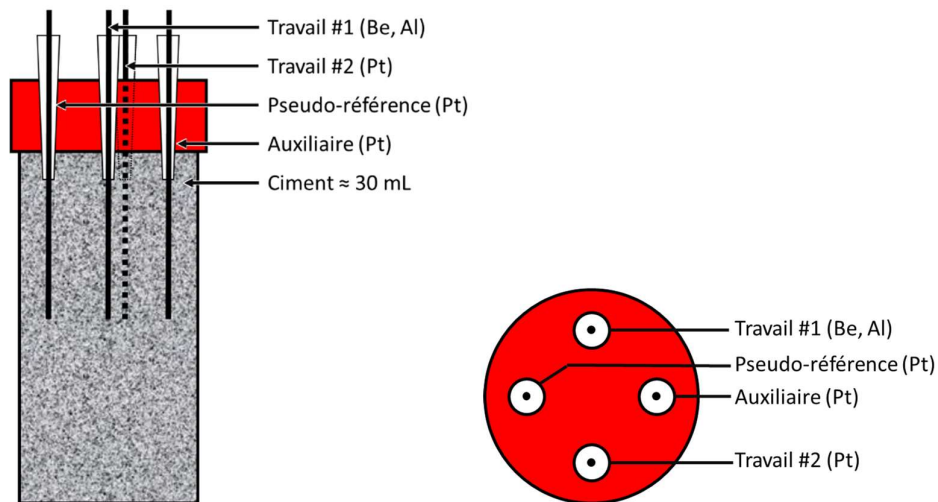


Figure 2-13 : Cellule électrochimique pour les mesures de SIE et d'OCP dans les matrices cimentaires.

Les électrodes de référence, classiquement utilisées en solution, sont généralement constituées d'un tube en verre fermé avec un fritté de fine porosité. Elles ne peuvent donc pas être utilisées pour des études dans les matrices cimentaires. Un fil de platine a donc été choisi comme pseudo-référence. Cependant, le potentiel mesuré sur platine dépend du pH du milieu. Comme le pH des ciments varie en fonction du temps, le potentiel du platine a été mesuré en solution aqueuse en fonction du pH en utilisant une électrode de référence AgCl/Ag pour calibrer la pseudo-référence. Connaissant le potentiel de l'électrode de référence choisie par rapport à l'électrode normale à hydrogène ($E_{\text{AgCl/Ag}} = + 0,210 \text{ V/ENH}$), la variation du potentiel de Pt par rapport à l'ENH a pu être tracée en fonction du

pH (Figure 2-14). Cette courbe est ensuite utilisée pour déterminer le potentiel de Pt dans une matrice à un temps donné, connaissant le pH de cette matrice en fonction du temps de vieillissement.

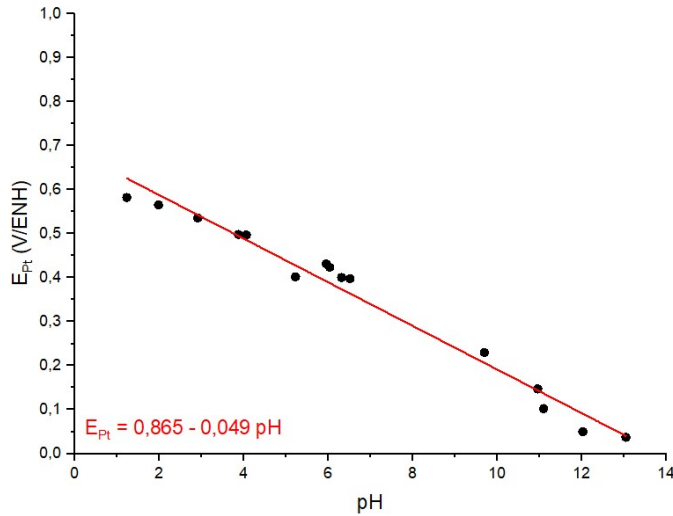


Figure 2-14 : Variation du potentiel du Platine par rapport à l'ENH en fonction du pH.

3.3. Étude par potentiométrie de la réactivité du béryllium dans les matrices cimentaires

Le potentiel à courant nul du béryllium a été mesuré dans les cinq matrices cimentaires en fonction du temps d'immersion (Figure 2-15). Pour évaluer la réactivité de Be en fonction du type de ciment, il est intéressant de pouvoir comparer la variation de l'OCP de Be avec celle du potentiel de réduction de l'eau.

Le potentiel de réduction de l'eau, correspondant au potentiel thermodynamique, a été calculé en utilisant la relation de Nernst appliquée au couple redox H⁺/H₂, pour chaque matrice en tenant compte du pH de cette matrice à chaque temps de mesure (Figure 2-4).

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{2,3 RT}{\mathcal{F}} \text{pH} \quad (1-8)$$

Pour P(H₂) = 1 atm

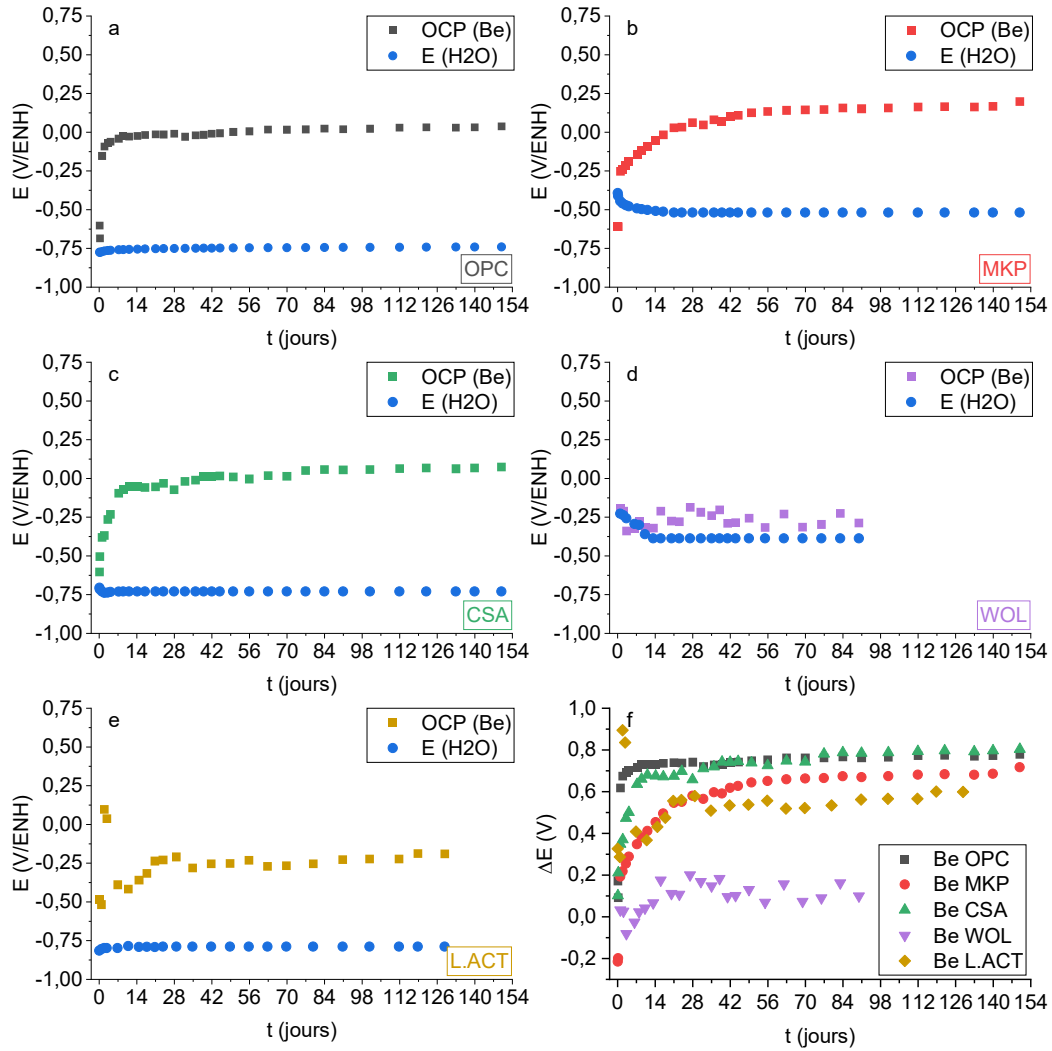


Figure 2-15 : Variation en fonction du temps de l'OCP du béryllium et du potentiel de réduction de l'eau dans le ciment a) OPC, b) MKP, c) CSA, d) WOL et e) L.Act. f) Variation en fonction du temps de la différence de potentiel (ΔE) entre l'OCP de Be et le potentiel de réduction de l'eau (E_{H_2O}) dans les 5 matrices.

Dans le ciment Portland (Figure 2-15a), dès le premier jour, l'OCP du béryllium est supérieur de 0,62 V au potentiel de réduction de l'eau. L'OCP augmente jusqu'au jour 7 où il atteint un plateau correspondant à un $\Delta E = 0,77$ V (ΔE représentant la différence de potentiel ($E_{Be} - E_{H_2O}$)). D'après ces valeurs, le béryllium est peu corrodé dans cette matrice.

Dans le ciment phosphomagnésien (Figure 2-15b), l'OCP du béryllium évolue beaucoup au cours du premier mois. Il augmente de -0,25 V/ENH à +0,05 V/ENH (soit un ΔE de 0,19 V à 0,57 V). Au-delà, l'OCP continue d'augmenter mais moins rapidement, La différence entre l'OCP et le potentiel de réduction de l'eau (Figure 2-15f) augmente en fonction du temps de vieillissement du ciment, mais reste plus faible que dans le ciment Portland. On interprète l'évolution de l'OCP de Be dans le ciment phosphomagnésien par une corrosion du métal lors des premiers jours d'immersion suivie d'une passivation progressive. D'après les

valeurs de ΔE obtenues, la passivation semble moins efficace dans le ciment phosphomagnésien que dans le ciment Portland.

Dans le ciment sulfoalumineux (Figure 2-15c), le béryllium est très réactif les premiers jours avec un ΔE de 0,35 V. L'OCP augmente au cours des 10 premiers jours pour atteindre une différence de potentiel ΔE de 0,68 V. Au-delà de 10 jours, le béryllium est moins réactif. À partir de 35 jours, la différence entre l'OCP de Be et le potentiel de réduction de l'eau atteint des valeurs comparables à celles mesurées dans le ciment Portland, indiquant une réactivité comparable (Figure 2-15f). À long terme, le béryllium semble peu corrodé dans le ciment CSA. Il est probablement protégé par une couche passive formée à sa surface.

Le béryllium dans le ciment brushitique (Figure 2-15d) est très réactif sur toute la durée des mesures avec un OCP très proche du potentiel de réduction de l'eau et un ΔE moyen de 0,1 V. Au-delà de 90 jours, un mauvais contact électrique a rendu impossible les mesures. Lors des premières heures, des cavités se sont formées autour de l'électrode de béryllium (Figure 2-16). Ceci peut être attribué au fort dégagement de H_2 dû à la corrosion aqueuse du béryllium dans la pâte de ciment acide ($pH < 3,8$ avant 1 jour). Ces cavités ont très certainement restreint la surface de contact entre l'électrode et le ciment après la prise. De plus, l'électrode étant continuellement consommée par la réaction d'oxydation, sa surface diminue dans le temps et le contact entre l'électrode et la matrice peut être rompu.



Figure 2-16 : Cavité formée autour de l'électrode de béryllium dans le ciment brushitique (WOL)

Dans le laitier activé, les valeurs de ΔE mesurées sont comparables à celles mesurées dans le ciment phosphomagnésien : ΔE est égale à 0,29 V à 1j et augmente jusqu'à 0,56 V à 21j (Figure 2-15f). À partir de 21 jours, l'OCP de Be se stabilise et ΔE atteint une valeur plateau, légèrement inférieure à celle obtenue dans le ciment phosphomagnésien à long terme. La corrosion de Be est atténuée à partir de 21 jours probablement grâce à la formation d'une couche protectrice. Cependant, cet effet de passivation est moins marqué dans le laitier activé que dans le ciment phosphomagnésien, le ciment sulfoalumineux et le Portland.

Cette étude montre que le béryllium est très réactif sur toute la période étudiée dans le ciment brushitique, ciment ayant une solution porale acide. Ce ciment n'est donc pas du tout adapté au conditionnement des déchets nucléaires de béryllium métallique. La réactivité de Be dans le ciment phosphomagnésien est similaire à celle dans le laitier activé. Les valeurs de potentiel mesurées dans ces ciments suggèrent une corrosion dans les premiers jours puis la formation progressive d'une couche passivante à la surface du métal. Cependant, l'effet protecteur vis-à-vis de la corrosion n'est pas aussi efficace que dans les ciments Portland et sulfoalumineux. En effet, c'est dans ces deux ciments que la différence entre l'OCP de Be et le potentiel de réduction de l'eau est la plus élevée. De plus, ces valeurs élevées de ΔE sont obtenues dès les premiers jours dans le ciment Portland. Ainsi, le Portland, ayant une solution porale de pH compris entre 12,5 et 13, constituerait la matrice cimentaire la plus adaptée parmi les cinq ciments étudiés, pour conditionner les déchets nucléaires de Be métallique. Ces résultats sont en accord avec les diagrammes E-pH calculés avec les données thermodynamiques les plus récentes et avec les résultats de l'étude expérimentale en solution qui montrent une passivation du béryllium la plus importante au voisinage de pH 12.

3.4. Étude par spectroscopie d'impédance électrochimique de la réactivité du béryllium dans les matrices cimentaires

La réactivité du béryllium a tout d'abord été étudiée qualitativement par SIE dans les cinq matrices cimentaires. Ensuite, une analyse quantitative des spectres d'impédance électrochimique a été réalisée sur deux ciments. Pour comprendre la réactivité du béryllium, les spectres d'impédance électrochimique ont également été enregistrés sur électrode de platine, un métal inerte dans ces ciments, pour évaluer la contribution de la matrice.

Les spectres d'impédance électrochimique ont été enregistrés au potentiel à courant nul (OCP) avec une amplitude de 10 ou 20 mV sur une gamme de fréquences variant de 10^6 à 10^{-1} Hz (10 mesures par décade).

3.4.1. Réactivité du béryllium dans le ciment brushitique (WOL)

Les spectres d'impédance électrochimique ont été enregistrés sur électrode de béryllium dans le ciment brushitique (Figure 2-17). Les diagrammes sont difficilement exploitables. Ceci est certainement dû à la formation des cavités à l'interface métal/matrice.

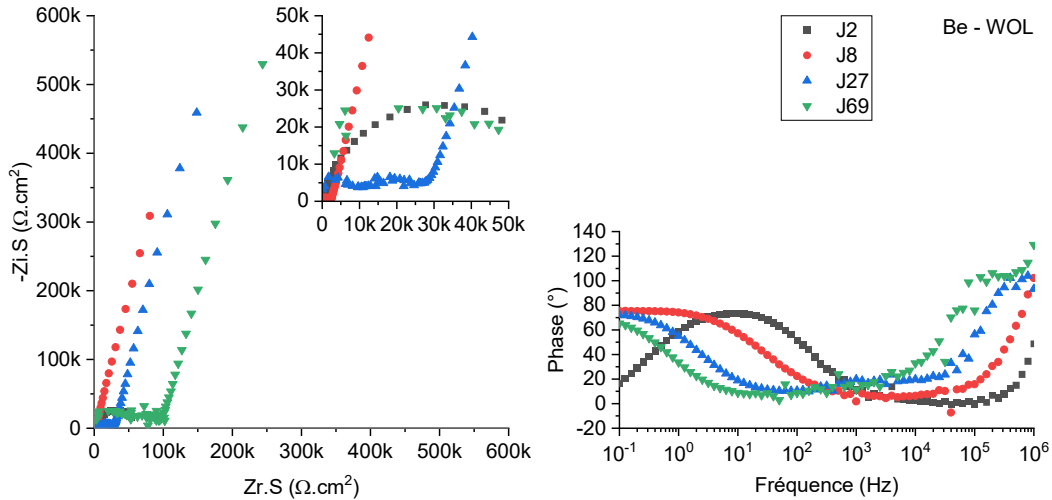


Figure 2-17 : Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du béryllium dans le ciment brushitique enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, en fonction du temps d'immersion.

3.4.2. Réactivité du béryllium dans le ciment phosphomagnésien (MKP)

Les spectres d'impédance électrochimique enregistrés sur platine sont présentés Figure 2-18. On observe aux hautes fréquences une boucle capacitive dont le diamètre augmente avec le temps (10 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 1 jour jusqu'à 500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 101 jours). Cette boucle caractérise l'évolution de la porosité et de la conductivité de la matrice. On remarque que les diagrammes de Bode et de Nyquist du platine et du béryllium sont similaires 10^6 à 10^3 Hz, on estime alors que la contribution de la matrice s'étend sur cette gamme de fréquences.

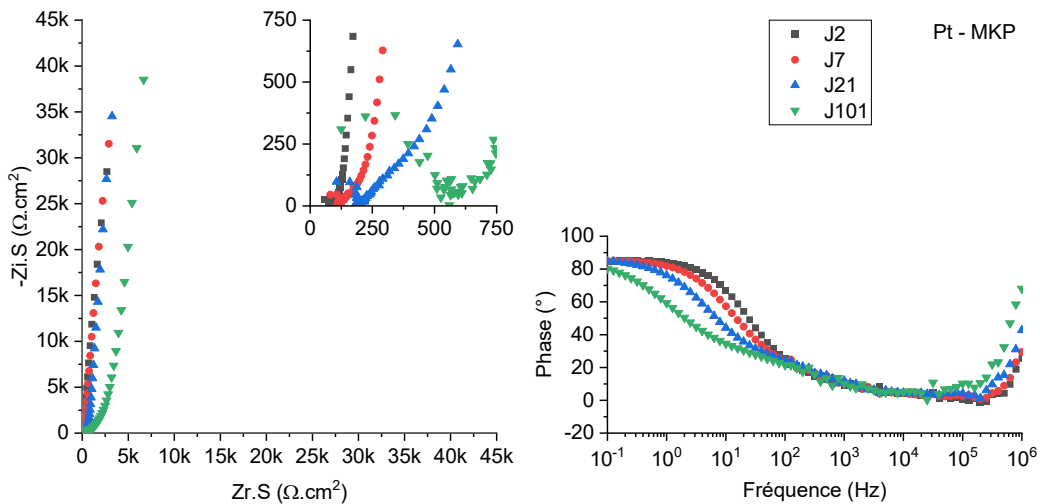


Figure 2-18 : Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du platine dans le ciment phosphomagnésien enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, en fonction du temps d'immersion.

La Figure 2-19 présente les diagrammes de Nyquist et de Bode enregistrés sur électrode de béryllium dans le ciment phosphomagnésien. Aux hautes fréquences, comme dans le cas du platine, une boucle attribuée à la contribution de la matrice, est observée. Dans ce domaine de fréquences caractérisant la contribution de la matrice, les impédances mesurées sur l'électrode de béryllium sont beaucoup plus grandes que celles enregistrées sur l'électrode de platine. Cette différence a été attribuée à une évolution de la porosité de la matrice lors de la formation des produits de corrosion (H_2 ou hydroxydes de béryllium) au voisinage de l'interface.

Aux basses fréquences, on observe aux temps courts d'immersion, un début de boucle capacitive. Cette boucle augmente au cours du temps jusqu'à atteindre un comportement quasi-capacitif à partir de 14-21 jours : la corrosion du béryllium est donc de moins en moins importante car le métal est progressivement passivé.

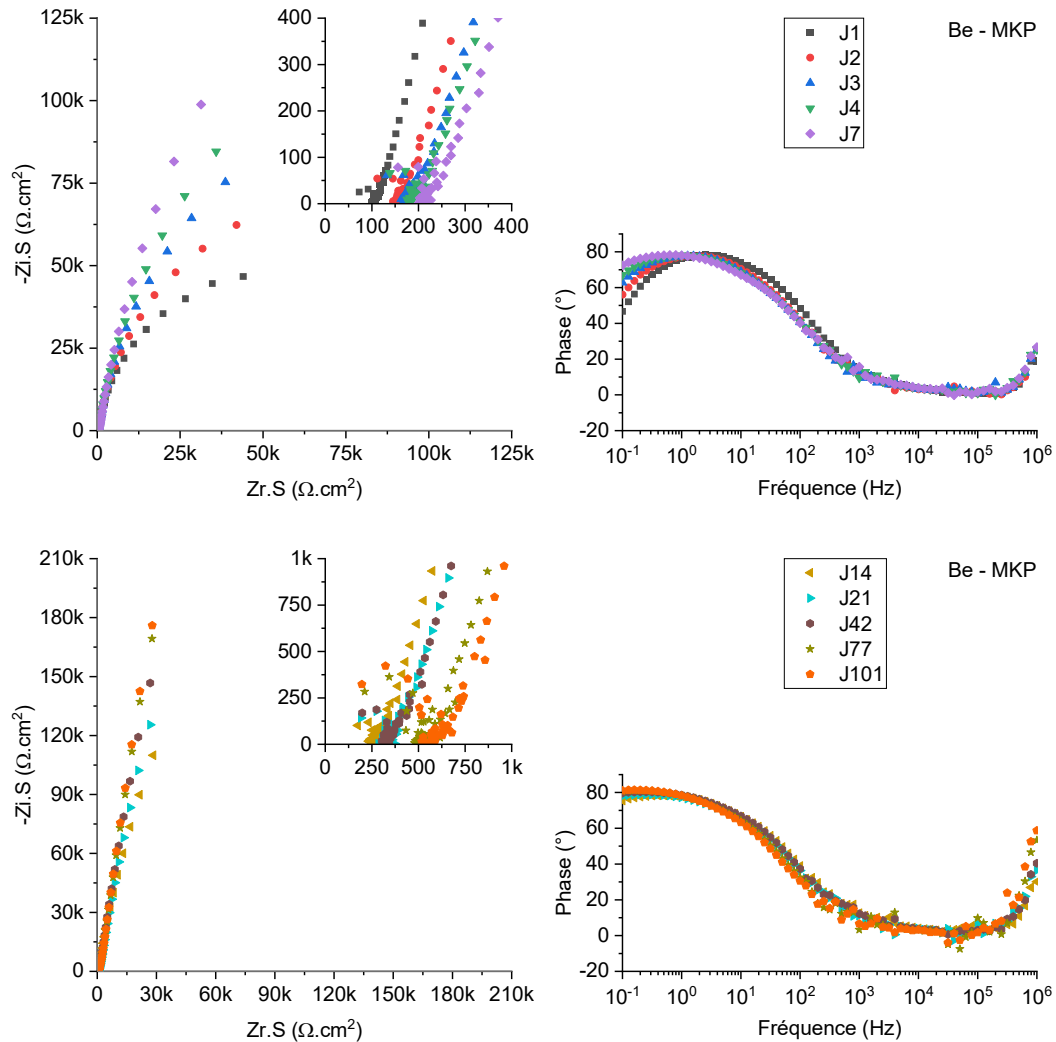


Figure 2-19 : Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du béryllium dans le ciment phosphomagnésien enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, pour différents temps d'immersion.

3.4.3. Réactivité du béryllium dans le ciment sulfoalumineux (CSA)

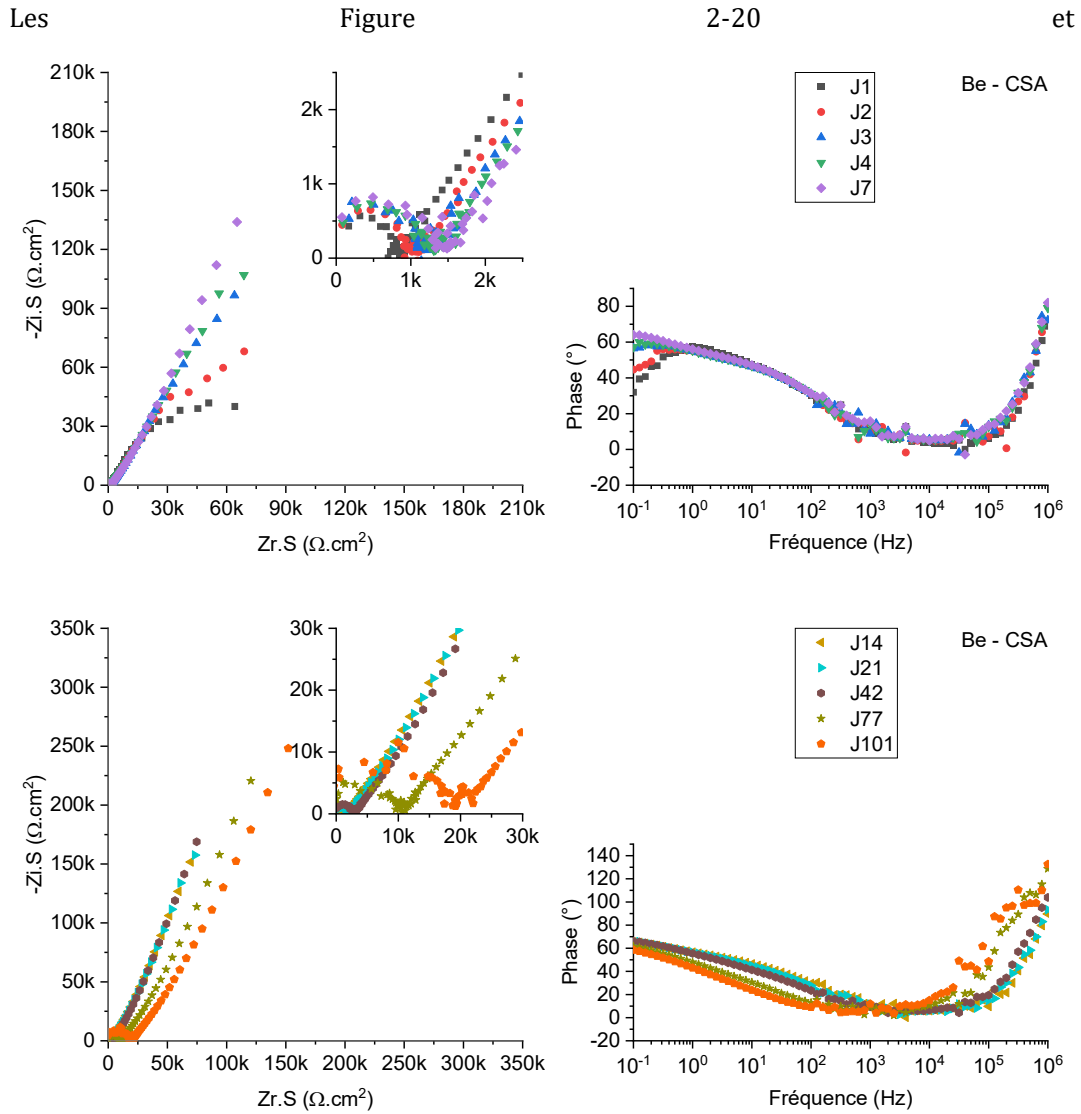


Figure 2-21 présentent les diagrammes de Nyquist et de Bode respectivement du platine et du béryllium obtenus dans le ciment sulfoalumineux à différents temps d’immersion.

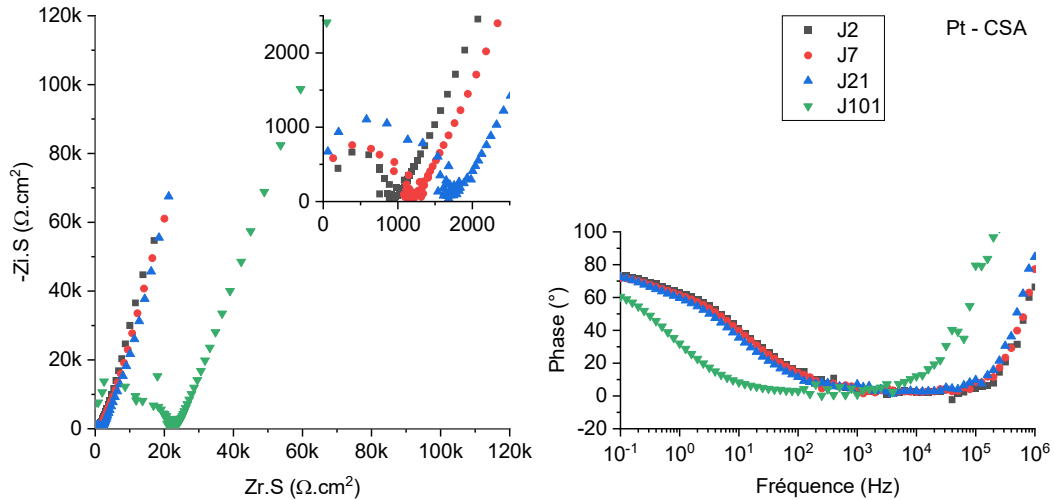
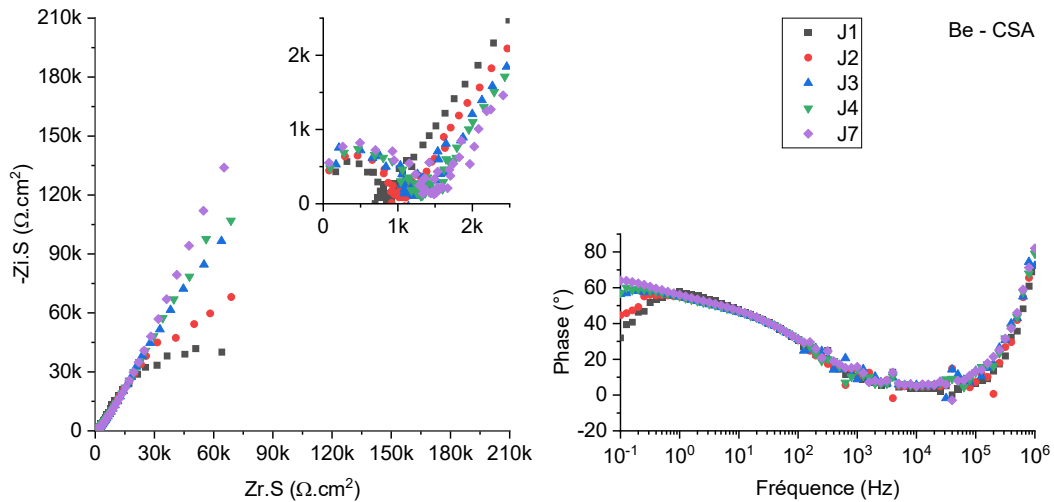


Figure 2-20 : Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du platine dans le ciment sulfoalumineux enregistr\u00e9s \u00e0 l'OCP avec une amplitude de 20 mV, pour diff\u00e9rents temps d'immersion.

Dans le ciment sulfoalumineux, la contribution de la matrice est tr\u00e8s importante. En effet, lorsqu'on compare les imp\u00e9dances du platine et du b\u00e9ryllium, celles-ci sont identiques de 10^6 \u00e0 1 Hz et seuls les points obtenus pour la derni\u00e8re d\u00e9cade de fr\u00e9quences diff\u00e8rent. L'analyse des spectres d'imp\u00e9dance enregistr\u00e9s dans ces conditions ne permet pas de conclure sur la r\u00e9activit\u00e9 du b\u00e9ryllium dans le ciment CSA bien que le suivi de l'OCP pr\u00e9c\u00e9demment d\u00e9crit ait mis en \u00e9vidence une passivation du b\u00e9ryllium \u00e0 partir d'une dizaine de jours.



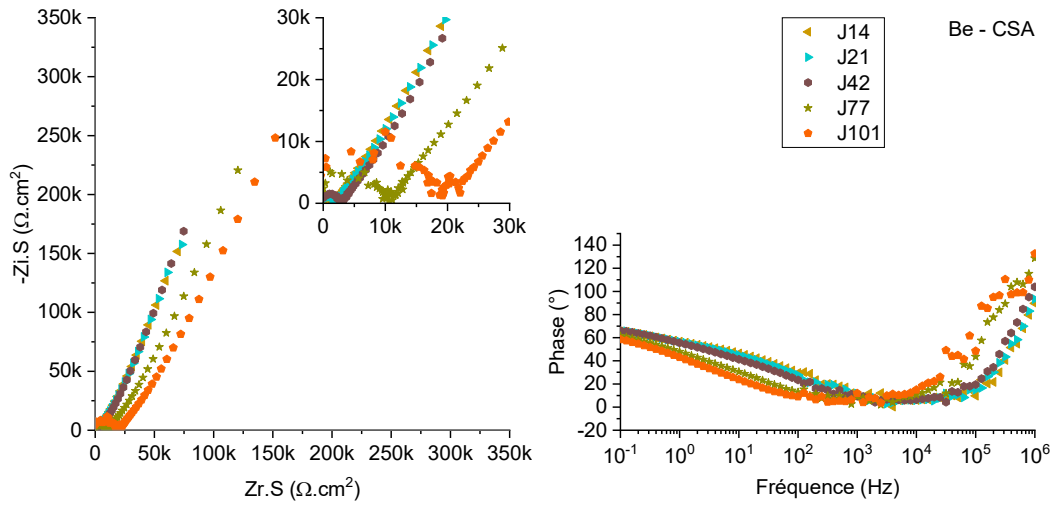


Figure 2-21 : Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du béryllium dans le ciment sulfoalumineux enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, pour différents temps d'immersion.

3.4.4. Réactivité du béryllium dans le ciment Portland (OPC)

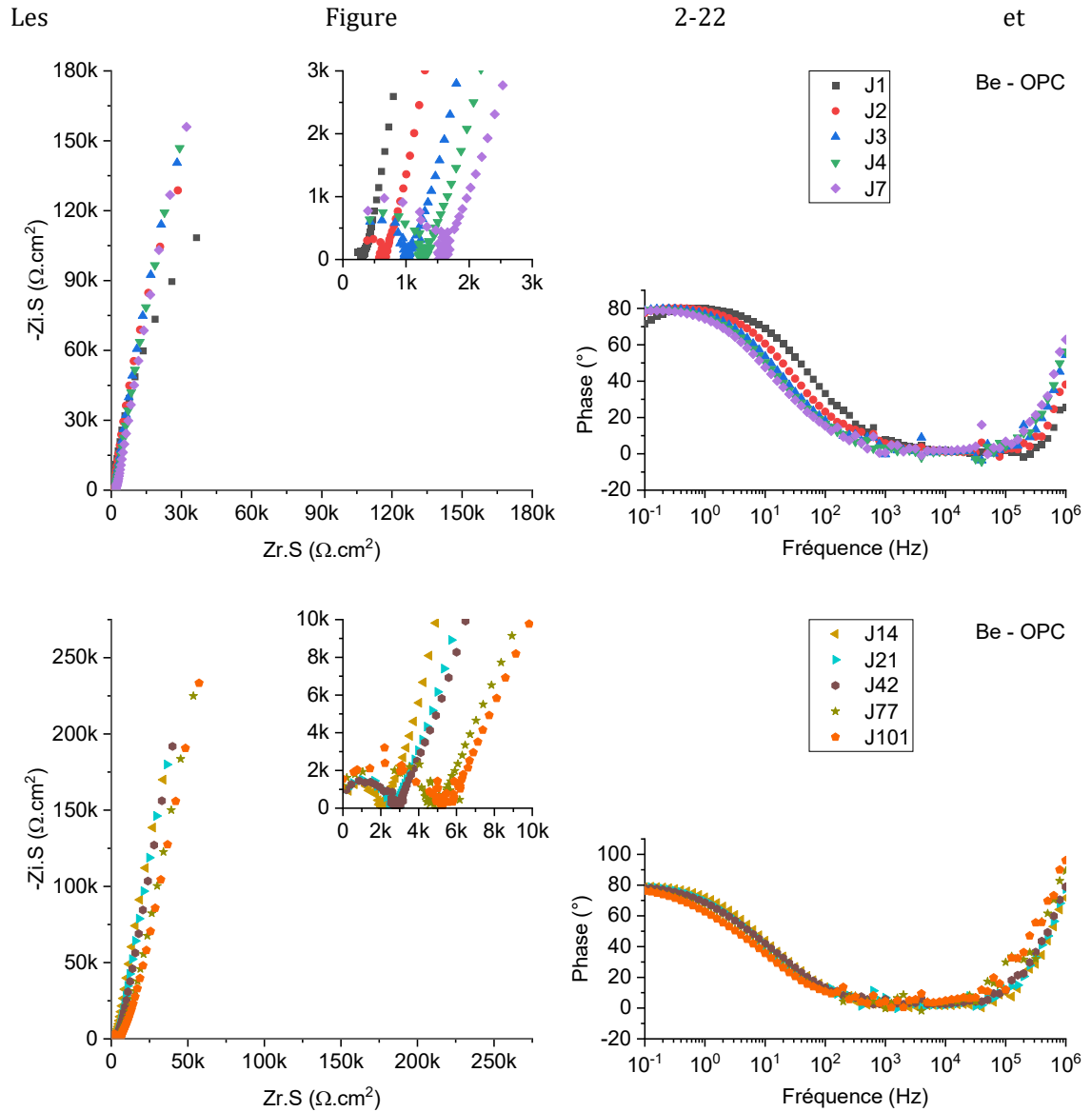


Figure 2-23 présentent les diagrammes de Nyquist et de Bode respectivement du platine et du béryllium dans le ciment Portland à différents temps d’immersion.

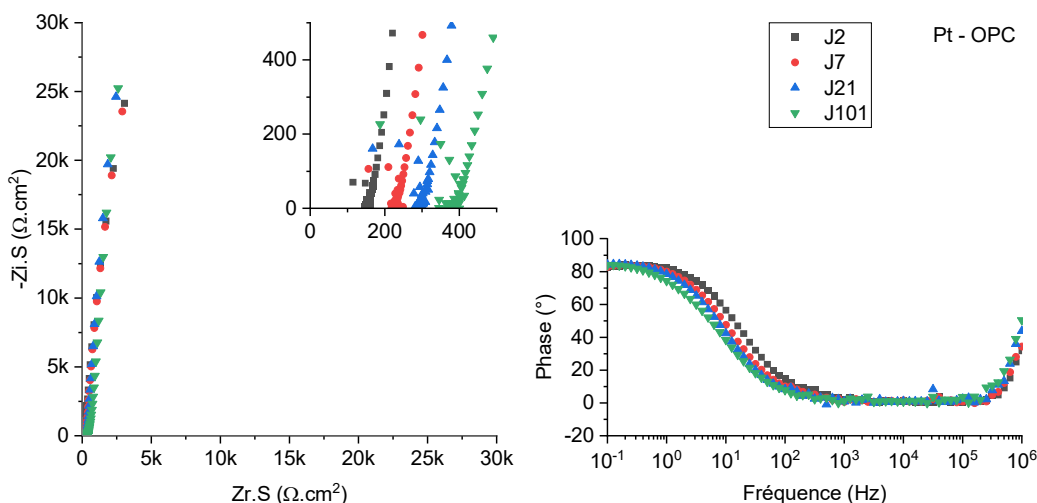


Figure 2-22 : Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du platine dans le ciment Portland, enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, pour différents temps d'immersion.

La contribution de la matrice est observée entre 10^6 et 10^3 Hz dans le ciment Portland. Sur les diagrammes de Nyquist du platine, on observe une boucle capacitive de diamètre inférieur à $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sur toute la période étudiée. Le diamètre de cette boucle augmente avec le temps d'immersion. Une boucle à hautes fréquences est également observée sur les diagrammes de Nyquist du béryllium mais son diamètre est supérieur à celui mesuré sur l'électrode de platine. Ceci peut être attribué, comme dans le cas des ciments phosphomagnésiens, à une modification de la porosité de la matrice par la réaction de corrosion.

La Figure 2-20 montre que l'impédance du béryllium n'évolue de manière significative que les 3 premiers jours. On observe dès 3 jours, une droite quasi verticale correspondant à un comportement capacitif caractéristique d'une faible réactivité de l'électrode. Ces résultats mettent en évidence une passivation du béryllium dès les premiers jours dans le ciment Portland.

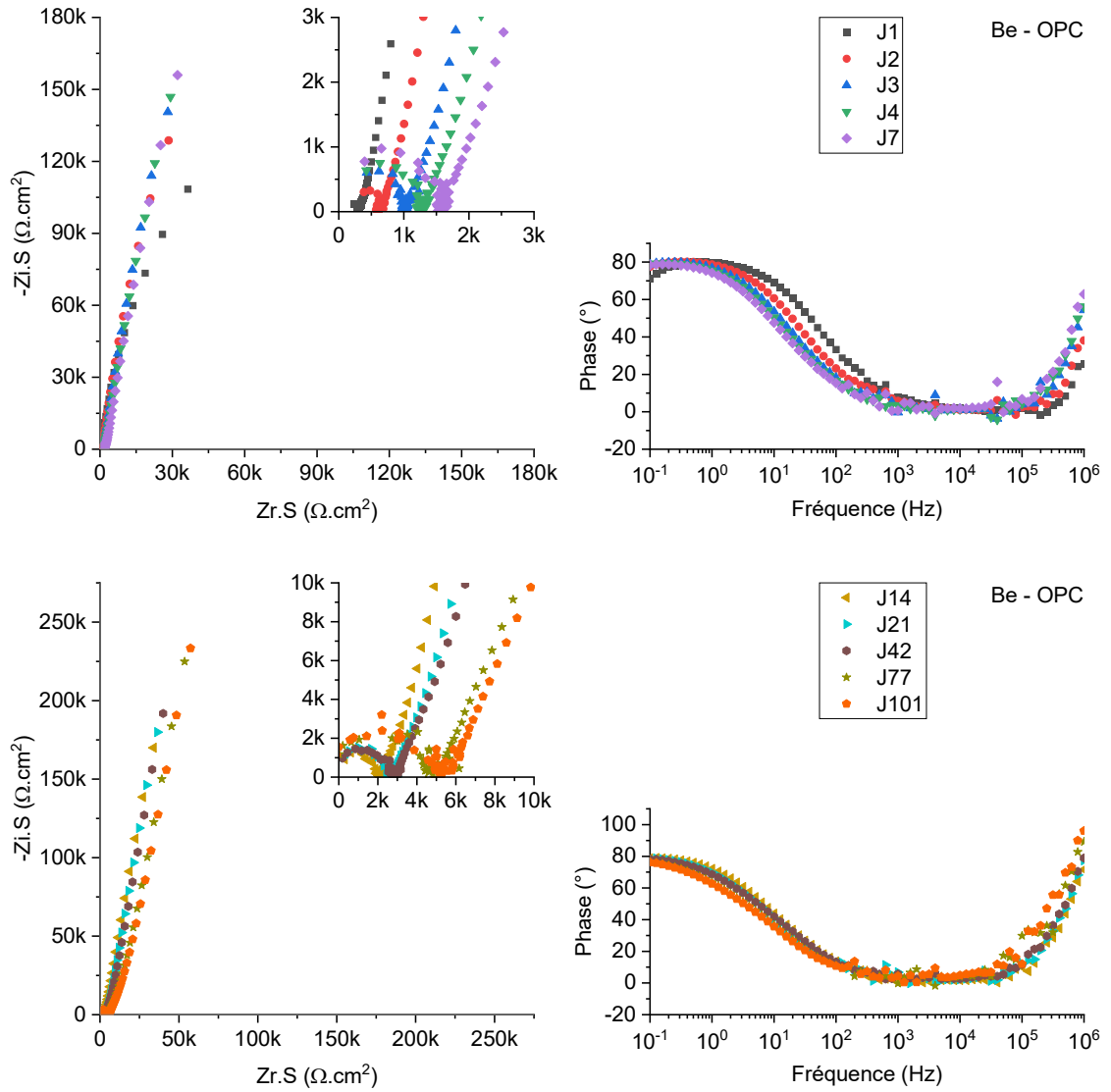


Figure 2-23 : Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du béryllium dans le ciment Portland, enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, pour différents temps d'immersion.

3.4.5. Réactivité du béryllium dans le laitier activé (L.Act)

Les spectres d'impédance en fonction du temps enregistrés dans le laitier activé sont présentés Figure 2-24 pour le platine et

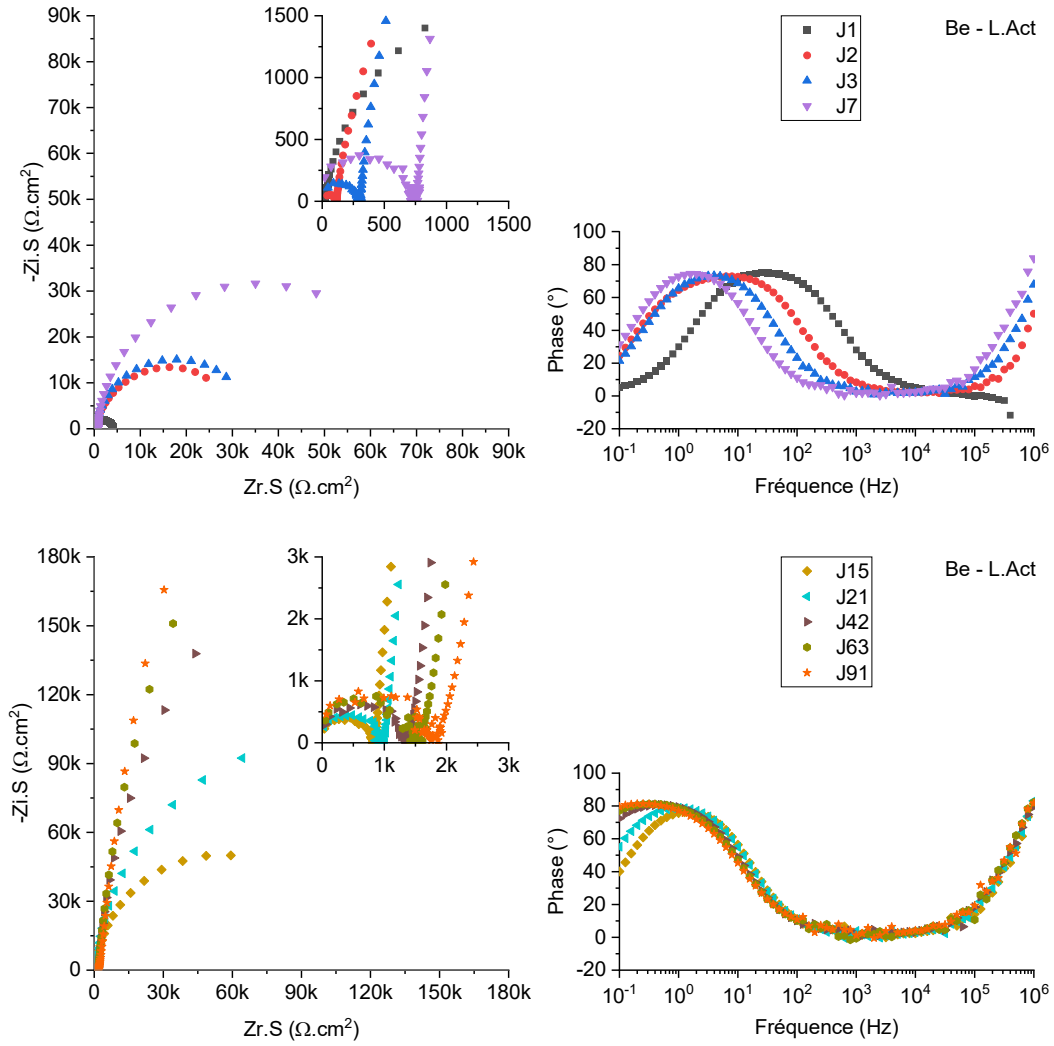


Figure 2-25 pour le béryllium.

Dès le 1er jour, on observe une boucle capacitive à haute fréquence dont le diamètre augmente avec le temps jusqu'à se stabiliser à partir de 15 jours.

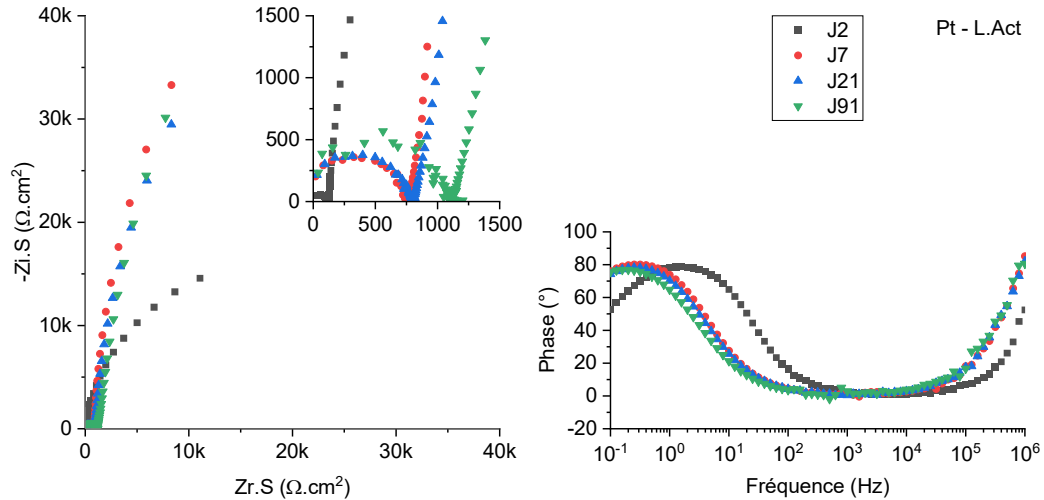


Figure 2-24 : Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du platine dans le laitier activé, enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, pour différents temps d'immersion.

Le premier jour, le diagramme de Nyquist enregistré sur l'électrode de béryllium présente une boucle capacitive caractéristique d'une forte réactivité du métal dans le milieu. Cela peut être attribué au pH de la solution interstitielle très basique du laitier pendant les premiers jours. En effet, l'étude de la réactivité en solution du béryllium a montré une corrosion importante du béryllium aux pH très basiques supérieurs à 14,7. Au cours du temps d'immersion, le diamètre de la boucle capacitive augmente, ce qui montre une diminution de la réactivité du béryllium, en accord avec la diminution du pH interstitiel de la matrice. A 90 jours, l'allure des diagrammes de Nyquist du béryllium suggère une passivation du métal.

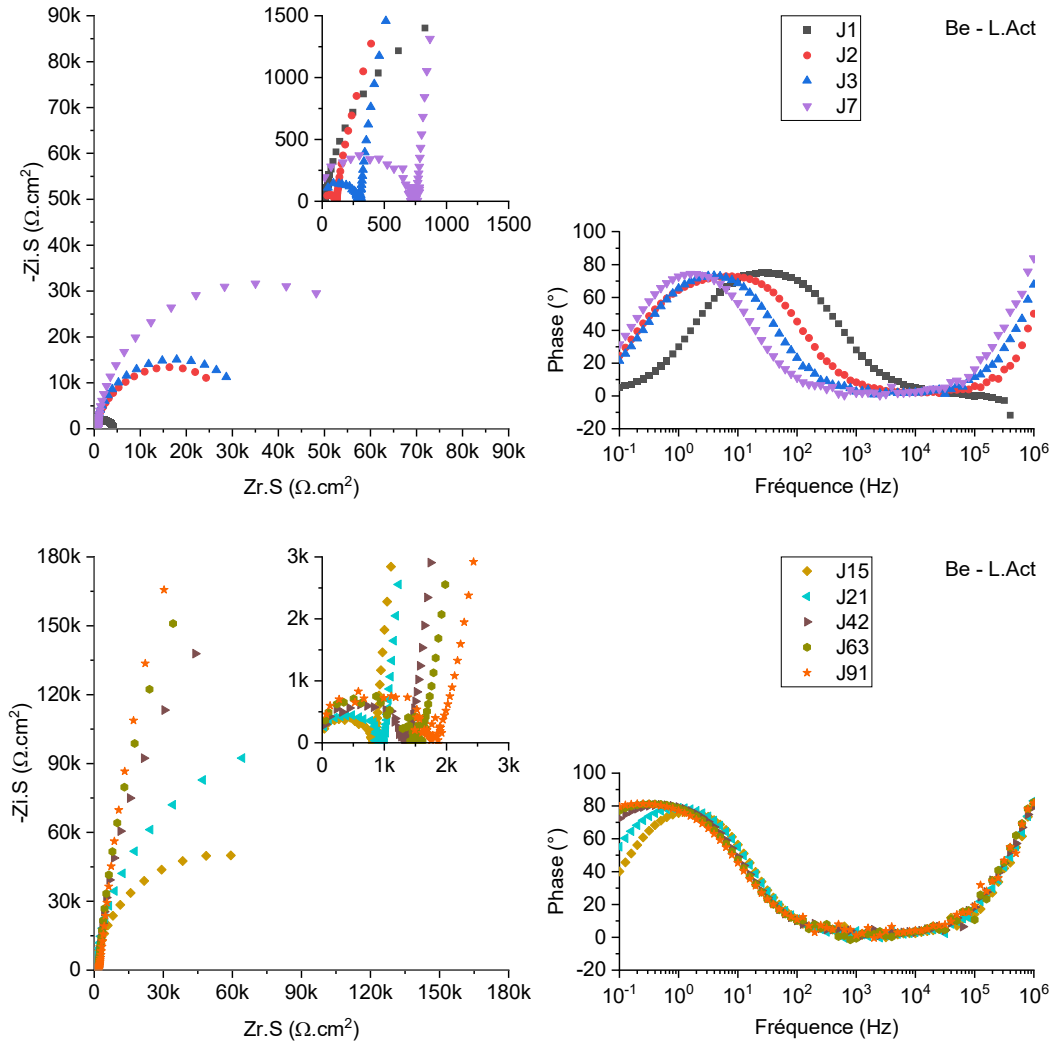


Figure 2-25 Diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode du béryllium dans le laitier activé, enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 20 mV, pour différents temps d'immersion.

Les expériences réalisées dans le ciment brushitique montrent une forte réactivité du béryllium dans ce ciment. Ceci s'explique par un pH très acide de la solution porale de ce ciment, correspondant à la zone de corrosion calculée pour Be. Les spectres d'impédance électrochimique enregistrés sur béryllium montrent un comportement capacitif, dans le ciment phosphomagnésien, le ciment sulfoalumineux et le ciment Portland. Cependant, les impédances sont plus élevées si le béryllium est incorporé dans le ciment Portland. Ceci indique une plus forte passivation du béryllium dans le ciment Portland. Un comportement capacitif est également observé dans le laitier activé mais uniquement à long terme. Les premiers jours, les résultats montrent que le béryllium est fortement corrodé. L'ensemble de ces résultats est en bon accord avec les mesures de potentiométrie.

4. Analyse quantitative de la réactivité du béryllium dans les ciments Portland et phosphomagnésien

L'étude de la réactivité du béryllium en solution et en matrice a mis en évidence une passivation du métal plus efficace pour une solution basique de pH environ 12 par rapport à une solution de pH neutre. Pour vérifier cette différence de réactivité, une analyse quantitative des spectres d'impédance électrochimique a été réalisée dans le ciment Portland (pH de la solution porale compris entre 12,5 et 12,9) et le ciment phosphomagnésien (pH de la solution porale compris entre 5,6 et 8,4). L'objectif est de calculer par cette méthode le courant de corrosion du béryllium dans les deux matrices cimentaires et d'en déduire la quantité d'hydrogène produite.

4.1. Modélisation des spectres d'impédance électrochimique

4.1.1. Établissement du mécanisme réactionnel

La modélisation des diagrammes d'impédance enregistrés dans les matrices cimentaires est basée sur l'écriture d'un mécanisme réactionnel en tenant compte des résultats des différentes études expérimentales et des calculs thermodynamiques. Au potentiel à courant nul, le béryllium est oxydé par l'eau et de l'hydrogène est produit. Deux réactions de transfert de charge sont donc à prendre en compte : l'oxydation du métal et la réduction de l'eau. Par ailleurs, une passivation de l'électrode a été observée qui est modélisée dans le cadre de ce travail par une réaction de désorption. L'écriture de ce mécanisme s'appuie donc sur le symbolisme des modèles électrochimiques développés, entre autres, par Diard [94]–[96], Keddou [97], Schuhmann [98], Delpech et Rouquette [87], [99]–[102]. De plus, aucune diffusion n'a été mise en évidence lors de l'étude dans les matrices cimentaires.

Le mécanisme de corrosion du béryllium proposé comporte donc trois étapes :

① *1^{er} transfert de charge : l'oxydation du béryllium*



Avec :

- k_a la constante cinétique de transfert de charge anodique (s^{-1})
- Γ le nombre de sites électroactifs « s » à la surface de l'électrode de béryllium.
 $\Gamma = 3,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol. cm}^{-2}$. La valeur de Γ a été estimée à partir de la cristallographie de Be (hcp, $a = b = 2,26 \text{ \AA}$, $c = 3,57 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$) [103]
- θ est la proportion de sites occupés par Be^{2+} ($0 < \theta < 1$)
- s le site électroactif

② 2^{ème} transfert de charge : la réduction de l'eau



Avec :

- k_c la constante cinétique de transfert de charge cathodique (cm. s^{-1})

③ Désorption : Renouvellement des sites



Avec :

- K la constante cinétique de désorption (s^{-1})

4.1.2. Équations cinétiques des différentes étapes du mécanisme

Étapes ① et ② les transferts de charge :

L'expression générale du courant est donnée par la relation (2-36) où v est la vitesse de la réaction électrochimique.

$$I = n\mathcal{F}Sv \quad (2-36)$$

Où :

- n le nombre d'électrons mis en jeu
- \mathcal{F} la constante de Faraday telle que $\mathcal{F} = 96485 \text{ C. mol}^{-1}$
- S la surface de l'interface électrode-matrice (cm^2)

Le courant faradique est la somme des courants anodique et cathodique I_{an} et I_{cat} :

$$I_f = I_{\text{an}} + I_{\text{cat}} \quad (2-37)$$

Avec :

$$I_{\text{an}} = n_a \mathcal{F} S k_a \Gamma(1-\theta) \quad (2-38)$$

$$I_{\text{cat}} = -n_c \mathcal{F} S k_c \quad (2-39)$$

$$I_f = n_a \mathcal{F} S k_a \Gamma(1-\theta) - n_c \mathcal{F} S k_c \quad (2-40)$$

Où :

$$k_a = k_a^0 \exp\left(\frac{n_a \mathcal{F}}{RT} (1 - \alpha_a)(E - E^0)\right) = k_a^0 \exp(\mathbf{b}_a(E - E_a^0)) \quad (2-41)$$

$$b_a = \frac{n_a \mathcal{F}}{RT} (1 - \alpha_a) \quad (2-42)$$

$$k_c = k_c^0 \exp\left(\frac{n_c \mathcal{F}}{RT} (-\alpha_c)(E - E^0)\right) = k_c^0 \exp(\mathbf{b}_c(E - E_c^0)) \quad (2-43)$$

$$b_c = -\frac{n_c \mathcal{F}}{RT} \alpha_c \quad (2-44)$$

Avec pour chaque transfert de charge :

- k^0 la constante intrinsèque de transfert de charge
- α le coefficient de transfert de charge (compris entre 0 et 1)
- E^0 le potentiel standard du couple ox/red mis en jeu

A l'OCP, le courant faradique est nul ($I_f = 0$ A). Par conséquent :

$$I_f = I_{an} + I_{cat} = 0 \quad (2-45)$$

Et le courant de corrosion est défini par :

$$I_{corr} = -I_{cat} = I_{an} \quad (2-46)$$

Étape ③ - la réaction de désorption

La relation 2-47 exprime la variation du bilan en sites en fonction du temps :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(1 - \theta) - K\theta \quad (2-47)$$

En combinant les équations (2-38) et (2-47) on obtient l'équation :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{I_{fa}}{n\mathcal{F}\Gamma} - K\theta \quad (2-48)$$

4.1.3. Expression de l'impédance faradique

L'expression de l'impédance faradique est établie en linéarisant les relations cinétiques (2-40) et (2-47) puis en appliquant la transformée de Laplace.

- Linéarisation de I_f :

$$I_f = n_a \mathcal{F} S k_a \Gamma (1 - \theta) - n_c \mathcal{F} S k_c \quad (2-40)$$

La linéarisation consiste à écrire :

$$\Delta I_f = \left(\frac{\partial I_f}{\partial E} \right)_\theta \Delta E + \left(\frac{\partial I_f}{\partial \theta} \right)_E \Delta \theta \quad (2-49)$$

$$\Delta I_f = n_a \mathcal{F} S b_a k_a \Gamma (1 - \theta) \Delta E - n_c \mathcal{F} S b_c k_c \Delta E - n_a \mathcal{F} S k_a \Gamma \Delta \theta \quad (2-50)$$

Après avoir appliqué la transformée de Laplace sur l'équation (2-50), on obtient :

$$\overline{\Delta I_f} = n_a \mathcal{F} S b_a k_a \Gamma (1 - \theta) \overline{\Delta E} - n_c \mathcal{F} S b_c k_c \overline{\Delta E} - n_a \mathcal{F} S k_a \Gamma \overline{\Delta \theta} \quad (2-51)$$

Avec :

$$\frac{1}{R_{ta}} = n_a \mathcal{F} S b_a k_a \Gamma (1 - \theta) \quad (2-52)$$

$$\frac{1}{R_{tc}} = -n_c \mathcal{F} S b_c k_c \quad (2-53)$$

$$\frac{1}{R_t} = n_a \mathcal{F} S b_a k_a \Gamma (1 - \theta) - n_c \mathcal{F} S b_c k_c \quad (2-54)$$

On remarque que :

$$\frac{1}{R_t} = \frac{1}{R_{ta}} + \frac{1}{R_{tc}} \quad (2-55)$$

- Linéarisation de $\frac{d\theta}{dt}$:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a (1 - \theta) - K \theta \quad (2-47)$$

Après avoir appliqué la transformée de Laplace sur l'équation (2-47), on obtient :

$$\overline{\Delta \theta} j \omega = k_a b_a (1 - \theta) \overline{\Delta E} - (k_a + K) \overline{\Delta \theta} \quad (2-56)$$

$$\overline{\Delta \theta} = \frac{k_a b_a (1 - \theta)}{j \omega + k_a + K} \overline{\Delta E} \quad (2-57)$$

- En combinant (2-51), (2-52), (2-53) et (2-57) on obtient :

$$\overline{\Delta I_f} = \left[\frac{1}{R_{ta}} + \frac{1}{R_{tc}} \right] \overline{\Delta E} - \left[n_a \mathcal{F} S k_a \Gamma \frac{k_a b_a (1 - \theta)}{j\omega + k_a + K} \right] \overline{\Delta E} \quad (2-58)$$

$$\overline{\Delta I_f} = \left[\frac{1}{R_{ta}} + \frac{1}{R_{tc}} \right] \overline{\Delta E} - \left[\frac{1}{R_{ta}} \times \frac{k_a}{j\omega + k_a + K} \right] \overline{\Delta E} \quad (2-59)$$

L'expression générale de l'impédance faradique étant :

$$Z_f = \frac{\Delta E}{\Delta I_f} \quad (2-60)$$

On a alors :

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{1}{R_{ta}} + \frac{1}{R_{tc}} - \frac{k_a}{R_{ta}(j\omega + k_a + K)} \quad (2-61)$$

$$Z_f = \frac{(j\omega + k_a + K)}{\frac{1}{R_{ta}}(j\omega + K) + \frac{1}{R_{tc}}(j\omega + k_a + K)} \quad (2-62)$$

4.1.4. Décomposition de l'impédance faradique en circuit électrique

À partir de l'expression de l'impédance faradique (2-61), il est possible de représenter Z_f en circuit électrique. Rappelons que l'impédance faradique peut être exprimée selon la relation :

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{1}{R_{ta}} + \frac{1}{R_{tc}} - \frac{k_a}{R_{ta}(j\omega + k_a + K)} \quad (2-61)$$

R_{tc} constitue une première branche en parallèle avec Z_1 (Figure 2-26), Z_1 étant défini par l'expression :

$$Z_1 = \frac{R_{ta}(j\omega + k_a + K)}{j\omega + K} = R_{ta} + \frac{R_{ta}k_a}{j\omega + K} \quad (2-63)$$

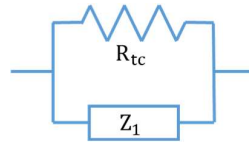


Figure 2-26 : Circuit intermédiaire 1 – Décomposition de Z_f en circuit électrique simple.

L'impédance Z_1 est constituée de deux parties : R_{ta} en série avec une impédance Z_2 (Figure 2-27). L'inverse de cette impédance, $1/Z_2$, exprimée par :

$$\frac{1}{Z_2} = \frac{j\omega + K}{R_{ta}k_a} = \frac{j\omega}{R_{ta}k_a} + \frac{K}{R_{ta}k_a} = j\omega C_4 + \frac{1}{R_1} \quad (2-64)$$

L'impédance Z_2 est donc constituée d'une capacité C_4 et d'une résistance R_1 en parallèle (Figure 2-28) définies par :

$$C_4 = \frac{1}{R_{ta}k_a} \quad (2-65)$$

$$R_1 = \frac{R_{ta}k_a}{K} \quad (2-66)$$



Figure 2-27 : Circuit intermédiaire 2 – Décomposition de Z_1 en circuit électrique simple.

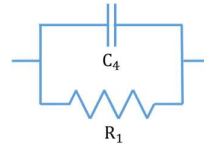


Figure 2-28 : Circuit intermédiaire 3 – Décomposition de Z_2 en circuit électrique simple.

Le circuit électrique modélisant l'impédance faradique liée au mécanisme réactionnel proposé pour la corrosion du béryllium dans les matrices cimentaires est donné Figure 2-29.

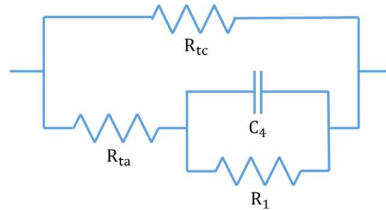


Figure 2-29 : Circuit électrique équivalent modélisant l'impédance faradique Z_i du béryllium dans les matrices cimentaires.

Le Tableau 2-7 rassemble les relations entre les éléments électriques et les constantes cinétiques.

Tableau 2-7 : Expressions analytiques des éléments électriques intervenant dans le calcul de l'impédance faradique.

$R_t = \frac{1}{n_a \mathcal{F} S b_a k_a \Gamma(1 - \theta) - n_c \mathcal{F} S b_c k_c}$	$R_1 = \frac{R_{ta} k_a}{K}$
$R_{tc} = -\frac{1}{n_c \mathcal{F} S b_c k_c}$	$C_4 = \frac{1}{R_{ta} k_a}$
$R_{ta} = \frac{1}{n_a \mathcal{F} S b_a k_a \Gamma(1 - \theta)}$	

Finalement, le circuit électrique total utilisé pour modéliser l'impédance électrochimique à l'interface béryllium/matrice est donné Figure 2-30.

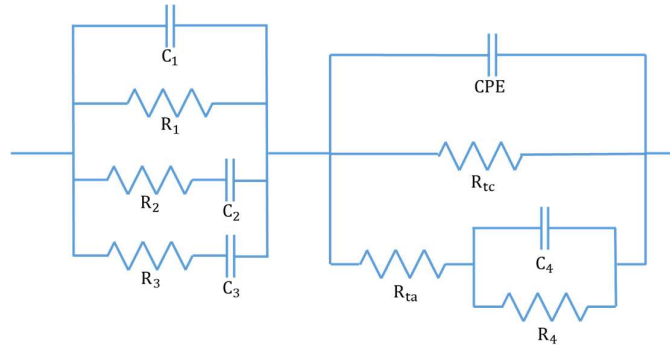


Figure 2-30 : Circuit électrique équivalent modélisant l'interface béryllium/ciment

Le circuit caractéristique de l'impédance faradique Z_f met en évidence deux constantes de temps liées aux deux capacités. Or, les diagrammes d'impédance expérimentaux ne semblent présenter qu'une boucle capacitive distincte de la contribution de la matrice. La capacité C_4 est inversement proportionnelle au produit ($R_{ta} \times k_a$). Or, nous avons montré que la passivation de l'électrode est forte, ce qui suggère que la résistance de transfert de charge liée à l'oxydation, R_{ta} , est grande. Par ailleurs, l'OCP du béryllium est beaucoup plus grand que le potentiel standard $E_{Be(II)/(Be)}^0$. Cela signifie que k_a , la constante de transfert de charge de l'oxydation de Be est également grande. On peut alors prévoir que la valeur de la capacité C_4 est très inférieure à celle de la capacité de double couche, généralement de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-6} F et n'a pas d'influence sur les diagrammes. Dans ce cas, le circuit électrique peut être simplifié en ne considérant qu'une résistance en parallèle avec la CPE (Figure 2-31), cette résistance, notée résistance faradique R_f , est fonction de R_{ta} , R_{tc} et R_1 selon :

$$R_f = \frac{R_{tc}(R_{ta} + R_1)}{R_{ta} + R_{tc} + R_1} \quad (2-67)$$

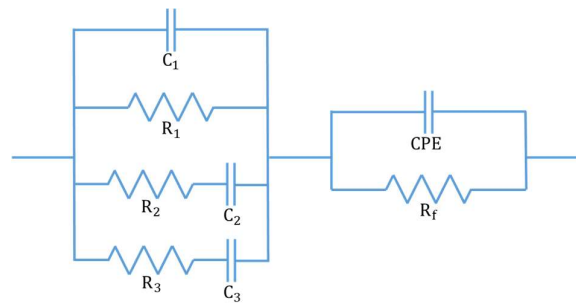


Figure 2-31 : Circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation des spectres d'impédance électrochimique du béryllium dans les ciments OPC et MKP.

La résistance R_f peut être déterminée par simulation des diagrammes expérimentaux à l'aide du circuit électrique reporté Figure 2-31. La détermination de cette résistance permet

de calculer ensuite le courant de corrosion. En effet, les relations (2-38), (2-46) et (2-52) montrent que :

$$I_{\text{corr}} = I_{\text{an}} = \frac{1}{b_a R_{\text{ta}}} \quad (2-68)$$

$$I_{\text{cat}} = \frac{1}{b_c R_{\text{tc}}} \quad (2-69)$$

Nous avons montré que :

$$R_1 = \frac{R_{\text{ta}} k_a}{K} \quad (2-66)$$

Nous pouvons également établir une relation entre R_{tc} et R_{ta} . En effet, les mesures sont réalisées au potentiel de corrosion. Par conséquent $I_{\text{an}} = I_{\text{cat}}$. Des relations (2-68), (2-69), (2-42) et (2-44), on montre que :

$$R_{\text{tc}} = \frac{n_a(1 - \alpha_a)}{n_c \alpha_c} R_{\text{ta}} \quad (2-70)$$

En remplaçant R_{tc} et R_1 par leurs expressions en fonction de R_{ta} dans la relation (2-67), nous établissons la relation suivante :

$$R_f = \frac{\frac{k_a}{K} * \frac{n_a(1 - \alpha_a)}{n_c \alpha_c}}{\frac{k_a}{K} + \frac{n_a(1 - \alpha_a)}{n_c \alpha_c}} R_{\text{ta}} \quad (2-71)$$

Nous avons montré que l'électrode est passivée dans nos conditions d'étude. Cela signifie que la cinétique de désorption est faible. Par ailleurs, l'OCP de l'électrode de Be est largement supérieure à $E_{\text{Be(II)/Be}}^0$ ce qui signifie que k_a (qui varie en $e^{(E-E^0)}$) est très grand. On en déduit que $k_a \gg K$. Par conséquent :

$$\frac{k_a}{K} \gg \frac{n_a(1 - \alpha_a)}{n_c \alpha_c} \quad (2-72)$$

Et la relation (2-75) se simplifie selon :

$$R_f = \frac{n_a(1 - \alpha_a)}{n_c \alpha_c} R_{\text{ta}} \quad (2-73)$$

Dans ces conditions, on constate que $R_f = R_{\text{tc}}$. Ce résultat est attendu puisque la relation (2-66) montre que R_1 est très grand et que le circuit électrique de R_f se simplifie par une branche unique correspondant au transfert de charge cathodique.

En combinant les relations (2-68) et (2-73), on détermine :

$$I_{\text{corr}} = \frac{RT}{n_c \alpha_c \mathcal{F} R_f} \quad (2-74)$$

La modélisation des diagrammes d'impédance enregistrés sur une électrode de Be et de Pt dans les ciment Portland et phosphomagnésien a été réalisée à l'aide du logiciel Zview en utilisant le circuit électrique équivalent précédemment défini (Figure 2-31). Un même circuit électrique a été utilisé pour simuler les diagrammes enregistrés sur l'électrode de Pt. En effet, dans ce cas, le mécanisme est différent car le platine est une électrode inerte mais l'impédance faradique liée au transfert de charge sur Pt peut être considérée égale à une résistance de transfert de charge. Dans le cas du platine, la résistance faradique R_f est considérée égale à la résistance de transfert de charge R_t .

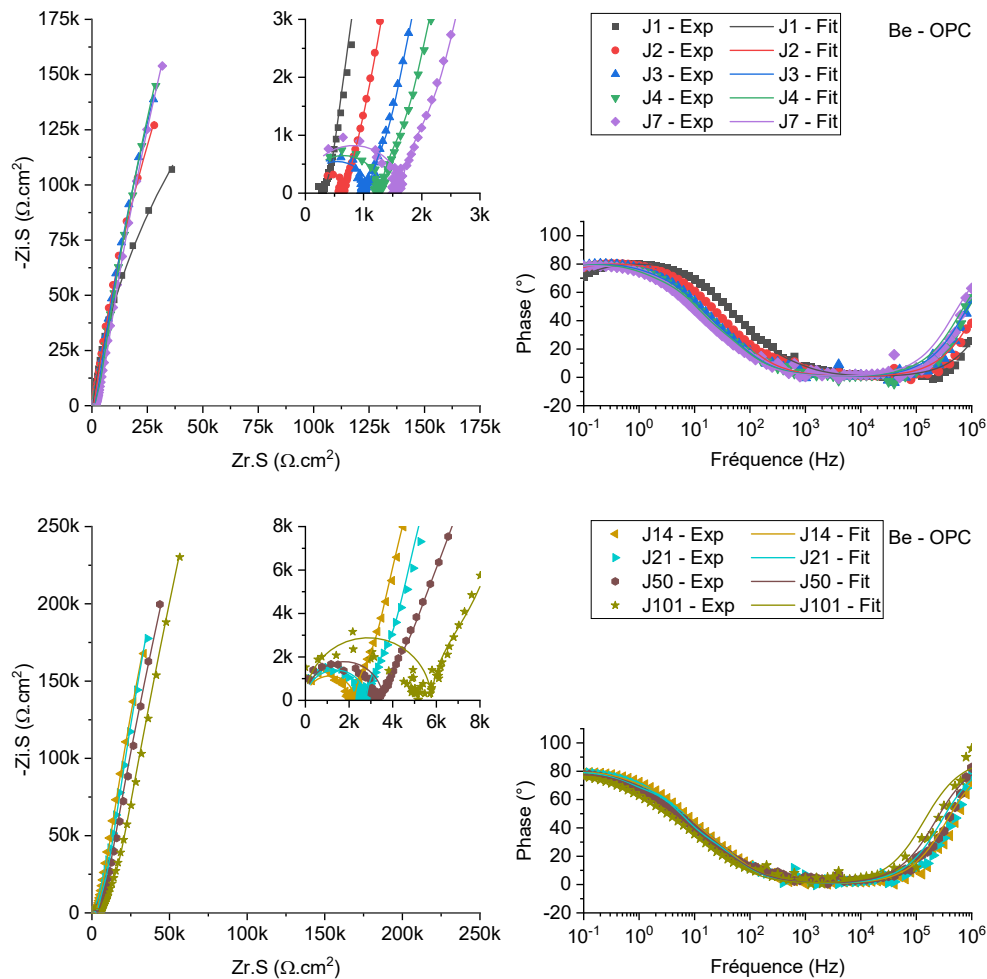


Figure 2-32 : Spectres d'impédance électrochimique expérimentaux (points) et calculés (lignes) sur électrode de béryllium à l'OCP au cours du temps dans un ciment Portland.

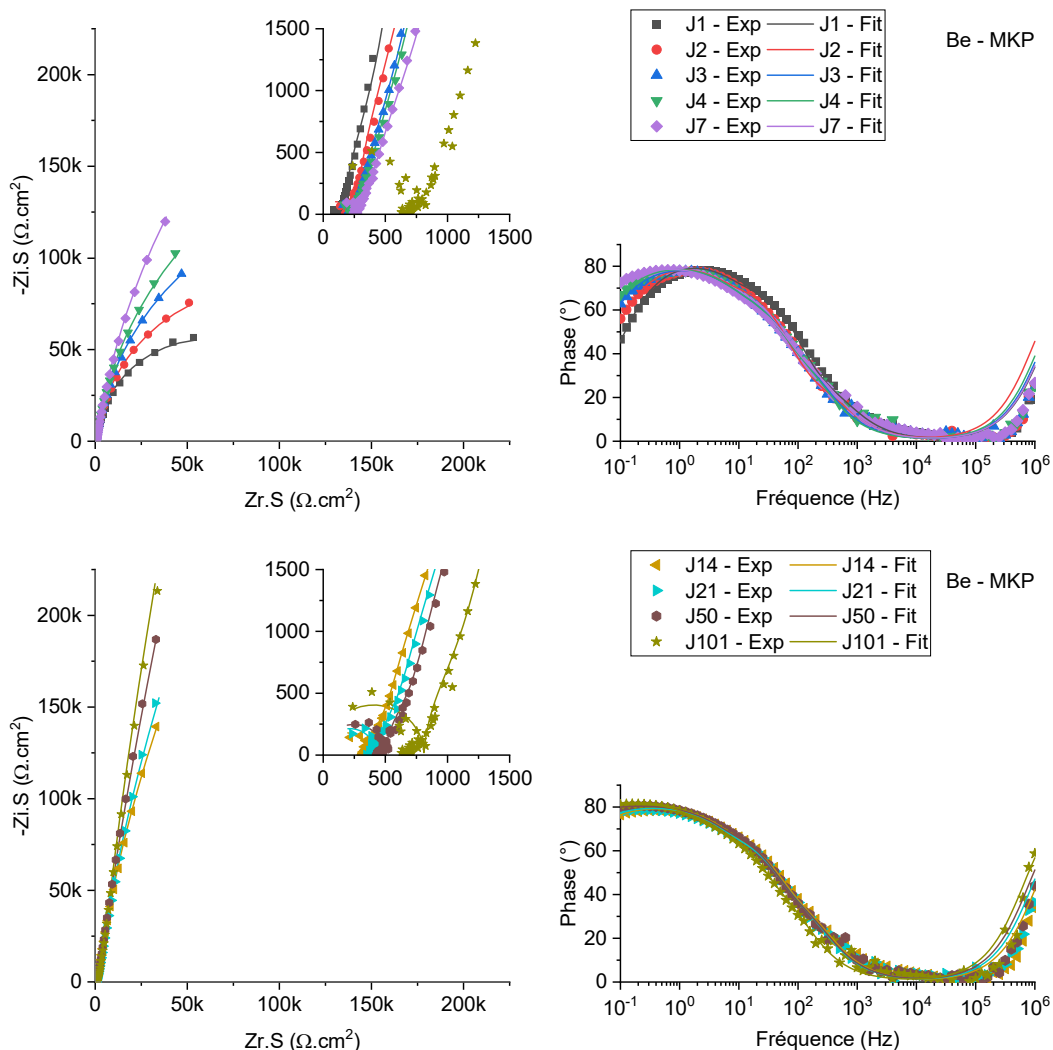


Figure 2-33 : Spectres d'impédance électrochimique expérimentaux (points) et calculés (lignes) sur électrode de béryllium à l'OCP au cours du temps dans un ciment phosphomagnésien.

Les résultats obtenus sont présentés Figure 2-32(ciment Portland) et Figure 2-33 (ciment phosphomagnésien) pour lesquelles les points représentent les résultats expérimentaux et les lignes les points calculés. Les paramètres de modélisation sont détaillés en annexe F dans les Tableau F-2 (Be) et Tableau F-3 (Pt) pour le ciment Portland et les Tableau F-2 (Be) et Tableau F-3 (Pt) pour le ciment phosphomagnésien.

L'évolution de la résistance faradique R_f en fonction du temps dans les deux matrices (OPC et MKP) est présentée sur la Figure 2-34. Dans le ciment Portland, R_f atteint dès le 2^{ème} jour 1,6 M Ω alors que dans le ciment phosphomagnésien cette valeur est atteinte au 14^{ème} jour. Ces valeurs très élevées caractérisent une très faible réactivité de l'électrode de béryllium dans ces deux milieux. Au-delà, les valeurs de résistance faradique continuent d'augmenter, indiquant que l'électrode continue de se passiver dans le temps.

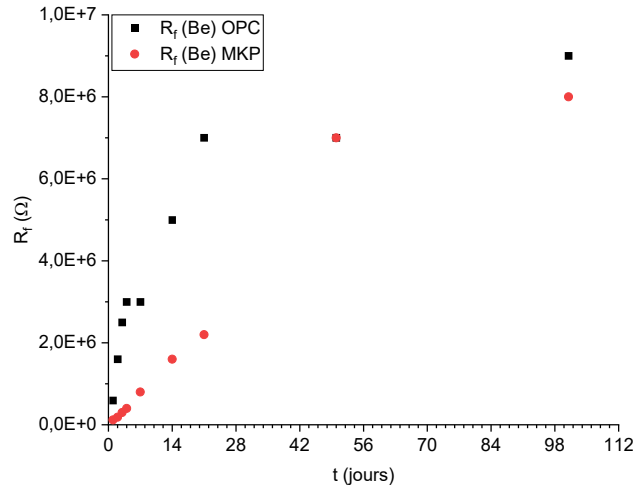


Figure 2-34 : Comparaison de la variation de la résistance faradique R_f du béryllium dans le ciment Portland et le ciment phosphomagnésien en fonction du temps.

4.2. Variation du courant de corrosion du béryllium en fonction du temps dans le ciment Portland et le ciment phosphomagnésien

La Figure 2-35 présente l'évolution du courant de corrosion calculé en fonction du temps dans les deux matrices étudiées, à partir des valeurs de R_f déterminées par simulation des spectres d'impédance électrochimique et en appliquant la relation (2-74). La valeur du coefficient de transfert de charge α_c est prise égale à 0,5 sur la base de simulation de courbes intensité-potential en régime stationnaire obtenues dans l'eau sur une électrode de Pt. On observe que le courant de corrosion du béryllium est plus élevé dans le ciment phosphomagnésien que dans le Portland d'un facteur 10 jusqu'à 21 jours. Au-delà, les courants de corrosion sont semblables dans les deux matrices (≈ 7 nA). Cette différence de réactivité est en accord avec les résultats obtenus de potentiométrie : le béryllium est moins réactif et se passive plus rapidement dans le ciment Portland que dans le ciment phosphomagnésien.

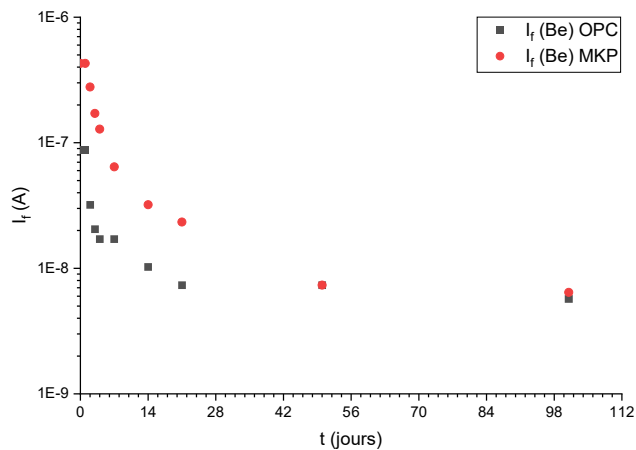


Figure 2-35 : Variation du courant de corrosion I_f du béryllium dans le ciment Portland et phosphomagnésien, calculé par modélisation des spectres d'impédance électrochimique.

4.3. Calcul du volume d'hydrogène produit

À partir des valeurs du courant de corrosion I_{corr} , il est possible de calculer la quantité de H_2 formé par corrosion aqueuse du béryllium.

Le volume d'hydrogène formé est généralement exprimé en fonction de la surface de déchets. Il faut donc tout d'abord calculer la densité de courant J_{corr} telle que :

$$J_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}}}{S} \quad (2-75)$$

Avec S la surface de l'électrode en cm^2 .

La charge électrique surfacique $Q_{/S}$ peut être exprimée en fonction de la densité de courant selon la relation (2-76). Cette charge peut donc être calculée en mesurant l'aire de la courbe de la densité de courant en fonction du temps.

$$Q_{/S} = \int_t I_{\text{corr}} = n_a \cdot n(\text{Be})_{/S} \cdot \mathcal{F} \quad (2-76)$$

La charge $Q_{/S}$ peut également être exprimée en fonction du nombre de moles de béryllium oxydées ou du nombre de moles de H_2 produites par réduction de l'eau selon la relation :

$$n(\text{Be})_{/S} = n(\text{H}_2)_{/S} = \frac{Q_{/S}}{n_a \mathcal{F}} \quad (2-77)$$

Enfin, en appliquant la loi des gaz parfaits, on en déduit le volume de H_2 produit par unité de surface du métal en fonction du temps :

$$V(\text{H}_2)_{/S} = \frac{n(\text{H}_2)_{/S} RT}{P} \quad (2-78)$$

Dans nos conditions, $T = 298 \text{ K}$ et $P = 101325 \text{ Pa}$.

La Figure 2-36 présente le volume de H_2 , par unité de surface du béryllium, produit dans le ciment Portland et le ciment phosphomagnésien en fonction du temps.

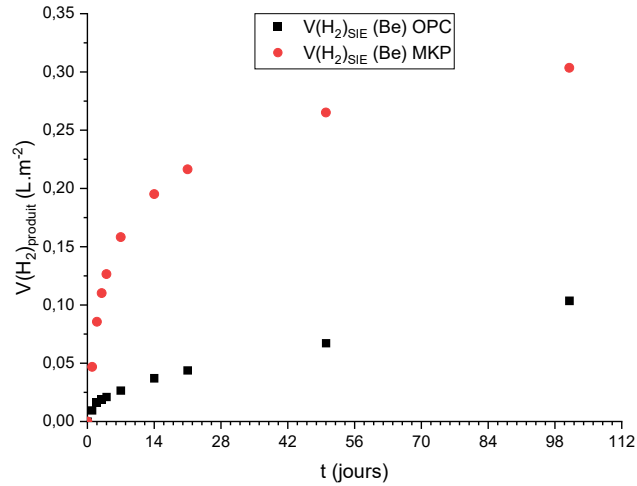


Figure 2-36 : Évolution de la production de H_2 en fonction du temps dans les ciments OPC et MKP.

Dans le ciment Portland, la production de H_2 est de $21 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$ (soit $5 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$) pendant les 4 premiers jours puis diminue avec un débit moyen de $0,8 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$. À 101 jours, la corrosion du béryllium a produit $0,10 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ d'hydrogène.

Dans le ciment phosphomagnésien, on observe une forte production de H_2 les 14 premiers jours ($11,3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$) qui diminue fortement après 14 jours ($1,2 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$). A 101 jours, la corrosion du béryllium produit $0,30 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ de H_2 , soit 3 fois plus que dans le ciment Portland. Ces résultats confirment que la corrosion de Be est plus grande dans le ciment phosphomagnésien que dans le ciment Portland.

CONCLUSION DU CHAPITRE :

Le premier chapitre ayant montré l'influence du pH sur la corrosion du béryllium, 5 matrices cimentaires avec des pH interstitiels différents ont été sélectionnées afin d'étudier la corrosion du béryllium. Après avoir caractérisé l'évolution du pH de chaque matrice avec le temps, la corrosion du béryllium a été étudiée par potentiométrie (mesure du potentiel à courant nul ou potentiel de corrosion) et spectroscopie d'impédance électrochimique.

Une première analyse qualitative des mesures de potentiométrie et des spectres d'impédance électrochimique a permis de montrer que le béryllium est fortement corrodé dans le ciment brushitique, qui a le pH interstitiel le plus acide. Dans le laitier activé (matrice au pH interstitiel le plus élevé de notre sélection), la corrosion est également importante pendant les premiers jours d'immersion. Ces deux matrices, la plus acide et la plus basique, ne sont donc pas adaptées au conditionnement du béryllium. Par contre, cette étude met en évidence une passivation du béryllium dans les ciments Portland, phosphomagnésien et sulfoalumineux. De plus, les résultats montrent que l'effet protecteur de cette couche de passivation vis-à-vis de la corrosion de Be est plus efficace dans le ciment Portland.

Les spectres d'impédance électrochimique obtenus sur béryllium incorporés dans les ciments Portland et phosphomagnésien ont été modélisés pour calculer le courant de corrosion du béryllium dans ces deux matrices. Les courants de corrosion ainsi calculés montrent que le béryllium est moins corrodé dans le ciment Portland que dans le ciment phosphomagnésien et que la passivation de ce métal n'intervient qu'à des temps plus longs dans le MKP que dans l'OPC

L'ensemble des résultats obtenus dans le chapitre 2 montre que le ciment Portland est la matrice la plus adaptée pour conditionner de manière sûre les déchets nucléaires de béryllium métallique. De plus, cette étude confirme les résultats obtenus par calculs thermodynamiques avec les données les plus récentes et par les études expérimentales en solution, études pour lesquelles nous avons montré un maximum de passivation vers pH 12.

CHAPITRE 3. RECHERCHE D'UN
ANALOGUE CHIMIQUE AU
BÉRYLLIUM

Du fait de ses propriétés vis-à-vis des neutrons, le béryllium est un des métaux les plus adaptés pour constituer le matériau de revêtement face au plasma dans les tokamaks des réacteurs de fusion nucléaire. Cependant, la poudre de béryllium est très toxique ce qui rend les études expérimentales de ce composé dangereuses pour les chercheurs. Les précautions à respecter pour manipuler cet élément sont contraignantes et l'utilisation d'un métal analogue peut s'avérer intéressant.

Ce chapitre est consacré à la recherche d'un analogue chimique au béryllium. Après sélection d'un métal par recherche bibliographique, la réactivité de ce métal a été étudiée en suivant la même démarche que celle adoptée pour le béryllium : une étude thermodynamique sur le diagramme potentiel-pH calculé dans l'eau et une étude expérimentale en solution aqueuse et dans deux matrices cimentaires : le ciment Portland et le ciment phosphomagnésien. Les résultats ont finalement été comparés à ceux obtenus pour le béryllium pour valider ou non la possibilité d'utiliser ce métal comme analogue chimique du béryllium.

1. Sélection d'un analogue chimique du béryllium d'après les données de la littérature

1.1. Données de la littérature

Très peu d'études décrivent la possibilité d'utiliser un autre métal comme analogue chimique du béryllium par comparaison de leurs propriétés physico-chimiques. Une référence propose l'aluminium, notamment pour les réactions de formation des oxydes et des hydrures [11]. Cette publication montre que des dépôts poreux de Al réalisés par plasma de deutérium en présence de tungstène et carbone forment des hydrures covalents similaires à ceux du béryllium, des oxydes avec des températures de fusion élevées et des alliages avec le tungstène [11], [104]. La possibilité d'utiliser l'aluminium en tant qu'analogue au béryllium a ouvert la voie à d'autres études de comparaison Al-Be sous plasma [105], [106].

À température ambiante, l'oxyde de béryllium BeO est similaire à l'alumine Al_2O_3 : ce sont des oxydes amphotères, solubles en solution acide et basique, qui possèdent chacun une forme allotropique à très haute température qui est mécaniquement plus dure et insoluble [10].

Au début de cette thèse, la réactivité du béryllium et de l'aluminium en solution aqueuse a été comparée à partir des diagrammes potentiel-pH de ces deux éléments disponibles dans la littérature, c'est-à-dire ceux tracés par Pourbaix [6]. Le diagramme E-pH de l'aluminium dans l'eau calculé par Pourbaix (Figure 3-1, diagramme de gauche) montre la formation d'oxyde d'aluminium trihydraté (hydrargillite) entre pH 3 et 10,5 pour une concentration de Al(III) de $10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$. De part et d'autre de ce domaine de pH, l'aluminium est corrodé en Al^{3+} (milieu acide) et en AlO_2^- (milieu basique) [6].

Chapitre 3 – Recherche d'un analogue chimique au béryllium

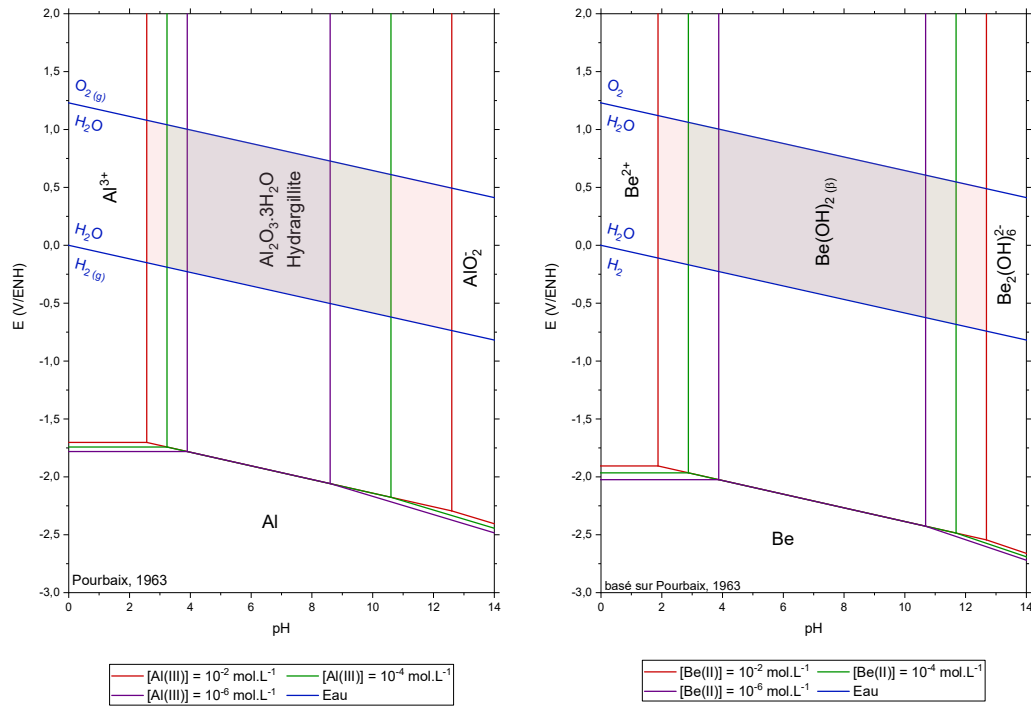


Figure 3-1 : Comparaison des diagrammes E-pH de l'aluminium et du béryllium tracé à partir des données utilisées par Pourbaix [6].

En réalité, la nature de la couche d'hydroxyde dépend du milieu dans lequel cette phase est formée. À température ambiante, à un pH inférieur à 7 on observe la formation de gibbsite ($\alpha - \text{Al}(\text{OH})_3$), puis la formation de la pseudoboehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$) entre pH 7 et 9, et de la bayerite ($\beta - \text{Al}(\text{OH})_3$) au-delà de pH 9 (Figure 3-2) [107]. La passivation d'un métal varie selon la densité et la porosité de l'hydroxyde ou de l'oxyde formé [6]. La Figure 3-1 montre que l'aluminium et le béryllium sont passivés sur une zone de pH similaire : de pH 2,9 à 11,7 pour Be et de pH 3,2 à 10,6 pour Al pour une concentration $C = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

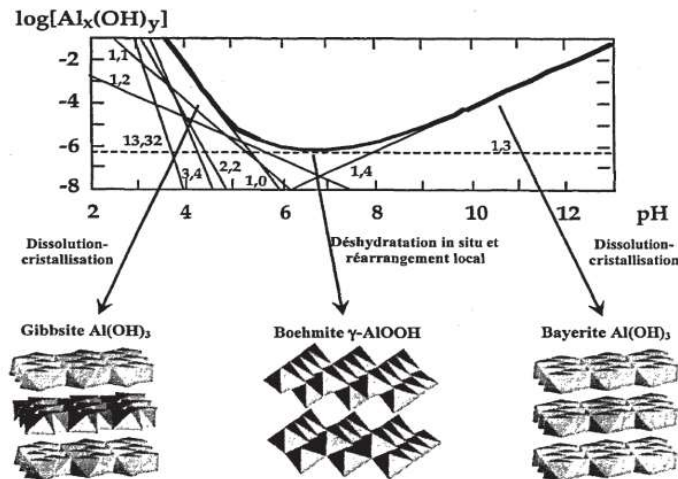


Figure 3-2 : Nature et solubilité des espèces cristallines de l'aluminium à température ambiante en fonction du pH [107].

L'aluminium a donc été étudié dans ce travail de thèse pour évaluer s'il pouvait être utilisé comme analogue chimique du béryllium dans les études expérimentales.

1.2. Comparaison des données thermodynamiques récentes du béryllium avec celles de l'aluminium

L'étude du béryllium présentée dans les chapitres 1 et 2 montre que celui-ci est passivé par l'hydroxyde $\text{Be}(\text{OH})_2$ de 5,5 à 13,5 selon les récentes données thermodynamiques pour une concentration de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en béryllium en solution et d'après nos études expérimentales. La zone de passivation ainsi définie est décalée vers des pH plus basiques que la zone de passivation de l'aluminium (Figure 3-3).

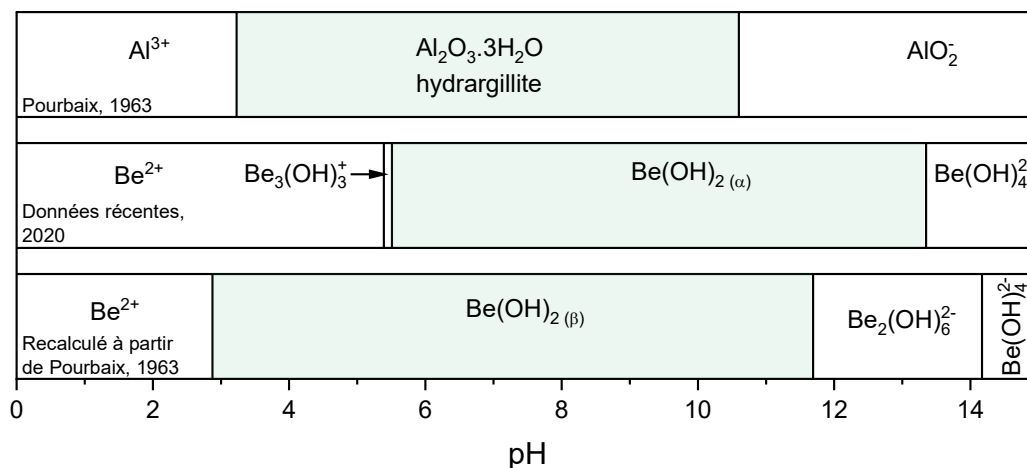


Figure 3-3 : Zones de corrosion (en blanc) et passivation (en vert) dans l'eau à 25°C de l'aluminium et du béryllium déterminées à partir des données thermodynamiques pour une concentration de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les domaines de passivation et de corrosion des deux métaux définis par les données thermodynamiques étant différents, il semble que l'aluminium ne puisse pas être considéré comme un analogue chimique du béryllium. Néanmoins, au démarrage de ce travail, le seul diagramme thermodynamique dont nous disposions étant celui de Pourbaix, des études expérimentales ont été menées sur aluminium afin de comparer sa réactivité à celle du béryllium.

2. Comparaison du comportement chimique de l'aluminium et du béryllium en solution aqueuse – Étude expérimentale

2.1. Étude par spectroscopie d'impédance électrochimique de la réactivité de Al en solution aqueuse

Les spectres d'impédance électrochimique ont été enregistrés à l'OCP sur une électrode de travail en aluminium de 10^6 à 1 Hz, avec une amplitude de 20 mV. Le montage électrochimique utilisé est identique à celui présenté Figure 1-18 pour le béryllium avec une électrode de travail en aluminium, une contre-électrode en platine et une pseudo-référence en platine. Les mesures ont été réalisées sous air synthétique (N_2/O_2 , 80/20 en volume) afin d'éviter la carbonatation des solutions basiques. Une sonde de pH est ajoutée pour contrôler le pH avant la mesure d'électrochimie.

Les mesures sont effectuées dans 90 mL d'une solution initiale d'acide chlorhydrique à pH 2 à laquelle de faibles volumes ($< 800 \mu\text{L}$) de soude sont ajoutés progressivement pour augmenter le pH jusqu'à pH 11. Les concentrations et les volumes des ajouts ont été calculés pour éviter une augmentation significative du volume de la solution analysée et ainsi une augmentation de la surface immergée de l'électrode d'aluminium.

La Figure 3-4 présente les diagrammes de Nyquist et de Bode de l'aluminium enregistrés entre pH 2 et pH 7,1. Quel que soit le pH, les diagrammes de Nyquist présentent une boucle capacitive dont le diamètre varie avec le pH. Si l'impédance électrochimique de l'aluminium en solution aqueuse peut être modélisée par le même circuit que celui du béryllium (Figure 1-22), cette boucle correspondrait à la résistance faradique, en parallèle avec la capacité de double couche (ou la CPE). Comme décrit précédemment, la résistance faradique caractérise la réactivité de l'électrode : plus le métal est corrodé, plus R_f est petit et plus le diamètre de la boucle est petit. La Figure 3-4 montre que la résistance faradique augmente entre pH 2 et 5,2. L'aluminium est plus réactif quand le pH diminue. On observe également pour les pH les plus acides un effet inductif à basse fréquence attribué à la formation de H_2 . A pH 5,2 et 7,1 les diagrammes d'impédance sont comparables. Dans ce domaine de pH, les impédances sont les plus grandes. Ceci montre qu'entre pH 5,2 et 7,1, l'aluminium est le moins réactif. Pour des pH supérieurs à 7,1, le diamètre de la boucle liée au processus faradique diminue, caractéristique d'une augmentation de la réactivité. On observe également à pH 11, une droite à 45° sur le diagramme de Nyquist caractéristique d'une impédance de diffusion (correspondant probablement à la diffusion des ions hydroxydes faiblement concentrés et qui interviennent dans la réaction de corrosion). Ces résultats sont assez cohérents avec les données thermodynamiques présentées au travers du diagramme de Pourbaix qui indiquent une zone de passivation de Al entre pH 4 et 9 liée à la précipitation de $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ à la surface du métal.

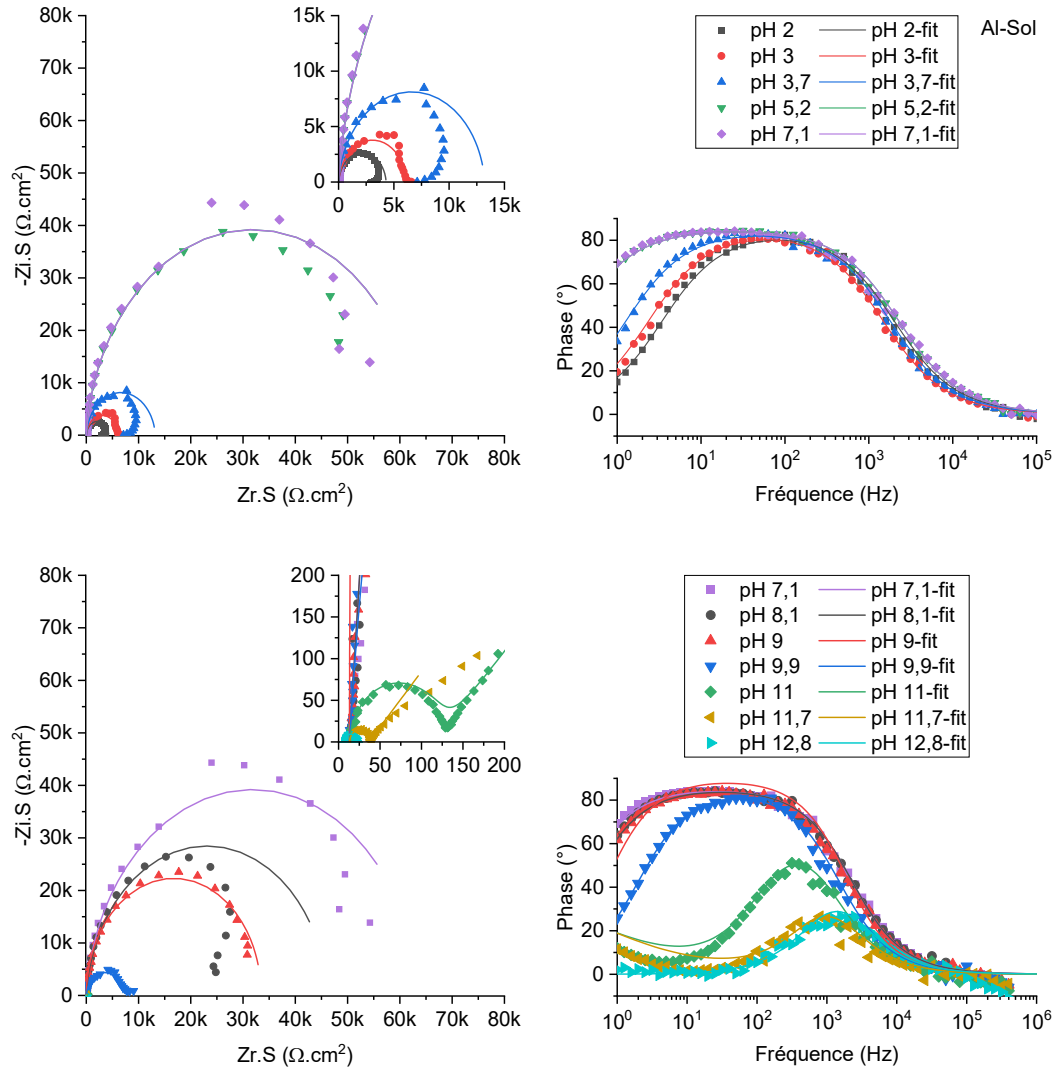


Figure 3-4 : Diagrammes de Nyquist et de Bode, enregistrés au potentiel à circuit ouvert, sur l'électrode d'aluminium en solution aqueuse de pH 2 à pH 11,1. $\Delta E = 20 \text{ mV}$ et $f = 10^6$ à 1 Hz.

2.2. Modélisation des spectres d'impédance électrochimique de Al en solution aqueuse

Les spectres d'impédance électrochimique de l'aluminium présentés ci-dessus ont été modélisés à l'aide de deux circuits électriques selon le domaine de pH (Figure 1-22a. et b.). Ces circuits sont composés de la résistance de l'électrolyte en série avec un circuit composé d'une CPE, caractérisant la capacité de double couche en parallèle de la résistance faradique R_f (Figure 1-22a.). Pour les mesures acquises à pH 11 et 11,7, une impédance de diffusion Z_D a été ajoutée sur la branche de l'impédance faradique pour modéliser l'impédance de diffusion observée aux basses fréquences sur le diagramme de Nyquist (Figure 1-22b.). La résistance faradique R_f tient compte de tous les transferts de charge intervenant dans le

mécanisme de corrosion. Les valeurs des paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance sont présentées dans le Tableau F-6.

Les valeurs de R_f obtenues par modélisation sont présentées en fonction du pH sur la Figure 3-5. Ces valeurs permettent d'établir une échelle de réactivité de l'aluminium en solution, en fonction du pH et de pouvoir la comparer à celle obtenue pour le béryllium. La résistance R_f liée à la réaction de corrosion augmente de pH 2 à 5 puis atteint une valeur plateau jusqu'à pH 8 environ. Pour des pH supérieurs, la valeur de R_f diminue pour atteindre une valeur minimale de 50Ω à pH 11. Ces résultats montrent que l'aluminium est passivé de pH environ 5 à 8 et qu'il est corrodé fortement à pH basique et acide. Ces résultats sont en bon accord avec les zones de passivation présentées dans le diagramme thermodynamique E-pH de l'aluminium calculé par Pourbaix [6].

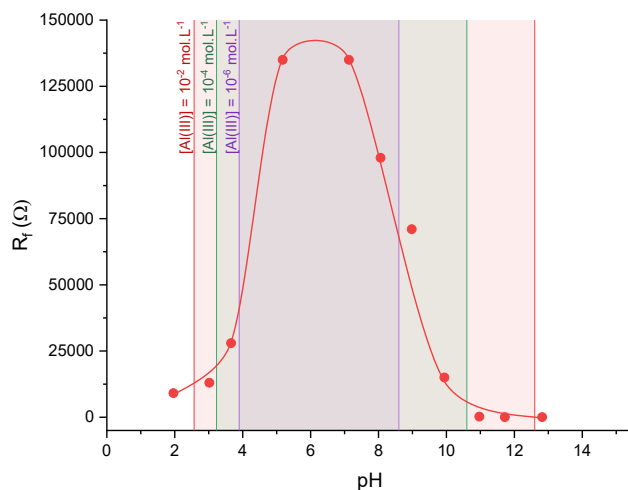


Figure 3-5 : Évolution de la résistance faradique R_f (correspondant à la résistance du processus faradique global) de l'aluminium en fonction du pH de la solution aqueuse. Superposition avec les zones de prédominance de $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ déterminées par Pourbaix dans l'eau à 25°C [6].

La Figure 3-6 présente, en fonction du pH, l'évolution de la résistance faradique R_f de l'aluminium (en rouge) et du béryllium (en noir). L'analyse des spectres d'impédance électrochimique montre que les deux métaux ne se passivent pas dans la même zone de pH : l'aluminium se passive entre pH 5 et pH 8 alors que le béryllium se passive entre pH 6 et pH 13 avec une passivation plus importante autour de pH 12.

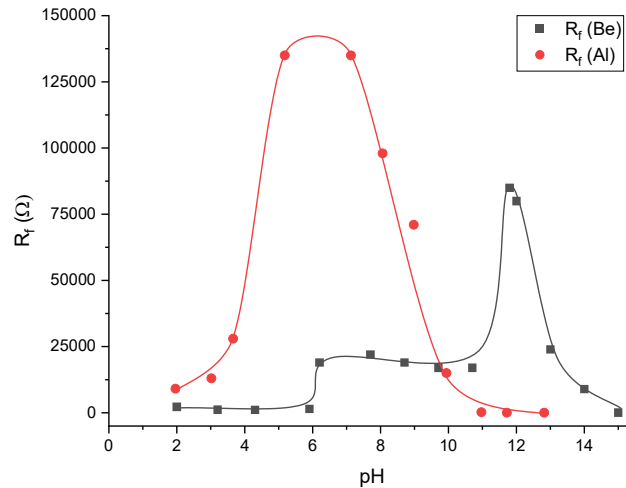


Figure 3-6 : Évolution des valeurs de la résistance du processus faradique R_f de l'aluminium et du béryllium en fonction du pH de la solution aqueuse.

Cette étude expérimentale en solution aqueuse montre que l'aluminium ne peut pas être considéré comme un analogue chimique du béryllium. L'étude dans les matrices cimentaires devrait permettre de confirmer ce résultat.

3. Comparaison du comportement chimique de l'aluminium et du béryllium dans les matrices cimentaires

3.1. Méthodes expérimentales

3.1.1. Mesures de potentiométrie et d'électrochimie (SIE)

Le comportement de l'aluminium dans les ciments Portland et phosphomagnésien a été étudié par mesure de l'OCP et par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces mesures ont été réalisées dans une cellule électrochimique à 3 électrodes avec une électrode de travail en aluminium, une contre-électrode en platine et une pseudo-référence en platine. Le montage électrochimique est le même que celui utilisé pour le béryllium présenté dans le chapitre 2 (Figure 2-13). Des mesures ont été effectuées régulièrement pendant 56 jours.

Les spectres SIE de l'aluminium dans les ciments OPC et MKP ont été modélisés avec le circuit utilisé pour la modélisation le comportement du béryllium dans ces mêmes matrices, (Figure 2-31). Les valeurs des différents paramètres déterminés par modélisation des spectres d'impédance sont données dans les Tableau F-7 et Tableau F-8.

3.1.2. Mesures de micro-chromatographie gazeuse (μGC)

Le volume d'hydrogène produit par corrosion aqueuse de l'aluminium a été mesuré par μGC . L'appareil est composé d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur à conductibilité thermique. L'azote a été utilisé comme gaz vecteur.

Afin d'être dans les mêmes conditions que pour les mesures d'électrochimie (même rapport $S(\text{Al})/V(\text{cim})$), 4 cm de fil d'aluminium sont nettoyés avec le même protocole et totalement immergés dans 30 mL de ciment. Ces échantillons sont alors placés dans un réacteur en inox hermétique (Figure 3-7). Le réacteur est mis sous vide (< 100 mbar) puis rempli d'azote (≈ 700 mbar). Cette opération est répétée trois fois afin de s'assurer que l'atmosphère du réacteur soit composée uniquement d'azote. Le réacteur est rempli une dernière fois en sous pression (≈ 700 mbar) pour éviter d'avoir une surpression interne en cas de forte production de H_2 .

Pour les analyses de μGC , le réacteur est raccordé de façon hermétique à la boucle d'injection. Le circuit de raccordement et la boucle d'injection sont ensuite mis sous vide (< 15 mbar). La vanne de raccord du réacteur est ensuite ouverte, la pression est mesurée dans la boucle d'injection. Le gaz est ensuite prélevé pour la mesure et le réacteur est à nouveau isolé en fermant la vanne de raccord.

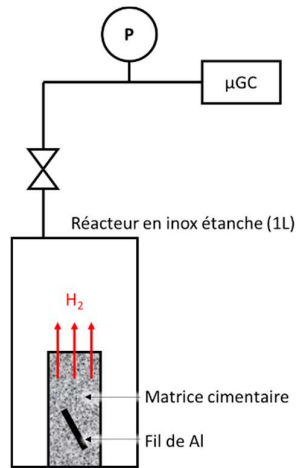


Figure 3-7 : Schéma du dispositif de mesure de H_2 par μGC .

Les mesures sont en $\% \text{H}_2$. La quantité de matières prélevée est calculée selon la relation (3-1). On en déduit ensuite les volumes surfaciques (L/m^2) en utilisant la loi des gaz parfaits (3-2).

$$n(\text{H}_2) = \% \text{H}_2 \times \left(\frac{P_{\text{inj}} V_{\text{pot+boucle}}}{RT} \right) \quad (3-1)$$

Les quantités de matières mesurées étant des quantités cumulées, il est important de prendre en compte dans les calculs la matière prélevée dans la boucle de mesure lors des précédentes mesures.

$$V(H_2)_{/S} = \frac{n(H_2)_{tot} * RT}{P_{atm}} * 1000/S \quad (3-2)$$

Avec :

- P_{inj} la pression d'injection (Pa)
- $V_{pot+boucle}$ le volume du réacteur et le volume de la boucle (m^3)

Une première mesure permet de connaître la composition de l'atmosphère gazeuse du réacteur à t_0 . Des mesures régulières sont ensuite effectuées jusqu'à ce que le volume de H_2 mesuré ne varie plus.

3.2. Résultats expérimentaux : comparaison de la réactivité de Al et Be dans le ciment Portland

L'OCP de l'aluminium a été mesuré dans le ciment Portland en fonction du temps d'immersion. La Figure 3-8 présente la variation de l'OCP de Al et du béryllium afin de comparer leur réactivité. La variation du potentiel de réduction de l'eau ($E(H_2O)$) dans le ciment Portland, en fonction du temps, est également reportée sur cette figure. Comme indiqué au chapitre 2, à l'exception du premier jour où l'OCP du béryllium est proche du potentiel de réduction de l'eau, on observe une différence de 0,75 V environ entre ces deux potentiels sur toute la période étudiée. Au contraire, le potentiel à courant nul de l'aluminium est toujours largement inférieur à celui de l'eau, d'environ 0,8 V. Ces résultats montrent que dans le ciment Portland, le béryllium est protégé de la corrosion alors que l'aluminium y est fortement corrodé. Ces deux métaux ont donc un comportement très différent dans ce ciment dont la solution porale est très basique.

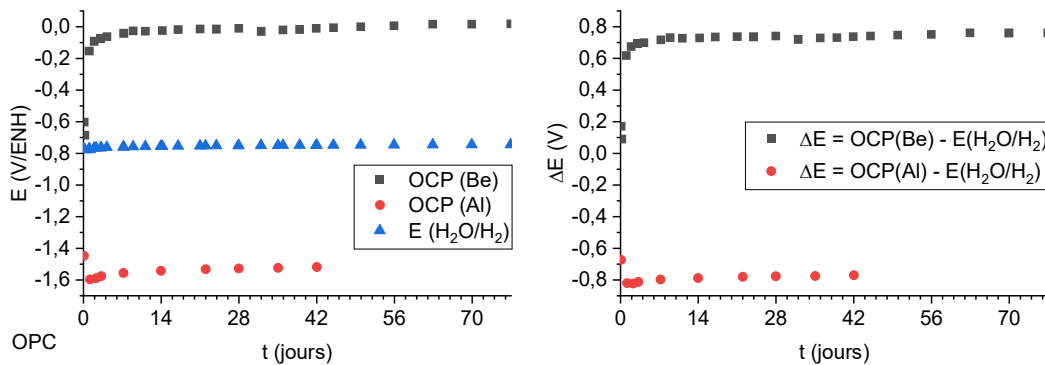


Figure 3-8 : Évolution de l'OCP de Al et Be et du potentiel de réduction de l'eau (gauche), évolution de la différence de potentiel ΔE de Al et Be (droite) dans le ciment Portland

Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'aluminium dans le ciment Portland sont présentés Figure 3-9 et Figure 3-10. Quel que soit le temps d'immersion, les diagrammes de Nyquist présentent la même allure : une première boucle à haute fréquence, attribuée à la contribution de la matrice et une deuxième boucle à moyenne et basse fréquence, attribuée à la réaction de corrosion de l'aluminium. Les premiers jours, on observe aux basses

fréquences une impédance supplémentaire attribuée à la diffusion en référence aux travaux de H. Lahalle [49]. On observe que le diamètre de la deuxième boucle augmente au cours du temps. Ces résultats suggèrent que l'aluminium est corrodé dans le ciment Portland et que cette corrosion tend à diminuer au cours du temps. Ceci peut être expliqué par une diminution progressive de la quantité d'eau (l'oxydant) disponible dans le ciment. Cependant, le diagramme de Nyquist enregistré à 56 jours montre que l'aluminium n'est toujours pas totalement passivé.

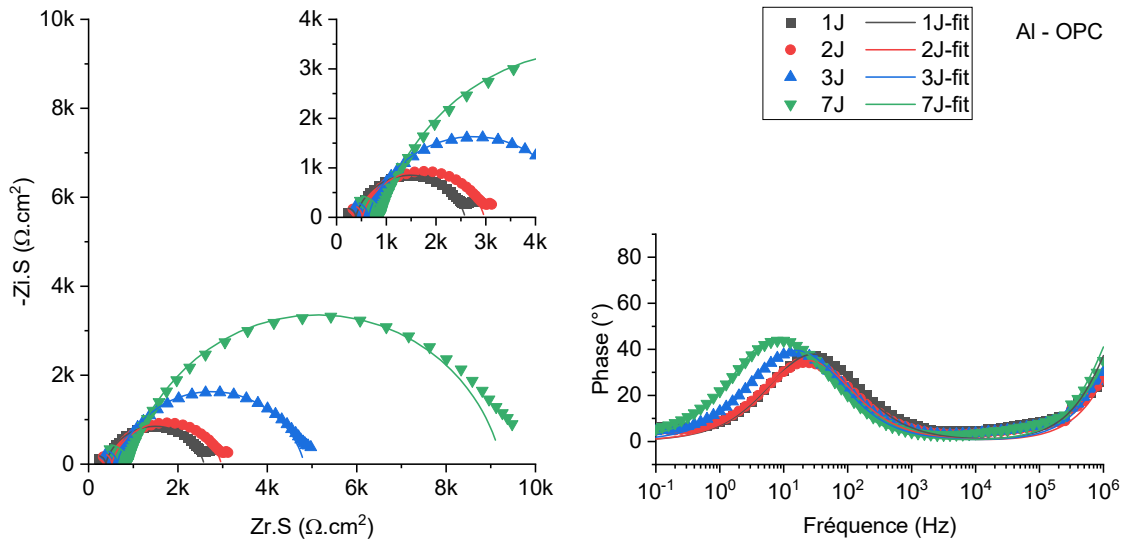


Figure 3-9 : Spectres d'impédance électrochimique expérimentaux (points) et calculés (lignes) sur électrode d'aluminium au cours du temps (J1 à J7) dans un ciment Portland, enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 10 mV.

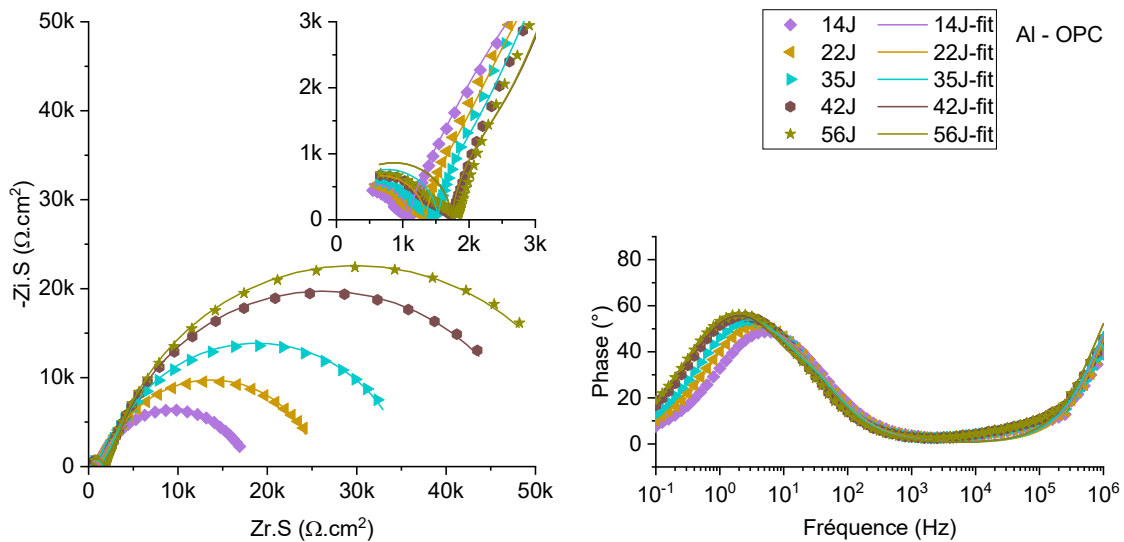


Figure 3-10 : Spectres d'impédance électrochimique expérimentaux (points) et calculés (lignes) sur électrode d'aluminium au cours du temps (J14 à J56) dans un ciment Portland, enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 10 mV.

Les spectres d'impédance électrochimique de Al dans le ciment Portland ont été modélisés en utilisant le circuit électrique équivalent présenté Figure 2-31. Dans cette analyse, l'impédance de diffusion observée les 3 premiers jours à basse fréquence n'a pas été considérée. Cette étude a permis de déterminer la résistance faradique, notée R_f , du processus faradique. La Figure 3-11 montre que la résistance R_f augmente de manière constante avec le temps. Cela signifie que la réactivité de Al dans le ciment Portland diminue avec le temps.

La Figure 3-11 présente les valeurs de résistance faradique R_f déterminées par simulation pour le béryllium et pour l'aluminium. On constate que les résistances faradiques mesurées sur béryllium sont environ 200 fois plus grandes que celles mesurées sur aluminium. Ces résultats confirment ceux obtenus par potentiométrie : dans le ciment Portland, l'aluminium est plus corrodé que le béryllium.

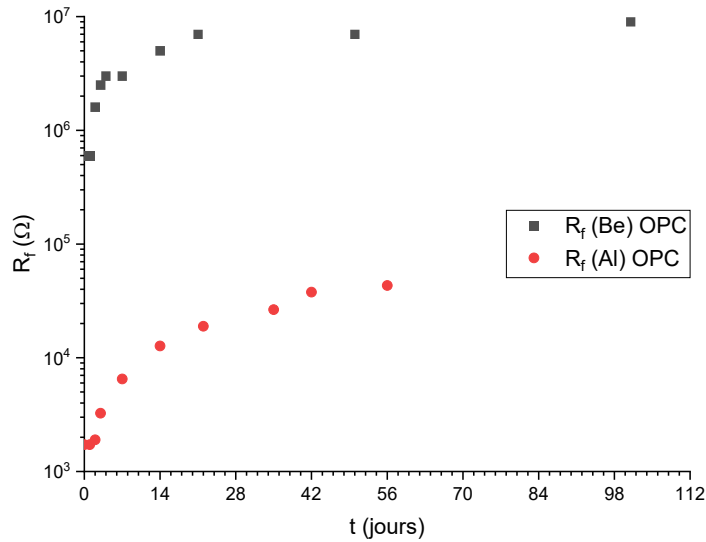


Figure 3-11 : Comparaison de la variation de R_f de l'aluminium et du béryllium dans le ciment Portland en fonction du temps

Le courant de corrosion de l'aluminium en fonction du temps a été calculé à partir des valeurs de R_f , en utilisant la relation (2-74) établie dans le chapitre 2. Le volume d'hydrogène formé par corrosion aqueuse de l'aluminium dans le ciment Portland a été déterminé en appliquant le calcul décrit au chapitre 2 pour le béryllium. On obtient alors pour l'aluminium les expressions :

$$Q_{/S} = \int_t J_{\text{corr}} = 3 n(\text{Al})_{/S} \cdot \mathcal{F} \quad (3-3)$$

$$n(\text{Al})_{/S} = \frac{2}{3} n(\text{H}_2)_{/S} = \frac{Q_{/S}}{3 \mathcal{F}} \quad (3-4)$$

La Figure 3-12 présente la variation des volumes d'hydrogène formés par corrosion aqueuse de Al et de Be dans le ciment Portland en fonction du temps. Les volumes de H_2

sont calculés par analyse des diagrammes d'impédance (pour Al et Be), et mesurés par μ GC (cas de Al seul). Le premier jour, les mesures par spectroscopie d'impédance ne sont pas suffisamment reproductibles pour être exploitées. Cependant, le volume d'hydrogène produit au cours des 24 premières heures et déterminé par μ GC est d'environ 14 L.m^{-2} . On a donc reporté ce volume sur les volumes de H_2 déterminés par impédance (points violets). On observe que les volumes de H_2 calculés sont légèrement sous-estimés.

La comparaison des résultats obtenus par spectroscopie d'impédance, montre que les volumes de H_2 sont beaucoup plus faibles pour le béryllium que l'aluminium. L'analyse par spectroscopie d'impédance permet de calculer un volume total d'hydrogène de $0,07 \text{ L.m}^{-2}$ (à 50 j) pour le béryllium et 28 L.m^{-2} pour l'aluminium, soit un facteur d'environ 400. Ainsi, le béryllium est beaucoup moins corrodé que l'aluminium dans le ciment Portland.

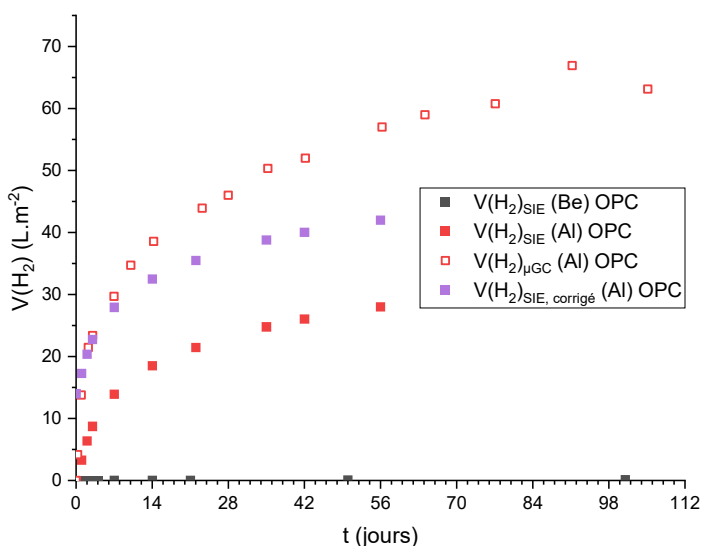


Figure 3-12 : Variation du volume de H_2 produit par corrosion de l'aluminium mesuré par μ GC et du volume de H_2 produit par la corrosion du béryllium calculé par spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction du temps d'immersion dans le ciment Portland.

La comparaison des résultats obtenus par SIE, par mesure de l'OCP et μ GC sur l'aluminium et le béryllium dans le ciment Portland mènent à la même conclusion : alors que le béryllium est fortement passivé dans cette matrice, l'aluminium est très réactif même après deux mois d'immersion dans ce ciment. Les résultats de cette étude expérimentale dans le ciment Portland sont en bon accord avec ceux obtenus par les calculs thermodynamiques et par l'étude expérimentale en solution. Dans la zone de pH de la solution porale du Portland, de 12,5 à 12,9, l'aluminium se corrodé en AlO_2^- et le béryllium est passivé par l'hydroxyde $\text{Be}(\text{OH})_2$.

Par conséquent, cette étude montre que l'aluminium n'est pas un analogue chimique envisageable pour le béryllium en milieux basiques.

3.3. Résultats expérimentaux : comparaison de la réactivité de Al et Be dans le ciment phosphomagnésien

L'évolution de l'OCP de l'aluminium et du béryllium par rapport au potentiel de réduction de l'eau dans le ciment phosphomagnésien est présentée Figure 3-13. Sur toute la période étudiée, le potentiel à courant nul de l'aluminium ne cesse d'augmenter. Jusqu'à 14 jours, l'OCP de Al est très inférieur au potentiel de réduction de l'eau. De 14 à 21 jours, la différence entre ces deux potentiels est quasiment nulle. À partir de 21 j, l'OCP de l'aluminium mesuré devient supérieur au potentiel de réduction de l'eau, 17 mV à 21 j et 160 mV à 56 j. Ces résultats montrent que pendant les premiers jours d'immersion dans le ciment phosphomagnésien, l'aluminium est très réactif. Il est corrodé par l'eau avec production d'hydrogène. Cette réactivité diminue avec le temps ce qui peut être attribué à une passivation progressive de l'aluminium. Cependant, la différence de potentiel OCP(Al) – E(H₂O) est inférieure à la différence OCP(Be) – E(H₂O) sur toute la période étudiée. Cela signifie que dans le ciment phosphomagnésien, le béryllium est moins corrodé que l'aluminium.

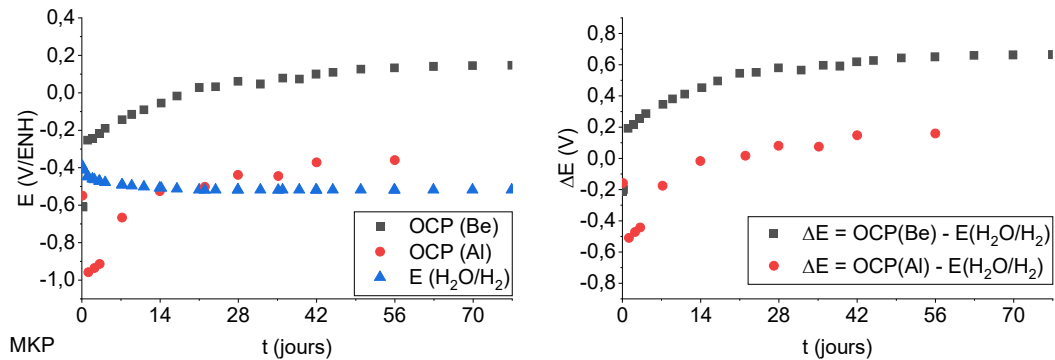


Figure 3-13 : Évolution de l'OCP de Al et Be et du potentiel de réduction de l'eau (gauche), évolution de la différence de potentiel ΔE de Al et Be (droite) dans le ciment phosphomagnésien.

D'après le diagramme E-pH tracé pour l'aluminium dans l'eau, ce métal est passivé par la phase solide $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sur le domaine de pH de la solution porale du ciment phosphomagnésien (pH 5,6 – 8,4). La réactivité de Al observée dans le MKP pourrait être attribuée à une des espèces chimiques présentes dans la solution porale, comme l'acide borique ajouté comme retardateur de prise du ciment. En effet, Lahalle a déjà montré dans le cadre de ses travaux de thèse sur le conditionnement de l'aluminium dans les ciments phosphomagnésiens que l'ajout d'acide borique favorise la corrosion de l'aluminium [49]. Ceci a été attribué à la formation de complexes de borate d'aluminium qui accélère la dissolution du métal [108]–[111].

Les spectres d'impédance électrochimique enregistrés sur aluminium dans le ciment phosphomagnésien sont présentés Figure 3-14 et Figure 3-15. Aux hautes fréquences, on observe au cours du temps l'apparition d'une boucle capacitive semblable à celle observée sur les diagrammes du platine. Celle-ci correspond à l'évolution structurelle de la matrice

cimentaire. Aux moyennes et basses fréquences, qui caractérisent la réactivité de l'électrode, on observe les premiers jours une seconde boucle capacitive dont le diamètre augmente dans le temps. À partir de 14 jours, les diagrammes d'impédance n'évoluent plus dans le temps et présentent un comportement capacitif : l'aluminium est de moins en moins corrodé dans le ciment MKP, le métal est progressivement passivé.

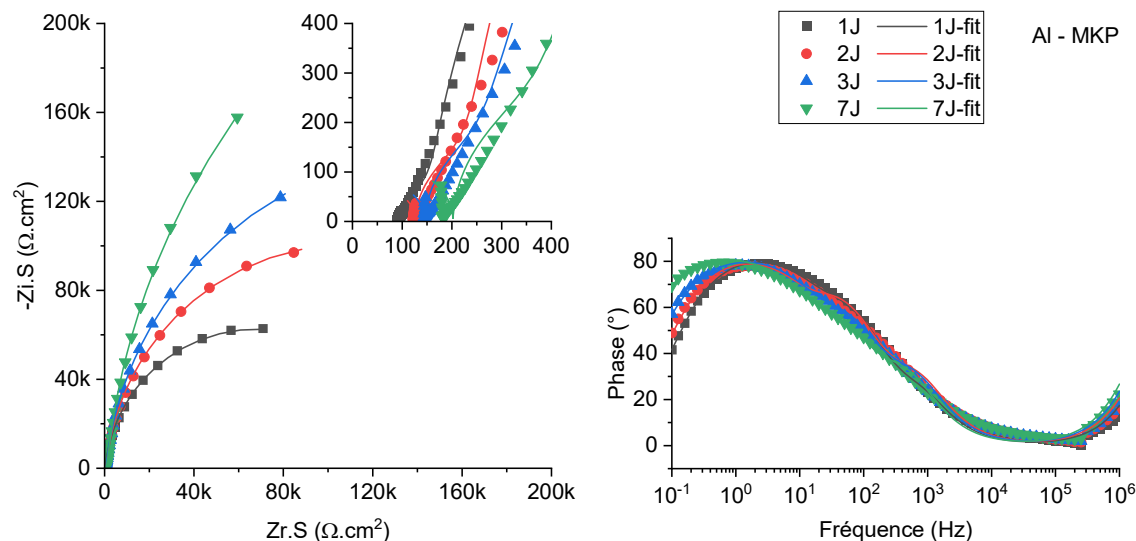


Figure 3-14 : Spectres d'impédance électrochimique expérimentaux (points) et calculés (lignes) sur électrode d'aluminium au cours du temps (J14 à J56) dans un ciment phosphomagnésien, enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 10 mV.

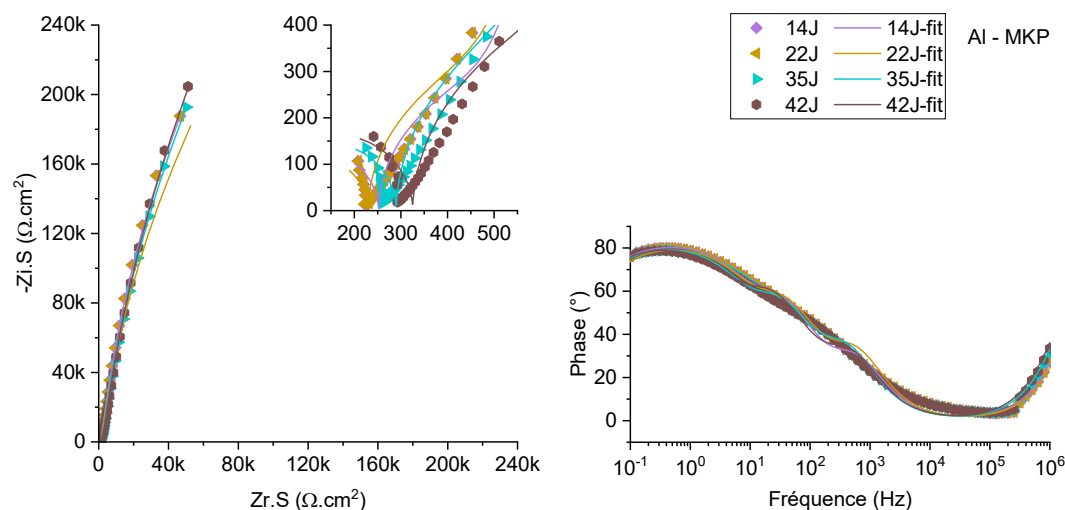


Figure 3-15 : Spectres d'impédance électrochimique expérimentaux (points) et calculés (lignes) sur électrode d'aluminium au cours du temps (J14 à J56) dans un ciment phosphomagnésien, enregistrés à l'OCP avec une amplitude de 10 mV.

Les spectres d’impédance électrochimique de Al dans le ciment phosphomagnésien ont été modélisés en utilisant le même circuit électrique équivalent que celui utilisé pour l’étude du béryllium (Figure 2-31). Les valeurs des paramètres de modélisation des spectres d’impédance de l’aluminium sont reportées dans le Tableau F-8. La Figure 3-16 représente l’évolution de la résistance faradique R_f de l’aluminium en fonction du temps d’immersion dans le ciment phosphomagnésien. Les valeurs de R_f sont dès les premiers jours élevées, de l’ordre de plusieurs centaines de $k\Omega$, et augmentent dans le temps. La réactivité de l’électrode diminue dans le temps. À partir de 14 jours, les valeurs de R_f dépassent le $M\Omega$, ce qui met en évidence une très grande résistance au transfert de charge à la surface de l’électrode : l’aluminium est de plus en plus passivé. L’étude par potentiométrie montre également cette passivation progressive de Al. Cependant, les valeurs de l’OCP de Al durant les premiers jours (< 14 j), suggèrent une corrosion importante de Al alors que les résistances faradiques mesurées par SIE sont élevées.

La variation en fonction du temps de la résistance faradique mesurée par modélisation des spectres d’impédance électrochimique du béryllium est également présentée Figure 3-16. Jusqu’à 14j, les valeurs de R_f sont du même ordre de grandeur pour les deux métaux et augmentent significativement. Ceci suggère une réactivité comparable : les deux métaux sont de moins en moins corrodés au cours du temps. Après 14 j, la résistance faradique de Al et Be continuent d’augmenter mais plus doucement que pendant les premiers jours. De plus, les valeurs de R_f deviennent plus grandes pour le béryllium que pour l’aluminium ce qui indiquerait une plus grande protection de la couche formée à la surface du béryllium.

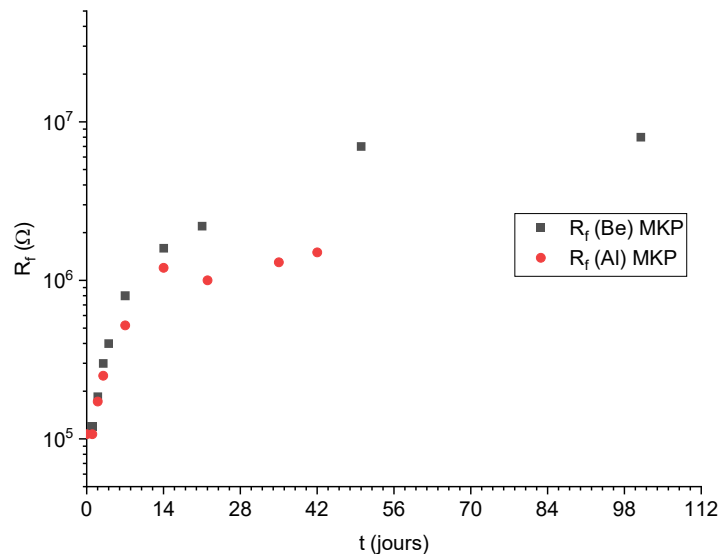


Figure 3-16 : Comparaison de la variation de la résistance faradique R_f de l’aluminium et du béryllium dans le ciment phosphomagnésien en fonction du temps.

À partir de la résistance faradique, le volume de H_2 formé par la corrosion de Al dans le ciment phosphomagnésien a été déterminé et comparé à la quantité de H_2 mesurée par μGC

(pour Al) ainsi qu'au volume de H₂ déterminé par la modélisation des spectres d'impédance électrochimique du béryllium (Figure 3-17). Les quantités d'hydrogène mesurées par μ GC sont proches de la limite de détection de l'appareil (0,07 L.m⁻²), ce qui explique les irrégularités de mesure. Dans le cas de l'aluminium, les volumes d'hydrogène déterminés par électrochimie sont là encore plus petits que ceux mesurés par μ GC. Rappelons que par SIE, les mesures sont réalisées à partir de 1 j et ne tiennent donc pas compte du volume d'hydrogène formé durant le premier jour, alors que les volumes de H₂ sont mesurés par μ GC dès les premières heures. Or, ces volumes sont les plus élevés durant le premier jour. Une correction des mesures de SIE a été faite (points violets) avec les valeurs de μ GC à 1 jour. On observe que les débits obtenus par SIE surestiment les mesures obtenues par μ GC. Lorsqu'on compare les volumes déterminés à partir des mesures d'impédance électrochimique du béryllium et de l'aluminium, on remarque que les débits de H₂ sont du même ordre de grandeur et sont très faibles (265 mL.m⁻² à 50 jours pour Be et 378 mL.m⁻² à 42 jours pour Al). Ces valeurs montrent une passivation des deux métaux dans le ciment phosphomagnésien. L'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique montre que l'aluminium peut être un analogue chimique du béryllium dans cette matrice.

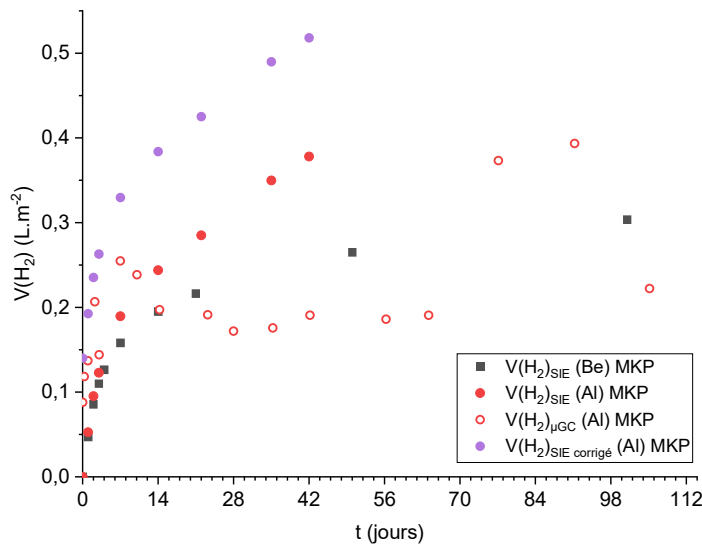


Figure 3-17 : Variation du volume de H₂ produit par corrosion de l'aluminium mesuré par CPG et du volume de H₂ produit par la corrosion du béryllium calculé par spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction du temps d'immersion dans le ciment phosphomagnésien.

Enfin, les volumes calculés de H₂ produit par corrosion de Al dans le ciment phosphomagnésien sont 70 fois plus faibles que dans le ciment Portland. Ces résultats confirment que le ciment phosphomagnésien est une matrice cimentaire bien adaptée pour conditionner les déchets nucléaires de Al métallique.

CONCLUSION DU CHAPITRE :

Dans la littérature, l'aluminium est proposé comme analogue chimique au béryllium. Ceci est basé sur l'étude du diagramme E-pH de l'aluminium qui met en évidence une zone de passivation proche de celle du béryllium selon les données thermodynamiques utilisées par Pourbaix. Cependant, les données thermodynamiques récentes montrent que la zone de passivation du béryllium est décalée vers les pH basiques et ne correspond donc plus à celle de l'aluminium. Sur la base de ces nouvelles données thermodynamiques, l'aluminium ne peut pas être considéré comme un analogue chimique du béryllium.

L'étude expérimentale par spectroscopie d'impédance électrochimique en solution aqueuse confirme que l'aluminium n'est pas un bon analogue chimique du béryllium, notamment à pH basique.

La réactivité de l'aluminium a aussi été étudiée dans le ciment Portland et le ciment phosphomagnésien afin de comparer son comportement chimique à celui du béryllium. Dans le ciment Portland, qui a une solution porale basique, l'aluminium est fortement corrodé alors que le béryllium est passivé. Dans le ciment phosphomagnésien, les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique montrent que les deux métaux sont passivés après quelques jours d'immersion. Ceci montre que l'aluminium serait un analogue chimique du béryllium dans le ciment phosphomagnésien (pH 5,6 - 8,4).

Conclusions et perspectives

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de cette thèse était de définir les matrices cimentaires compatibles pour un conditionnement des déchets nucléaires de béryllium métallique générés par l'industrie nucléaire et notamment les installations nucléaires de fusion. En effet, l'incorporation dans une matrice cimentaire est une voie proposée pour gérer les déchets métalliques de faible et moyenne activité. La corrosion est un des problèmes majeurs dans ce type de conditionnement, il est important de connaître au préalable la réactivité de ce métal dans différentes matrices de conditionnement pour sélectionner la plus appropriée. Comme le pH est un paramètre clé dans la réactivité d'un métal, les études ont été focalisées sur le comportement du béryllium en solution aqueuse et dans des matrices cimentaires, en fonction du pH du milieu. Une double approche a été adoptée : des calculs thermodynamiques pour définir les zones de pH pour lesquelles le béryllium est corrodé, et celles pour lesquelles il est passivé, et une étude expérimentale basée sur des mesures de potentiel à courant nul et de spectroscopie d'impédance électrochimique en solutions aqueuses et dans les matrices.

De nouvelles données thermodynamiques relatives au béryllium et à ses espèces hydrolysées ont été publiées récemment [9]. Le diagramme E-pH du béryllium dans l'eau a été calculé avec ces données et comparé à celui calculé par Pourbaix en 1963 [6]. Pour une concentration en béryllium de 10^{-4} mol.L⁻¹, Pourbaix a déterminé une zone de passivation de béryllium comprise entre 3 et 11,5 alors que le diagramme E-pH calculé dans cette étude, avec les données thermodynamiques les plus récentes [9], montre que cette zone de passivation est décalée vers les pH basiques et s'étend de 5,5 à 13,5. Ce résultat est très important car la définition des conditions expérimentales pour éviter la corrosion d'un métal est généralement basée sur l'exploitation des données thermodynamiques présentées sous la forme des diagrammes potentiel - pH. Ainsi, l'étude thermodynamique suggère la possibilité de conditionner les déchets de béryllium dans des matrices cimentaires ayant une solution porale basique, comme c'est le cas des ciments de type Portland qui sont les plus utilisés pour le conditionnement des déchets nucléaires métalliques de faible et moyenne activité.

Une première étude expérimentale a alors été menée en solutions aqueuses en fonction du pH pour confirmer ou infirmer les résultats obtenus par les calculs thermodynamiques. La variation du pH en fonction du temps d'immersion du béryllium pour des solutions de pH initial différent met en évidence une passivation de Be de pH environ 6 jusqu'à 13. L'analyse qualitative des spectres d'impédance ainsi que leur modélisation en utilisant un circuit électrique équivalent a été réalisée afin de déterminer la résistance globale liée au processus faradique, c'est-à-dire à la réaction de corrosion. Ceci a permis d'établir « une échelle de réactivité » du béryllium en fonction du pH de la solution. La modélisation des

Conclusions et perspectives

diagrammes d'impédance avec un circuit électrique a permis de calculer la résistance faradique correspondant à l'ensemble des étapes mises en jeu dans le processus de corrosion. L'exploitation des données confirme que le béryllium est passivé de pH 6 à 13 avec une protection vis-à-vis de la corrosion plus efficace pour les solutions à pH 12. A l'exception de l'augmentation de passivation observée à pH 12, ces résultats sont en bon accord avec le diagramme potentiel - pH du béryllium calculé avec les données thermodynamiques récentes.

Une seconde étude expérimentale a été consacrée à la réactivité du béryllium dans cinq matrices cimentaires ayant des pH interstitiels allant de pH 1 à 13,8 :

- un ciment brushitique (WOL) avec un pH interstitiel compris entre 1,8 et 6,4
- un ciment phosphomagnésien (MKP) avec un pH interstitiel compris entre 5,6 et 8,4
- un ciment sulfoalumineux (CSA) avec un pH interstitiel compris entre 10,9 à 12,3
- un ciment Portland (OPC) avec un pH interstitiel compris entre 12,5 et 12,9
- un laitier activé (L.Act) à la soude avec un pH interstitiel compris entre 12,9 et 13,8.

Les mesures du potentiel à courant nul du béryllium en fonction du temps d'immersion dans ces cinq matrices et l'analyse qualitative des spectres d'impédance électrochimique montrent que le béryllium est passivé en quelques jours dans le ciment Portland et le ciment sulfoalumineux, deux ciments de pH interstitiel basique, après quelques semaines dans le ciment phosphomagnésien, un ciment de pH interstitiel neutre, et qu'il est corrodé dans le ciment brushitique, le ciment le plus acide, et le laitier activé, le ciment le plus basique. Ces résultats sont en bon accord avec le diagramme E-pH calculé avec les données thermodynamiques les plus récentes de la littérature.

Les spectres d'impédance électrochimique du béryllium enregistrés dans les ciments Portland et phosphomagnésiens ont été modélisés afin de déterminer les cinétiques de corrosion et le volume d'hydrogène formé par corrosion aqueuse. Les modélisations montrent que le courant de corrosion (I_{corr}) diminue très rapidement dans le ciment Portland pour atteindre une valeur minimale de $7 \cdot 10^{-9}$ A à 14 jours alors que dans le ciment phosphomagnésien, I_{corr} atteint cette valeur au bout de 101 jours d'immersion. Les quantités de H_2 produits ont été calculées à partir des courants de corrosion. La production d'hydrogène par la corrosion aqueuse est très faible ($0,10 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ dans le ciment OPC et $0,30 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ dans le ciment MKP).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en solution et confirment que la protection du béryllium vis-à-vis de la corrosion par formation d'une phase solide est plus efficace aux pH basiques des solutions porales du Portland qu'aux pH neutres de celles du ciment phosphomagnésien.

En conclusion, l'étude thermodynamique avec les données les plus récentes et les études expérimentales réalisées en solution aqueuse et dans cinq matrices cimentaires montrent que le béryllium est faiblement corrodé dans le ciment Portland et le ciment phosphomagnésien. Cependant, le ciment Portland semble plus intéressant pour

conditionner les déchets nucléaires de béryllium pour différentes raisons. Tout d'abord, cette étude montre que le béryllium est le moins corrodé dans ce ciment. La phase solide formée à la surface du métal permet une protection plus efficace vis-à-vis de la corrosion dans cet environnement. La production d'hydrogène par corrosion aqueuse de Be lors du conditionnement dans un ciment Portland est faible et ne compromet pas l'intégrité du confinement de la radioactivité. Les propriétés physico-chimiques des ciments de type Portland sont bien connues et ces ciments sont communément utilisés pour conditionner différents déchets nucléaires pour être ensuite entreposés sur les sites de stockage de l'Andra. De plus, selon une étude de 2003, un ciment phosphomagnésien type « Ceramicrete » serait au minimum deux fois plus cher qu'un ciment Portland classique [112].

Pour réaliser l'ensemble du travail expérimental, des protocoles opératoires particuliers ont dû être mis en place pour se protéger de la poudre de béryllium très toxique. En effet, cette poudre métallique provoque des maladies pulmonaires très graves [4]. Une boîte à gants en dépression a notamment été installée quelques mois après le début de cette thèse. Il paraissait donc important de trouver un analogue chimique de Be pour éviter sa manipulation notamment lors de la mise au point des formulations cimentaires.

Une recherche bibliographique a permis de sélectionner l'aluminium. Ce choix était principalement basé sur la similarité des diagrammes potentiel – pH de ces deux métaux dans l'eau, calculés par Pourbaix en 1963 [6]. Cependant, le diagramme de stabilité du béryllium en fonction du potentiel et du pH a été calculé dans cette thèse avec des données thermodynamiques récemment publiées. Le domaine de stabilité de l'hydroxyde $\text{Be}(\text{OH})_2$, permettant de protéger le métal Be de la corrosion, est décalé vers les pH basiques et ne correspond plus à la zone de passivation de l'aluminium.

Une étude expérimentale sur la réactivité de l'aluminium a également été réalisée en solution aqueuse en fonction du pH par spectroscopie d'impédance électrochimique. Comme pour le béryllium, cette analyse quantitative a permis d'établir une « échelle de réactivité » de l'aluminium en solution aqueuse en fonction du pH. Ces résultats sont en bon accord avec les données thermodynamiques : l'aluminium est passivé de pH environ 5 à 8, domaine de pH différent de la zone de passivation du béryllium. Cette étude montre aussi que le comportement chimique de l'aluminium en solution aqueuse diffère de celui du béryllium.

La réactivité de l'aluminium a finalement été étudiée dans deux matrices, le ciment Portland et le ciment phosphomagnésien, sélectionnés pour le béryllium. La variation du potentiel à courant nul en fonction du temps d'immersion de l'aluminium montre une corrosion forte dans le ciment Portland pendant toute la période étudiée. Dans le ciment phosphomagnésien, on observe une corrosion dans les premiers jours puis une passivation progressive. L'analyse des spectres d'impédance électrochimique montre également une corrosion beaucoup plus importante de l'aluminium dans le ciment OPC que dans le MKP.

Conclusions et perspectives

Enfin, les mesures par chromatographie gazeuse du volume d'hydrogène produit par corrosion aqueuse de Al confirme qu'il est préférable de conditionner les déchets de Al dans un ciment phosphomagnésien que dans un ciment Portland.

Les calculs thermodynamiques et les études expérimentales montrent clairement que l'aluminium ne peut pas être considéré comme un analogue chimique du béryllium.

Peu d'études expérimentales sont consacrées au béryllium. Ceci est certainement dû à sa toxicité et par conséquent à la difficulté de le manipuler. Les résultats obtenus dans cette thèse sont donc importants pour trouver un exutoire à ce déchet métallique réactif et toxique chimique. Ils contribuent à l'acquisition de données expérimentales nécessaires pour comprendre la réactivité du béryllium dans différents milieux, en fonction du pH. Ces données sont effectivement fondamentales car il est souvent difficile d'étudier le comportement d'un élément en utilisant les données d'un autre élément. De plus, ce travail sera particulièrement utile pour proposer une voie de gestion des déchets nucléaires de béryllium générés par les réacteurs de fusion.

Cette thèse a été consacrée à une étude de la corrosion aqueuse du béryllium pour sélectionner une matrice de conditionnement sûre pour les déchets massiques de ce métal. Cependant, de nombreuses questions restent en suspens.

Lors du fonctionnement des réacteurs de fusion, de la poudre de béryllium sera formée par érosion. Quelle voie de gestion de ces déchets sous forme de poudre pourrait être proposée ? La surface spécifique de la poudre de béryllium étant beaucoup plus grande que celle des pièces massiques, la réactivité de Be et ainsi le volume d'hydrogène formé par corrosion aqueuse risquent d'être accrus. Quelles seront les conséquences sur la matrice cimentaire et le colis de stockage si de grandes quantités d'hydrogène gazeux se forment aux premiers instants ?

La composition chimique des solutions interstitielles des matrices cimentaires étudiées n'a pas été prise en compte dans ce travail. Il serait intéressant de comprendre plus précisément les interactions ioniques pouvant favoriser ou limiter la réactivité du béryllium dans ces milieux, en travaillant par exemple dans des solutions type cimentaires ou dans des suspensions ($E/C = 50$ ou 100).

Il serait également intéressant de comprendre les interactions entre le béryllium et les différentes phases cimentaires : est ce qu'il y a juste une précipitation de $Be(OH)_2$? Une substitution des ions $Be(II)$ dans les phases cimentaires hydratées est-elle observée ? Une adsorption ?

Enfin, la plus grande quantité de H_2 est produite lors de l'ajout du déchet dans la pâte de ciment et lors des premiers jours après l'hydratation du ciment. Des études ont été menées sur la compatibilité du piègeur MnO_2/Ag_2CO_3 dans des formulations de ciment phosphomagnésien et sulfoalumineux [68] dans le but de conditionner les futurs déchets

Conclusions et perspectives

tritiés d'ITER. Étudier la compatibilité de ce type de piègeur avec une formulation Portland pourrait-être intéressant afin de limiter la production de H₂ aux premiers instants.

Un dernier point important à considérer est l'influence du tritium sur la corrosion du béryllium. En effet, le béryllium métal issu des déchets ITER contiendra du tritium dont le rayonnement β peut modifier la réactivité chimique. La désintégration du tritium au sein de la couche passive peut modifier sa structure, sa porosité et dégrader son pouvoir protecteur. Il peut également y avoir formation de radicaux qui modifient les réactions chimiques et la réactivité du métal. Lors du conditionnement en matrice cimentaire, le tritium contenu dans les métaux va dégazer. Cela peut provoquer un décrochage mécanique de la couche de corrosion et une perte de protection. Il peut y avoir également un gonflement et une rupture du colis. Il serait également intéressant de s'interroger sur l'effet de l'irradiation par rayonnement β sur les mécanismes et cinétiques de corrosion du déchet métallique.

Conclusions et perspectives

RÉFÉRENCES

-
- [1] D. P. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, vol. 268, no. 1–3. Taylor & Francis, 1992.
- [2] M. Damjanovic, “Beryllium generalities,” *Eurofusion Rep. - CEA*, 2020.
- [3] F. Scaffidi-Argentina, G. R. Longhurst, V. Shestakov, and H. Kawamura, “Beryllium R&D for fusion applications,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 51–52, pp. 23–41, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0920-3796(00)00312-4.
- [4] INRS, “Béryllium et composés minéraux - Fiche Toxicologique n°92,” 2019.
- [5] F. Druyts and P. Van Iseghem, “Conditioning methods for beryllium waste from fusion reactors,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 69, no. 1-4 SPEC, pp. 607–610, 2003, doi: 10.1016/S0920-3796(03)00169-8.
- [6] M. Pourbaix, J. Van Muylder, and N. de Zoubov, *Atlas d'équilibres électrochimiques: à 25°C*. Gauthier-Villars et Cie, 1963.
- [7] X. Gaona, M. Böttle, T. Rabung, and M. Altmaier, “Solubility, hydrolysis, carbonate complexation and uptake of beryllium in cementitious systems (KIT),” in *WP2: State of the Art Report (Initial)*, B. Grambow, Ed. 2015.
- [8] X. Gaona, N. Cevirim-Papaioannou, M. Böttle, and M. Altmaier, “Solubility and hydrolysis of Be(II) in dilute to concentrated NaCl and KCl solutions,” in *Draft of the 3rd Annual Project Workshop Proceeding*, Aphas 21 and KIT, Eds. 2019.
- [9] N. Çevirim-Papaioannou *et al.*, “Thermodynamic description of Be(II) solubility and hydrolysis in acidic to hyperalkaline NaCl and KCl solutions,” *Appl. Geochemistry*, vol. 117, p. 104601, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.apgeochem.2020.104601.
- [10] I. Hinz, K. Koeber, I. Kreuzbichler, P. Kuhn, and A. Seidel, *Be Beryllium*, Gmelin. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1986.
- [11] L. Marot, C. Linsmeier, B. Eren, L. Moser, R. Steiner, and E. Meyer, “Can aluminium or magnesium be a surrogate for beryllium: A critical investigation of their chemistry,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 88, no. 9–10, pp. 1718–1721, 2013, doi: 10.1016/j.fusengdes.2013.04.040.
- [12] J. S. Punni and M. J. Cox, “The effect of impurity inclusions on the pitting corrosion behaviour of beryllium,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 8, pp. 2535–2546, 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.03.024.
- [13] G. E. Darwin and J. H. Buddery, “Reaction with corrosive environments,” in *Beryllium*, J. H. (John H. Buddery, Ed. London: Butterworths Scientific, 1960, pp. 251–264.
- [14] V. D. Scott, “Formation of beryllium carbide during the corrosion of beryllium in carbon monoxide and in carbon dioxide gas,” *Nature*, vol. 186, no. 4723, pp. 466–467, 1960, doi: 10.1038/186466a0.
- [15] K. A. Walsh, E. E. Vidal, A. Goldberg, E. N. C. Dadler, D. L. Olson, and B. Mishra, *ASM Handbook - Beryllium and Beryllium Alloys*. ASM International, 2010.
- [16] C. W. Schwensfeier, “The metal beryllium,” in *The metal beryllium*, D. W. White and J. E. Burke, Eds. Cleveland: American Society for Metals, 1955, pp. 71–101.
- [17] A. J. Stonehouse and W. W. Beaver, “Beryllium Corrosion and how to Prevent it,” *Mater. Prot.*, vol. 4, no. 1, pp. 24–28, 1965.
- [18] V. E. Matyasova, V. B. Nikolaevskii, and Z. M. Alekberov, “Hydrolysis of Sodium Beryllate in Beryllium Hydroxide Production Technology,” *At. Energy*, vol. 121, no. 3,

Références

- pp. 192–196, 2017, doi: 10.1007/s10512-017-0182-7.
- [19] L. Alderighi, P. Gans, S. Midollini, and A. Vacca, “Aqueous solution chemistry of beryllium,” *Advances in Inorganic Chemistry*, vol. 50. pp. 109–172, 2000, doi: 10.1016/s0898-8838(00)50003-8.
- [20] P. L. Brown and C. Ekberg, Eds., *Hydrolysis of Metal Ions*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
- [21] P. D. Miller and W. K. Boyd, “Corrosion of beryllium, DMIC Report 242,” Columbus, Ohio, 1967.
- [22] M. A. Hill, D. P. Butt, and R. S. Lillard, “The Passivity and Breakdown of Beryllium in Aqueous Solutions,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 8, pp. 2799–2806, Aug. 1998, doi: 10.1149/1.1838717.
- [23] A. Venugopal, D. D. Macdonald, and R. Varma, “Electrochemistry and Corrosion of Beryllium in Buffered and Unbuffered Chloride Solutions,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 10, p. 3673, 2000, doi: 10.1149/1.1393957.
- [24] M. T. Shehata and R. Kelly, “The Formation and Structure of Anodic Films on Beryllium,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 122, no. 10, pp. 1359–1365, Oct. 1975, doi: 10.1149/1.2134017.
- [25] E. Gulbrandsen and A. M. J. Johansen, “A study of the passive behaviour of beryllium in aqueous solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 36, no. 9, pp. 1523–1531, Sep. 1994, doi: 10.1016/0010-938X(94)90050-7.
- [26] S. He, H. Ye, Y. Ma, L. Guo, Y. Gou, and P. Zhang, “Porous anodic film growth on beryllium in NaOH electrolyte,” *Corros. Sci.*, vol. 107, pp. 21–30, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.02.016.
- [27] J. Bruno, “Beryllium(II) Hydrolysis in 3.0 mol dm⁻³ Perchlorate,” *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 10, pp. 2431–2437, 1987.
- [28] D. A. Everest, R. A. Mercer, R. P. Miller, and G. L. Milward, “The chemical nature of sodium beryllate solutions,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 24, no. 5, pp. 525–534, Nov. 1962, doi: 10.1016/0022-1902(62)80239-5.
- [29] H. Kakihana, L. G. Sillén, J. G. Ormerod, E. Stenhagen, and B. Thorell, “Studies on the Hydrolysis of Metal Ions. XVI. The Hydrolysis of the Beryllium Ion, Be²⁺,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 10, pp. 985–1005, 1956, doi: 10.3891/acta.chem.scand.10-0985.
- [30] W. W. Rudolph, D. Fischer, G. Irmer, and C. C. Pye, “Hydration of beryllium(ii) in aqueous solutions of common inorganic salts. A combined vibrational spectroscopic and ab initio molecular orbital study,” *Dalt. Trans.*, no. 33, pp. 6513–6527, 2009, doi: 10.1039/b902481f.
- [31] D. Wagman, W. Evans, V. Parker, and I. Halow, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Tables for Elements 54 through 61 in the Standard Order of Arrangement*. National Bureau of Standards, 1971.
- [32] V. B. Parker, D. D. Wagman, and W. H. Evans, “The NBS tables of chemical thermodynamic properties (Elements 92 through 97 in the Standard of Order Arrangement),” 1971.
- [33] J. J. Reed, *Digitizing “The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and c1 and c2 organic substances in SI Units”1*, vol. 125. American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, 2020.
- [34] L. Vinet and A. Zhedanov, “A ‘missing’ family of classical orthogonal polynomials,”

Références

- Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 44, no. 8. 2011, doi: 10.1088/1751-8113/44/8/085201.
- [35] S. V. Churakov, C. Labbez, L. Pegado, and M. Sulpizi, "Intrinsic Acidity of Surface Sites in Calcium Silicate Hydrates and Its Implication to Their Electrokinetic Properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 22, pp. 11752–11762, Jun. 2014, doi: 10.1021/jp502514a.
- [36] P. Atkins, J. De Paula, and J. Keeler, *Atkins' Physical Chemistry*, 11th ed. Oxford University Press, 2018.
- [37] W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, vol. 48, no. 4. Prentice Hall Incorporated, 1939.
- [38] B. Bleyer and S. W. Kaufmann, "Über die Natur der alkalischen Berylliumlösungen," *Zeitschrift für Anorg. Chemie*, vol. 82, no. 1, pp. 71–91, 1913, doi: 10.1002/zaac.19130820106.
- [39] P. Pascal and P. Silber, "Glucinium," in *Nouveau traité de Chimie Minérale, Tome IV*, P. Pascal, Ed. Paris: Masson et Cie, 1958.
- [40] J. Bruno, I. Grenthe, and M. Muñoz, "Studies of metal carbonate equilibria. Part 16. The beryllium(II)-water-carbon dioxide(g) system in neutral-to-alkaline 3.0 mol dm⁻³ perchlorate media at 25 °C," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, no. 10, pp. 2445–2449, 1987, doi: 10.1039/DT9870002445.
- [41] J. Bruno, I. Grenthe, M. Sandström, and D. Ferri, "Studies of metal carbonate equilibria. Part 15. The beryllium(II)-water-carbon dioxide(g) system in acidic 3.0 mol dm⁻³ perchlorate media," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, no. 10, pp. 2439–2444, 1987, doi: 10.1039/DT9870002439.
- [42] J.-P. Diard, P. Landaud, B. Le Gorrec, and C. Montella, "Calculation, simulation and interpretation of electrochemical impedance," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 255, no. 1–2, pp. 1–20, Nov. 1988, doi: 10.1016/0022-0728(88)80001-9.
- [43] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2000.
- [44] D. Rodrigues, C. Cannes, N. Barré, D. Lambertin, and S. Delpech, "Role of fluoride ions on the uranium oxidation mechanism in highly alkaline solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 266, pp. 384–394, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.02.046.
- [45] P. Del Strother, "Manufacture of Portland cement," in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, P. C. Hewlett and M. B. T.-L. C. of C. and C. (Fifth E. Liska, Eds. Elsevier, 2019, pp. 31–56.
- [46] A. M. Harrisson, "Constitution and specification of Portland cement," in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, P. C. Hewlett and M. B. T.-L. C. of C. and C. (Fifth E. Liska, Eds. Elsevier, 2019, pp. 87–155.
- [47] F. Bart, C. Cau-Di-Coumes, F. Frizon, and S. Lorente, "Cement-based materials for nuclear waste storage," *Cem. Mater. Nucl. Waste Storage*, pp. 1–264, Jan. 2013, doi: 10.1007/978-1-4614-3445-0.
- [48] J.-B. Champenois, "Etude de l'hydratation de ciments sulfoalumineux par des solutions de borate de sodium : De la spéciation du bore au retard à l'hydratation," Université Montpellier II, 2012.
- [49] H. Lahalle, "Conditionnement de l'aluminium métallique dans les ciments phospho-magnésiens, Thèse en Chimie-Physique, Université de Bourgogne Franche - Comté, Université Bourgogne Franche-Comté, 2016.

Références

- [50] E. Gartner, "Industrially interesting approaches to 'low-CO₂' cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1489–1498, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.01.021.
- [51] F. P. Glasser and L. Zhang, "High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 12, pp. 1881–1886, 2001, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00649-4.
- [52] V. Albino, R. Cioffi, M. Marroccoli, and L. Santoro, "Potential application of ettringite generating systems for hazardous waste stabilization," *J. Hazard. Mater.*, vol. 51, no. 1–3, pp. 241–252, Nov. 1996, doi: 10.1016/S0304-3894(96)01828-6.
- [53] J. Péra, J. Ambroise, and M. Chabannet, "Valorization of automotive shredder residue in building materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 4, pp. 557–562, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2003.09.004.
- [54] C. A. Luz, J. C. Rocha, M. Cheriaf, and J. Pera, "Valorization of galvanic sludge in sulfoaluminate cement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, no. 2, pp. 595–601, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.04.004.
- [55] J. Ambroise and J. Péra, "Immobilization of calcium sulfate contained in demolition waste," *J. Hazard. Mater.*, vol. 151, no. 2–3, pp. 840–846, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.076.
- [56] S. Berger, "Etude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitique pour le conditionnement du zinc : de l'hydratation à la durabilité," Université Lille 1, 2009.
- [57] C. K. Chau, F. Qiao, and Z. Li, "Potentiometric Study of the Formation of Magnesium Potassium Phosphate Hexahydrate," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 24, no. 5, pp. 586–591, May 2012, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000410.
- [58] Q. Yang, S. Zhang, and X. Wu, "Deicer-scaling resistance of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 1, pp. 165–168, 2002, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00651-2.
- [59] F. Qiao, C. K. Chau, and Z. Li, "Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material," *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 5, pp. 695–700, 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.10.039.
- [60] F. Tamimi *et al.*, "Biocompatibility of magnesium phosphate minerals and their stability under physiological conditions," *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 6, pp. 2678–2685, 2011, doi: 10.1016/j.actbio.2011.02.007.
- [61] C. No and T. U. S. Government, "Mercury Stabilization in Chemically Bonded," Apr. 2000.
- [62] A. S. Wagh, S. Y. Jeong, D. Singh, R. Strain, H. No, and J. Wescott, "Stabilization of Contaminated Soil and Wastewater with Chemically Bonded Phosphate Ceramics," in *WM'97 Proc.*, 1997, pp. 1854–1859.
- [63] A. S. Wagh *et al.*, "Experimental study on cesium immobilization in struvite structures," *J. Hazard. Mater.*, vol. 302, pp. 241–249, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.049.
- [64] A. Covill, N. C. Hyatt, J. Hill, and N. C. Collier, "Development of magnesium phosphate cements for encapsulation of radioactive waste," *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 110, no. 3, pp. 151–156, Apr. 2011, doi: 10.1179/1743676110Y.0000000008.
- [65] D. Singh, A. S. Wagh, L. Perry, and S.-Y. Jeong, "Pumpable/injectable phosphate-bonded ceramics," US 6204214, Jul-2001.
- [66] I. Buj, J. Torras, M. Rovira, and J. de Pablo, "Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals," *J. Hazard. Mater.*, vol.

Références

- 175, no. 1-3, pp. 789-794, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.077.
- [67] D. V. Ribeiro and M. R. Morelli, "Influence of the addition of grinding dust to a magnesium phosphate cement matrix," *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, no. 9, pp. 3094-3102, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.03.013.
- [68] O. Farcy, "Formulation et caractérisation de mortiers fluides pour le conditionnement de déchets tritiés," Université de Montpellier, 2020.
- [69] J. Steiler, "Haut fourneau - Bases théoriques," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. 33, no. 0. 2017.
- [70] M. Moranville-Regourd and S. Kamali-Bernard, "Cements made from blastfurnace slag," in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, P. C. Hewlett and M. B. T.-L. C. of C. and C. (Fifth E. Liska, Eds. Elsevier, 2019, pp. 469-507.
- [71] C. Barros de Faria, "Mécanismes électrochimiques de la corrosion des alliages de magnésium en milieu cimentaire," Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA Toulouse), 2020.
- [72] C. Li, H. Sun, and L. Li, "A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 9, pp. 1341-1349, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.03.020.
- [73] R. Dron, "Mecanisme De La Prise Du Laitier Granule Sous Activation Alcaline.," Paris, 1974.
- [74] G. Qian, D. D. Sun, and J. H. Tay, "Characterization of mercury- and zinc-doped alkali-activated slag matrix: Part I. Mercury," *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 8, pp. 1251-1256, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(03)00045-0.
- [75] G. Qian, D. D. Sun, and J. H. Tay, "Characterization of mercury- and zinc-doped alkali-activated slag matrix: Part II. Zinc," *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 8, pp. 1257-1262, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(03)00046-2.
- [76] T. J. Kirkpatrick, R. E. Weyers, C. M. Anderson-Cook, and M. M. Sprinkel, "Immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ in alkali-activated slag binders," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 12, pp. 1971-1979, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0008-8846(02)00904-3.
- [77] D. Chartier, B. Muzeau, L. Stefan, J. Sanchez-Canet, and C. Monguillon, "Magnesium alloys and graphite wastes encapsulated in cementitious materials: Reduction of galvanic corrosion using alkali hydroxide activated blast furnace slag," *J. Hazard. Mater.*, vol. 326, pp. 197-210, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.12.022.
- [78] P. Laniesse, "Les ciments brushitiques à base de wollastonite - Réactivité, propriétés et application au traitement et au conditionnement d'effluents contaminés par du strontium," Université de Montpellier, 2019.
- [79] J. C. Elliott, *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, vol. 18. Elsevier, 1994.
- [80] A. S. Wagh, "Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Twenty-First Century Materials with Diverse Applications," *Chem. Bond. Phosphate Ceram. Twenty-First Century Mater. with Divers. Appl.*, pp. 1-283, Dec. 2004, doi: 10.1016/B978-0-08-044505-2.X5000-5.
- [81] M. Alshaaer, H. Cuypers, G. Mosselmans, H. Rahier, and J. Wastiels, "Evaluation of a low temperature hardening Inorganic Phosphate Cement for high-temperature applications," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 38-45, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.09.003.

Références

- [82] H. A. Colorado, J. Pleitt, C. Hiel, J. M. Yang, H. T. Hahn, and C. H. Castano, "Wollastonite based-Chemically Bonded Phosphate Ceramics with lead oxide contents under gamma irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 425, no. 1–3, pp. 197–204, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.08.043.
- [83] L. Wang, S. Zhan, X. Tang, Q. Xu, and K. Qian, "Pore solution chemistry of calcium sulfoaluminate cement and its effects on steel passivation," *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 6, 2019, doi: 10.3390/app9061092.
- [84] S. Song and H. M. Jennings, "Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 2, pp. 159–170, Feb. 1999, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00212-9.
- [85] M. C. Alonso *et al.*, "Round Robin test for defining an accurate protocol to measure the pore fluid pH of low-pH cementitious materials," in *Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage*, New York, NY: Springer New York, 2013, pp. 251–259.
- [86] P. Venkatesan, N. Palaniswamy, and K. Rajagopal, "Corrosion performance of coated reinforcing bars embedded in concrete and exposed to natural marine environment," *Prog. Org. Coatings*, vol. 56, no. 1, pp. 8–12, May 2006, doi: 10.1016/j.porgcoat.2006.01.011.
- [87] S. Delpech *et al.*, "Kinetic Model of Aluminum Behavior in Cement-Based Matrices Analyzed by Impedance Spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 13, pp. C717–C727, Sep. 2017, doi: 10.1149/2.0211713jes.
- [88] P. Gu, P. Xie, Y. Fu, and J. J. Beaudoin, "A.C impedance phenomena in hydrating cement systems: Frequency dispersion angle and pore size distribution," *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 1, pp. 86–88, Jan. 1994, doi: 10.1016/0008-8846(94)90086-8.
- [89] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, and Z. Ogumi, "Charge transfer reaction at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium cobalt oxide thin film interface," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 31–34, pp. 2371–2376, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2005.02.025.
- [90] G. Song, "Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 11, pp. 1723–1730, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00400-2.
- [91] M. Cabeza, P. Merino, A. Miranda, X. R. Nóvoa, and I. Sanchez, "Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 6, pp. 881–891, Jun. 2002, doi: 10.1016/S0008-8846(02)00720-2.
- [92] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, "CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy," in *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, no. 8–9, pp. 1473–1479, doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.128.
- [93] C. H. Kim, S. Il Pyun, and J. H. Kim, "An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations," *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 23, pp. 3455–3463, Oct. 2003, doi: 10.1016/S0013-4686(03)00464-X.
- [94] M. B. Molina Concha, M. Chatenet, C. Montella, and J.-P. Diard, "A Faradaic impedance study of E-EAR reaction," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 696, pp. 24–37, May 2013, doi: 10.1016/j.jelechem.2013.02.013.
- [95] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, and C. Montero-Ocampo, "Calculation, simulation and interpretation of electrochemical impedance diagrams," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 352, no. 1–2, pp. 1–15, Jun. 1993, doi: 10.1016/0022-0728(93)80250-L.
- [96] J.-P. Diard, J.-M. Le Canut, B. Le Gorrec, and C. Montella, "Copper electrodisolution in 1M HCl at low current densities. II. Electrochemical impedance spectroscopy study,"

Références

- Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 16–17, pp. 2485–2501, May 1998, doi: 10.1016/S0013-4686(97)10156-6.
- [97] M. Keddou, O. R. Mottos, and H. Takenouti, “Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance: I. Experimental Results and Reaction Model,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, no. 2, pp. 257–266, Feb. 1981, doi: 10.1149/1.2127401.
- [98] D. Schuhmann, “Etude phénoménologique à l’aide de schémas réactionnels des impédances faradiques contenant des résistances négatives et des inductances,” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 17, no. 1–2, pp. 45–59, May 1968, doi: 10.1016/S0022-0728(68)80029-4.
- [99] S. Rouquette, D. Ferry, and G. Picard, “Investigation of the Corrosion and Passivation Processes of Magnesium in the Molten 2 HF - KF Mixture by AC Impedance Spectroscopy,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, no. 11, pp. 3299–3308, Nov. 1989, doi: 10.1149/1.2096442.
- [100] S. Rouquette-Sanchez, P. Cowache, P. Boncorps, and J. Vedel, “Theoretical investigation of the electrochemical deposition of metal involving adsorption and desorption steps,” *Electrochim. Acta*, vol. 38, no. 14, pp. 2043–2050, Oct. 1993, doi: 10.1016/0013-4686(93)80338-Z.
- [101] S. Rouquette-Sanchez and G. Picard, “Electrochemical oxidation of a metal involving two successive charge transfer steps with adsorbed intermediate species—I. Theoretical expressions for the steady state current—potential curves,” *Electrochim. Acta*, vol. 38, no. 4, pp. 487–493, Mar. 1993, doi: 10.1016/0013-4686(93)85003-H.
- [102] S. Rouquette-Sanchez and G. S. Picard, “Electrochemical oxidation of a metal involving two successive charge transfer steps with adsorbed intermediate species. II—Theoretical expressions for electrochemical impedance spectra,” *Electrochim. Acta*, vol. 41, no. 13, pp. 2035–2044, Aug. 1996, doi: 10.1016/0013-4686(96)00009-6.
- [103] A. Jain *et al.*, “Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation,” *APL Mater.*, vol. 1, no. 1, Jul. 2013, doi: 10.1063/1.4812323.
- [104] B. Eren *et al.*, “In situ evaluation of the reflectivity of molybdenum and rhodium coatings in an ITER-like mixed environment,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 438, no. SUPPL, pp. S852–S855, 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.01.184.
- [105] A. Kreter, T. Dittmar, D. Nishijima, R. P. Doerner, M. J. Baldwin, and K. Schmid, “Erosion, formation of deposited layers and fuel retention for beryllium under the influence of plasma impurities,” in *Physica Scripta*, 2014, vol. T159, doi: 10.1088/0031-8949/2014/T159/014039.
- [106] C. Quirós *et al.*, “Blister formation and hydrogen retention in aluminium and beryllium: A modeling and experimental approach,” *Nucl. Mater. Energy*, vol. 12, pp. 1178–1183, 2017, doi: 10.1016/j.nme.2016.12.036.
- [107] D. Chiche, “Synthèse de la boehmite AlOOH en milieu aqueux en présence de complexants organiques polyfonctionnels : contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules,” UPMC, 2007.
- [108] L. O. Öhman and S. Sjöberg, “On the insignificance of aluminium-borate complexes in aqueous solution,” *Mar. Chem.*, vol. 17, no. 1, pp. 91–97, Aug. 1985, doi: 10.1016/0304-4203(85)90038-6.
- [109] J. Zhang, M. Klasky, and B. C. Letellier, “The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 384, no. 2, pp. 175–189, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.11.009.

Références

- [110] B. Tagirov, J. Schott, J.-C. Harrichoury, and J. Escalier, "Experimental study of the stability of aluminate-borate complexes in hydrothermal solutions 1 Associate editor: L. G. Benning," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 68, no. 6, pp. 1333–1345, Mar. 2004, doi: 10.1016/j.gca.2003.08.018.
- [111] R. E. Mesmer and C. F. Baes, *The Hydrolysis of Cations*, vol. 40. 1976.
- [112] S. Y. Jeong and A. S. Wagh, "Cementing the gap between ceramics, cements, and polymers," *Mater. Technol.*, vol. 18, no. 3, pp. 162–168, 2003, doi: 10.1080/10667857.2003.11753035.
- [113] R. A. Gilbert and A. B. Garrett, "The Equilibria of the Metastable Crystalline Form of Beryllium Hydroxide. Be(OH)₂ in Hydrochloric Acid, Perchloric Acid and Sodium Hydroxide Solutions at 25°," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, no. 21, pp. 5501–5505, 1956, doi: 10.1021/ja01602a012.
- [114] W. Feitknecht and P. Schindler, "Solubility constants of metal oxides, metal hydroxides and metal hydroxide salts in aqueous solution," *Pure Appl. Chem.*, vol. 6, no. 2, pp. 125–206, 1963, doi: 10.1351/pac196306020125.
- [115] G. I. Soboleva, I. A. Tougarinov, B. F. Karinina, and I. L. Rhodakovski, "Investigation of equilibria in the system BeO–NaOH–HNO₃–H₂O in the temperature interval 25°–250°C," *Geokhimiya*, no. 7, pp. 1013–1024, 1977.
- [116] P. J. Renders and G. M. Anderson, "Solubility of kaolinite and beryl to 573 K," *Appl. Geochemistry*, vol. 2, no. 2, pp. 193–203, 1987, doi: 10.1016/0883-2927(87)90033-3.
- [117] G. Schwarzenbach, "Metastabile Protonierungs-Und Deprotonierungsprodukte Anorganischer Molekeln Und Ionen," *Pure Appl. Chem.*, vol. 5, no. 3–4, pp. 377–402, Jan. 1962, doi: 10.1351/pac196205030377.
- [118] F. Bertin, G. Thomas, and J. . Merlin, "Contribution à l'étude de complexes du beryllium. I. Solvolyse des ions Be²⁺ en solution aqueuse," *Bull. Soc. Chim. Fr.*, vol. 7, pp. 2393–2404, 1967.
- [119] G. Mattock, "The Hydrolysis and Aggregation of the Beryllium Ion," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, no. 19, pp. 4835–4838, 1954, doi: 10.1021/ja01648a019.
- [120] H. Wenger, "Acidity of some aqueous metal ions by their rapid deprotonation. Dissertation.," Zürich, 1964.
- [121] G. Schwarzenbach and H. Wenger, "Die Deprotonierung von Metall-Aquoionen I.: Be · aq²⁺ Solvatations-Isomerie," *Helv. Chim. Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 644–665, Jan. 1969, doi: 10.1002/hlca.19690520313.
- [122] H. Tsukuda, T. Kawai, M. Maeda, and H. Ohtaki, "Ionic Equilibria in Mixed Solvents. XI. A Critical Survey of Hydroxo Complexes of Beryllium in Aqueous and Aqueous Mixed Solvents," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 48, no. 2, pp. 691–695, Mar. 1975, doi: 10.1246/bcsj.48.691.
- [123] E. Chinea *et al.*, "Hydrolysis of beryllium(II) in DMSO: H₂O," *Main Gr. Met. Chem.*, vol. 20, no. 1, pp. 11–17, Jan. 1997, doi: 10.1515/MGMC.1997.20.1.11.
- [124] H. Kakihana and M. Maeda, "The Hydrolysis of the Beryllium Ion in Heavy Water," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 43, no. 1, pp. 109–113, Jan. 1970, doi: 10.1246/bcsj.43.109.
- [125] P. L. Brown, J. Ellis, and R. N. Sylva, "The hydrolysis of metal ions. Part 7. Beryllium(II)," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 9, p. 2001, Jan. 1983, doi: 10.1039/dt9830002001.
- [126] A. Vanni, M. C. Gennaro, and G. Ostacoli, "Equilibrium studies of beryllium complexes.

Références

- Interaction of beryllium ion with succinic, dl-malic and d(+)-, l(-)-, meso- tartaric acids," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 37, no. 6, pp. 1443-1451, Jun. 1975, doi: 10.1016/0022-1902(75)80788-3.
- [127] S. A. Wood, "Theoretical prediction of speciation and solubility of beryllium in hydrothermal solution to 300°C at saturated vapor pressure: Application to bertrandite/phenakite deposits," *Ore Geol. Rev.*, vol. 7, no. 4, pp. 249-278, 1992, doi: 10.1016/0169-1368(92)90012-A.
- [128] A. Mederos, S. Dominguez, M. J. Morales, F. Brito, and E. China, "Equilibria in aqueous solution between Be(II) and iminodiacetic, N-methyliminodiacetic, N-ethyliminodiacetic and N-propyliminodiacetic acids," *Polyhedron*, vol. 6, no. 2, pp. 303-308, Jan. 1987, doi: 10.1016/S0277-5387(00)80802-5.
- [129] M. Maeda, Y. Murata, and K. Ito, "Complex formation of beryllium(II) with salicylate and hydroxide ions in 1 mol dm⁻³ sodium perchlorate aqueous solution at 25°C," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 8, pp. 1853-1856, Jan. 1987, doi: 10.1039/DT9870001853.
- [130] B. Carell, Å. Olin, and K. Valen, "Studies on the Hydrolysis of Metal Ions. 37. Application of the Self-Medium Method to the Hydrolysis of Beryllium Perchlorate.," *Acta Chem. Scand.*, vol. 15, pp. 1875-1884, Jan. 1961, doi: 10.3891/acta.chem.scand.15-1875.
- [131] E. Lanza, "Contribution à l'étude des hydroxocomplexes du cation [Be.aq]²⁺," *Rev. Chim. minérale*, vol. 6, p. 653, 1969.
- [132] M. R. Pâris and C. Gregoire, "Application de la coulometrie à l'étude des complexes. Appareillage et application à l'hydrolyse de l'ion béryllium(II)," *Anal. Chim. Acta*, vol. 42, no. C, pp. 431-437, Jan. 1968, doi: 10.1016/S0003-2670(01)80335-4.
- [133] E. Lanza and G. Carpéni, "Recherches sur le point isohydrique et les equilibres de condensation ou association-XXV. Etude electrometrique de l'hydroxocomplexation du cation [Be. aq]²⁺," *Electrochim. Acta*, vol. 13, no. 3, pp. 519-533, Mar. 1968, doi: 10.1016/0013-4686(68)87023-9.
- [134] M. Maeda, Y. Murata, and K. Ito, "Complex formation of beryllium(II) with salicylate and hydroxide ions in 1 mol dm⁻³ sodium perchlorate aqueous solution at 25°C," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 8, pp. 1853-1856, 1987, doi: 10.1039/DT9870001853.

Références

ANNEXES

Annexes

A. Constantes de solubilités des espèces hydrolysées du béryllium reportées dans la littérature

Tableau A-1 : constantes de stabilités des espèces issues de l'hydrolyse du béryllium

T (°C)	Force Ionique (mol. L⁻¹)	Milieu	Log K	Référence
Be(OH)₂ (α) (s)				
25	0		6,86	[113]
25	0		6,89	[114]
25	0		6,87±0,05	[27]
25	0		6,89	[115]
Be(OH)₂ (β) (s)				
25	0		6,49	[114]
25	0		6,52	[115]
25	3	NaClO ₄	6,18±0,03	[40]
BeO (s)				
25	0		5,76	[115]
BeOH⁺				
25	0		-5,40	[116]
25	0		-5,45	[115]
20	0,1	NaClO ₄	-5,7	[117]
20	0,1	NaClO ₄	-5,71	[118]
25	1,0	NaClO ₄	-6,52	[119]
25	3,0	NaClO ₄	-6,02±0,09	[40]
20	0,1	KCl	-5,68	[120]
20	0,1	KCl	-5,70	[121]
Be(OH)₂ (aq)				
25	0		-13,68	[116]
25	0		-12,93	[115]
25	0		-11,00±0,05	[27]
25	0,1	LiClO ₄	-11,35±0,06	[122]
25	0,5	NaClO ₄	-11,0	[118]
25	0,5	NaClO ₄	-11,68±0,06	[123]
25	3,0	NaClO ₄	-10,9±0,2	[29]
25	3,0	NaClO ₄	-11,16±0,06	[124]

Annexes

T (°C)	Force Ionique (mol. L ⁻¹)	Milieu	Log K	Référence
25	3,0	NaClO ₄	-11,09±0,04	[27]
20	0,1	KCl	-11,2	[121]
25	0,1	KNO ₃	-11,320±0,008	[125]
25	1,0	KNO ₃	-11,26±0,01	[126]
Be(OH)₃⁻				
25	0		-23,29	[116]
25	0		-23,36	[115]
25	0		-23,35	[113]
Be₂OH³⁺				
25	0		-3,47±0,05	[27]
25	0		-3,47	[127]
25	0,1	LiClO ₄	-3,32±0,14	[122]
25	0,5	NaClO ₄	-3,20	[118]
25	0,5	NaClO ₄	-3,20	[128]
25	0,5	NaClO ₄	-3,20±0,01	[123]
25	1,0	NaClO ₄	-3,52±0,07	[129]
25	3,0	NaClO ₄	-3,24±0,02	[29]
25	3,0	NaClO ₄	-3,22±0,05	[130]
25	3,0	NaClO ₄	-3,16±0,04	[124]
25	3,0	LiClO ₄	-3,04±0,03	[122]
25	3,0	NaClO ₄	-3,23±0,05	[27]
25	1,0	NaCl	-3,42±0,07	[111]
25	2,0	KCl	-3,66	[131]
25	3,0	KCl	-3,18	[132]
25	0,1	KNO ₃	-2,955±0,007	[125]
25	1,0	KNO ₃	-3,22±0,04	[126]
25	2,0	KNO ₃	-3,28	[133]
Be₃(OH)₃³⁺				
25	0,1	LiClO ₄	-8,807±0,005	[122]
25	0,5	NaClO ₄	-8,81	[118]
25	0,5	NaClO ₄	-8,92	[128]
25	0,5	NaClO ₄	-8,68±0,03	[123]
25	1,0	NaClO ₄	-8,700±0,002	[134]

Annexes

T (°C)	Force Ionique (mol. L ⁻¹)	Milieu	Log K	Référence
25	3,0	NaClO ₄	-8,66±0,03	[29]
25	3,0	NaClO ₄	-8,66±0,03	[130]
25	3,0	NaClO ₄	-8,662±0,007	[124]
25	3,0	LiClO ₄	-8,671±0,002	[122]
25	3,0	NaClO ₄	-8,656±0,002	[27]
25	1,0	NaCl	-8,907±0,007	[111]
25	2,0	KCl	-8,03	[131]
25	3,0	KCl	-8,91	[132]
25	0,1	KNO ₃	-8,804±0,002	[125]
25	1,0	KNO ₃	-8,87±0,01	[126]
25	2,0	KNO ₃	-8,90	[133]
Be₅(OH)₆⁴⁺				
25	0		-19,5±0,1	[27]
25	0,5	NaClO ₄	-18,31±0,05	[123]
25	3,0	NaClO ₄	-18,81±0,03	[27]
Be₆(OH)₈⁴⁺				
25	0		-26,3±0,1	[27]
25	0,5	NaClO ₄	-25,77±0,05	[123]
25	1,0	NaClO ₄	-26,82±0,02	[134]
25	3,0	LiClO ₄	-27,337±0,006	[122]
25	3,0	NaClO ₄	-26,70±0,05	[27]
25	1,0	NaCl	-27,46±0,03	[111]
25	2,0	KCl	-28,1	[131]
25	2,0	KNO ₃	-27,5	[133]

B. Détermination des constantes d'équilibre acido-basique pour le tracé du diagramme E-pH du béryllium avec les données utilisées par Pourbaix

Tableau B-1 : Expression des constantes d'équilibres acido-basiques des espèces Be(II) avec les données thermodynamiques utilisées par Pourbaix [6].

Réaction	Expression de log K	Log K en fonction de C et du pH
$2\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	$\log K_1 = \frac{\mu^0_{(\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+})} + 2 \mu^0_{(\text{H}^+)} - 2 \mu^0_{(\text{Be}^{2+})} - 2 \mu^0_{(\text{H}_2\text{O})}}{2,3 \text{ RT}}$ $\log K_1 = \log \left(\frac{[\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+}] \times [\text{H}^+]^2}{[\text{Be}^{2+}]^2 \times [\text{H}_2\text{O}]^2} \right)$	$\log K_1 = -\log C - 2 \text{ pH}$
$\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	$\log K_2 = \frac{\mu^0_{(\text{Be}(\text{OH})_2)} + 2 \mu^0_{(\text{H}^+)} - \mu^0_{(\text{Be}^{2+})} - 2 \mu^0_{(\text{H}_2\text{O})}}{2,3 \text{ RT}}$ $\log K_2 = \log \left(\frac{[\text{Be}(\text{OH})_2] \times [\text{H}^+]^2}{[\text{Be}^{2+}] \times [\text{H}_2\text{O}]^2} \right)$	$\log K_2 = -\log C - 2 \text{ pH}$
$2\text{Be}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-} + 6\text{H}^+$	$\log K_3 = \frac{\mu^0_{(\text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-})} + 6 \mu^0_{(\text{H}^+)} - 2 \mu^0_{(\text{Be}^{2+})} - 6 \mu^0_{(\text{H}_2\text{O})}}{2,3 \text{ RT}}$ $\log K_3 = \log \left(\frac{[\text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-}] \times [\text{H}^+]^6}{[\text{Be}^{2+}]^2 \times [\text{H}_2\text{O}]^6} \right)$	$\log K_3 = -\log C - 6 \text{ pH}$
$\text{Be}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$\log K_4 = \frac{\mu^0_{(\text{Be}(\text{OH})_4^{2-})} + 4 \mu^0_{(\text{H}^+)} - \mu^0_{(\text{Be}^{2+})} - 2 \mu^0_{(\text{H}_2\text{O})}}{2,3 \text{ RT}}$ $\log K_4 = \log \left(\frac{[\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}] \times [\text{H}^+]^4}{[\text{Be}^{2+}] \times [\text{H}_2\text{O}]^2} \right)$	$\log K_4 = -4 \text{ pH}$
$\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	$\log K_{12} = 2 \times \log K_2 - \log K_1$	$\log K_{12} = -\log C - 2 \text{ pH}$
$\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-} + 4\text{H}^+$	$\log K_{13} = \log K_3 - \log K_1$	$\log K_{13} = -4 \text{ pH}$
$\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Be}(\text{OH})_4^{2-} + 6\text{H}^+$	$\log K_{14} = 2 \times \log K_4 - \log K_1$	$\log K_{14} = \log C - 6 \text{ pH}$
$2\text{Be}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{H}^+$	$\log K_{23} = \log K_3 - 2 \times \log K_2$	$\log K_{23} = \log C - 2 \text{ pH}$
$\text{Be}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$\log K_{24} = \log K_4 - \log K_2$	$\log K_{24} = \log C - 2 \text{ pH}$
$\text{Be}_2(\text{OH})_6^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Be}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$\log K_{34} = 2 \times \log K_4 - \log K_3$	$\log K_{34} = \log C - 2 \text{ pH}$

C. Détermination du diagramme E-pH du béryllium avec les données thermodynamiques récentes

Liste des espèces Be(II) prises en compte avec les données thermodynamiques récentes :

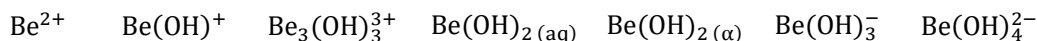


Tableau C-1 : Expression des constantes d'équilibres acido-basiques des espèces Be(II) pour tracer le diagramme E-pH avec les données thermodynamiques récentes.

Réaction	Expression de log K	Log K en fonction de C et du pH
$\text{Be}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BeOH}^+ + \text{H}^+$	$\log K_1 = \log \left(\frac{[\text{BeOH}^+] \times [\text{H}^+]}{[\text{Be}^{2+}] \times [\text{H}_2\text{O}]} \right)$	$\log K_1 = -\text{pH}$
$3\text{Be}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+} + 3\text{H}^+$	$\log K_2 = \log \left(\frac{[\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}] \times [\text{H}^+]^3}{[\text{Be}^{2+}]^3 \times [\text{H}_2\text{O}]^3} \right)$	$\log K_2 = -2 \log C - 3 \text{pH}$
$\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be(OH)}_2(\alpha) + 2\text{H}^+$	$\log K_3 = \log \left(\frac{[\text{Be(OH)}_2(\alpha)] \times [\text{H}^+]^2}{[\text{Be}^{2+}] \times [\text{H}_2\text{O}]^2} \right)$	$\log K_3 = -\log C - 2 \text{pH}$
$\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be(OH)}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	$\log K'_3 = \log \left(\frac{[\text{Be(OH)}_2(\text{aq})] \times [\text{H}^+]^2}{[\text{Be}^{2+}] \times [\text{H}_2\text{O}]^2} \right)$	$\log K'_3 = -2 \text{pH}$
$\text{Be}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be(OH)}_3^- + 3\text{H}^+$	$\log K_4 = \log \left(\frac{[\text{Be(OH)}_3^-] \times [\text{H}^+]^3}{[\text{Be}^{2+}] \times [\text{H}_2\text{O}]^3} \right)$	$\log K_4 = -3 \text{pH}$
$\text{Be}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be(OH)}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$\log K_5 = \log \left(\frac{[\text{Be(OH)}_4^{2-}] \times [\text{H}^+]^4}{[\text{Be}^{2+}] \times [\text{H}_2\text{O}]^4} \right)$	$\log K_5 = -4 \text{pH}$
$\text{Be(OH)}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be(OH)}_2(\alpha) + \text{H}^+$	$\log K_{13} = \log K_3 - \log K_1$	$\log K_{13} = -\log C - \text{pH}$
$\text{Be(OH)}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be(OH)}_2(\text{aq}) + \text{H}^+$	$\log K'_{13} = \log K'_3 - \log K_1$	$\log K'_{13} = -\text{pH}$
$\text{Be(OH)}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be(OH)}_3^- + 2\text{H}^+$	$\log K_{14} = \log K_4 - \log K_1$	$\log K_{14} = -2 \text{pH}$
$\text{Be(OH)}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be(OH)}_4^{2-} + 3\text{H}^+$	$\log K_{15} = \log K_5 - \log K_1$	$\log K_{15} = -3 \text{pH}$

Annexes

Réaction	Expression de log K	Log K en fonction de C et du pH
$\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Be}(\text{OH})_{2(\alpha)} + 3\text{H}^+$	$\log K_{23} = 3 \log K_3 - \log K_2$	$\log K_{23} = -\log C - 3 \text{ pH}$
$\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + 3\text{H}^+$	$\log K'_{23} = 3 \log K'_3 - \log K_2$	$\log K'_{23} = 2 \log C - 3 \text{ pH}$
$\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Be}(\text{OH})_3^- + 6\text{H}^+$	$\log K_{24} = 3 \log K_4 - \log K_2$	$\log K_{24} = 2 \log C - 6 \text{ pH}$
$\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+} + 9\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Be}(\text{OH})_4^{2-} + 9\text{H}^+$	$\log K_{25} = 3 \log K_5 - \log K_2$	$\log K_{25} = 2 \log C - 9 \text{ pH}$
$\text{Be}(\text{OH})_{2(\alpha)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	$\log K_{34} = \log K_4 - \log K_3$	$\log K_{34} = \log C - \text{ pH}$
$\text{Be}(\text{OH})_{2(\alpha)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$\log K_{35} = \log K_5 - \log K_3$	$\log K_{35} = \log C - 2 \text{ pH}$
$\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	$\log K'_{34} = \log K_4 - \log K'_3$	$\log K'_{34} = -\text{pH}$
$\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$\log K'_{35} = \log K_5 - \log K'_3$	$\log K'_{35} = -2 \text{ pH}$
$\text{Be}(\text{OH})_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_4^{2-} + \text{H}^+$	$\log K_{45} = \log K_5 - \log K_4$	$\log K_{45} = -\text{pH}$

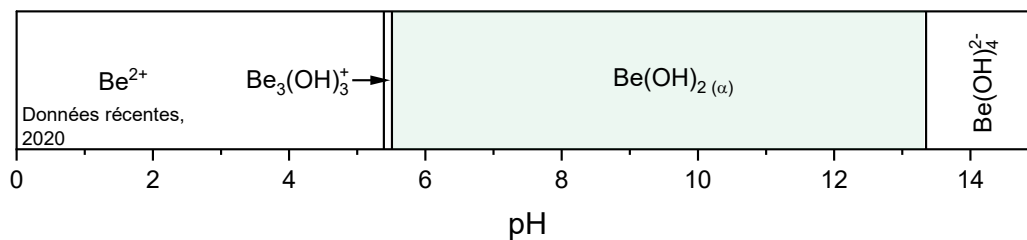
Domaine de stabilité des espèces du béryllium au degré d'oxydation (II)

Tableau C-2 : Liste des constantes de réaction log K des différentes réactions acido-basiques détaillées dans le Tableau C-1

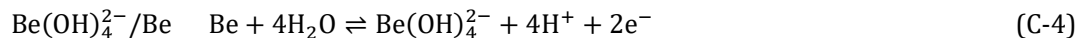
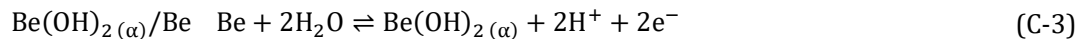
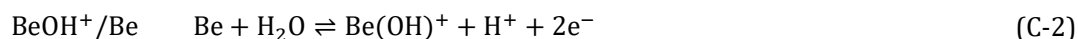
Acide \ Base	Base						
	Be ²⁺	Be(OH) ⁺	B ₃ (OH) ₃ ³⁺	Be(OH) ₂ (aq)	Be(OH) ₂ (α)	Be(OH) ₃ ⁻	Be(OH) ₄ ²⁻
Be ²⁺		-5,39	-8,83	-13,70	-6,90	-24,30	-37,60
Be(OH) ⁺				-8,31	-1,51	-18,91	-32,21
B ₃ (OH) ₃ ³⁺				-32,27	-11,87	-59,20	-105,90
Be(OH) ₂ (aq)						-10,60	-23,90
Be(OH) ₂ (α)						-17,40	-30,70
Be(OH) ₃ ⁻							-13,30
Be(OH) ₄ ²⁻							

Tableau C-3 : pH d'équilibre des différentes réactions acido-basiques pour une concentration de béryllium C = 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

Acide \ Base	Base						
	Be ²⁺	Be(OH) ⁺	B ₃ (OH) ₃ ³⁺	Be(OH) ₂ (aq)	Be(OH) ₂ (α)	Be(OH) ₃ ⁻	Be(OH) ₄ ²⁻
Be ²⁺		5,39	5,61	6,85	5,45	8,10	9,40
Be(OH) ⁺				8,31	5,51	9,56	10,74
B ₃ (OH) ₃ ³⁺				8,09	5,29	8,53	10,88
Be(OH) ₂ (aq)						10,60	11,95
Be(OH) ₂ (α)						13,40	13,35
Be(OH) ₃ ⁻							13,30
Be(OH) ₄ ²⁻							

Figure C-1 : Domaines de prédominance des espèces Be(II) en fonction du pH à C = 10⁻⁴ mol.L⁻¹

Potentiel redox des différents couples Be(II)/Be(0) du diagramme E-pH



On en déduit alors l'expression du potentiel redox en fonction du pH et de la concentration C :

$$E_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}} = E_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}}^0 + \frac{2,3 \text{ RT}}{2\mathcal{F}} \times \log C \quad (\text{C-5})$$

$$E_{\text{BeOH}^+/\text{Be}} = E_{\text{BeOH}^+/\text{Be}}^0 + \frac{2,3 \text{ RT}}{2\mathcal{F}} \times (\log C - \text{pH}) \quad (\text{C-6})$$

$$E_{\text{Be}(\text{OH})_{2(\alpha)}/\text{Be}} = E_{\text{Be}(\text{OH})_{2(\alpha)}/\text{Be}}^0 - \frac{2,3 \text{ RT}}{\mathcal{F}} \times \text{pH} \quad (\text{C-7})$$

$$E_{\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Be}} = E_{\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Be}}^0 + \frac{2,3 \text{ RT}}{2\mathcal{F}} \times (\log C - 4 \text{ pH}) \quad (\text{C-8})$$

Les réactions d'oxydoréduction sont donc :



En reprenant les relations (1-28) et (1-29) et les valeurs de ΔG_i^0 présentées dans le Tableau 1-3, on a alors (Tableau C-4):

Tableau C-4 : Potentiels standards E^0 des couples redox considérés.

Couple redox	E^0 (V/ENH)
Be²⁺/Be	-1,965
Be(OH)_{2(α)}/Be	-1,806
Be(OH)₃⁻/Be	-1,761
Be(OH)₄²⁻/Be	-0,853

D. Annexe expérimentale

Matières premières

Produit	Fournisseur	Spécifications
Béryllium - fil	Goodfellow	Pureté : 99,7% Diamètre : 1,2 mm
Aluminium - fil	Alfa Aesar	Pureté : 99.9995% Diamètre : 1 mm
Platine - fil	Alfa Aesar	Pureté : 99.95% Diamètre : 1 mm
NaOH (SIE)	Fisher Scientific	Ampoule 10M à diluer
NaOH (L.Act)	VWR Chemicals	Pastilles 97% ($\text{NaCO}_3 < 1.5\%$)
HCl	VWR Chemicals	35 % ou 37%

- **Le ciment brushitique à base de wollastonite**

Tableau D-1 : Composition chimique de la Fotimine A [78]

Oxydes	CaSiO_3	CaCO_3
%m	98,4	1,6

- **Le ciment phosphomagnésien**

Tableau D-2 : Pureté et provenance des matières premières pour la formulation du ciment phosphomagnésien

Matière première	MgO MagChem 10	KH_2PO_4 Krista	Sable Mios	Cendres Volantes	B(OH)_3
Pureté	$\geq 98,8\%$	$\geq 98\%$	$\emptyset < 1\text{mm}$		$\geq 99,5\%$
Fournisseur	M.A.F. Magnesite B.V.	Yara	Sobelco	EDF, Centrale thermale de Cordemais	VWR Chemicals

Tableau D-3 : Composition chimique des cendres volantes de la centrale de Cordemais

Oxydes	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	MnO	P_2O_5
%m	52,90	21,84	10,55	3,79	1,55	0,97	0,09	0,15

Oxydes	CrO_3	SrO	Na_2O	K_2O	SO_3	S^{2-}	LOI
%m	0,01	0,13	1,24	1,77	0,58	$< 0,01$	4,24

- **Le ciment sulfoalumineux**

Tableau D-4 : Composition en phases minérales du clinker Vicat Alpenat (analyse faite par O. Farcy [68])

Phase minérale	$C_4A_3\bar{S}$	$\beta - C_2S$	$\alpha' - C_2S$	C_3MS	CaO libre	$\gamma - Fe_2O_3$	C_3FT	C_6AF_2
%m	54,3	20,8	8,3	4,5	0,2	1,0	9,3	1,2
Écart-type (%m)	1,4	1,8	0,8	1,0	0,1	0,2	0,4	0,2

Tableau D-5 : Composition chimique du clinker Vicat Alpenat (données fournisseur)

Oxydes	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O
%m	10,55	23,46	45,07	1,00	9,70	1,29	0,27
Écart-type (%m)	0,37	0,34	0,50	0,04	0,11	0,09	0,06

Oxydes	Na_2O	P_2O_6	Mn_2O_3	SO_3	SrO	Cl	LOI
%m	0,17	0,11	0,01	8,07	0,06	0,01	0,23
Écart-type (%m)	0,03	0,01	0,00	0,20	0,01	0,00	0,04

- **Le ciment Portland**

Tableau D-6 : Composition en phases cimentaires du clinker Lafarge CEM I 52.5N PM-ES (Le Teil) (données du fournisseur)

Phase minérale	C_3S	C_2S	C_4AF	C_3A	CaO	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
%m	67,2	17,4	7,1	<5	3	2,7

Tableau D-7 : Composition chimique du clinker Lafarge CEM I 52.5N PM-ES (Le Teil) (données du fournisseur)

Oxyde	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	S^-	Cl^-	P_2O_5	LOI
%m	22,40	2,85	2,28	66,70	0,83	0,19	0,17	2,20	0,10	0,10	0,24	1,70

Electrodes

Tableau D-8 : Liste des électrodes, leur nature et les surfaces immergées pour les mesures électrochimiques WE : Électrode de travail, CE : Contre-électrode, RE : Électrode de référence ou pseudo-référence

Chapitre	Expérience	Électrodes	S (cm ²)
1	Mesure du potentiel de Pt	WE : Pt	1,26
		CE : Pt	1,26
		RE : Ag/AgCl 3M KCl	-
1	Be en solutions	WE : Be	0,77
		CE : Pt	1,26
		RE : Pt	1,26
2	Be en matrices	WE : Be	OPC : 1,21 CSA : 1.13 MKP : 0.98 WOL : 1.17 L.Act : 1.24
		CE : Pt	1,26
		RE : Pt	1,26
3	Al en solutions	WE : Al	0,64
		CE : Pt	0,64
		RE : Pt	0,64
3	Al en matrices	WE : Al ou Pt	1,26
		CE : Pt	1,26
		RE : Pt	1,26

Appareillage

Appareil	Marque	Modèle
Multimètre (pHmètre)	Consort	C3010
Électrode de pH	Consort	SP22 (3M KCl)
Potentiostat	Ametek	VersaSTAT 4 (piloté par le logiciel Versastudio)
Prise Vicat	Controlab	Automatique
Micro-chromatographe	Inficon	Micro-GC fusion Colonne : Restek Rt-Msieve 5a, 10 m, 80°C

E. Nomenclature des phases cimentaires: Notation CCN (Cement Chemistry Notation)

Principaux oxydes

Nom	Formule	Notation CCN
Alumine	Al_2O_3	A
Oxyde de calcium / Chaux libre	CaO	C
Oxyde de fer (III) / Hématite	Fe_2O_3	F
Eau	H_2O	H
Oxyde de potassium	K_2O	K
Oxyde de magnésium	MgO	M
Silice	SiO_2	S
Trioxyde de soufre	SO_3	Š

Phases anhydres

Nom	Formule	Notation CCN
Alite	Ca_3SiO_6	C_3S
Aluminate de calcium	CaAl_2O_4	CA
Aluminate tricalcique / Célite	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A
Anhydrite	CaSO_4	CŠ
Bélite	Ca_2SiO_4	C_2S
Calcium alumino-ferrite	$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	C_4AF
Silicate de calcium	CaSiO_3	CS
Sulfate de calcium hémihydraté	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_{\frac{1}{2}}$
Sulfopurrite	$\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_9 \cdot \text{SO}_3$	$\text{C}_5\text{S}_2\check{\text{S}}$
Ye'elinite	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$	$\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$

Annexes

Phases hydratées

Nom	Formule	Notation CCN
Ettringite (AFt)	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_{32}$
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	AH_3
Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_2$
Monosulfoaluminate de calcium (AFm)	$(\text{CaO})_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{12}$	$\text{C}_4\text{A}\check{\text{S}}\text{H}_{12}$
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH
Silicate de calcium hydraté	$(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$	C-S-H

F. Paramètres de modélisation des spectres d'impédance

Tableau F-1 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique de Be en solution.

pH	R_e (Ω)	CPE_2 (F)	α_2	R_2 (Ω)	CPE (F)	α_{CPE}	R_f (Ω)	$W_{S_1 R}$	$W_{S_1 T}$	$W_{S_1 P}$
15	3				5,0E-05	0,95	60			
14	2	1,2E-05	0,95	5	4,2E-05	0,95	9000			
13	15	1,2E-05	0,95	60	4,2E-05	0,95	24000			
12	150	1,0E-05	0,95	500	4,2E-05	0,95	80000			
11,8	160	1,5E-05	0,95	2000	4,5E-05	0,90	85000			
10,7	900	1,0E-05	0,95	2000	2,0E-05	0,90	17000			
9,7	1300	3,0E-06	0,95	1100	1,25E-05	0,90	17000			
8,7	1500	1,8E-06	0,95	1400	1,1E-05	0,90	19000			
7,7	1500	1,8E-06	0,95	1400	1,1E-05	0,90	22000			
6,2	2000	1,6E-06	0,95	1700	1,1E-05	0,90	19000			
5,9	2800				3,0E-06	0,95	1500	10500	0,3	0,5
4,3	2100				1,0E-06	0,95	1100	6300	0,15	0,5
3,2	1000				3,0E-07	0,95	1200	12000	0,05	0,5
2	100	1,0E-06	0,95	140	3,0E-06	0,95	2300			

Tableau F-2 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique de Be dans le ciment OPC

Jour	C_1 (F)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	C_2 (F)	R_3 (Ω)	C_3 (F)	CPE (F)	α_{CPE}	R_f (Ω)
1	2,5E-10	400	3000	1,0E-07	2000	8,5E-07	1,28E-05	0,92	5,9E+05
2	2,0E-10	1000	4500	7,0E-07	4500	3,0E-06	1,15E-05	0,92	1,6E+06
3	2,0E-10	2000	4800	7,0E-07	4800	7,0E-06	1,08E-05	0,92	2,5E+06
4	2,0E-10	2700	5000	7,0E-07	5000	7,0E-06	1,03E-05	0,92	3,0E+06
7	2,0E-10	3800	5800	7,0E-07	5800	7,0E-06	9,80E-06	0,92	3,0E+06
14	2,0E-10	5500	7600	7,0E-07	7600	7,0E-06	8,90E-06	0,92	5,0E+06
21	2,0E-10	7600	8800	6,0E-07	8800	7,0E-06	8,50E-06	0,92	7,0E+06
50	2,0E-10	7000	14000	2,8E-07	15000	1,8E-06	7,50E-06	0,90	7,0E+06
101	2,0E-10	13600	20000	3,0E-07	20000	2,6E-06	6,50E-06	0,90	9,0E+06

Annexes

Tableau F-3 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique de Pt (contribution de la matrice) dans le ciment OPC

Jour	C ₁ (F)	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)	C ₂ (F)	R ₃ (Ω)	C ₃ (F)	CPE (F)	α _{CPE}	R _f (Ω)
1	5,0E-11	110	780	2,0E-06	1,0E+08	6,0E-06	5,40E-05	0,94	3,5E+05
2	7,0E-10	190	780	8,0E-06	1,0E+08	6,0E-06	6,50E-05	0,95	7,0E+05
3	7,0E-10	240	1080	8,0E-06	1,0E+08	6,0E-06	6,50E-05	0,95	7,0E+05
4	6,0E-10	250	1480	8,0E-06	1,0E+08	6,0E-06	6,50E-05	0,95	8,0E+05
7	6,0E-10	270	1680	8,0E-06	1,0E+08	6,0E-06	6,50E-05	0,95	8,0E+05
14	6,0E-10	330	1680	8,0E-06	1,0E+08	6,0E-06	6,50E-05	0,96	1,0E+06
21	5,0E-10	370	1680	8,0E-06	1,0E+08	6,0E-06	6,50E-05	0,96	1,0E+06
50	5,0E-10	380	1680	8,0E-06	1,0E+08	6,0E-06	6,50E-05	0,96	1,0E+06
101	4,0E-10	540	1800	1,5E-05	1,0E+08	6,0E-06	6,30E-05	0,95	4,0E+06

Tableau F-4 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique de Be dans le ciment MKP

Jour	C ₁ (F)	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)	C ₂ (F)	R ₃ (Ω)	C ₃ (F)	CPE (F)	α _{CPE}	R _f (Ω)
1	8,0E-10	400	600	4,5E-07	300	1,3E-05	1,46E-05	0,95	1,2E+05
2	8,0E-10	600	800	4,5E-07	500	1,3E-05	1,40E-05	0,94	1,9E+05
3	5,0E-10	550	800	9,0E-07	800	7,0E-06	1,35E-05	0,92	3,0E+05
4	5,0E-10	600	900	9,0E-07	900	6,5E-06	1,25E-05	0,92	4,0E+05
7	4,0E-10	700	900	6,0E-07	900	5,0E-06	1,15E-05	0,91	8,0E+05
14	4,0E-10	900	1200	6,0E-07	1200	1,2E-02	1,50E-05	0,91	1,6E+06
21	4,0E-10	1100	1400	6,0E-07	1400	5,0E-06	9,50E-06	0,91	2,2E+06
50	4,0E-10	1300	1600	5,0E-07	1600	5,0E-06	8,00E-06	0,91	7,0E+06
101	3,0E-10	2500	2500	6,5E-07	2300	5,5E-06	7,00E-06	0,93	8,0E+06

Annexes

Tableau F-5 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique de Pt (contribution de la matrice) dans le ciment MKP

Jour	C ₁ (F)	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)	C ₂ (F)	R ₃ (Ω)	C ₃ (F)	CPE (F)	α _{CPE}	R _f (Ω)
1	2,0E-09	88	165	9,0E-07	8,0E+09	1,0E+02	4,80E-05	0,95	2,0E+06
2	9,8E-10	150	460	4,0E-07	740	1,5E-06	4,40E-05	0,95	3,0E+06
3	9,0E-10	185	460	4,0E-07	740	1,5E-06	4,30E-05	0,95	3,0E+06
4	8,0E-10	220	480	6,0E-07	780	3,0E-06	4,20E-05	0,95	6,0E+06
7	8,0E-10	285	500	6,0E-07	800	3,0E-06	4,00E-05	0,95	6,0E+06
14	2,0E-09	500	480	6,0E-07	900	5,0E-06	3,70E-05	0,95	7,0E+06
21	9,0E-10	700	680	5,0E-07	1150	3,0E-06	3,70E-05	0,95	2,0E+07
50	5,0E-10	1300	880	7,0E-07	1550	6,0E-06	3,60E-05	0,95	2,0E+07
101	5,0E-10	3200	1680	9,0E-07	3850	6,0E-06	3,30E-05	0,94	6,0E+06

Tableau F-6 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique de Al en solution.

pH	R ₁ (Ω)	CPE (F)	α _{CPE}	R ₄ (Ω)	W _{S1} R	W _{S1} T	W _{S1} P
1,96	21	6,0E-06	0,95	9100			
3,02	28	6,0E-06	0,95	13000			
3,66	28	5,0E-06	0,95	28000			
5,18	28	4,0E-06	0,95	135000			
7,13	28	4,0E-06	0,95	135000			
8,06	28	4,0E-06	0,95	98000			
8,98	28	3,0E-06	1	71000			
9,94	28	6,0E-06	0,95	15000			
10,97	28	8,0E-06	0,95	230	2000	20	0,5
11,72	28	8,0E-06	0,95	50	4000	800	0,5
12,82	15	1,0E-05	0,95	32			

Annexes

Tableau F-7 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique de Al dans le ciment OPC

Jour	C ₁ (F)	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)	C ₂ (F)	R ₃ (Ω)	C ₃ (F)	CPE (F)	α _{CPE}	R _f (Ω)
1	4,0E-10	350	4500	1,0E-06	4500	8,0E+02	1,95E-05	0,84	1720
2	2,0E-10	500	4500	1,0E-06	4500	8,0E+02	1,95E-05	0,84	1900
3	2,0E-10	650	4500	1,0E-06	4500	8,0E+02	1,80E-05	0,85	3250
7	2,0E-10	1000	4500	1,0E-06	4500	8,0E+02	1,60E-05	0,87	6500
14	2,0E-10	1400	4500	1,0E-06	4500	8,0E+02	1,50E-05	0,87	12700
22	1,5E-10	2000	4500	1,0E-06	4500	8,0E+02	1,35E-05	0,87	18900
35	1,5E-10	2600	4500	1,0E-06	4500	8,0E+02	1,25E-05	0,88	26500
42	1,5E-10	3500	4500	1,0E-06	4500	8,0E+02	1,30E-05	0,88	37700
56	1,5E-10	3500	4500	1,0E-06	4500	8,0E+02	1,30E-05	0,88	43200

Tableau F-8 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique de Al dans le ciment MKP

Jour	C ₁ (F)	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)	C ₂ (F)	R ₃ (Ω)	C ₃ (F)	CPE (F)	α _{CPE}	R _f (Ω)
1	6,0E-10	300	230	9,0E-06	230	7,0E-07	1,40E-05	0,95	1,07E+05
2	6,0E-10	600	300	8,0E-06	200	8,0E-07	1,12E-05	0,95	1,72E+05
3	6,0E-10	500	430	5,0E-06	230	8,0E-07	1,12E-05	0,94	2,50E+05
7	5,0E-10	750	630	4,5E-06	300	8,0E-07	1,10E-05	0,94	5,20E+05
14	4,0E-10	1150	690	5,0E-06	370	5,0E-07	1,00E-05	0,93	1,20E+06
22	4,0E-10	1150	700	4,5E-06	310	6,0E-07	9,95E-06	0,92	1,00E+06
35	4,5E-10	1450	900	4,0E-06	390	6,5E-07	9,50E-06	0,92	1,30E+06
42	4,5E-10	1800	900	5,0E-06	450	5,0E-07	9,10E-06	0,92	1,50E+06