HAL
open science

Etude de l'évolution de l'interface entre un alliage de MgZr et un géopolymère

Rémi Boubon

▶ **To cite this version:**

Rémi Boubon. Etude de l'évolution de l'interface entre un alliage de MgZr et un géopolymère. Matériaux. Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie, 2020. Français. NNT : 2020ENCM0011 . tel-03623430

HAL Id: tel-03623430

https://theses.hal.science/tel-03623430v1

Submitted on 29 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.

THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

En Physico-Chimie des Matériaux
École doctorale Sciences Chimiques Balard
Unité de recherche UMR 5257 - ICSM

Etude de l'évolution de l'interface entre un alliage de MgZr et un géopolymère

Présentée par **Rémi BOUBON**
le 27 novembre 2020

Sous la direction de **Diane REBISCOUL**
et **Xavier DESCHANELS**

Devant le jury composé de :

Damien FERON, Professeur et Directeur de recherche, INSTN-CEA Saclay	Rapporteur
Philipe REFAIT, Professeur des Universités, LASIE, Université de La Rochelle	Rapporteur
Christine BLANC, Professeur des Universités, ENSIACET-INP, Toulouse	Présidente du jury
André AYRAL, Professeur des Universités, IEMM, Université de Montpellier	Examinateur
Diane REBISCOUL, Chercheur, ICSM-CEA Marcoule	Directrice de thèse
Xavier DESCHANELS, Directeur de recherche, ICSM-CEA Marcoule	Co-Directeur de thèse
Benoist MUZEAU, Chercheur, LECBA-CEA Saclay	Invité
Samuel TARDIF, Chercheur, INAC-ESRF	Invité

« Il n'y a pas de réussite facile ni d'échecs définitifs » M. Proust

Remerciements :

Ce travail de thèse a été mené dans le Laboratoire des Nanomatériaux pour l'Energie et le Recyclage (LNER) au sein de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) sous la direction de Diane Rébiscoul et de Xavier Deschanels.

Je remercie l'ICSM, le CEA et le projet DECIMAL de m'avoir donné l'opportunité de faire ma thèse dans d'excellentes conditions.

Je remercie mes rapporteurs de thèse Damien Féron et Philippe Refait, la présidente du jury Christine Blanc ainsi qu'André Ayral en tant qu'examinateurs et Samuel Tardif ainsi que Benoist Muzeau d'avoir jugés ce travail.

Je tiens particulièrement à remercier ma directrice de thèse Diane Rébiscoul qui a été d'un soutien sans faille tout au long de cette thèse de par ses conseils, les discussions scientifiques animées, sa participation et son aide durant les différentes expériences menées à l'ESRF et à l'Université Paris Diderot, ses corrections, son œil critique envers la grande quantité de résultats obtenus dans cette thèse et sa bonne humeur. J'ai pris un grand plaisir à apprendre auprès de toi durant ces années.

Je remercie également Xavier Deschanels, mon co-directeur de thèse, pour sa sympathie et sa gentillesse, sa disponibilité notamment lors de longues discussions en fin de journée, son aide et ses corrections. J'ai passé de très bonnes années sous ta direction au sein du LNER.

De nombreuses collaborations scientifiques et techniques ont participé à l'aboutissement de ce travail. Je remercie : Samuel Tardif ainsi que François Rieutord pour leurs aides de jour comme de nuit lors des expériences à l'ESRF; Martiane Cabié pour la réalisation des lames FIB et leurs analyses en TEM ainsi que Jaysen Nelayah pour le STEM réalisé suite à l'acceptation d'un proposal du réseau METSA; Pascal Antonucci pour son aide dans l'extraction des solutions porales ; Benoist Muzeau et Marion le Flem, partenaires du projet DECIMAL, pour leurs accueils sur Saclay, leurs aides et leurs conseils tout au long de cette thèse.

Mes remerciements vont également à l'équipe technique (Bruno, Franck, Renault) ainsi que les responsables d'appareils de l'ICSM (Joseph, Renault, Alban, Béatrice, Xavier, Henry-Pierre, Michael, Sandrine, Stéphanie, Nicolas) qui m'ont permis de me former, de comprendre et d'obtenir des résultats pertinents. Je remercie plus généralement l'ensemble du personnel de l'ICSM qui a contribué de manière directe et /ou indirecte à ces travaux. L'ambiance chaleureuse et familiale au sein de l'institut m'a permis de passer de belles années.

Je voudrais également dédier des remerciements à l'équipe du LNER : Diane, Cyrielle, Jérémy, Guillaume, Xavier, Markus, Susan, Julien, Baptiste, Zijie, Jun, Justine, Toni, Florian Manu, Hélène et Mohan. C'était toujours un plaisir d'échanger avec vous sur divers sujets plus ou moins scientifiques dans et en dehors du travail.

Je tiens à remercier la bande d'amis de l'ICSM et du CEA avec qui j'ai passé de très bons moments scientifiques et festifs notamment via l'association de l'AISTHER (Les thésards du LNER précédemment cités et Robert, Max, Jérémie, Sirella, Laura, Régis, Nico, Cyril, Théo, Guillaume, Thomas, Victor, Alex, Michael, Maximilian, Zijun, Tania, David, Asmae, Thibaut, PF, Malvina, Laetitia et Mathieu). Vous allez tous me manquer.

Je remercie également ma bande d'ami de toujours, le « gang » de Villeneuve : Antonin, Clément, Arthur, Gary, Jules, Florent, Gab, Jordan et Rémy. Votre amitié, présence et soutien m'ont permis de me changer les idées à toutes heures et lors de soirées mémorables.

Un très grand merci à ma famille, mes parents, ma sœur et mes grand-mères qui m'ont toujours soutenus et encouragés que ce soit dans mes choix scolaires, professionnels et personnels ! Si je suis arrivé jusqu'ici c'est grâce à vous.

Enfin, je remercie particulièrement Elisa de s'être immiscée dans ma vie au cours de ces années de thèse. Ton amour, ton soutien, tes encouragements et ta motivation m'ont été précieux et nécessaires dans les moments de doutes comme de bonheurs de ces dernières années.

Pour finir, vous avez tous contribués à la réussite de cette thèse et je vous en remercie de nouveau. A la prochaine !

Tables des Matières

Tables des Matières ..... - 6 -
Lexique ..... - 9 -
Introduction ..... - 10 -
Chapitre I : Etat de l'art ..... - 14 -
I. Contexte : la gestion des déchets radioactifs ..... - 15 -
I.1 Origine des déchets radioactifs magnésiens ..... - 15 -
I.2 La gestion des déchets nucléaires : ..... - 16 -
I.3 Les matrices cimentaires pour le conditionnement des MAVL ..... - 18 -
I.4 Choix d'un liant de type géopolymère pour le conditionnement des déchets magnésiens ..... - 19 -
II. Les géopolymères ..... - 21 -
II.1 La Géopolymérisation ..... - 21 -
II.2 Influence des paramètres de formulation sur les propriétés des géopolymères- 23 -
II.3 Evolution des propriétés du géopolymère pendant son vieillissement ..... - 30 -
II.4 Impact des irradiations sur les géopolymères ..... - 33 -
III. Mg et ses alliages ..... - 36 -
III.1 Histoire et utilisation du Mg ..... - 36 -
III.2 Propriétés du Mg et de ses alliages ..... - 37 -
III.3 Corrosion du Mg ..... - 39 -
IV. Evolution du système MgZr/géopolymère ..... - 54 -
IV.1 Influence de l'inhibiteur de corrosion sur le géopolymère ..... - 29 -
IV.2 En solution porale ..... - 54 -
IV.3 Enrobé dans le géopolymère ..... - 54 -
V. Conclusion ..... - 57 -
Chapitre II : Matériels et méthodes ..... - 58 -
I. Géopolymères et solutions porales ..... - 59 -
I.1 Synthèse des géopolymères ..... - 59 -
I.2 Extraction des solutions porales ..... - 60 -
I.3 Analyse des solutions porales ..... - 61 -
II. Préparation des substrats de MgZr ..... - 61 -
III. Irradiation aux ions lourds des substrats de MgZr polis ..... - 63 -
IV. Techniques de caractérisation ..... - 64 -

IV.1 Diffraction des Rayons X (DRX) ..... - 64 -
IV.2 Microscopie ..... - 71 -
IV.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ..... - 76 -
IV.4 Spectroscopie Micro-Raman (µ-Raman) ..... - 78 -
IV.5 Techniques d'analyse des éléments en solutions porales ..... - 79 -
Chapitre III : Etude des substrats de MgZr ..... - 80 -
I. Préparation des substrats de MgZr ..... - 81 -
I.1 Préparation des substrats de MgZr polis grade optique ..... - 81 -
II. Etude du substrat de MgZr par diffraction des rayons X ..... - 86 -
II.1 Comparaison des techniques de diffraction et description du rapport Ri ..... - 86 -
II.2 Etude de la texture au sein des substrats de MgZr ..... - 90 -
II.3 Comparaison du volume et de la surface des substrats de MgZr ..... - 93 -
II.4 Etude de la texture de surface des substrats de MgZr – Influence de la découpe et du polissage ..... - 94 -
III. Discussion ..... - 98 -
IV. Conclusion ..... - 100 -
Chapitre IV : Etude de la corrosion du MgZr en solution porale ..... - 102 -
I. Expérience 1 : caractérisation *in situ* de la corrosion du MgZr en solution porale aux premiers instants ..... - 103 -
I.1 Description de l'expérience ..... - 103 -
I.2 Evolution des diffractogrammes au cours du temps ..... - 104 -
I.3 Cinétique de dissolution du MgZr en solution porale : impact du NaF ..... - 106 -
II. Expérience 2 : caractérisation *ex situ* de la corrosion à long terme du MgZr en solutions porales ..... - 109 -
II.1 Description de l'expérience ..... - 109 -
II.2 Expériences en milieu renouvelé ..... - 111 -
II.3 Corrosion en milieu fermé ..... - 128 -
III. Discussion ..... - 134 -
Système renouvelé ..... - 134 -
Système fermé ..... - 136 -
Propriétés passivantes des PC ..... - 137 -
IV. Conclusion ..... - 139 -
Chapitre V : Etude de la corrosion du MgZr enrobé dans des géopolymères ..... - 140 -
I. Expérience 1 : corrosion du MgZr au sein de géopolymères aux premiers instants ..... - 141 -
I.1 Description de l'expérience ..... - 141 -
I.2 Evolution des diffractogrammes au cours du temps : impact du NaF ..... - 142 -

I.3 Cinétique de dissolution du MgZr en solution porale ..... - 143 -
II. Expérience 2 : caractérisation multi-échelle de la corrosion du MgZr au sein de géopolymères à long terme .....- 145 -
II.1 Description de l'expérience ..... - 145 -
II.2 Résultats ..... - 146 -
III. Discussion .....- 162 -
IV. Conclusion.....- 164 -
Chapitre VI : Préparation de couche mince de géopolymères comme système d'étude pour la corrosion du MgZr .....- 166 -
I. Etude préliminaire sur la faisabilité de couches minces de géopolymère sur un substrat de silicium .....- 167 -
I.1 Elaboration des géopolymères ..... - 167 -
I.2 Méthode de dépôt par spin-coating ..... - 168 -
I.3 Résultats ..... - 169 -
II. Préparation de couche mince de géopolymères sur substrat de MgZr .....- 170 -
II.1 Partie expérimentale ..... - 170 -
II.2 Résultats ..... - 171 -
II.3 Validation de la faisabilité de caractériser la surface du MgZr par DRX-IR- 173 -
II.4 Conclusion..... - 174 -
III. Etude de la corrosion du MgZr avec des couches minces de géopolymères .....- 174 -
III.1 Echantillon CM-12.5 ..... - 175 -
III.2 Echantillon NaF-CM-12.5 ..... - 179 -
IV. Conclusion.....- 182 -
Conclusion et Perspectives.....- 184 -
Annexes.....- 190 -
Annexe 1 : Impact de l'irradiation .....- 191 -
Annexe 2 : Chapitre II.....- 196 -
Annexe 3 : Chapitre III.....- 199 -
Annexe 4 : Chapitre IV .....- 200 -
Annexe 5 : Chapitre V.....- 226 -
Références Bibliographiques.....- 234 -
Table des Figures .....- 246 -
Table des Tableaux.....- 256 -

Lexique

Andra : Agence Nationale de la gestion des Déchets Radioactifs.

ATeX : Risque d'explosion suite au développement d'une atmosphère explosive.

CEA : Commissariat au Energies Atomiques et Alternatives.

Cigéo : Centre industriel de stockage géologique de déchets radioactifs.

dpa : Nombre moyen de déplacements subis par les atomes d'un matériau soumis à un flux de neutrons.

Fluence : Densité de particules envoyées sur une surface durant un temps donné.

G(H_2) : Rendement radiolytique de production d'hydrogène.

GPa : Giga Pascal.

Gy : Le gray (Gy) est l'unité quantifiant la dose de rayonnement absorbé par un matériau. Un gray est nécessaire pour fournir une énergie de 1 joule par kilo de matière irradiée.

MAVL : Déchet de Moyenne Activité à Vie longue.

MPa : Méga Pascal.

MgZr : Gaine en Magnésium-Zirconium.

UNGG : Réacteurs Uranium Natural Graphite Gaz.

MEB : Microscope Electronique à Balayage.

MET : Microscope Electronique à Transmission.

EDX : Analyse Dispersive en Energie.

DRX-IR : Diffraction des Rayons X à Incidence Rasante.

FTIR-ATR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier- réflexion totale atténuée.

ESRF : European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France.

SP : Solution Porale.

GP : Géopolymère.

PC : Produits de corrosion.

CM : Couche mince.

Introduction

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la gestion des déchets nucléaires du parc Français de la filière UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz). Ces réacteurs ont été les premiers construits en France, en 1954 sur le site de Marcoule, et le dernier a été arrêté dans les années 1994. Par la suite, le traitement des combustibles usés issus des réacteurs a entrainé la production de déchets radioactifs comme les gaines d'assemblages du combustible irradié composées d'un alliage de Magnésium (MgZr 0.5 % massique). Ces gaines, représentant 2200 tonnes de déchets, sont actuellement stockées dans des fosses sur différents sites d'entreposage de surface.

Ces déchets, classés comme des déchets de Moyenne Activité à Vie Longue (MA-VL), sont voués à être stockés sur Cigéo (Centre industriel de stockage géologique) en couche géologique profonde, couche constituée d'une couche argileuse, le Callovo-Oxfordien. Les alliages de magnésium sont très réactifs. En effet, ils produisent de l'hydrogène par corrosion, gaz qui, au-delà d'une certaine accumulation, peut présenter un risque mécanique (surpression/fissuration) et donc une perte d'intégrité physique du colis mais également un risque ATEx de par son explosivité. En préalable de leur stockage, ces déchets radioactifs seront conditionnés sous forme de colis par cimentation, c'est-à-dire insérés dans des conteneurs métalliques en acier puis immobilisés au sein d'une matrice cimentaire. Ces colis de déchets doivent répondre aux spécifications données par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs (Andra) notamment sur en termes de récupérabilité et de production d'hydrogène. La connaissance de la production d'hydrogène est un paramètre clé du stockage car elle conditionne le dimensionnement de la ventilation mise en place pour les phases de fabrication, de transport et d'entreposage puis finalement de stockage des colis. Une production d'hydrogène trop importante peut donc être préjudiciable vis-à-vis des mesures de sécurité à mettre en place lors de l'entreposage des colis de déchets conditionnés, puis de leur stockage.

Ainsi, des matrices cimentaires tels les ciments Portland ou les géopolymères ont été envisagées. Les solutions porales contenues dans ces matrices sont des milieux très alcalins qui sont favorables à une limitation de la corrosion du magnésium en le passivant et donc participent à limiter le dégagement de H_2. Les géopolymères sont des aluminosilicates nanoporeux remplis d'ions ayant montré un intérêt supérieur aux ciments Portland [1,2] vis-à-vis de cette problématique. En effet, leurs propriétés (fluidité, porosité, pH, ajouts de sels) peuvent être contrôlées et l'absence de calcium dans ces matériaux permet d'envisager l'utilisation de l'inhibiteur de corrosion du magnésium NaF, contrairement aux matrices cimentaires où sa présence entraine la précipitation de CaF_2. Des études menées sur des

échantillons et des colis prototypes inactifs ou contenant des gaines radioactives [3] ont montré un très faible dégagement d'hydrogène (0.2 L/colis/an), une excellente tenue en température (jusqu'à 500 °C) ainsi qu'à la radiolyse (microstructure conservée jusqu'à 10 MGy) et une bonne résistance mécanique [3]. En plus de ces propriétés d'intérêts, leur pH élevé (>12), la présence de silicates [4–6] et l'ajout possible d'un inhibiteur de corrosion comme le fluorure sous forme de NaF [7], en font un bon candidat pour limiter la corrosion du magnésium. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse.

Cette thèse fait également partie du projet national DECIMAL. Ce projet est un projet de recherche fondamentale dont l'objectif est de mieux comprendre le comportement des matrices géopolymères en conditions de stockage, en particulier les phénomènes intervenant à l'interface magnésium/géopolymère et les conséquences sur l'intégrité et la durabilité des conteneurs dans lesquels les déchets seront conditionnés. Ces données seront par la suite utilisées pour envisager le conditionnement de différents alliages de magnésium en matrice géopolymère.

Les objectifs de la thèse sont de déterminer l'évolution dans le temps de la surface de l'alliage MgZr au sein de géopolymère en comprenant les processus sous-jacents à la formation des produits de corrosion et en caractérisation l'impact de la présence de l'inhibiteur de corrosion NaF. Les géopolymères sélectionnés sont des géopolymères modèles [8,9] qui ont déjà fait l'objet de plusieurs études. La composition retenue est $1Na_2O$-$3.96SiO_2$-$1AlO_2$-xH_2O (x = 11, 12.5 et 14). Grâce à une méthodologie incrémentale faisant appel à une approche de caractérisation multi-échelle, les travaux présentés dans ce manuscrit se sont déroulés en plusieurs temps.

Dans un premier temps, des systèmes expérimentaux modèles ont été utilisés pour déterminer l'évolution des produits de corrosion formés lors de la corrosion de l'alliage au sein de solutions porales extraites des géopolymères. Dans un second temps, au travers de l'étude de systèmes plus complexes et plus proches de cas réels, les produits de corrosion formés lors de la corrosion de l'alliage MgZr enrobé dans les géopolymères ont été caractérisés. Enfin, dans un troisième temps, une approche plus innovante a été développée via la synthèse et le dépôt de géopolymères sous forme de couches minces sur des substrats de MgZr. Ce système modèle permet d'utiliser certaine caractérisation in-situ en laboratoire ainsi que de permettre la réalisation de mesures électrochimique sous irradiation du système réel (étude non réalisée dans cette thèse).

Cette thèse se compose de six chapitres. Le Chapitre I est un état de l'art sur la synthèse et les propriétés des géopolymères, la corrosion du magnésium et de ses alliages en solution ainsi que sur les études existantes à ce jour sur l'étude des systèmes alliage-géopolymère. Le Chapitre II répertorie les protocoles expérimentaux et les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ces travaux. Le Chapitre III présente la préparation des substrats de MgZr, l'étude de leur texture et permet de montrer les limites d'interprétation des résultats de chacune des expériences présentées dans les chapitres suivants au regard de la nature des substrats. Les Chapitres IV, V et VI se rapportent à la présentation des résultats obtenus dans le cadre de chacune des études présentées ci-dessus. Dans chacun de ces trois chapitres, la méthodologie expérimentale et les résultats sont présentés puis des propositions de processus mis en œuvre lors de la corrosion du MgZr sont définis. Puis, une conclusion sur les travaux présentés dans ce manuscrit et des perspectives sont proposées.

Ce travail de thèse a été financé dans le cadre du projet DECIMAL, l'un des 29 projets lauréats bénéficiant d'un soutien de l'Andra dans le cadre du Projet d'Investissement pour l'Avenir.

Chapitre I : Etat de l’art

I. Contexte : la gestion des déchets radioactifs

I.1 Origine des déchets radioactifs magnésiens

Les premiers réacteurs de type UNGG, G1 puis G2-G3, ont été construits sur le centre du CEA de Marcoule respectivement en 1954, 1955 et 1956. Puis, d'autres ont suivi, comme ceux de Chinon, de Saint Laurent des Eaux et du Bugey, plus performants énergétiquement. Le réacteur du Bugey est le dernier de ce type, il a été arrêté en 1994 [10].

Ces réacteurs fonctionnaient avec deux types de combustibles : le Sicral F1, alliage d'uranium métal contenant des impuretés de l'ordre de 100 ppm en fer, aluminium et carbone, et un alliage U-Mo d'uranium-molybdène. Ces combustibles étaient placés dans des gaines en alliage de Magnésium-Zirconium (MgZr) (entre 0.3 et 0.6 %m de Zr).

Le Tableau 1 présente les caractéristiques des combustibles et des gaines selon les réacteurs. Le combustible pouvait présenter différentes structures (forme, diamètre et longueur) et contenir ou non du graphite. La présence de graphite à l'extérieur du combustible (chemise) et à l'intérieur (âme graphite) permettait de donner une meilleure résistance mécanique et d'améliorer les rendements de fission et d'échanges thermique du système. Les gaines utilisées dans ces réacteurs possédaient des ailettes qui améliorent l'échange thermique entre le combustible et le gaz par une surface développée plus élevée. Ces gaines pouvaient être longitudinales (Figure 1) puis en chevrons avec 6, 8, 16 ou 24 secteurs.

Tableau 1 : Caractéristiques des différents types de combustibles et de gaines MgZr utilisés dans la filière UNGG [10].

Réacteur	Combustible				Gaine	
	Nature	Forme	Diamètre mm	Longueur mm	Nature	Échange thermique
G2-G3 1re version	Sicral F1	barreau	31	260	Mg-Zr	Ailettes longitudinales
G2-G3 2e version						Ailettes en chevrons
Chinon A1	U-Mo 0,5	tube	35 × 14	560	Mg-Zr	Ailettes longitudinales
Chinon A2 1re version	U-Mo 1,1		40 × 18			Ailettes chevrons, 6 secteurs
Chinon A2 2e version	U-Mo 1,1		40 × 23			Ailettes chevrons, 8 secteurs
Chinon A3	U-Mo 1,1		43 × 23			Ailettes chevrons, 8 secteurs
St-Laurent A1	U-Mo 1,1	tube	43 × 23	560	Mg-Zr	Ailettes chevrons, 8 secteurs
St-Laurent A2 - Vandellos	Sicral F1	tube + âme graphite	43 × 23			Ailettes chevrons, 8 secteurs
Bugey 1	Sicral F1	anneau	95 × 77	560	Mg-Zr	Ailettes chevrons : à l'intérieur : 16 secteurs à l'extérieur : 24 secteurs

Suite à leur passage en réacteur, les gaines en alliage MgZr présentent des modifications structurales liées à la conjugaison d'une température élevée et des effets d'irradiation. Citons par exemple :

-un grossissement des grains de l'alliage ;

- une hydruration sous l'effet d'une forte teneur en eau dans le CO_2 gaz servant de caloporteur ;

- un agrandissement des ailettes lorsque le CO_2 contient des carbures hydrogénés ;

- la formation d'une liaison gaine-combustible sur la zone corticale interne [11].

En fonction de leur localisation dans le réacteur, chaque gaine possède un historique différent.

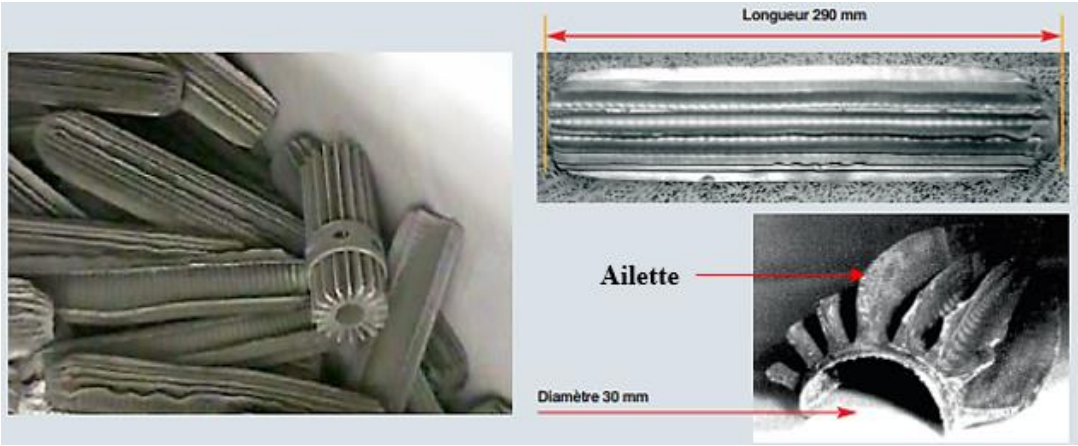


Figure 1 : Images des gaines de combustibles de G2 et G3 entreposées sur le site de Marcoule [12].

Après leur utilisation en réacteur, les gaines ont été démantelées et dégainées dans l'usine UP1 sur le site de Marcoule. A cause de la présence de combustible résiduel et de produits de fission (présence d'uranium et de traces de plomb, de cadmium, de nickel, de chrome et de bore [13]) restant après l'opération de dégainage, les gaines issues de ces réacteurs constituent des déchets radioactifs. Plus de 2000 tonnes de ces déchets radioactifs sont actuellement stockées sur le site du CEA Marcoule (1119 tonnes) et d'Orano à la Hague (1100 tonnes) dans des fosses dédiées (Figure 2) [14].

Figure 2 : Image de gaines de MgZr issues du réacteur G2-G3 stockées dans une fosse au CEA Marcoule [14].

I.2 La gestion des déchets nucléaires :

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

Les déchets radioactifs peuvent provenir de la maintenance et du fonctionnement des installations nucléaires, de leur démantèlement, du retraitement du combustible usé des centrales nucléaires, de l'assainissement d'anciens sites pollués par la radioactivité, d'activités de recherche, de processus industriels, d'examens et de soins médicaux, ou encore de particuliers qui détiendraient des objets anciens. Tous les déchets nucléaires sont classés en fonction de deux principaux critères : leurs niveaux de radioactivité et leurs durées de vie. Ce sont ces deux critères qui conditionnent la filière de gestion de ces déchets radioactifs. Le Tableau 2 [15] présente la classification des différents déchets et les filières de prise en charges associées.

Tableau 2 : Classification des déchets radioactifs et des filières de gestions associées sélectionnées par la France [15].

<table>
<tr><th>Catégorie</th><th>Déchets dits à vie très courte</th><th>Déchets dits à vie courte</th><th colspan="2">Déchets dits à vie longue</th></tr>
<tr><td>Très faible activité (TFA)</td><td rowspan="3">VTC
Gestion par décroissance radioactive</td><td>TFA</td><td colspan="2">Stockage de surface
(Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage)</td></tr>
<tr><td>Faible activité (FA)</td><td rowspan="2">FMA-VC
Stockage de surface
(centres de stockage de l'Aube et de la Manche)</td><td>FA-VL</td><td>Stockage à faible profondeur à l'étude</td></tr>
<tr><td>Moyenne activité (MA)</td><td>MA-VL</td><td rowspan="2">Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)</td></tr>
<tr><td>Haute activité (HA)</td><td>Non applicable</td><td></td><td>HA</td></tr>
</table>

Les déchets magnésiens, décrits dans le cadre de cette thèse, sont classés parmi les déchets de Moyenne Activité à Vie longue (MAVL) et sont donc voués à être stockés en couche géologique profonde (argilites du Callovo-Oxfordien) sur le site de Bure avec les déchets de Haute Activité à Vie Longue (HAVL) à environ 500 m de profondeur. C'est le projet de stockage Cigéo schématisé sur la Figure 3.

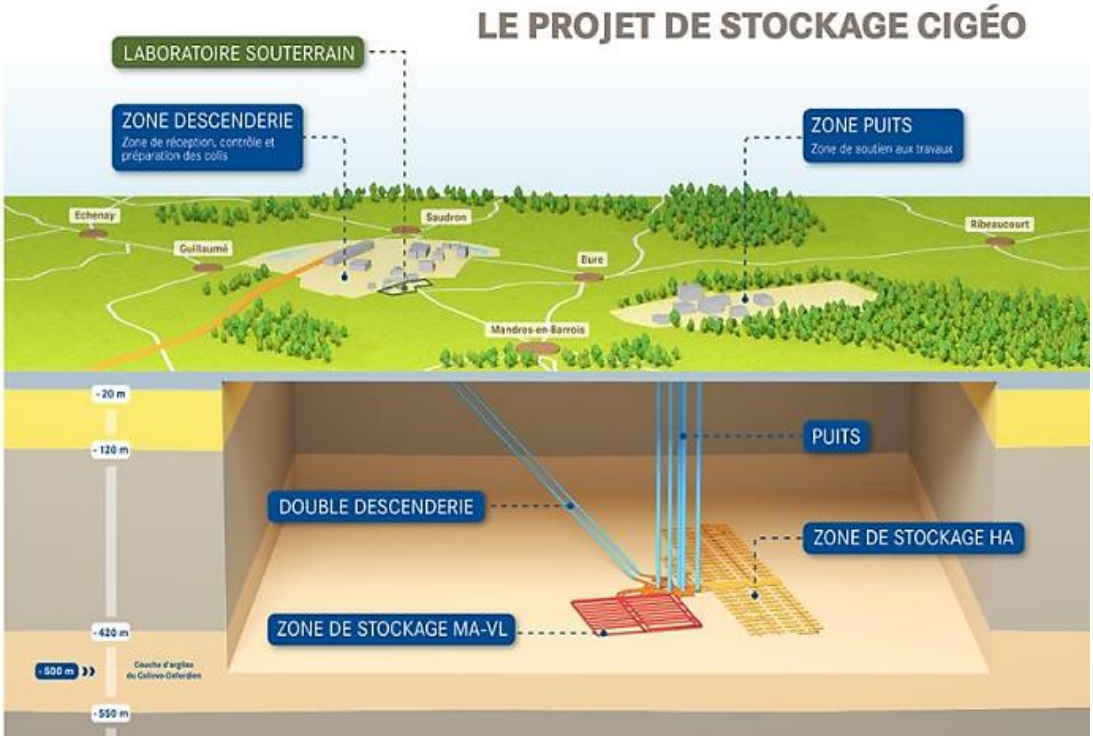


Figure 3 : Schématisation du projet de stockage CIGEO [16].

Le projet Cigéo est situé sous terre dans le Nord-Est de la France en Meuse/Haute-Marne. Il permettra de stocker 10 000 m^3 de déchets HAVL et 75 000 m^3 de MAVL. Cigéo sera composé d'une zone souterraine (où seront stockés les déchets) et d'installations de surface réparties sur deux zones, ainsi que de liaisons entre la surface et le souterrain. Les déchets y seront stockés pendant plus de 100 ans et construit de manière progressive au fur et à mesure des besoins puis refermé pour assurer le confinement des déchets sur de très longues périodes de temps sans nécessiter d'actions humaines. Avant leur stockage, les déchets radioactifs doivent être conditionnés en fonction de leur composition et de leur activité. Ils seront placés dans des conteneurs en béton ou des conteneurs en acier [17].

I.3 Les matrices cimentaires pour le conditionnement des MAVL

En fonction de leur typologie, de leur niveau d'activité et de leur durée de vie, les déchets ne vont pas être conditionnés de la même manière. Les déchets de haute activité (HA) sont principalement produits par le traitement des combustibles usés (solutions de produits de fission) des centrales nucléaires. Ils sont incorporés à une pâte de verre en fusion puis coulés dans un colis en acier inoxydable. Les déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL) sont plus variés. Ils correspondent aux structures métalliques qui entourent le combustible ou aux résidus liés au fonctionnement des installations nucléaires. Ils sont conditionnés dans des colis métalliques ou en béton.

Les déchets MA-VL peuvent être mis en vrac dans les colis, compactés ou bloqués [18]. Plusieurs types de matrices pour l'enrobage des déchets sont utilisés dans l'industrie nucléaire.

Les déchets magnésiens sont mis en vrac dans des colis primaires (fût en acier) puis remplis avec la matrice cimentaire pour finalement être placés dans des conteneurs en béton (Figure 4) qui constituent le colis de stockage [19]. Il est prévu de réaliser environ 7500 colis primaires et dans chaque fût 150 kilos de MgZr pourront être introduits [3].

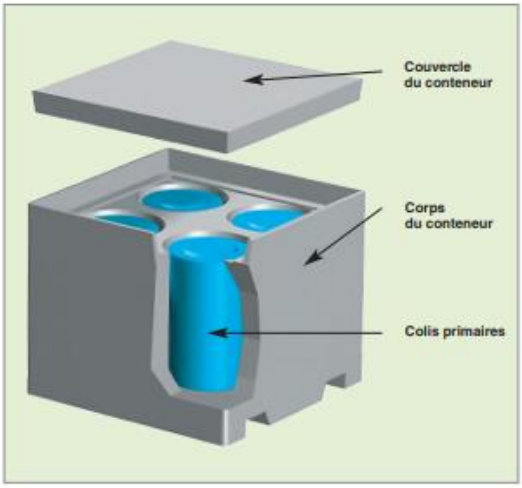


Figure 4 : Schéma d'un colis de stockage pour le stockage en couche géologique profonde [19].

Ce conditionnement par cimentation est un procédé robuste et simple à mettre en œuvre du point de vue technologique, et assure l'enrobage des déchets.

I.4 Choix d'un liant de type géopolymère pour le conditionnement des déchets magnésiens

Dans le cas des déchets magnésiens MA-VL magnésiens, les géopolymères et les OPC (Ciment Portland) sont les deux possibilités envisagées au regard des différentes matrices existantes, présentées sur la Figure 5. En effet, le pH de leur solution porale (<10.5) permet la passivation du Mg, limitant la corrosion du métal. Ce dernier point est important car lorsque le magnésium se corrode, il produit de l'hydrogène. Si cette production est élevée, le colis peut subir des déformations internes qui nuisent à son intégrité lors du transport. De plus, la production d'hydrogène est un point critique du stockage qu'il est nécessaire de limiter puisque, au-delà d'une certaine quantité, elle peut générer un risque d'explosion (risque ATEx) en présence d'oxygène.

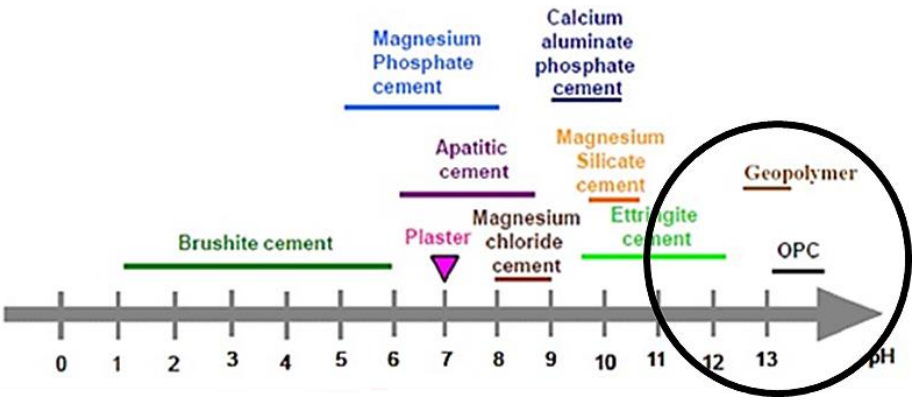


Figure 5 : Différents types de matrices et pH associé à leur solution porale [20].

Les géopolymères sont privilégiés par rapport à une matrice cimentaire classique (OPC) pour différentes raisons :

- La production d'hydrogène est réduite ;
- Leur compatibilité avec le principal inhibiteur de corrosion NaF ;
- Une matrice plus pérenne ne nécessitant pas d'agents de mouture comme dans la fabrication du ciment tels que les sulfates et les chlorures qui augmentent la corrosion du Mg en milieu basique [1].

La Figure 6 présente un colis type : des gaines de MgZr non irradiées enrobées dans une matrice géopolymère.

Figure 6 : Gaines en alliages MgZr immobilisées dans une matrice de géopolymère [14].

Les géopolymères peuvent aussi avoir d'autres utilisations dans le domaine du nucléaire notamment pour l'immobilisation d'éléments radioactifs [21] tels que le Césium et le Strontium [22,23].

II. Les géopolymères

L'appellation « géopolymère » fut introduite dans la littérature dans les années 70 par J. Davidovits. Ces matériaux sont des aluminosilicates possédant une structure amorphe et poreuse dont la porosité contient une solution à pH fortement basique (approximativement 12-13). Ils sont obtenus par activation alcaline d'une source aluminosilicatée comme le métakaolin ou les cendres volantes (Figure 7) [24]. L'activation alcaline est un procédé qui consiste à introduire la source aluminosilicatée dans une solution basique. Puis après l'ajout de la source aluminosilicatée, des réactions de dissolution et de polycondensation mènent à l'obtention d'un matériau consolidé, dont les tailles de pores multi-échelle se situent dans le domaine des mésoporeux et des macroporeux.

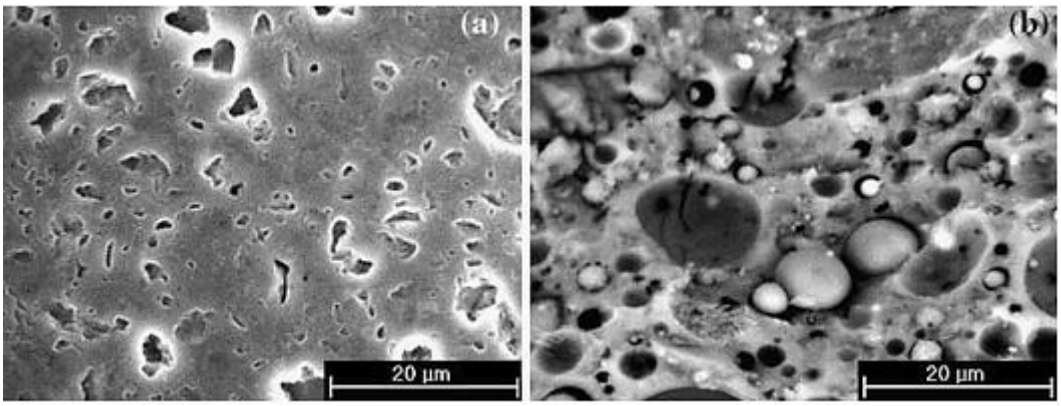


Figure 7 : Images MEB de géopolymères synthétisés à partir de (a) métakaolin et (b) de cendres volantes [24].

Davidovits propose la formule générale suivante pour représenter un géopolymère (Équation 1)

$$\mathrm{M}_n(-(\mathrm{SiO}_2)_z - \mathrm{AlO}_2 -)_n, w\mathrm{H}_2\mathrm{O} \qquad \text{Équation 1}$$

Où M est un cation monovalent (sodium, potassium), n le degré de polycondensation, w la quantité d'eau, et z qui correspond au rapport Si/Al généralement compris entre 1 et 3.

II.1 La Géopolymérisation

Les géopolymères sont obtenus par une succession de réactions décrites ci-dessous appelées géopolymérisation.

Etape 1 : Dissolution de la source aluminosilicatée

La première étape est la dissolution de la source aluminosilicatée par une solution alcaline de silicates préparée à partir d'une solution de NaOH et d'une source de silice. La source aluminosilicatée, comme le métakaolin, les cendres volantes, la pouzzolane…, présente en général un caractère amorphe ou semi-amorphe qui facilite sa dissolution [24–27]. Le mécanisme est décrit

par l'enrichissement de la solution en monomères de silicates et d'aluminates provenant de deux réactions (Équation 2 et Équation 3) :

- L'ionisation des sites silanols à la surface de la source aluminosilicatée :

$$-\mathrm{Si}-\mathrm{OH} + \mathrm{HO^-M^+} \rightarrow -\mathrm{Si}-\mathrm{O^-M^+} + \mathrm{H_2O}$$ Équation 2

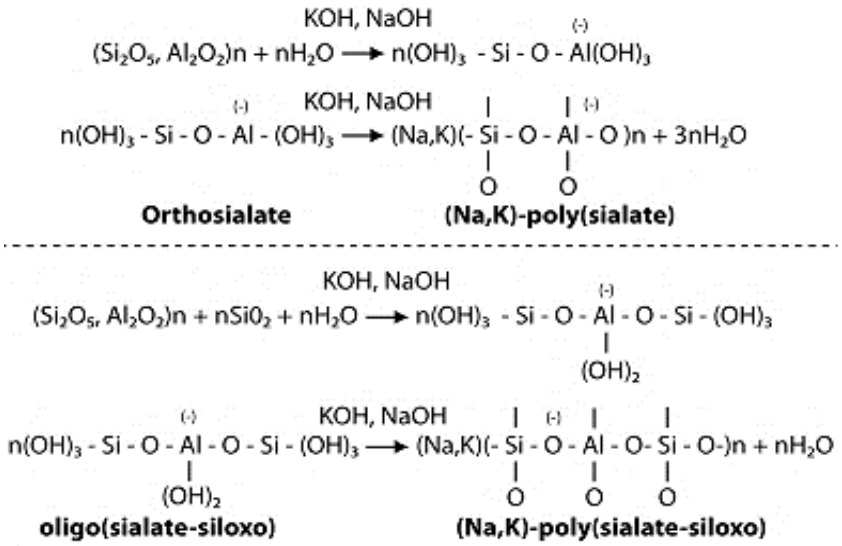
- La dissolution qui provoque une rupture des liaisons siloxanes :

- $$-\mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}- + 2(\mathrm{HO^-M^+}) \rightarrow 2(-\mathrm{Si}-\mathrm{O^-M^+}) + \mathrm{H_2O}$$ Équation 3

Des réactions similaires ont lieu pour les espèces aluminées. La vitesse de dissolution de la source aluminosilicatée dépend de sa nature, de sa surface spécifique et de la concentration en alcalins dans la solution.

Etape 2 : Formation d'oligomères

Il s'agit de la réaction des espèces entre elles pour former des oligomères de différentes tailles dans la phase aqueuse, c'est la polycondensation (Équation 4 [28]). Cette étape est déterminante pour la structure du matériau à la fin de la géopolymérisation.



Équation 4

Ensuite, une source aluminosilicatée doit être introduite pour amorcer la géopolymérisation.

Etape 3 : Gélification

Les oligomères en solution polycondensent pour former des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al. Le réseau résultant est un réseau tridimensionnel désorganisé de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 liés entre eux par un atome d'oxygène appelé pontant. Ce réseau constitue un gel polymérique amorphe dont les

oxygènes non pontant sont compensés par le cation monovalent. Un exemple de sa structure est présenté sur la Figure 8.

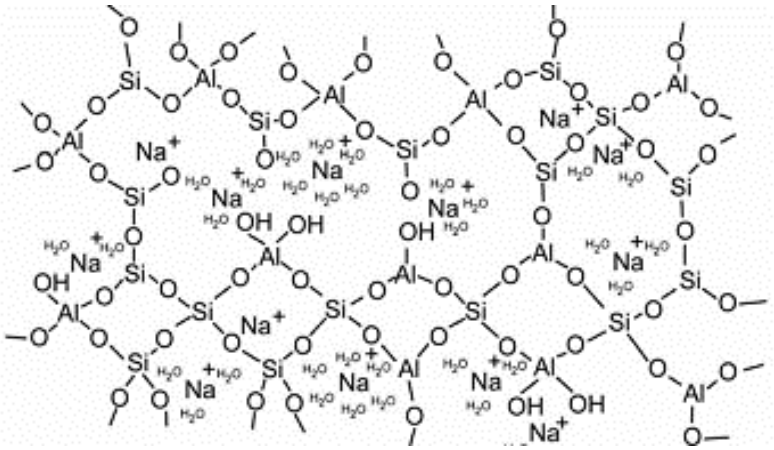


Figure 8 : Schématisation d'un réseau de géopolymère élaboré à partir d'une source alcaline au sodium [29].

Etape 4 : Réorganisation et durcissement

Ensuite, le gel se réorganise et se densifie. Après la prise, un matériau macroscopiquement homogène avec des résistances mécaniques comparables à celle des matériaux cimentaires est obtenu.

Ces réactions qui conduisent à l'obtention d'un géopolymère sont complexes et dépendent de plusieurs paramètres tels que la température, la concentration alcaline de la solution d'activation, le rapport liquide/solide, la nature et le passé thermique (température et durée de calcination de la source aluminosilicatée). Après de nombreux travaux réalisés sur des géopolymères élaborés à partir de métakaolin, dans la suite de ce chapitre seules les études concernant ces géopolymères dits « modèles » et définis selon la nomenclature H_2O/M_xO et Si/Al avec M la nature du compensateur de charge et nommés Na-Géopolymère ou K-Géopolymère seront abordées. Par exemple : Na-Géopolymère avec H_2O/Na_2O = 11 et Si/Al = 2.

Plusieurs études menées par le CEA concernent l'utilisation des Na-Géopolymères de formulation [10,43-47]. Soit un rapport Si/Al = 1.8, 1.9 et 2 et H_2O/Na_2O = 11, 12.5 et 14.

Dans la prochaine partie, l'influence des paramètres de formulation sur les propriétés des géopolymères sera abordée pour comprendre le choix des géopolymères retenus.

II.2 Influence des paramètres de formulation sur les propriétés des géopolymères

La formulation des géopolymères a un impact sur la formation du réseau poreux et sur leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques. Le géopolymère peut être modifié par la nature du compensateur de charge (M), les rapports H_2O/M_xO et Si/Al.

II.2.1 Influence du compensateur de charge

II.2.1.1 Sur le sol

Les compensateurs de charge utilisés dans les géopolymères sont des alcalins comme le sodium, le potassium ou encore le césium. Ils ont un effet sur la formation du réseau poreux et notamment sur la distribution en taille des pores.

Plusieurs études montrent que par rapport au potassium, le sodium favorise la dissolution des espèces aluminosilicatées [25], notamment le métakaolin [33]. Une étude de la connectivité des atomes de silicium en solution alcaline par RMN ^{29}Si a démontré que cette dernière est plus faible en présence de sodium qu'en présence de potassium. Le réseau est donc plus polymérisé en présence de potassium [34]. Des analyses rhéologiques et par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) *in-situ* montrent que plus le rayon de l'ion alcalin est gros (Na<K<Cs), plus les oligomères de silicates sont nombreux durant la phase du sol d'oligomères. Cela est dû à de plus fortes interactions entre l'ion et les oligomères.

La dissolution du métakaolin et le temps de percolation[1] du géopolymère sont également impactés par la taille de ces ions : plus l'ion est petit, plus la dissolution est rapide [35].

Le potassium quant à lui, favorise la gélification [34]. Provis *et al.* proposent un modèle sur la distribution des Si et Al dans les géopolymères à base de métakaolin. Les Na-Géopolymères ont un taux de dissolution plus important et des oligomères plus petits et moins nombreux, donc plus de temps et de liberté pour former des espèces plus ordonnées. Par contre, les K-Géopolymères ayant un taux de polycondensation plus important, sont moins sujets à former des phases ordonnées voire cristallines [36].

La concentration en alcalin joue un rôle important dans le mécanisme de géopolymérisation notamment sur la dissolution de la source aluminosilicatée. Plus la solution d'activation (sodium ou potassium) est basique, *i.e* concentrée en alcalin, plus la dissolution est efficace [37].

L'ajout de d'hydroxyde de césium (CsOH) dans la solution d'activation permet une réticulation plus rapide du gel polymérique [38].

[1] Temps de transition rhéologique pour passer d'une solution à un gel)

II.2.1.2 Sur le géopolymère final

Le modèle de Provis, présenté dans le paragraphe précédent, est confirmé sur le matériau final par les résultats obtenus par Steins *et al*. Ces études [39,40] portent sur l'impact des différents alcalins sur la microstructure du géopolymère. Les cinétiques caractérisées par SANS et SAXS confirment une géopolymérisation plus lente avec le sodium qu'avec le potassium.

Des analyses par adsorption/désorption d'azote montrent une évolution microstructurale du géopolymère en fonction de l'alcalin utilisé [39]. En effet, si la taille du cation compensateur augmente (Na<K<Cs), la taille moyenne des pores diminue mais le volume total poreux et la surface spécifique augmentent. De plus, la morphologie des pores est cylindrique et peu connectée pour le sodium mais devient interconnectée avec les deux autres alcalins [40].

En augmentant le taux de NaOH dans la solution d'activation (de 4 à 12 mol/L), les qualités de résistances mécaniques (résistances à la compression, à la flexion et densité apparente) sont plus élevées dans le géopolymère final [41].

Dans la suite de cette partie, seuls les données concernant les géopolymères compensés par le sodium seront détaillées.

II.2.2 Influence du rapport Al/Na

Le rapport Al/Na est très important pour la stabilité chimique du géopolymère final en tant que compensateur de charge des aluminates puisqu'il se retrouve au sein de la porosité [37,38]. La Figure 9 présente les propriétés de résistance en compression de 35 géopolymères de compositions différentes. Les meilleures résistances se retrouvent pour des rapports Al/Na proches de l'unité (rectangle) pour des rapports Si/Al entre 2 et 2.4 et H_2O/Na_2O entre 11 et 12. Elles peuvent varier fortement en fonction des autres paramètres de formulation (losange rouge sur la Figure 9) [44].

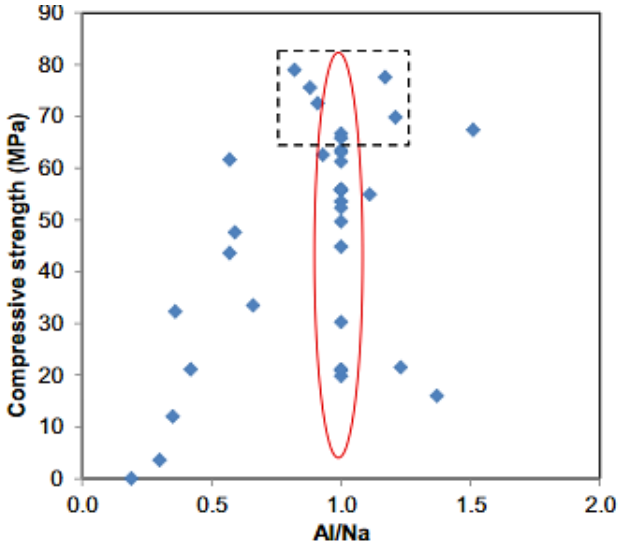


Figure 9 : Influence du rapport Al/Nal de 35 Na-géopolymères sur leur résistance en compression [44].

II.2.3 Influence du rapport Si/Al

II.2.3.1 Sur le sol

Le rapport Si/Al a pour effet de modifier la spéciation du silicium dans la solution d'activation. Dans une solution de silicates sans aluminate, si la concentration en silicates augmente, alors la proportion en oligomères de silicates augmente et celle des monomères diminuent [36]. La cinétique de géopolymérisation s'en trouve impactée. Le métakaolin se dissout plus lentement avec l'augmentation de Si/Al. La dissolution est entravée par la mobilité réduite des espèces dissoutes en solution (plus grosses) et donc induit un temps de prise du géopolymère plus long [33]. Ces résultats, confirmés par Bourlon *et al.* [34], révèlent un seuil : si le rapport Si/Al est supérieur à 2 (avec un rapport H_2O/Na_2O=15), alors la dissolution du métakaolin diminue fortement. La non-dissolution de ces particules pourrait mener à des défauts (macropores) et par conséquent affaiblir la résistance en compression du géopolymère.

II.2.3.2 Sur le géopolymère final

D'un point de vue microstructural, le rapport Si/Al influence la texture poreuse du Na-Géopolymère. Lors de l'augmentation du rapport Si/Al pour un rapport H_2O/Na_2O de 11, la distribution de la taille des pores obtenue par adsorption/désorption azote varie d'une distribution bimodale (environ 2 nm et 20 nm) avec un volume poreux de 0.206 $cm^3.g^{-1}$ avec un rapport Si/Al de 1.15 et devient monodisperse pour un rapport de 2.15 avec de plus petites tailles de pores (environ 5 nm) et un volume poreux plus faible : 0.082 $cm^3.g^{-1}$ [45].

La Figure 10 illustre la densification du géopolymère quand le rapport Si/Al augmente.

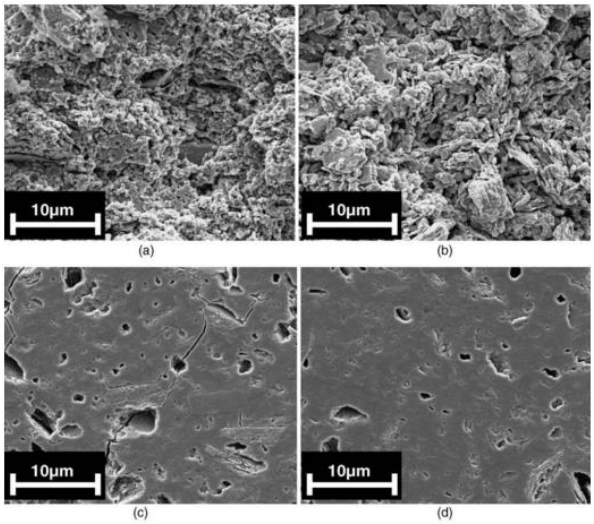


Figure 10 : Micrographies de différents Na-Géopolymère (H_2O/Na_2O = 11) avec pour rapport Si/Al de a) 1.15, b) 1.40, c) 1.65 et d) 1.90 [45].

La variation de texture poreuse a un impact sur les propriétés mécaniques des géopolymères. En effet, il a été montré que le module de Young ainsi que la résistance mécanique en compression augmentent d'un facteur 3 (de 2 GPa à 5.5 GPa) et 6 (de 15 MPa à 90 MPa) en fonction de l'accroissement du rapport Si/Al (de 1.15 à 2.25 respectivement). Ce renforcement est dû à l'augmentation du nombre de liaisons Si-O-Si qui sont plus fortes que celles Si-O-Al dans le géopolymère.

Les meilleures propriétés mécaniques sont obtenues pour un rapport Si/Al compris entre **1.90 et 2**, puisqu'au-delà de cette valeur les propriétés mécaniques diminuent [45],[44] comme décrit sur la Figure 11.

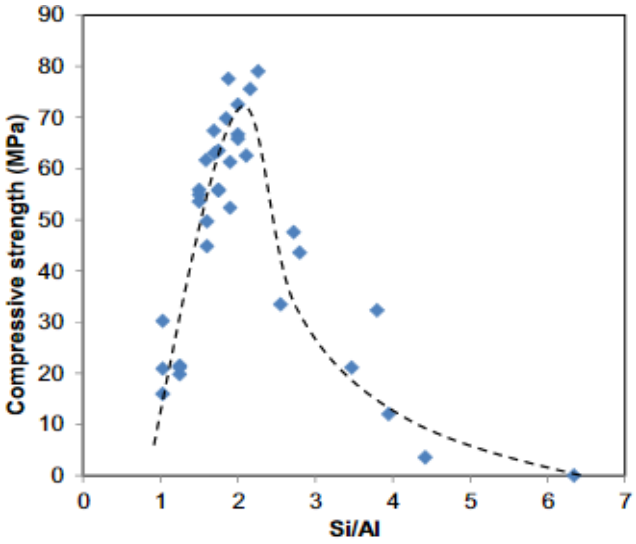


Figure 11 : Influence du taux de Si/Al de 35 Na-géopolymères sur leur résistance en compression [44].

II.2.4 Influence du rapport H_2O/Na_2O

II.2.4.1 Sur le sol

L'augmentation de ce rapport favorise la dissolution du métakaolin mais peut ralentir la géopolymérisation. En effet, plus la solution d'activation est diluée, moins les oligomères de silicates provenant du métakaolin dissout ont tendance à s'agréger (moins de probabilité de rencontre) et donc à polymériser [29,38]. Cependant, il faut noter qu'à partir d'un rapport élevé (20 et plus), la vitesse de dissolution du métakaolin diminue.

II.2.4.2 Sur le géopolymère final

Le rapport H_2O/Na_2O a un impact fort sur la microstructure du géopolymère pour un rapport Si/Al constant [46]. En conséquence, la structure du géopolymère évolue. L'étude par adsorption/désorption d'azote de Benavent *et al.* sur des Na-Geopolymères (Si/Al=1.8 et Al/Na= 1), présentés en Figure 12, montre une augmentation du volume poreux et de la taille moyenne des pores de 5.3 nm à 12 nm pour des rapports H_2O/Na_2O respectifs de 10 à 15. Des macropores sont également présents.

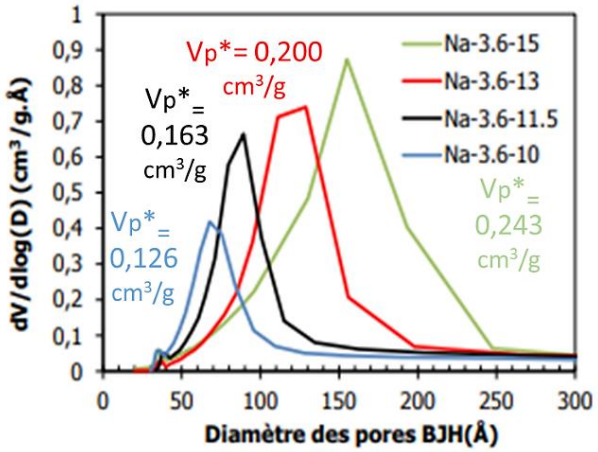


Figure 12 : Effet de la variation du rapport H_2O/Na_2O sur le diamètre des pores calculé par la méthode BJH à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote [46].

Il faut cependant noter une limite à la variation de ce rapport, puisque le géopolymère devient entièrement macroporeux avec des trous d'une centaine de nanomètres voire micrométriques pour un rapport H_2O/Na_2O de 20. Cela est dû à une dissolution partielle du métakaolin [46] et à une diminution des rencontres entre les différents oligomères dans le gel polymérique, ralentissant la structuration du géopolymère [43].

Des analyses SANS sur des Na-Géopolymères (2<Si/Al<2.8 et 0.7<Al/Na<1) ont montré que la déshydratation du liant ne provoque pas de changement sévère de la nanoporosité sur les géopolymères étudiés [47].

A l'échelle du matériau final, une teneur en eau faible conduit à une structure plus compacte, un meilleur développement de la résistance à la compression, une densification du géopolymère et par conséquent une amélioration des propriétés mécaniques [48–50]. Par exemple, les résistances à la compression d'un Na-Géopolymère Na/Al =1 Si/Al =1.5) avec un rapport H_2O/Na_2O de 12, 14 et 16 sont respectivement 29, 7 et 2 MPa [30].

II.2.5 Influence de l'inhibiteur de corrosion NaF sur le géopolymère

Une étude a montré que les paramètres microstructuraux et leurs évolutions sont faiblement impactés par la présence de NaF. Il est présent dans la solution au sein des pores sous la forme d'espèce Na^+ et F^- cependant il est possible qu'une partie du NaF réagisse avec les espèces de la solution porale pour former du Na_2SiF_6 ou Na_3AlF_6 [7].

II.2.6 Prédominance des paramètres de formulation

La synthèse et les caractéristiques physico-chimiques des géopolymères ont été détaillées en fonction des différents paramètres de formulation. Les géopolymères ont une structure poreuse dont la taille, la distribution et la porosité dépendent des paramètres de formulation.

Pour obtenir un Na-Géopolymère homogène et résistant, les paramètres de formulation optimaux sont les suivants :

- Le rapport Al/Na permettant de maintenir un équilibre chimique et structural, doit être proche de 1.
- Le rapport Si/Al impactant fortement la microstructure, l'intervalle du rapport idéal doit être entre 1.7 et 2.2.
- Le rapport H_2O/Na_2O a moins d'influence sur la microstructure que les autres. Cependant en fixant les autres paramètres, ce rapport est optimisé pour des rapports compris entre 10-12 et inférieurs à 20.

II.3 Evolution des propriétés du géopolymère pendant son vieillissement

Le bilan réalisé sur l'évolution des caractéristiques structurales au cours du temps, présenté dans cette partie, porte sur les Na-Géopolymères.

II.3.1 Texture poreuse

Lors de son vieillissement, la texture poreuse d'un Na-Géopolymère (Si/Al = 2, Al/Na = 1 et H_2O/Na_2O = 13) évolue significativement durant les 30 premiers jours de vieillissement puis faiblement sur le plus long terme en condition endogène (20°C et 80% d'humidité relative). La porosité semble majoritairement ouverte avec 96% de porosité ouverte au bout de 6 mois. La distribution de la taille de pores obtenue par adsorption/désorption d'azote (Figure 13) montre une distribution monodisperse centrée sur 7 nm qui évolue vers 11 nm au bout d'un an de vieillissement. Cette évolution peut être corrélée à un mécanisme de dissolution-précipitation au sein de la microstructure. Dans cette étude, la macrostructure est également mise en évidence par analyse de porosité au mercure mais aussi par SAXS et ne semble pas interconnectée au vu des analyse MEB [35].

L'étude par diffusion des rayons X aux petits angles sur 96 jours montre que l'interface des pores au sein du géopolymère est lisse et constituée de nanoaggrégats séparant la solution porale du solide [46].

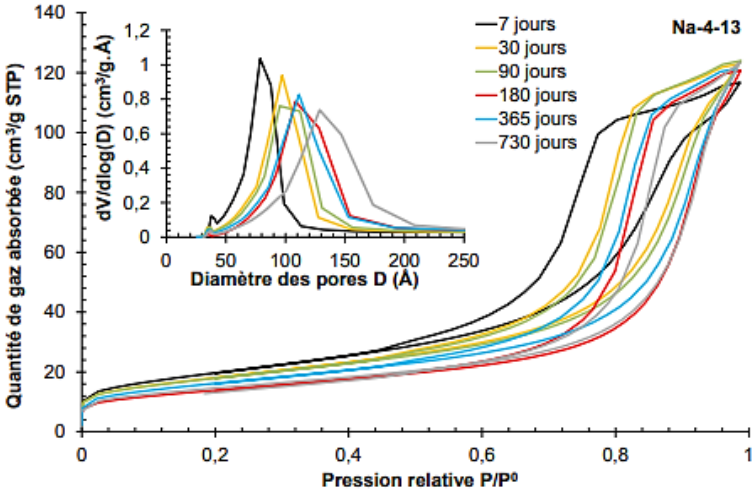


Figure 13 : Evolution du Na-Géopolymère (Si/Al = 2, Al/Na = 1 et H_2O/Na_2O = 13) sur 30 jours, par analyse d'adsorption/ désorption d'azote [35].

Si le géopolymère est stocké en milieu ouvert, le CO_2 réagit avec le sodium entrainant la formation de carbonates ainsi que l'apparition d'efflorescence, phénomène traduisant une migration des ions présents dans la solution porale du géopolymère à sa surface formant une couche saline [51].

II.3.2 Propriétés mécaniques et physico-chimiques

Melar *et al* ont étudié l'évolution de la conductivité sur 5 ans sur 3 géopolymères différents Si/Al = 1.8, Na/Al = 1, H_2O/M_2O = 12 (avec M = Na, K et Cs). Les analyses par mesure de spectroscopie par électroimpédance à 2 mois de vieillissement montrent que la conductivité est la plus faible pour un Na-Géopolymère avec une structure du géopolymère plus compacte que pour un K ou Cs géopolymère ($\sigma(Cs^+) > \sigma(K^+) > \sigma(Na^+)$).

Sur 5 ans, les géopolymères présentent une déshydratation ainsi qu'une segmentation de la porosité, ce qui implique que les pores se vident et modifient les processus de diffusion. La conductivité du Na-géopolymère s'en trouve fortement impactée et diminue au cours du temps alors que pour les autres ions elle reste plutôt stable [52].

Comme le montre la Figure 14, les différents géopolymères voient leur module de Young et leur résistance à la compression augmenter de manière homogène avec le temps. Le module de Young sur 1 an varie peu, entre 8 et 11 GPa à 1 jour pour 10 à 18 au bout d'un an. Tandis que la résistance en compression évolue entre 30 et 45 MPa jusqu'à 40 à 70 MPa à 1 an pour une même composition de géopolymère. L'auteur met en relation ces améliorations avec la faible diminution de la taille des pores au cours du temps donnant lieu à une densification du géopolymère et donc une amélioration des propriétés mécaniques. Le meilleur géopolymère en termes de propriétés mécaniques est celui nommé : Na-Géopolymère avec Si/Al = 2 et H_2O/Na_2O = 10 [50]. De plus, les propriétés mécaniques s'améliorent au cours du temps.

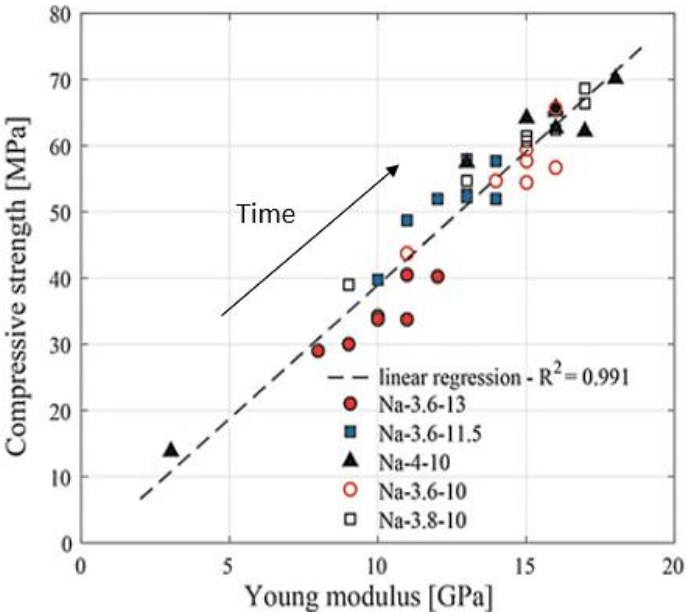


Figure 14 : Evolutions des propriétés mécaniques de différents Na-Géopolymères au cours du temps (la flèche de gauche à droite 1, 3, 7, 14, 28, 90 et 180 jours) [50].

II.3.3 Solution porale

Les analyses par chromatographie ionique et ICP-MS des solutions porales, extraites de plusieurs Na-Géopolymères (Si/Al = 1.8, Al/Na = 1) avec différentes teneurs en H_2O, à l'aide d'une presse hydraulique (P~300MPa), ont permis de mettre en évidence la présence majeure des espèces Na^+ et H_4SiO_4 (400-800 mmol/L et 30-280 mmol/L) en solution (Figure 15). Les résultats présentés sur la Figure 15 et la Figure 16 ont aussi permis de mettre en évidence les points suivants :

En condition endogène (20°C et 100 % Humidité Relative) :

- le pH évolue très peu ce qui empêche la carbonatation;
- après 14 jours de vieillissement, la composition de la solution porale se stabilise [46] et le pH tend vers 12 après un an [51];
- plus le géopolymère contient de l'eau, moins la solution est concentrée en espèce alcaline [46];

En condition naturelle (dans l'air), le pH peut diminuer fortement par carbonation avec le CO_2 présent dans l'air (de pH 14 à 10.5 en 1 an).

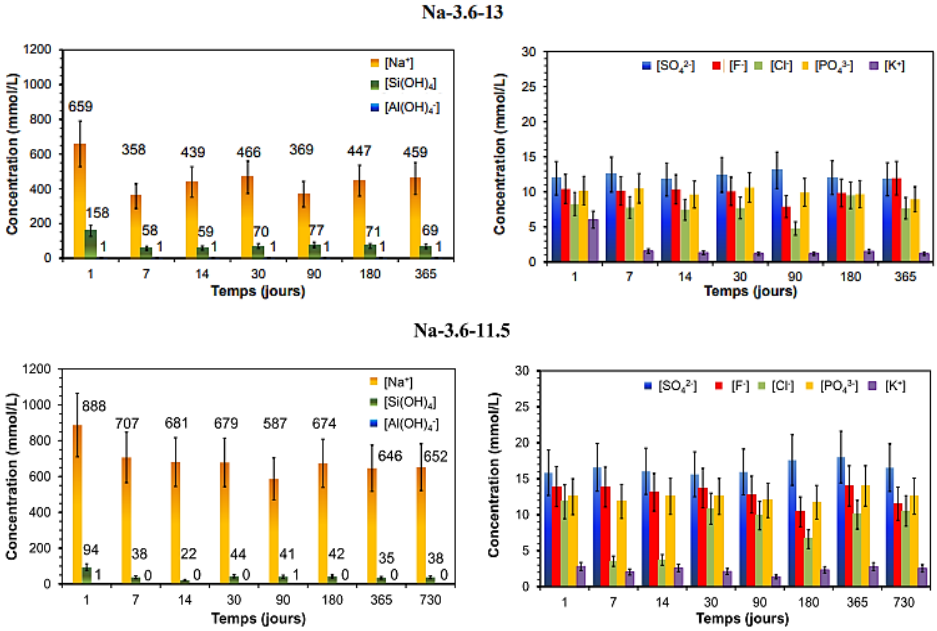


Figure 15 : Evolutions des concentrations ioniques en fonction du temps d'une solution porale extraite de différents Na-Géopolymères (Si/Al = 1.8, Al/Na = 1) avec H_2O/Na_2O = 13 et 11.5 [46].

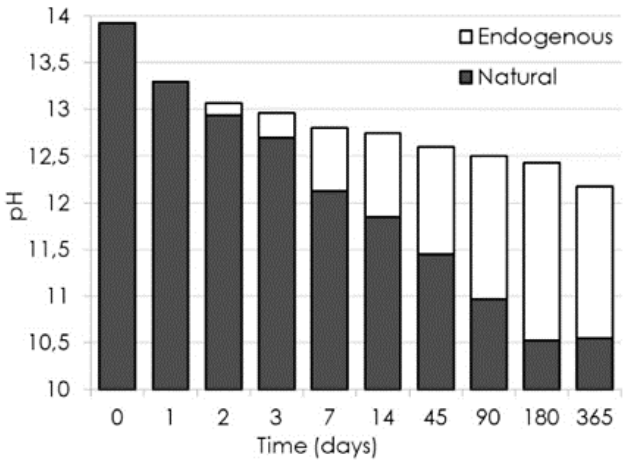


Figure 16 : Evolutions du pH de deux solutions porales extraites d'un géopolymère (Si/Al = 1.8, Na/Al = 0.9, H_2O/Na_2O = 14.5) dans des conditions endogènes (20°C et 95 % HR) et au contact de l'air [51].

II.4 Impact des irradiations sur les géopolymères

Il est important de comprendre l'impact des irradiations sur les géopolymères pour simuler les dégâts pouvant être causés par la présence de composés radioactifs, issus du combustible usé résiduel, à la surface des gaines de MgZr. Des études similaires, relatives notamment aux phénomènes radiolytiques, ont été réalisées dans les ciments [53]. Peu d'études traitent du cas des géopolymères. Citons par exemple :

- les études visant à évaluer les conséquences de la radiolyse de l'eau causée par les irradiations Gamma, des particules alpha (~5 MeV) émises par désintégration des actinides [54] ;
- les études visant à évaluer l'impact de la présence d'uranium (corrosion, production d'hydrogène) issu des résidus de combustible présents sur les gaines après passage en réacteur [31,32].

Les réactions de radiolyse de l'eau produisent des radicaux libres qui, en se recombinant, forment de l'hydrogène suivant ces 2 réactions : (Équation 5 et Équation 6)

$$H° + H° \rightarrow H_2$$ Équation 5

$$3exciton + H_2O \rightarrow HO° + H°$$ Équation 6

Au sein des pores une réaction peut se produire avec les silanols de surfaces (Équation 7) :

$$3exciton + \equiv SiOH \rightarrow \equiv SiO° + H°$$ Équation 7

La radiolyse de l'eau présente dans le géopolymère est donc à prendre en compte car elle produit de l'hydrogène gazeux pouvant modifier sa structure poreuse, produire des fissurations, et *in fine* être néfaste pour son utilisation en tant que matrice de conditionnement.

Des expériences ont montré que dans un Na-géopolymère (Al/Na = 1, Si/Al = 1.8 et H_2O/Na_2O = x) irradié à 50 kGy, le rendement radiolytique[2] de production d'hydrogène était de $0.061.10^{-7}$ mol/Jour [30].

De plus, lors d'irradiation à 500 kGy d'un géopolymère de même composition mais contenant du NaF, inhibiteur de corrosion du Mg, le fluor de l'inhibiteur présent dans la matrice cimentaire permet la diminution du rendement radiolytique de production d'hydrogène [7].

Dans sa thèse, Chupin a étudié la résistance au rayonnement gamma des géopolymères de différentes formulations : Si/Al = 2, Al/M = 1, H_2O/M_2O = 12 avec M = Na, K et Cs [54,55]. Les irradiations aux ions lourds (Ar – 95 MeV ou 13 MeV avec un flux C^{13} et O^{16}) et aux irradiations gamma (500 kGy) ont montré une grande dépendance à la teneur en eau dans le système due à sa radiolyse. La Figure 17 présente une comparaison de ces 2 irradiations. Les irradiations aux ions lourds font sensiblement augmenter le taux par rapport aux irradiations gamma.

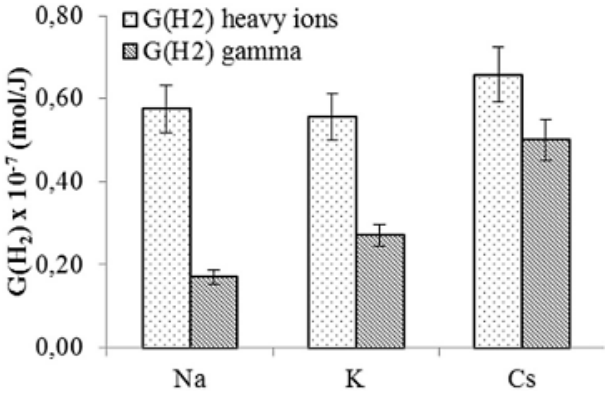


Figure 17 : Rendements radiolytiques d'hydrogène obtenus avec des géopolymères de composition Si/Al = 2; M/Al = 1; H_2O/M_2O = 12 avec M= Na, K ou Cs.

Au niveau de la structure du géopolymère, la taille des pores diminue suivant le compensateur de charge Na>K>Cs. Cependant le rendement radiolytique augmente quand cette taille diminue [54]. La bonne tenue mécanique des géopolymères a été démontrée jusqu'à 9 MGy en irradiation gamma [54] accompagnée d'une légère amélioration (10 %) de sa résistance en compression [30]. Cependant,

[2] Le rendement radiolytique est défini comme étant le rapport d'une quantité d'une espèce chimique produit ou détruite, divisé par la quantité d'énergie absorbée. Il s'exprime en mol/J (SI) ou plus fréquemment en mol/100 eV.

des phénomènes de cristallisation ont été révélés lors d'irradiation et particulièrement avec des ions lourds, pouvant induire une certaine fragilisation du réseau du géopolymère lors d'irradiation alpha.

Une autre étude montre que le réseau des pores d'un Na-Géopolymère (Si/Al = 1.8, Na/Al = 1, H_2O/Na_2O = 11) se modifie suite à son irradiation gamma (750 kGy). La Figure 18 montre que la distribution de la taille des pores augmente en passant d'un système monomodal centré autour de 10 nm à un système bimodal compris entre 1 et 20 nm. Cependant, une large distribution d'une partie des pores vers de plus grande valeur (entre 10 et 100 nm) est observée [30].

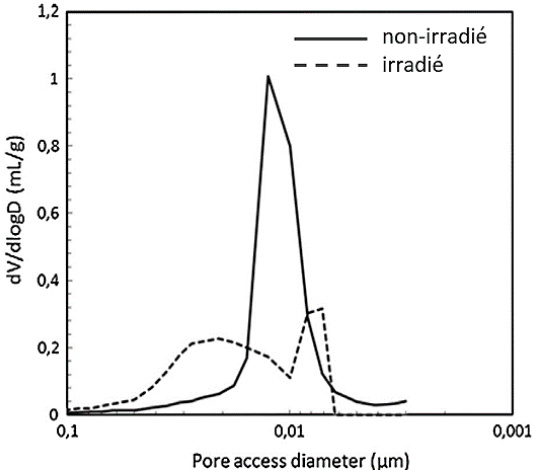


Figure 18 : Distributions de la taille des pores d'un Na-Géopolymère (Si/Al = 1.8, Na/Al = 1, H_2O/Na_2O = 11) non-irradié (trait plein) et irradié (trait en pointillé) [30].

L'inclusion d'uranium dans les géopolymères a aussi été étudiée. Des mesures de corrosion de l'uranium par analyse électrochimique ont été réalisées au sein d'un Na-Géopolymère avec des ajouts de NaF à différentes concentrations. Les résultats confirment l'efficacité pour réduire la corrosion dans le géopolymère, avec et sans NaF, par l'apparition d'une couche d'oxyde composé d'UO_{2+x}. Par contre avec NaF, si le rapport F/OH devient supérieur à 1, la couche d'oxyde se desquame et corrode de façon continue l'uranium. Cela provoque des fissures dans le géopolymère puisque les produits de corrosion de l'uranium sont expansifs et produisent de l'hydrogène [31,32].

Les géopolymères seraient donc de bons candidats en tant que matrices de conditionnement des déchets magnésiens.

III. Mg et ses alliages

III.1 Histoire et utilisation du Mg

Le nom magnésium provient du nom grec d'une ville appelé Magnesia. Cette région était extrêmement riche en Mg. Le magnésium est le 8ème élément le plus abondant sur terre. Les roches magmatiques en contiennent en moyenne 2.09 % et il entre dans la composition de plus de 150 minéraux comme la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) et la magnésite ($MgCO_3$). Dans l'eau de mer, il se place en 5ème position avec environ 1 million de tonnes par kilomètre cube sous forme d'ion libre lié à des molécules d'eau provenant de sels tels que $MgCl_2$, $MgSO_4$, $MgCO_3$…

Le premier composant magnésien découvert fut le sel d'Epsum ($MgSO_4$) découvert par N. Grew en 1695. Il faut attendre 1808 pour que Sir Humphrey Davy démontre que la magnésie (MgO) était en fait un oxyde qu'il nomma Magnium. Mais c'est seulement 20 ans plus tard que le français A. Bussy réussit à l'isoler sous sa forme métallique [56]. De nos jours, le magnésium est principalement extrait à partir des éléments cités dans le Tableau 3. Il peut être synthétisé par électrolyse de l'eau de mer mais aussi par réduction thermique en calcinant du MgO et par d'autres méthodes [57].

Tableau 3 : Liste des différents minéraux magnésiens utilisés dans la production de Mg dans le monde [57].

Composés	Formule Chimique
Magnésite	$MgCO_3$
Dolomite	$MgCO_3*CaCO_3$
Bischofite	$MgCl_2*6H_2O$
Carnallite	$MgCl_2*KCl*6H_2O$
Serpendinite	$3MgO*2SiO_2*2H_2O$
Eau de Mer	$Mg^{2+}_{(aq)}$

Ces dernières années la production de Mg dans le monde est en croissance (Figure 19) et le principal producteur est la Chine.

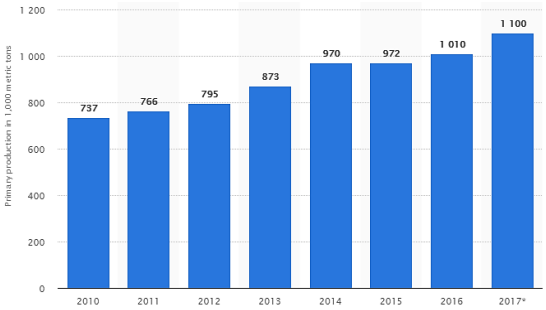


Figure 19 : Production mondiale de Mg de 2010 à 2017 [58].

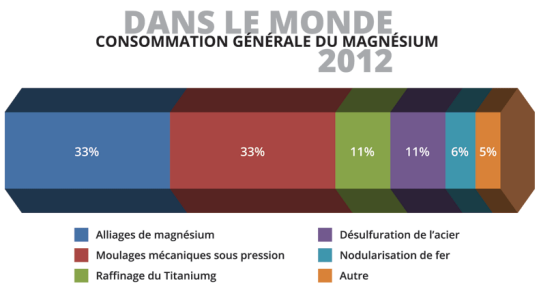


Figure 20 : Consommation du Mg dans le monde en 2012 [59].

Cette croissance est la preuve de l'utilisation de plus en plus fréquente du Mg dans l'industrie. En effet, ce métal, le plus souvent allié, est utilisé comme matériau de structure pour substituer l'aluminium dans l'aérospatiale, l'aéronautique et plus généralement dans les transports puisqu'il est plus léger et que ses alliages possèdent des performances mécaniques équivalentes à ceux en aluminium dans ce type d'application (Figure 20) [59]. Par sa biocompatibilité et sa biodégradabilité, le magnésium est aussi employé dans le biomédical pour la fabrication de prothèses orthopédiques ou d'implants [60]. De plus, le magnésium est un bon candidat pour le stockage de l'hydrogène car il peut former des hydrures de Mg [61].

III.2 Propriétés du Mg et de ses alliages

III.2.1 Mg pur

Le Mg est un composé alcalinoterreux, de numéro atomique 12 et de masse atomique 24.30. Sa masse volumique de 1.735 g.cm^{-3} en fait le métal le plus léger. Il possède une structure cristalline hexagonale compacte de paramètres a = 3.21 Å et c = 5.21 Å (Figure 21).

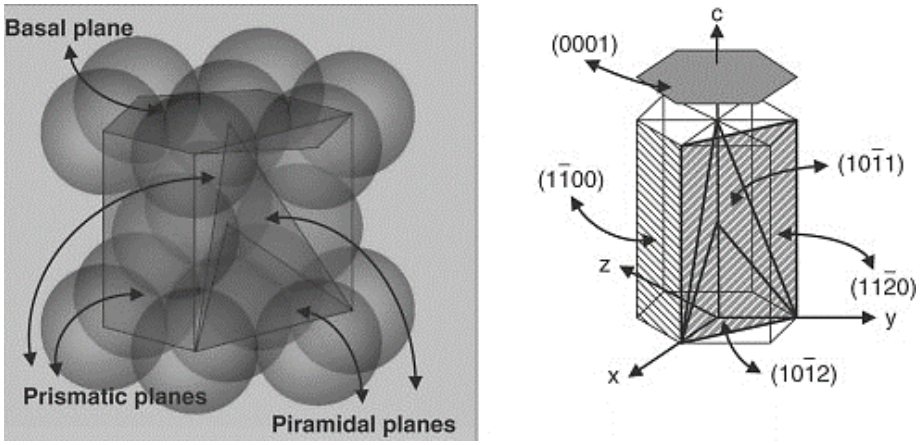


Figure 21 : Schéma de la maille hexagonale compacte du Mg avec ses différents plans [62].

Le Mg est très réactif avec l'oxygène et lorsqu'il atteint son point de fusion à 645°C, il produit une lumière vive avec un grand dégagement de chaleur. Son potentiel standard de -2.37 V est le plus faible des métaux connus. D'autres propriétés du Mg sont répertoriées dans le Tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4 : Propriétés du Mg extraites de [63].

Point de fusion	645 °C
Coefficient de dilatation à 20 °C	26.1 10^{-6} K^{-1}
Module d'élasticité	45 500 MPa
Module de rigidité	16 650 MPa
Section de capture efficaces des neutrons lents	0.059 10^{-28} m².at^{-1}

III.2.2 L'alliage MgZr

Le magnésium est majoritairement allié pour améliorer sa tenue à la corrosion et ses propriétés en fonction de l'application recherchée [64]. Beaucoup d'alliages, binaires, ternaires ou quaternaires, peuvent être formés et sont utilisés dans le monde industriel. Dans la suite de ce paragraphe, c'est l'alliage MgZr qui est décrit puisqu'il compose les gaines des réacteurs nucléaires de la filière UNGG.

III.2.2.1 Intérêt du Zirconium

Le zirconium est ajouté au magnésium comme agent de nucléation, c'est-à-dire qu'il permet au magnésium de nucléer sur sa surface, la structure hexagonale compacte du zirconium étant similaire à celle du magnésium. Les paramètres de mailles de cette structure sont très proches (Mg : a = 3.21 Å et c = 5.21 Å, Zr : a = 3.23 Å et c = 5.15 Å) [65]. Sa présence ralentit la croissance des grains de magnésium lors du procédé de chauffe et le grain reste stable à haute température [62,63]. La taille plus fine de grains obtenue par l'ajout de zirconium permet d'améliorer la résistance à la corrosion du magnésium. De même, l'inclusion de zirconium permet, lors de la fabrication de l'alliage, de séparer le fer pouvant être présent en son sein. Ce phénomène est expliqué par la formation de particules de Fe_2Zr insoluble dans la solution solide de magnésium fondue. Ces particules plus lourdes se retrouvent au fond du liquide fondu et peuvent être enlevées [68]. Cela permet de réduire la formation de possibles cathodes locales entrainant un couplage galvanique fort et donc de la corrosion [69].

III.2.2.2 Propriétés de l'alliage de MgZr

L'alliage de MgZr se situe dans la zone (Mg)+(Zr) entourée sur le diagramme de phase de l'alliage à température ambiante présenté sur la Figure 22. Cela signifie qu'il va être composé d'une matrice en Mg avec des inclusions de la phase secondaire α-Zr (hexagonale compacte). Quelques inclusions de la phase secondaire β-Zr (phase cubique centrée) peuvent être présents au sein de la matrice de α-Mg si l'alliage est chauffé autour de 850 °C [70]. Cela est dû en partie à la formation de précipités de zirconium lors de la solidification du lingot. En effet, dans le procédé de fabrication le zirconium introduit ne forme pas entièrement une solution solide, c'est à dire en mélange homogène avec le Mg [71]. De plus, les inclusions de 5-10 µm de α-Zr ne sont pas distribués en quantité homogène au sein de l'alliage [72].

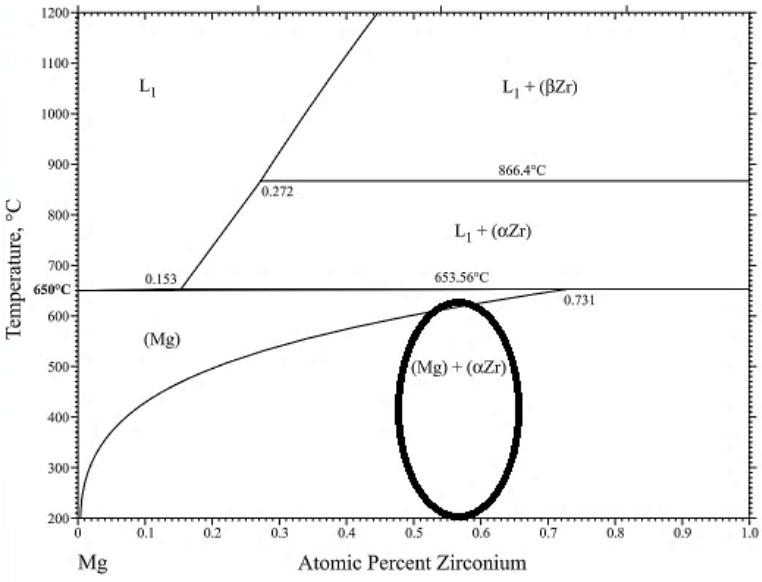


Figure 22 : Diagramme de phase de l'alliage MgZr en fonction du taux de zirconium et de la température. La zone entourée en noir correspond à l'alliage de MgZr des gaines de la filière UNGG [73].

L'alliage de MgZr a été sélectionné pour les gaines de combustibles des réacteurs UNGG à la fois pour la finesse des grains et pour sa tenue à haute température pendant une longue période. D'un point de vue mécanique et de mise en forme, cet alliage possède une très grande capacité de déformation, conserve ses propriétés mécaniques et lors de déformations lentes, il n'y a pas de formation de cavité dans la zone des joints de grains [74]. De plus, l'utilisation du zirconium est bien adaptée pour le gainage du combustible car il a une section efficace d'absorption des neutrons très faible (transparent vis-à-vis des neutrons). Ceci est favorable pour cette application. C'est en partie pour cela qu'actuellement les gaines des REP (Réacteurs à Eaux Pressurisés) sont en Zircaloy (alliage à base de zirconium).

III.3 Corrosion du Mg

III.3.1 Différentes formes de corrosion du Mg

La corrosion du Mg peut être divisée en deux familles : la corrosion généralisée et les corrosions localisées. Sur la Figure 23, les différents types de corrosion intervenant sur les métaux sont représentés.

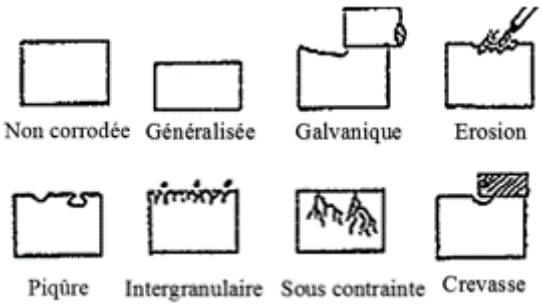


Figure 23 : Schématisation des différents types de corrosion du Mg [75].

La corrosion généralisée ou uniforme se manifeste par une vitesse similaire de corrosion en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l’épaisseur de celui-ci. La corrosion localisée survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température).

Les différents types de corrosion apparaissant sur le Mg et ses alliages sont décrits dans la suite de ce paragraphe.

III.3.1.1 Corrosion galvanique

La corrosion galvanique a lieu si les trois conditions suivantes sont présentes :

- La présence de deux métaux de natures différentes ;
- La présence d’un électrolyte assurant le transport des espèces ioniques dans le liquide ;
- Un contact électrique assurant le transport des électrons entre les deux métaux ;

Il se créé alors un courant électrique proportionnel à la différence de potentiels des deux métaux. L’anode est le métal au potentiel le plus bas et s’oxyde ce qui entraine une production d’ions métalliques et d’électrons. La cathode est le métal au plus haut potentiel et le siège des réactions cathodiques.

Comme présenté sur la Figure 24, le Mg étant le métal ayant le potentiel de corrosion le plus faible il constitue toujours l’anode.

Durant la corrosion du Mg, la corrosion galvanique peut survenir de deux façons :

- Par contact électrique avec un autre métal.
- Le Mg en se corrodant peut créer des zones locales au potentiel électrochimique variable. Le couplage peut se faire par exemple entre sa surface à nue (métal) et les produits de corrosion se formant ou encore avec des impuretés métalliques présentes dans l’alliage. Cette corrosion est dite micro-galvanique et conduit à une corrosion localisée.

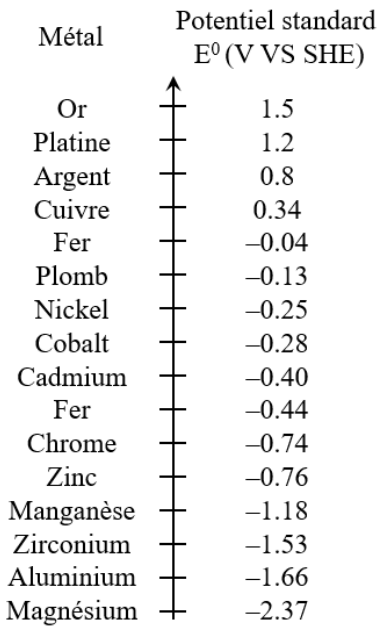


Figure 24 : Diagramme de potentiels standards de plusieurs métaux adapté de [76].

Dans le cas des gaines de MgZr constituant les déchets, la corrosion galvanique peut survenir puisqu'elles sont en contact avec du graphite présent sur les gaines démantelées ou également entre l'alliage et l'acier du containeur. Cet aspect est étudié dans le projet DECIMAL.

III.3.1.2 Corrosion caverneuse ou par crevasse

La corrosion caverneuse se produit dans un interstice étroit, par exemple lors du contact entre deux surfaces planes, souvent deux métaux de même nature. Il renferme localement de la solution qui n'aura plus ou peu de contact avec l'extérieur. Il se crée alors une pile d'aération différentielle qui modifie le milieu en consommant rapidement l'oxygène présent dans la solution emprisonnée [77]. La présence de corrosion par crevasse est peu probable dans le cas du Mg car le changement de concentration en oxygène peut être négligé dans les processus de corrosion du Mg. Cependant, Shi et Atrens ont montré l'apparition d'une corrosion par crevasse entre un substrat de Mg enrobé dans une résine et un fil de cuivre, utilisé pour effectuer des mesures électrochimiques [78].

III.3.1.3 Corrosion par piqûre et filiforme

La corrosion par piqûre intervient lors de la rupture du film passivant, ou protecteur, suite à une dégradation physique (impact, rayure …) ou une attaque chimique. Cela forme alors une fissure créant un pulse réactif nommé « germe ». En fonction du pH du milieu aqueux, ce germe peut reformer sa couche passivante (repassiver) et donc ne plus réagir. Ou bien, si ce germe ne repassive pas (Figure 25), la fissure croît alors en provoquant une dissolution locale du métal mise à nue. Cela entraine un changement local du pH et une cellule électrochimique dite micro-galvanique se développe [77]. Il se forme alors une piqûre.

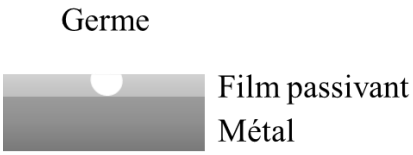


Figure 25 : Schéma d'un germe amorçant une corrosion par piqûre [77].

Dans le cas de la corrosion du magnésium, ces piqûres apparaissent dans des milieux halogénés tels que des solutions contenant des ions chlorures ne favorisant pas la repassivation du germe. Cette dégradation due aux halogènes sera détaillée plus loin dans ce chapitre. Ce type de corrosion est présent dans tous les types d'alliage magnésien.

La Figure 26 présente l'exemple d'un alliage de Mg AM60 (6 % Al et 0.27 % Mn) montrant la présence d'une piqûre localisée autour d'une phase secondaire AlMn : un précipité intégrant des éléments de l'alliage réagissant entre eux et non avec le métal allié en milieu NaCl. Ces piqûres apparaissent en grande quantité dans des solutions à pH acides et neutres. A pH alcalin, les piqures forment une morphologie en nid d'abeille venant de la dissolution des régions riches en Al [69].

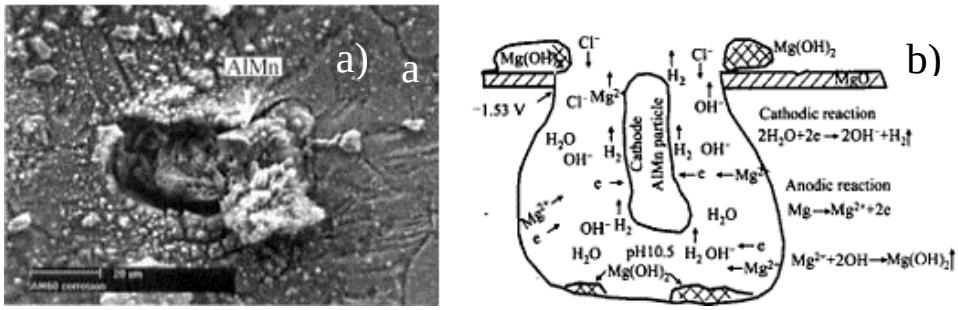


Figure 26 : a) Image MEB d'une surface d'alliage de Mg AM60 (6 % Al et 0.27 % Mn) présentant une piqûre formée par corrosion dans une solution aqueuse avec 3.5 % de NaCl et b) schématisation des processus électrochimiques survenant lors de cette corrosion [69].

La corrosion filiforme s'amorce suite aux piqûres qui créent une cellule de corrosion dite active en surface. Cette cellule appelée filament va se déplacer sur la surface du métal. La tête est l'anode tandis que la queue est la cathode.

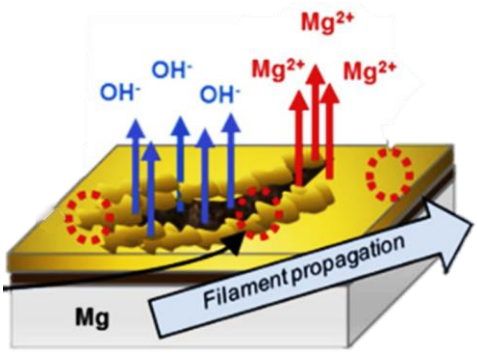


Figure 27 : Schéma de la propagation d'un filament induit par une corrosion filiforme [79].

III.3.1.4 Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte, comme son nom l'indique, est induite par l'existence d'une contrainte mécanique pouvant mener à une plasticité locale (déformation sous contrainte de la structure) lente du métal. Cette plasticité entraine des ruptures locales du film passivant permettant alors des dissolutions locales sous forme de fissures au sein du matériau. Ces fissures peuvent être plus ou moins accentuées et ramifiées en fonction du changement des contraintes locales. Il existe peu de problèmes de corrosion sous contrainte sur des métaux à des températures « froides ». Ces phénomènes surviennent en général à partir de 50-60°C.

La corrosion par fatigue est aussi une forme de corrosion sous contrainte qui est définie par des cycles irréguliers et variables de contraintes dans le temps [77].

III.3.1.5 Corrosion intergranulaire

Ce type de corrosion se produit au niveau des joints de grains d'un métal, et plus précisément sur une hétérogénéité de la zone des joints de grains. Si le milieu corrosif le permet, il se crée un couplage galvanique entre le grain, plus résistant chimiquement, et le joint de grain. Cette forme de corrosion peut être rapide et est reliée à la vitesse de pénétration de la solution au sein du métal [77].

Dans le cas des alliages de Mg, la corrosion est plutôt granulaire et non intergranulaire. La corrosion se produirait au niveau de la bordure des grains et non dans les joints [80].

La Figure 28 montre un exemple de corrosion intergranulaire intervenant sur un alliage de Mg (AE44 , MgAlMnCe) après immersion dans une solution de 3.5 % molaire en NaCl.

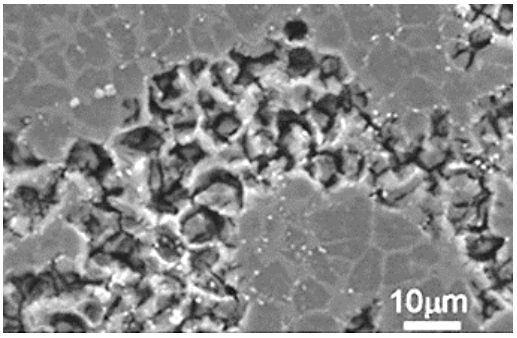


Figure 28 : Image MEB d'une surface d'un alliage AE44 de Mg (MgAlMnCe) présentant une corrosion intergranulaire après immersion dans une solution aqueuse de 3.5 % molaire en NaCl [81].

III.3.1.6 Corrosion localisée : effet des impuretés

La présence d'impuretés au sein du magnésium est déterminante sur sa tenue à la corrosion comme le montre la Figure 29. Ces impuretés peuvent multiplier les vitesses de corrosion de 10 à 100 fois [82]. L'augmentation de la corrosion est liée à la nature de l'impureté ainsi qu'à sa concentration dans le magnésium. Cet effet est très marqué notamment pour les éléments de transitions comme le Fe, le Ni, le Co ou le Cu.

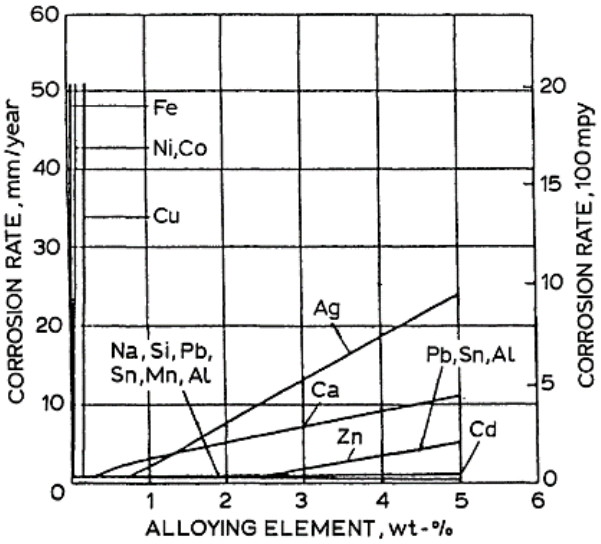


Figure 29 : Effet sur la corrosion dans un alliage binaire de magnésium de différents éléments alliés dans une solution à 3% molaire en NaCl [83].

Leurs concentrations dans l'alliage doit être contrôlées pour éviter cette corrosion. Par exemple le Fe a une limite de 170 ppm, Ni de 5 ppm et Cu de 1000 ppm [83]. Ces impuretés ont donc généralement des concentrations relativement faibles au sein des alliages de Mg. Dans l'alliage de MgZr, le taux d'impuretés en Fe est de 9 ppm, Ni de 1 ppm et Cu de 2 ppm.

III.3.2 Mécanismes/processus de corrosion du Mg

III.3.2.1 Corrosion sous air (O_2 et CO_2)

En absence d'eau, le Mg réagit instantanément avec l'oxygène de l'air pour former l'oxyde MgO selon l'Équation 8. Cette couche est de l'ordre de quelques nanomètres sous atmosphère oxygénée [84].

$$Mg(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow MgO(s) \qquad \text{Équation 8}$$

Puis en présence de vapeur d'eau, la couche de MgO s'hydrate et forme une couche d'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) en surface [85] suivant l'Équation 9 :

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \qquad \text{Équation 9}$$

La structure de ce film est encore discutée : soit le film présente une seule couche d'un mélange de $MgO/Mg(OH)_2$ ou $MgO_x(OH)_y$. nH_2O [86], soit le film se compose d'une couche intérieure riche en MgO et d'une couche externe riche en $Mg(OH)_2$ [87].

Cette couche peut également réagir avec le CO_2 ambiant pour former des hydroxycarbonates tels que l'artinite qui se formera à partir de 350 ppm de CO_2 dans l'air [88], l'hydromagnesite ($MgCO_3.MgOH_2.9H_2O$) et la nesquehonite ($MgCO_3.3H_2O$) comme le montre la Figure 30 [89].

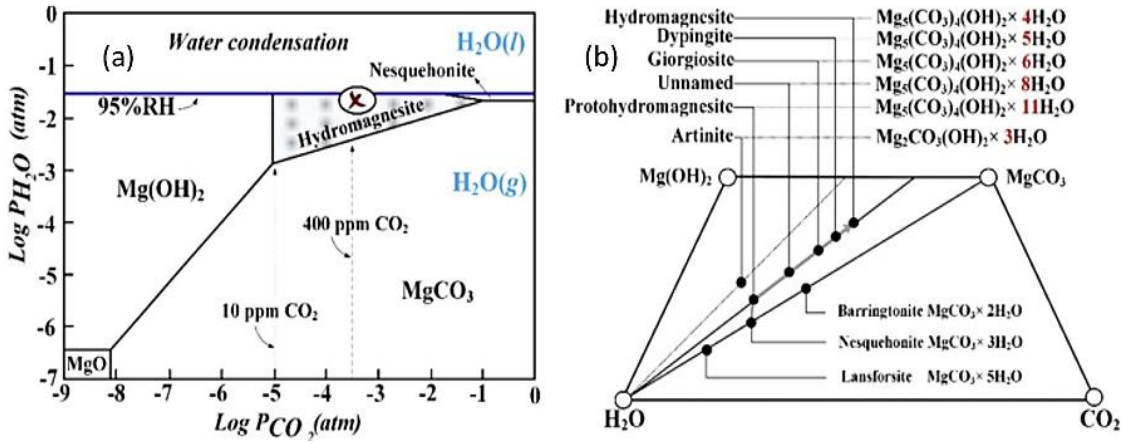


Figure 30 : (a) Diagramme montrant les composés à l'équilibre thermodynamique pouvant se former avec Mg^{2+} en fonction de la pression partielle en H_2O et CO_2. La croix représente l'air avec des niveaux ambiants de vapeur d'eau et de CO_2 et (b) diagramme de phases des produits stables ou métastables dans le système $Mg(OH)_2$-CO_2-H_2O [89].

III.3.2.2 Corrosion en milieu aqueux

En milieu aqueux, l'équation principale de la corrosion du Mg est définie comme l'Équation 13 avec pour équations partielles :

Réaction anodique : $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$ Équation 10

Réaction cathodique : $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$ Équation 11

Formation des produits de corrosion : $Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$ Équation 12

Equation globale : $Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$ Équation 13

Le diagramme potentiel-pH, présenté sur la Figure 31, illustre la corrosion du Mg en milieu aqueux.

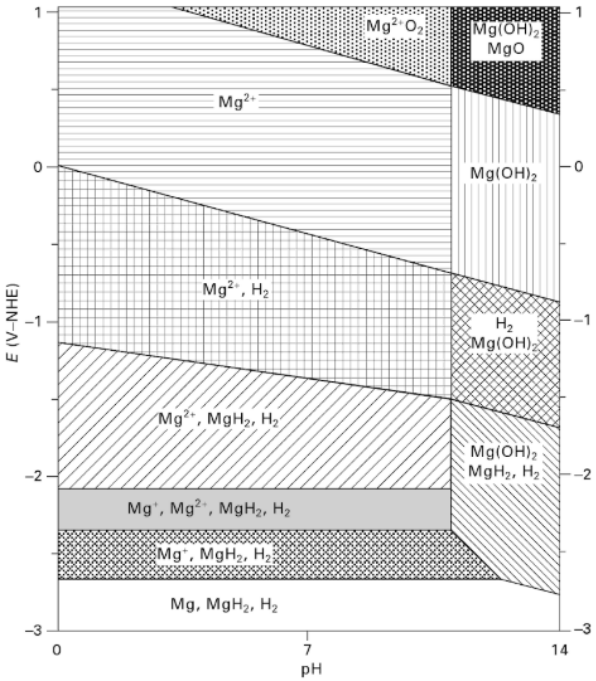


Figure 31 : Diagramme potentiel E-pH de Mg dans l'eau [90].

À pH acide et neutre, un film métastable de MgO et de $Mg(OH)_2$ se forme mais ces composés, étant solubles dans cette gamme de pH, se dissolvent dans l'eau. Cette corrosion est dite active c'est-à-dire que la surface du magnésium se dissout au cours du temps sous la forme d'espèce Mg^{2+} selon les équations ci-dessous (Équation 14 et Équation 15), ce qui a pour effet d'augmenter le pH de la solution avec la formation d'ions OH^- [89].

$$Mg(OH)_{2\,(s)} \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \quad K_{sp} \sim 10^{-11}$$ Équation 14

$$MgO_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \quad K_{sp} \sim 10^{-6}$$ Équation 15

À pH > 10.5, il se forme une couche insoluble d'hydroxyde de magnésium passivante et stable protégeant le métal pur.

Mécanisme de croissance du film passivant

Vermilyea *et al.* proposent un mécanisme en deux étapes : (i) une oxydation du magnésium métallique suivi d'un hydratation du MgO et (ii) un processus de dissolution/précipitation basé sur le fait que le MgO, étant plus soluble que la brucite ($Mg(OH)_2$), se dissout et est converti en $Mg(OH)_2$ qui précipite sur la surface [91,92]. La Figure 32 présente la structure du film résultant après 48 h immergé dans de l'eau : une bicouche composée d'une couche dense interne riche en MgO sur laquelle se forme une couche plus poreuse riche en $Mg(OH)_2$ [92].

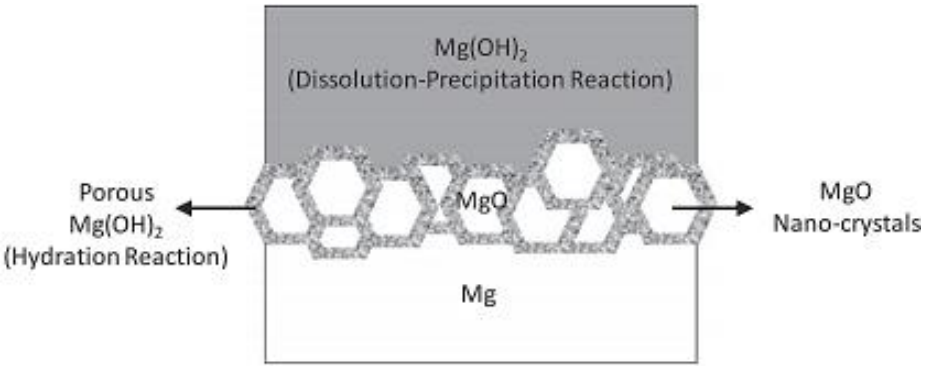


Figure 32 : Schéma de la structure de la bicouche du film de surface formée sur du magnésium après 48 h dans de l'eau pure [92].

En fonction de l'environnement (pH, espèces en solution…), les conditions de formation et de stabilité du film sont impactées.

Résistance mécanique du film

Le film passivant peut cependant subir des modifications ainsi que des ruptures. La rupture du film passivant peut intervenir suivant plusieurs processus :

- Une déformation mécanique. Cette déformation est contrôlée par le rapport Pilling-Bedworth qui correspond au rapport entre le volume de l'oxyde et celui du métal. Il permet d'évaluer le caractère protecteur de l'oxyde. Dans le cas du couple MgO/Mg, le rapport est égal à 0.81 (<1), ce qui correspond à un faible recouvrement du métal par l'oxyde. La couche de MgO sera donc peu résistante à des stress mécaniques et ne recouvrira pas toute la surface du métal. Cela peut aussi mener à la formation de porosité et de fissures au sein du film passivant MgO/$Mg(OH)_2$ se formant à la surface du MgO. Le rapport pour $Mg(OH)_2$ lui est supérieur à 1 indiquant qu'il est résistant en compression.
- La structure du $Mg(OH)_2$ est une multicouche alternant entre O et Mg ce qui facilite le clivage latéral de la structure la rendant sensible à la fissuration. Le stress interne ainsi que la production d'hydrogène la rendent poreuse.
- Le changement de volume lors de l'hydratation/déshydratation du film passivant MgO/MgO.H_2O/$Mg(OH)_2$ peut provoquer des fissures [79,93]. En milieu alcalin, cette fissuration est suivie de la formation de nodules de $Mg(OH)_2$.

La résistance chimique sera abordée plus loin (III.3.2.4).

III.3.2.3 Surproduction anormale d'hydrogène

Lors de la corrosion du Mg, le processus anodique induit un phénomène appelé NDE (« Negative Difference Effect ») ou HER (Hydrogen Evolution Reaction) ou AHE (Anodic Hydrogène Evolution). Comme ses noms l'indiquent, ce phénomène implique une augmentation anormale de la production d'hydrogène dans le processus de corrosion en milieu aqueux. Cette augmentation n'est pas spécifique au Mg puisqu'elle survient aussi avec l'aluminium. Ce phénomène n'a pas encore été bien compris. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour l'expliquer :

- La présence d'impuretés dans le magnésium. Ces impuretés pourraient constituer des sites préférentiels (cathode locale) entrainant une corrosion galvanique localisée soit en surface du Mg, soit sur le film passivant [94]. Pouvant alors fausser les mesures de production d'hydrogène ;
- La rupture du film passivant entrainerait l'apparition du NDE. Les parties non protégées se passivent à nouveau en produisant de l'hydrogène [95] ;
- Le délitage ou la désagrégation du magnésium. Des amas de Mg métallique se formeraient et pourraient être piégés dans le film passivant ou bien relargués dans la solution. Ces amas se corrodent et donc augmentent la production d'H_2 non mesurable par un système électrochimique puisqu'ils ne sont pas encore contact direct avec l'alliage [96,97] ;
- L'existence de l'ion Mg^+ pourrait être également une explication. Elle est décrite d'abord par Pitty *et al.* [98] puis plus tard par Song et Atrens qui proposent le modèle de corrosion suivant [99–101] :

$$Mg \rightarrow Mg^+ + e^- \qquad \text{Équation 16}$$

$$Mg^+ + H_2O \rightarrow Mg^{2+} + \tfrac{1}{2} H_2 + OH^- \qquad \text{Équation 17}$$

  Cependant ce modèle présente des limites car l'espèce Mg^+ n'a jamais pu être détectée expérimentalement.

- La présence d'hydrides de Magnésium MgH_2 (Figure 31) [90] se formant à la surface, qui en se dissolvant entrainent une augmentation de la production de H_2 [102] suivant l'Équation 18

$$MgH_2 + H_2O \rightarrow Mg^{2+} + 2OH^- + 2H_2 \qquad \text{Équation 18}$$

III.3.2.4 Corrosion en milieu alcalin en présence d'ions

Les milieux alcalins présentent des pH supérieurs à 10.5 qui correspondent à la zone de passivation du magnésium. La brucite $Mg(OH)_2$ est la phase majoritaire, stable et amorphe ou cristalline, se formant dans cette zone de pH. Le magnésium est protégé et sa corrosion s'en trouve fortement réduite [103].

Suivant les ions présents en solution, des phénomènes d'inhibition, de corrosion ou de dépassivation peuvent être observés.

Les ions dépassivants (Cl^-, SO_4^- …) :

La présence d'anions tels que SO_4^-, NO_3^-, Cl^- [95,104–108] peut induire une rupture du film passivant. Ce phénomène dépend de la concentration en anions puisque par exemple, pour $[Cl^-] < 10^{-3}$ mol.L^{-1}, aucun effet n'est observé sur le magnésium [108]. A plus forte concentration, les ions Cl^- peuvent provoquer l'apparition d'une corrosion localisée entrainant la formation de piqûres comme présenté sur la Figure 33.

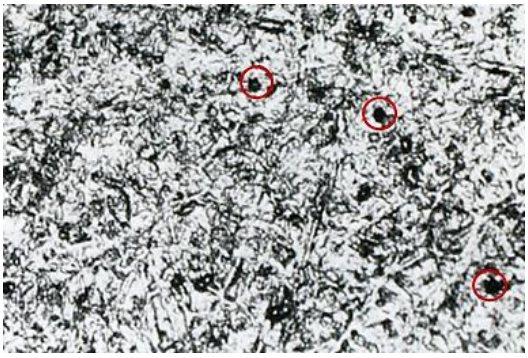


Figure 33 : Surface de magnésium corrodée pendant 15 min dans une solution contenant 1000 ppm de NaCl à pH = 10.5. Les piqûres sont entourées en rouge [95].

Ces anions diffusent au sein du film passivant jusqu'au magnésium où ils forment des sels magnésiens comme $MgCl_2$ (Équation 19) ou $MgSO_4$. Ces sels étant très solubles (plus que MgO ou $Mg(OH)_2$), cela entraine une rupture locale du film passivant et donc une augmentation de la réaction anodique de la surface sans film mise à nue. Les anions s'accumulent dans ces zones et abaissent le pH localement, ce qui accélère le processus de dissolution de Mg. En présence de NaCl, les zones cathodiques, recouvertes d'hydroxyde de magnésium, vont voir leur pH augmenter avec la migration des espèces Na^+ et la réduction de l'eau (formation NaOH) [89,99,109]. Par conséquence, le taux de corrosion comme la production d'hydrogène augmente dans le système

$$Mg + 2NaCl + 2H_2O \rightarrow MgCl_2 + 2NaOH + H_2$$ Équation 19

Les inhibiteurs de corrosion

Il existe plusieurs types d'inhibiteurs de corrosion du magnésium : des ions et des molécules organiques. Citons quelques exemples concernant l'effet des ions issus de la littérature.

En présence de silicate de sodium Na_2SiO_3 à pH basique, le film anodique formé par l'application d'un courant en solution est composé de MgO et Mg_2SiO_4 [6]. Le silicate magnésien permet une meilleure résistance à la corrosion comme le montre différentes études [6,110,111]. D'autres études ont montré que l'ajout de Na_2SiO_3 dans une solution de KOH permet la densification du film composé principalement de $Mg(OH)_2$. Les analyses EDX et XPS ont montré également la présence de SiO_2 et de Mg_2SiO_4 dans le film [112].

Lorsque la solution alcaline contient des phosphates ou des ions chromates, ceux-ci se retrouvent également dans la couche d'oxydes passivante [111,113,114].

Dans un milieu alcalin avec la présence de silicates de sodium, de fluorure de sodium et/ou de potassium, le film est composé principalement de MgO mais du MgF_2, du NaF et des silicates sont également formés [115,116]. Une autre étude montre que le fluor présent en solution de phosphate et de silicate se retrouve également dans le film passivant [111].

En général, le fluor présent dans la solution en contact avec le magnésium réagit avec Mg pour former du MgF_2 insoluble qui précipite sur le film de $Mg(OH)_2$. El-Taib Heakal *et al.* ont montré que la présence de F dans un milieu avec du chlore peut significativement réduire la corrosion du magnésium [117]. Dans une solution de borate à pH = 9.2, avec ajout de NaF, la couche formée par les fluorures est très passivante. Cette dernière est composée majoritairement de MgF_2 et de quelques cristaux de $NaMgF_3$ [118].

Une étude en solution alcaline avec l'ajout de KF, NaF et NH_4F montre la formation de $KMgF_3$ avec un fort taux de fluor. Mais même avec une faible concentration en fluor, la corrosion du magnésium est ralentie. En effet, il suffit que la concentration en fluor soit supérieure à 10^{-1} mol.L^{-1}. Du MgF_2 est également observé en milieu moins alcalin. Le fluor rendrait la couche d'oxyde magnésien plus dense ou plus épaisse. L'auteur propose également une possible hydratation de la couche [119].

Bradford *et al.*, suggèrent la formation d'un composé $Mg(OH)_{2-x}F_x$ en milieu alcalin fluoré, se rapprochant du MgOHF (qui se forme à 1 kbar). Il

Compound	Symbol[a]	Formula Unit
Periclase	P	MgO
Brucite	B	$Mg(OH,F)_2$
Intermediate sellaite	IS	$Mg(OH,F)_2$
Sellaite	S	$Mg(F,OH)_2$
Norbergite	N	$Mg_3SiO_4(OH,F)_2$
Chondrodite	Ch	$Mg_5Si_2O_8(OH,F)_2$
Clinohumite	Cl	$Mg_9Si_4O_{16}(OH,F)2$
Forsterite	Fo	Mg_2SiO_4
Enstatite	En	$MgSiO_3$
Talc	Tc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH,F)_2$

Tableau 5 : Composés pouvant se former dans le système MgO-MgF_2-SiO_2-H_2O [121].

ajoute que le fluor s'échange également dans une couche d'hydroxyde sur le l'alliage de Mg préoxydé [120].

Duffy et Greenwood ont référencé les phases pouvant se former dans le système MgO-MgF_2-SiO_2-H_2O voir le Tableau 5. Il considère qu'au sein des oxydes magnésiens et silicates de Mg, les bouts de chaînes OH peuvent s'échanger avec le fluor. Par exemple, la brucite $Mg(OH)_2$ peut changer ses paramètres de maille en fonction de la fraction molaire de fluor en bout de chaîne formant ainsi un composé mixte $Mg(OH)_{2-x,}F_x$ [121].

Le Tableau 6 résume les caractéristiques du film passivant en fonction de l'impact des ions inhibiteurs sur le film passivant. Plus il est dense et épais, plus il va être résistant à la corrosion en ralentissant la diffusion du Mg^{2+}au sein de la couche de corrosion.

Tableau 6 : Résumé des impacts des ions inhibiteurs de la corrosion du magnésium.

Ions	**Concentration**	**Phases formées**	**Forme de la passivation**		**Références**
Fluorures	3.10^{-2} et 0.1 M KF KF > 0.6M -	MgF_2 $KMgF_3$ $Mg(OH)_{2-x}.F_x$	Film de surface Echange nucléophile	Densification du film $Mg(OH)_2$	[119] [120,121]
Silicates		$MgSiO_4$	Inclusion dans le film d'hydroxyde Densification du film $Mg(OH)_2$		[105–107]
Chromates		$CrOH_3$	Inclusion dans film d'hydroxyde		[114]
Carbonates			Formation de Carbonates Magnésiens		
Phosphates		$Mg_3(PO_4)_2$	Inclusion dans le film d'hydroxyde		[113]

Pour synthétiser cette partie, la corrosion du magnésium est limitée quand la solution présente un pH supérieur à 10.5. Cette limitation est due à la formation d'un film passivant composé

principalement de $Mg(OH)_2$. Cette résistance est intensifiée par différents ions modifiant la composition et la morphologie du film. En créant une couche de MgF_2 à la surface de l'hydroxyde, le fluor ou les silicates permettent de limiter la diffusion du Mg dans la couche d'oxyde en la densifiant. Cependant, la présence d'ions tels des chlorures est néfaste pour le film passivant.

III.3.3 Comportement du Mg sous irradiation

Les conséquences des irradiations aux ions, du magnésium et de ses alliages, sont dépendantes du type d'ion et de leur énergie. Ce type d'irradiation peut soit améliorer la résistance du magnésium à la corrosion, soit faire des dégâts structuraux au sein du matériau. Le Tableau 7, ci-dessous, décrit des expériences d'irradiation menées sur le magnésium ou certains de ses alliages en fonction des ions implantés, de l'énergie utilisée, de la fluence, du nombre de dpa et présente les conséquences sur l'échantillon en termes de structure et de résistance à la corrosion.

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des différentes expériences d'implantations ioniques (irradiation) du magnésium et de certains de ses alliages.

Mg ou Alliages	**Espèce implantée**	**Energies keV**	**Fluence ions/cm^2**	**Impact sur l'échantillon et/ ou la corrosion**	**Réf**
Mg pur	N_2	40 [122] 100-150 [123]	10^{16}-10^{17}	Une solution solide peut également se former [123]. Améliore la résistance en milieu NaCl. Inclusion dans la couche d'hydroxyde [122].	[122,123]
Mg pur	B	80	10^{15}-10^{16}	Pas de changement significatif sur la résistance à la corrosion.	[122]
Mg pur	H	5			
Mg pur AZ91C	Fe	50-80	10^{16}-10^{17}	Augmentation de la corrosion du Mg en milieu NaCl. Meilleure résistance à la corrosion sur l'alliage AZ91C	[124]
Mg pur	Fe	200	1.10^{14}-9.10^{17}	Implantation du Fe sous la forme d'une gaussienne pour de faibles doses.	[125]

				Distribution en plateau pour de plus fortes doses.	
AZ31	Al	40-50	2.10^{16}-10^{17}	Distribution en gaussienne de l'Al implanté. Amélioration de la résistance à la corrosion dans une solution NaCl = 0.01 M à pH 12.	[126]
Mg pur	Cr	140	5.10^{16}-10^{17}	Formation de $MgCrO_4$. Diminution de la corrosion en milieu 3 % NaCl (pH 10.2) par conversion oxyde/hydroxyde dans la couche passivante	[127]
Mg pur	Kr_2	1000	? dpa : 0.1-0.5-0.7	- 0.1 dpa : Dislocation interstitielle suivant le plan prisme suivant le vecteur de Burger :(1/3<11$\bar{2}$0>) - 0.7 dpa : apparition de trou	[128]
Mg pur	Au	160	5.10^{14}	- Substitution d'atome de Mg par Au dans la maille. -Précipitation de l'or dans les pores des produits de corrosion passivants (processus de diffusion)	[129]

En ce qui concerne les gaines de MgZr, celles-ci ont subi des dégâts d'irradiation mais présentent également de la contamination due à la présence d'éléments radioactifs lors de leur récupération après dégainage. La prise en compte de l'impact des différents rayonnements α, β et γ sur le magnésium est donc importante. En effet, l'irradiation a endommagé les gaines d'un point de vue balistique et électronique.

A ce jour, aucune expérience d'irradiation n'a été réalisée sur ce type de matériau avec ce type de condition d'irradiation.

IV. Evolution du système MgZr/géopolymère

Des études comparatives de corrosion galvanique ont été réalisées sur du MgZr en présence d'acier ou de graphite enrobé dans deux liants hydrauliques : les ciments et les géopolymères [1,2,7]. Les expériences de corrosion du MgZr en solution porale et enrobé dans les géopolymères sont détaillées dans cette partie avec et sans NaF.

IV.1 En solution porale

Lambertin *et al.* ont montré l'influence de l'ajout de NaF dans la solution contenue dans les pores d'un ciment portland (OPC), extraite par pressage du matériau, ainsi que dans la solution d'activation d'un Na-Géopolymère (sans métakaolin) sur la corrosion de barreaux de MgZr. Les analyses ont été effectuées par mesure de la production d'hydrogène sur 2 mois de corrosion. Il est apparu que l'ajout de NaF ralentit la corrosion dans l'ordre suivant : solution issue de l'OPC > solution issue de l'OPC-NaF > solution issue du Na-Géopolymère > solution issue du Na-Géopolymère-NaF [2]. Les effets des silicates et fluorures ont été mis en évidence par une expérience où le MgZr est plongé dans une solution de NaOH : avec NaF, avec des silicates ou avec les deux. Le couplage des deux espèces ioniques montre une synergie sur le ralentissement de la corrosion par la diminution de la densité de courant galvanique [1].

IV.2 Enrobé dans le géopolymère

Dans sa thèse, *Kunzel* indique que le géopolymère est un bon candidat pour les déchets anglais de type Magnox (Mg-Al). En effet, il est reporté que cet alliage enrobé au sein du Na-Géopolymère peut réagir pour former un gel dit M-S-H (Magnesium-Silicate-Hydrate) pouvant protéger la gaine. Il n'observe pas ou peu de corrosion sur ses échantillons [130].

Des études comparatives de corrosion galvanique ont été réalisées sur du MgZr en présence d'acier ou de graphite enrobés dans deux liants hydrauliques, les ciments et les géopolymères [1,2,7]. De la même manière qu'en solution porale, mais pour du MgZr enrobé dans un ciment portland (OPC) et dans un Na-Géopolymère, avec l'ajout ou non d'un inhibiteur de corrosion (NaF) dans la solution d'activation, des mesures de potentiel électrochimique ont été réalisées. Les même tendances de corrosion qu'en solution porale sont observées : OPC > OPC-NaF > Na-Géopolymère > Na-Géopolymère-NaF [2].

Des analyses effectués sur des temps courts (quelques heures) [1] montrent que les évolutions des quantités de H_2 dégagées durant la corrosion du MgZr enrobé dans différents liants ciments de Portland et un Na-Géopolymère de composition Al/Si = 1.8, H_2O/Na_2O = 11.5 Na/Al = 1 (Figure 34

a) sont réduites d'un facteur allant de 2 à 20. La densité de courant galvanique, Figure 34 b), diminue d'un facteur 2 à 100 en fonction de la composition des différents ciments de Portland. Plus cette densité de courant galvanique est faible, moins la corrosion est importante [1].

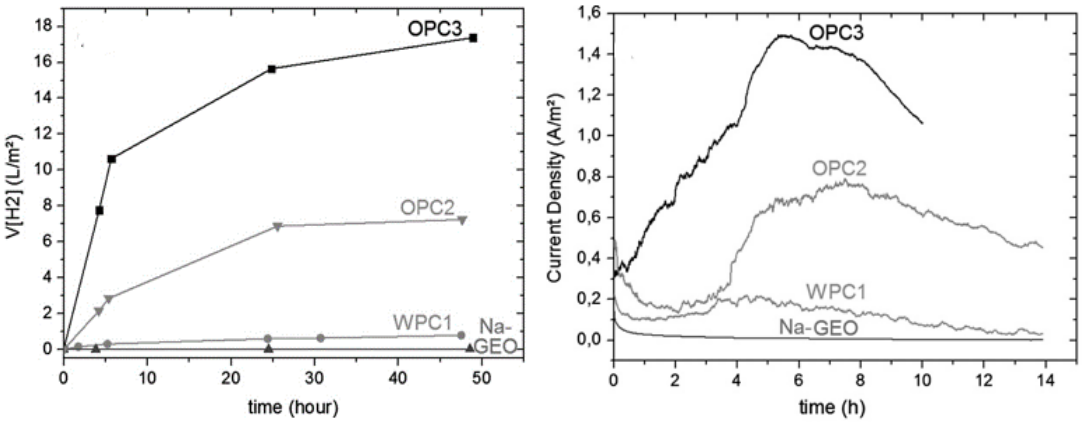


Figure 34 : a) Evolution de la production d'hydrogène lors des premières heures de corrosion et b) densité de courant galvanique produit entre un alliage de MgZr couplé à de l'acier enrobés dans différentes matrices : OPC3, OPC2 et WPC1 des ciments de Portland et Na-GEO le géopolymère de composition Al/Si = 1.8, H_2O/Na_2O = 11.5, Na/Al = 1 avec l'ajout de 1.25 M de NaF dans la solution d'activation [1].

Les auteurs proposent un mécanisme de corrosion pouvant avoir lieu entre le MgZr et le géopolymère. Mg réagirait avec les différents composés du géopolymère présents dans la solution porale : avec les silicates pour former du $MgSiO_4$, avec le Fluor introduit par l'ajout de NaF pour former du MgF_2 ou $NaMgF_3$ et également avec l'eau présente dans les pores pour former de la brucite $Mg(OH)_2$ (Figure 35). Il pourrait également se former un composé mixte hydroxy-fluorure de magnésium $MgF_{2-x}(OH)_x$.

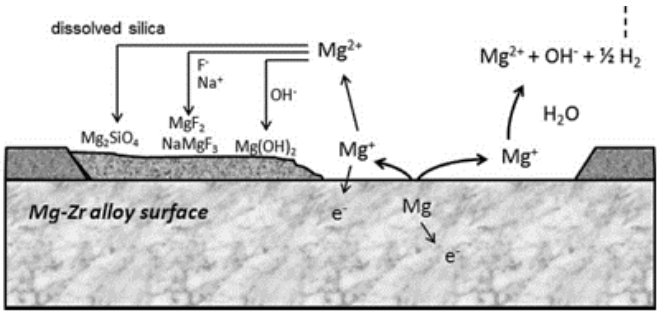


Figure 35 : Proposition d'un modèle de corrosion anodique du MgZr enrobé dans un géopolymère en présence de l'inhibiteur de corrosion [1].

Dans une autre étude, Rooses *et al.* [7], ont étudié l'évolution de la production d'hydrogène, sur des périodes plus longues (2 mois) d'un des systèmes similaires aux études précédentes, c'est-à-dire un barreau de MgZr enrobé soit dans un ciment portland OPC, soit dans différents géopolymères (Al/Si = 1.8, H_2O/M_2O = 11.5, M/Al = 1 avec M = K ou Na), soit dans un Na-Géopolymère avec NaF. Les résultats, présentés sur la Figure 36, confirment bien la réduction de la production de H_2 avec l'utilisation d'un géopolymère. Elle est plus prononcée avec le sodium en compensateur de

charge qu'avec le potassium. Cependant, l'ajout de NaF donne les meilleurs résultats en divisant d'un facteur 2.5 cette production.

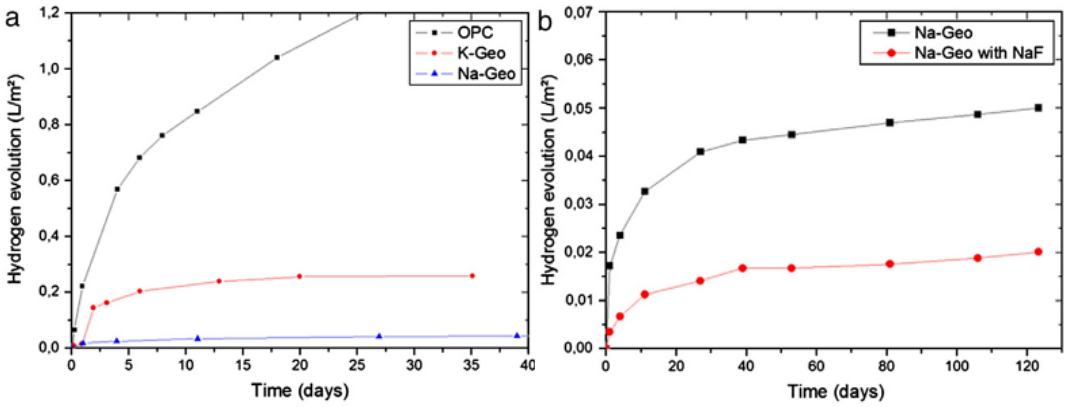


Figure 36 : Evolutions de la production d'hydrogène dans différentes matrices d'enrobages [7].

Les taux de corrosion correspondants sont donnés par la formule décrite dans l'Équation 20. Pour chaque molécule de H_2 produite, un atome de Mg est consommé. Donc à partir du taux d'évolution en hydrogène V_H ($mL.cm^{-2}.jour^{-1}$), qui est la dérivée de la production d'hydrogène par la surface de métal exposée ($mL.cm^{-2}$), une estimation de la vitesse de corrosion P_H est possible (mm/an) suivant cette formule : [2]

$$P_H = 2.279\ V_H \qquad \text{Équation 20}$$

L'auteur donne des vitesses de corrosion, répertoriées dans le Tableau 8, en $mm.an^{-1}$.

Tableau 8 : Vitesses de corrosion du MgZr enrobé dans une matrice Na-Géopolymère sans et avec NaF [7].

	4 jours	**29 jours**	**74 jours**
Na-Géopolymère	$3.28.10^{-3}$	$1.5.10^{-3}$	1.10^{-3}
Na-Géopolymère-NaF	2.10^{-3}	$1.2.10^{-3}$	5.10^{-4}

Les ordres de grandeur pour des géopolymères de même composition avec et sans NaF sont similaires sur les temps courts (Lambertin *et al.*) [2].

Ces études ont démontré l'intérêt de l'utilisation d'un Na-Géopolymère en présence de NaF par rapport à un ciment de Portland ou encore un Na-Géopolymère seul pour ralentir la corrosion. Cependant, même si l'effet d'une passivation par la présence d'espèces dissoutes en solution porale a pu être mis en évidence, les produits de corrosion n'ont pas été caractérisés.

V. Conclusion

Les géopolymères sont des candidats intéressants comme matrice d'enrobage des alliages magnésiens car leur porosité est remplie d'une solution basique dont le pH permet une limitation de la corrosion du magnésium et donc du dégagement d'hydrogène. A ce pH, un film passivant composé principalement de $MgO/Mg(OH)_2$ se forme et limite la diffusion du magnésium dans le géopolymère. Un autre avantage de ce matériau est la possibilité d'ajouter un inhibiteur de corrosion du magnésium comme le NaF qui s'intègre dans la solution porale du géopolymère et qui permet la formation de fluorures magnésiens. Ces derniers améliorent la densification du film passivant du Mg. De plus, l'ajout de cet inhibiteur a montré peu d'influence sur les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques du géopolymère.

Comme l'a mis en évidence cet état de l'art, la plupart des études réalisées sur l'évolution de la surface du Mg dans des solutions porales extraites de géopolymères ou bien enrobé dans ces mêmes matrices portent essentiellement sur des mesures électrochimiques. Actuellement, aucune étude n'a été réalisée sur l'évolution des PC au cours du temps sans imposer un courant électrochimique dans le système. A ceci s'ajoute le besoin de déterminer la localisation des PC et leur nature au sein du film passivant.

Ces points importants font l'objet des chapitres 4 et 5 de ce manuscrit où sera présentée la caractérisation multi-échelle des PC formés au cours de la corrosion du MgZr dans les deux systèmes suivants : (i) MgZr immergé dans des solutions porales extraites de géopolymères modèles (Na-géopolymères avec et sans NaF) et (ii) MgZr enrobé dans ces mêmes géopolymères. Le géopolymère étant un matériau qui évolue dans le temps, il est apparu essentiel de réaliser des cinétiques de corrosion du MgZr allant de quelques heures à plusieurs mois.

Cette étude bibliographique a aussi permis de montrer l'absence d'étude de l'évolution de l'interface géopolymère-MgZr sous contrainte radiative. Afin de répondre à ce besoin, des échantillons spécifiques ont été élaborés durant cette thèse via une approche innovante qui consiste à déposer une couche mince de géopolymère sur un substrat de MgZr. Ces échantillons seront *in fine* utilisés, dans une cellule, pour suivre *in situ* l'évolution de l'interface MgZr/géopolymère sous irradiation (réalisées au cyclotron du CEMHTI à Orléans par le LECBA du CEA Saclay).

Chapitre II : Matériels et méthodes

Le Chapitre II répertorie les protocoles expérimentaux et les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ces travaux de thèse.

I. Géopolymères et solutions porales

I.1 Synthèse des géopolymères

Les géopolymères ont été préparés à partir d'une solution d'activation réalisée en dissolvant de l'hydroxyde de sodium (NaOH, Sigma-Aldrich, pureté 99.9%), de l'eau ultrapure (MilliQ) et un aluminosilicate (Bétol 39T Woellner) composé de 27.80 %m de SiO_2, 8.30 %m de Na_2O and 63.90 %m de H_2O ou Bétol52T Woellner, composé de 30.20 %m de SiO_2, 14.70 %m de Na_2O and 55.1 %m de H_2O. Le mélange est mis sous agitation magnétique pendant 1h afin de l'homogénéiser. Pour les géopolymères contenant du NaF (1.25 M), le sel est introduit sous forme de poudre au sein de la solution d'activation et est dissous durant l'étape d'agitation magnétique. La dissolution des oxydes du mélange étant exothermique, son refroidissement peut être nécessaire.

Le métakaolin (Argical-M-1000 de la société AGS Minéraux, composé de 54.40 %m de SiO_2, 38.40 %m de Al_2O_3 and 7.2 %m d'impuretés comme du TiO_2 et du K_2O) est ensuite ajouté à la solution d'activation tout en malaxant (à l'aide d'un malaxeur) jusqu'à obtenir une préparation homogène. La Figure 37 montre le diffractogramme du métakaolin indiquant la présence de phases cristallines comme la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), l'illite ($KAl_2Si_3O_{10}(OH)_2$), le quartz (SiO_2) et l'anatase (TiO_2) mais également de silice amorphe (large pic à 20°). Ces composés peuvent se retrouver au sein du géopolymère si le métakaolin n'est pas totalement dissous.

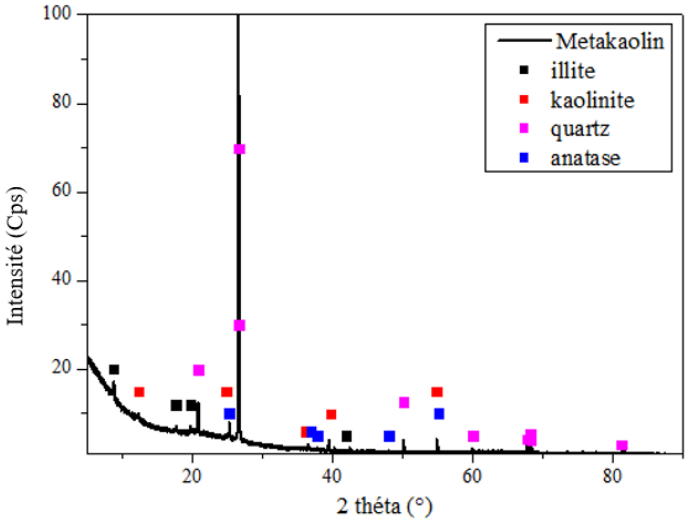


Figure 37 : Diffractogramme du Métakaolin.

Les masses des produits utilisés pour l'élaboration ont été calculées à partir d'un fichier donné en Annexe 2 : Chapitre II-IV. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 9. Les géopolymères ainsi obtenus sont de composition : $\mathbf{1}Na_2O\text{-}\mathbf{3.96}SiO_2\text{-}\mathbf{1}AlO_2\text{-}\mathbf{x}H_2O$ (x: 11, 12.5 et 14) et sont référencés GP-X et NaF-GP-X lorsqu'ils sont préparés avec du NaF.

Tableau 9 : Récapitulatif des masses des produits utilisés pour préparer les géopolymères étudiés au cours de la thèse.

Masse (g)	GP-11	NaF-GP-11	GP-12.5	NaF-GP-12.5	GP-14	NaF-GP-14
Bétol 39T	-	-	130.04	130.04	122.96	122.96
Bétol 52T	128.35	128.35	-	-	-	-
NaOH	8.73	8.73	16.92	16.92	16.00	16.00
Eau ultrapure (MilliQ)	11.15	11.15	3.68	3.68	13.32	13.32
Métakaolin	109.83	109.83	130.04	130.04	96.86	96.86
NaF	-	4.89	-	4.55	-	4.82

Après leur synthèse, les géopolymères sont conservés dans des sachets plastiques en présence de lingettes humides afin d'imposer une humidité relative (HR) supérieure à 80 %. Ce type de conservation permet de ne pas assécher trop vite les géopolymères pendant la phase de géopolymérisation.

I.2 Extraction des solutions porales

Les extractions des solutions porales ont été réalisées sur le centre de Marcoule au sein du Laboratoire d'Etudes des Ciments et des Bitumes pour le Conditionnement (LCBC) du CEA Marcoule avec l'aide de Pascal Antonucci.

Après une semaine de conservation à une HR > 80 %, les géopolymères (Figure 38 a)) sont cassés en petits morceaux puis insérés dans la cellule d'extraction (Figure 38 b). L'ensemble est mis dans une presse hydraulique de la marque 3R (RP3000) réglée à une vitesse de 0.6 kN/s montant en pression jusqu'à 300 MPa avec un palier de 3 minutes [131]. Pour 150 ml de géopolymère entre 5 et 10 ml de solution sont extraits.

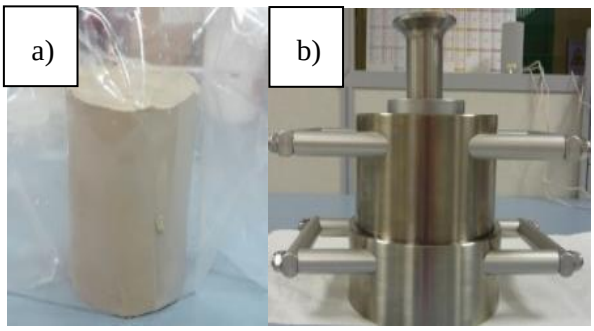


Figure 38 : a) Image d'un géopolymère et de b) la cellule d'extraction de la solution porale.

I.3 Analyse des solutions porales

L'analyse du pH et des ions présents au sein des solutions porales a été effectué par pHmétrie, pour les ions Na, Si et Al par ICP et pour les ions F et Cl par électrode spécifique au fluor et au chlore.

Le Tableau 10 présente les différentes concentrations obtenues :

Tableau 10 : Tableau récapitulatif des différents pH et concentrations en Na, Si, F et Cl au sein des 6 solutions porales utilisées dans cette thèse.

Références des solutions porales	pH	[Na] ($mmol.L^{-1}$)	[Si] ($mmol.L^{-1}$)	[F] ($mmol.L^{-1}$)	[Cl] ($mmol.L^{-1}$)
SP-11	12.79	702.1	63.9	32.5	40.4
SP-12.5	12.73	418.9	46.6	19.0	27.4
SP-14	12.68	228.3	38.6	17.4	21.7
NaF-SP-11	12.38	1 116.2	46.07	1817.9	36.1
NaF-SP-12.5	12.36	1 116.5	32.86	1855.9	20.0
NaF-SP-14	12.30	1135.5	24.29	1855.9	23.4

Ces résultats montrent que le pH est légèrement plus faible avec l'ajout de NaF dans la solution porale. Les concentrations en ions évoluent de la même manière en fonction de la teneur en H_2O que celle observées dans la thèse de V.Benavent et sont du même ordre de grandeur [9] sans l'ajout de NaF. Au sein de la solution porale des NaF-GP, les concentrations en silice dissoute et en ions Cl^- présentent la même évolution en fonction de la teneur en H_2O mais les concentrations en Na et F élevées attestent de la présence de NaF au sein de la solution porale. Il est possible de considérer que ces valeurs sont quasiment constantes peu importe la teneur en H_2O.

Il est à noter que mesurer la concentration en Cl^- est important car il est connu que ces ions sont néfastes pour la corrosion du magnésium sur des concentrations supérieures à 10^{-3} mol. L^{-1} [108].

II. Préparation des substrats de MgZr

L'alliage de MgZr (0.5 %m de zirconium) a été élaboré par la société Neyco sous la forme d'un barreau de 100 x 120 x 10 mm. Cet alliage répond aux critères de composition (teneur en impuretés) correspondant à l'alliage historique des gaines de la filière UNGG (cf Chapitre I.III.2.2.).

Les impuretés présentent au sein du barreau sont présentées dans le Tableau 11 .

Tableau 11 : Quantités d'impuretés présentent dans l'alliage MgZr (données fournies par la société Neyco).

Impuretés	**Al**	**As**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Ni**	**Sb**	**Zn**	**Cl**
Quantité (ppm)	<10	<20	<10	22	2	9	11	1	<10	31	10

Le magnésium étant un métal « mou » donc ductile, le barreau de MgZr a été découpé avec une scie à fil diamanté afin de limiter les déformations structurales et sous éthanol afin de limiter la corrosion de l'alliage par l'utilisation d'une solution aqueuse. Afin de réaliser l'ensemble des expériences de cette thèse, une centaine d'échantillons de 10 mm x 5 mm x 3 mm, 10 mm x 10 mm x 3mm et de 20 mm x 10 mm x 3mm ont été réalisés (Figure 39).

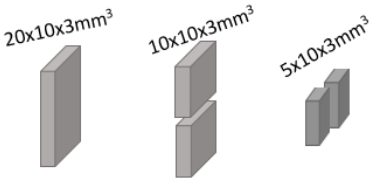


Figure 39 : Schématisation des échantillons découpés.

Afin d'obtenir une rugosité de surface minimale permettant l'utilisation de certaines caractérisations de surface comme la Réflectométrie des Rayons X (RRX) ou le microscope à force atomique (AFM), ces échantillons ont été polis. Le polissage a été réalisé au sein du Laboratoire d'étude du comportement des bétons et des argiles (LECBA) ainsi que dans le Laboratoire de la d'étude de la corrosion aqueuse (LECA) du CEA Saclay en suivant le protocole constitué de plusieurs étapes :

- Polissage pendant 2 min sur un drap grade 500 sous éthanol afin d'obtenir 2 faces parallèles et enlever les marques de la découpe ;
- Polissage pendant 8 à 10 min sur un drap grade 1200 sous éthanol ;
- Polissage pendant 10 min sur un drap en damier (MD-Largo) en utilisant une suspension diamantée de 9 µm mélangée à de l'éthanol ;
- Polissage pendant 6 à 8 min sur un drap en feutre (MD-Dac) avec une suspension diamantée de 3 µm mélangée à de l'éthanol ;
- Polissage pendant 30 min dans une polisseuse vibrante (VibroMet 2 de Buehler) au sein du Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (LECA) au CEA Saclay équipée d'un drap (MD-Nap) en présence d'une suspension de silice colloïdale de 40 nm dans un mélange 50 %v H_2O et 50 %v éthanol.

Ensuite, les échantillons ont été placés sous ultrasons dans de l'éthanol, pendant 45 min pour les nettoyer et enlever les particules de silice provenant du polissage. La Figure 40 montre une image d'un échantillon brut et d'un échantillon poli.

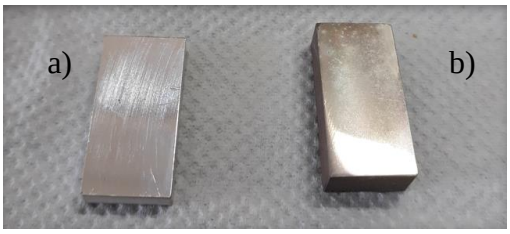


Figure 40 : Images de 2 échantillons de MgZr de 20 x 10 mm², a) non poli et b) poli.

Les études préliminaires ayant permis de définir ce protocole de polissage sont présentées dans le chapitre III.

III. Irradiation aux ions lourds des substrats de MgZr polis

L'irradiation ou implantation ionique du magnésium et de ses alliages est dépendante du type d'ion et de leur énergie. Elle peut améliorer la résistance à la corrosion mais aussi faire des dégâts structuraux au sein du matériau. L'impact de certaines irradiations a été récapitulé dans la partie II.4 du Chapitre I.

Afin d'étudier l'influence de l'endommagement sur la corrosion de la gaine MgZr, des irradiations externes par des ions Au^+ ont été conduites sur la plateforme JaNNuS (CEA Saclay). Elles ont été réalisées en mode multi-énergie dans le but d'obtenir un endommagement homogène sur une profondeur compatible avec la zone impactée par la corrosion (quelques microns). Les irradiations externes ont été dimensionnées (calcul SRIM 2013) de façon à être représentatives du dommage subi par les gaines réelles, soit environ 0.5 dpa, ce qui a conduit à utiliser les conditions d'irradiation suivantes : Au 12 MeV – 1,4 $x10^{14}$ cm^{-2}, Au 7,5 MeV - 0,55 $x10^{14}$ cm^{-2}, Au 3 MeV - 0,55 $x10^{14}$ cm^{-2}. Le calcul des dpa (déplacement par atome) représenté sur Figure 41 été réalisé à partir d'une estimation du dommage obtenu par la méthode Kinchin Pease en utilisant le logiciel SRIM. La Figure 42 présente la simulation de la trajectoire des ions au sein du MgZr.

Par ailleurs, l'irradiation par des ions Au^+ conduit à l'implantation de cet élément dans la zone irradiée. Les concentrations implantées sont très faibles, inférieures à 30 ppm au maximum du pic d'implantation (Figure 41), ce qui nous permet d'envisager que cet élément n'aura pas d'incidence sur la corrosion du magnésien lors des essais présentés aux Chapitres IV et V.

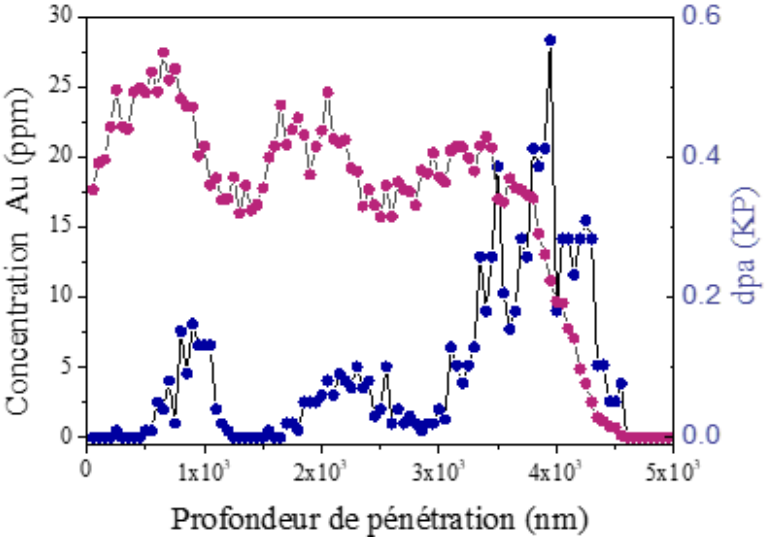


Figure 41 : Profils de dommage et de concentration en Au dans un échantillon de magnésium irradié par de ions Au^+ en mode multi-énergies 12 – 7,5 – 3 MeV, respectivement aux fluences 0,55 – 0,55 - 1.4 $x10^{14}$ cm^{-2}. (Calcul SRIM 2013)

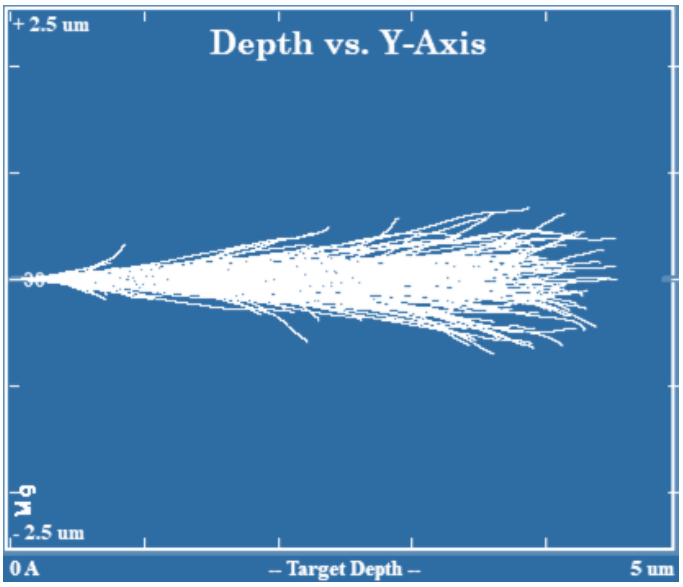


Figure 42: Trajectoire des ions calculée par le programme SRIM 2013.

Les expériences réalisées sur des échantillons irradiés sont présentés dans l'Annexe 1 : Impact de l'irradiation .

IV. Techniques de caractérisation

IV.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

Cette technique permet d'étudier la structure cristalline d'échantillon en poudre ou massif.

IV.1.1 Découverte, génération et propriétés des rayons X

En 1895, le physicien allemand W. Röntgen découvre le rayonnement X. Les premières déterminations de structure par diffraction des rayons X ont été conduites par W.H. et W.L. Bragg en 1913. Les rayons X correspondent à une radiation électromagnétique, comme les ondes radio, la lumière visible, ou les infrarouges. Mais sont caractérisés par une longueur d'onde allant approximativement de 0.1 Å pour les rayons X durs à 100 Å pour les rayons X mous. En véhiculant une énergie comprise entre 0.1 et 100 keV, les rayons X sont, après les rayons γ, les rayons les plus énergétiques du spectre électromagnétique.

Les rayons X de laboratoire sont produits à l'aide d'un tube à rayon X également appelé anticathode. Une cathode est chauffée puis les électrons alors émis sont accélérés par une haute tension électrique de l'ordre de 20 à 100 kV et impactent l'anode (« anticathode ») produisant le rayonnement X. Différentes énergies de rayonnement peuvent être utilisées en fonction de l'application visée. Classiquement, un tube au cuivre (E = 8.05 keV, lambda = 1.54 Å) est utilisé pour les appareils de laboratoire mais d'autre éléments comme le molybdène (E = 17.5 keV, lambda = 0.71 Å) ou l'argent (E = 22 keV, lambda = 0.56 Å) peuvent fournir des énergies différentes [132].

Un autre type de source est la source synchrotron. Le rayonnement synchrotron, est très exploité en recherche scientifique. Il est 10^{10} fois plus brillant (c'est à dire plus intense et plus focalisé) que le rayonnement émis par les tubes au cuivre. Ce rayonnement permet d'effectuer des analyses avec beaucoup plus de précisions. Il est produit par une série d'accélération d'électrons à l'aide de champ électrique très puissant (200 millions d'électronvolts (MeV)). La Figure 43 décrit les différents parties constituantes du synchrotron de Grenoble (France) : l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility).

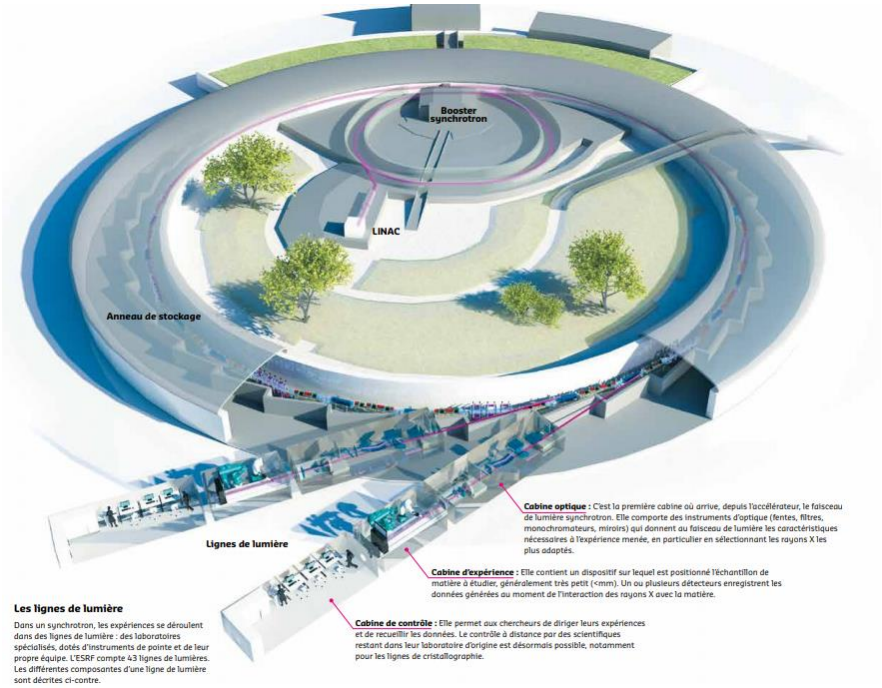


Figure 43 : Description des différents éléments constituants un synchrotron. Dans ce cas, il décrit le synchrotron de Grenoble : l'ESRF [133].

Dans un premier temps, Les électrons sont insérés dans un accélérateur linéaire appelé Linac pour approcher la vitesse de la lumière. Ensuite, ils sont injectés dans un premier anneau de 300 m de circonférences. Ils effectuent alors des milliers de tours jusqu'à atteindre une énergie de 6 GeV. Ils sont alors envoyés dans l'anneau de stockage de 844 m de diamètre. Au sein de cette anneau de stockage, des aimants de courbures et de focalisation ainsi que des onduleurs sont disposés le long de l'anneau. Ces éléments permettent de les faire accélérer et ainsi engendrer des rayonnements énergétiques lors des pertes d'énergies relatives à leur accélération. Cette perte d'énergie est appelée « lumière synchrotron » [133].

L'utilisation de telles énergies permet d'effectuer de nombreuses expériences plus rapidement, plus précisément et même de créer des expériences nécessitant ce type de rayonnements électromagnétiques. Par exemple, la DRX à Incidence Rasante (DRX-IR) utilisée durant cette thèse a nécessité un rayonnement X de 27 KeV pour sonder en profondeur le système étudié et pour caractériser une interface enfouie.

IV.1.2 Principe de la DRX

L'utilisation d'un faisceau de rayons X sur de la matière peut entrainer leur réflexion, diffusion, absorption et diffraction. Leurs longueurs d'onde sont du même ordre de grandeur que les distances interatomiques caractérisant un matériau cristallin. Lors de leur passage, les rayons X diffusent dans le matériau et peuvent conduire au phénomène de diffraction. La diffraction résultera de l'interférence

constructive des ondes diffusées par un matériau organisé, soumis à un rayonnement d'incidence θ. Chaque interférence constructive donne un pic de diffraction.

La Loi de Bragg (Équation 21) permet de connaitre la position des pics de diffraction au sein de la structure cristalline.

$$2.dhkl\,.sin\theta = \mathrm{n}\lambda$$ Équation 21

avec d la distance interréticulaire, λ la longueur d'onde du Rayon X diffracté, θ l'angle diffracté et n un nombre entier.

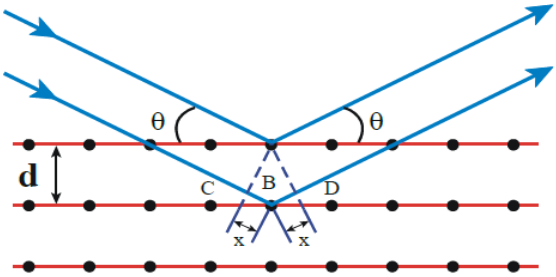


Figure 44 : Représentation de l'interaction entre le faisceau de rayons X et une maille cristalline.

Tandis que l''intensité I_{hkl} diffractée par les plans (hkl) est donnée par l'Équation 22 :

$$I_{hkl} = S.M_{hkl}.Lp_{hkl}.P_{hkl}.|F_{hkl}|^2$$ Équation 22

avec S le facteur d'échelle, M_{hkl} la multiplicité de la raie, P_{hkl} le facteur d'orientation préférentielle, $Lp_{(hkl)}$ le facteur de Lorentz-polarisation et F_{hkl} le facteur de structure.

La diffraction est une technique dont l'utilisation va de la simple identification des cristaux jusqu'à la détermination de leur structure atomique. Elle permet non seulement d'accéder à des paramètres structuraux (arrangement des atomes, paramètres de maille...) mais fournit également des informations sur la microstructure de l'échantillon (taille et forme des domaines cohérents). Plusieurs méthodes existent pour extraire des informations plus poussées d'un diffractogramme comme l'analyse quantitative d'un composé multiphasique, la mesure de contraintes résiduelles et l'étude des orientations préférentielles [134]. Une d'entre elles, la méthode Rietveld, consiste à simuler le diffractogramme obtenu pour des concentrations de phases données. Les concentrations sont ajustées pour se rapprocher du diffractogramme mesuré ce qui permet de quantifier les phases présentent dans le composé. Cette méthode est efficace pour des structures simples ou à hautes symétries qui conduisent à des diffractogrammes avec un minimum de recouvrement entre les pics, ou encore pour des composés monophasés. Dans des composés multiphasiques complexes (par exemple une dizaine de phase ou encore des phases semi-cristallines), le diffractogramme comporte de nombreux pics qui se recouvrent, ce qui rend délicat l'affinement.

IV.1.3 Cas particulier : la Diffraction des Rayons à Incidence rasante (DRX-IR)

La DRX-IR repose sur le même principe que la Diffraction des Rayons X sur poudre. Elle permet de sonder la surface de quelques nanomètres à quelques micromètres. Pour ce faire, le faisceau des rayons X interagit avec la surface du solide sous un angle de faible incidence, ce qui limite la profondeur de pénétration sondée et permet de réaliser une analyse de surface. Cette profondeur dépend de l'absorption du matériau, et de l'angle incident choisit selon Équation 23 [135] :

$$z(\theta_i) = \frac{\lambda\left[\left[(\theta_i{}^2 - \theta_c{}^2)^2 + 4\beta^2\right]^{1/2} + ((\theta_i{}^2 - \theta_c^2)\right]^{1/2}}{4(2^{1/2})\beta\pi} \qquad \text{Équation 23}$$

où λ est la longueur d'onde d'excitation, θ_i l'angle incident, θ_c l'angle critique [136] qui correspond à une réflexion totale sur le matériau Équation 24 et β le facteur d'absorption lié au matériau [137].

$$\theta_c \approx (2\delta)^{1/2} = 1.6.10^{-3}\ \rho\lambda \qquad \text{Équation 24}$$

avec ρ correspondant à la densité du matériau et δ =1-n pour un indice de réfraction n.

La Figure 45 illustre l'évolution des profondeurs de pénétration en fonction de l'angle incident θ_i pour différents produits de corrosion pouvant apparaitre sur le magnésium. Les profondeurs sondées (calculées à partir du calculateur gratuit de B.L. Henkel [138] utilisant les données de [137] vont du nanomètre pour un angle incident de 0.1° à la dizaine de micromètres pour un angle de 2° à 8 keV [138]. Tandis que à 27 keV (Synchrotron), elles sont comprises entre 3 et 9 µm à 0.1° et entre 59 et 120 µm à 1°.

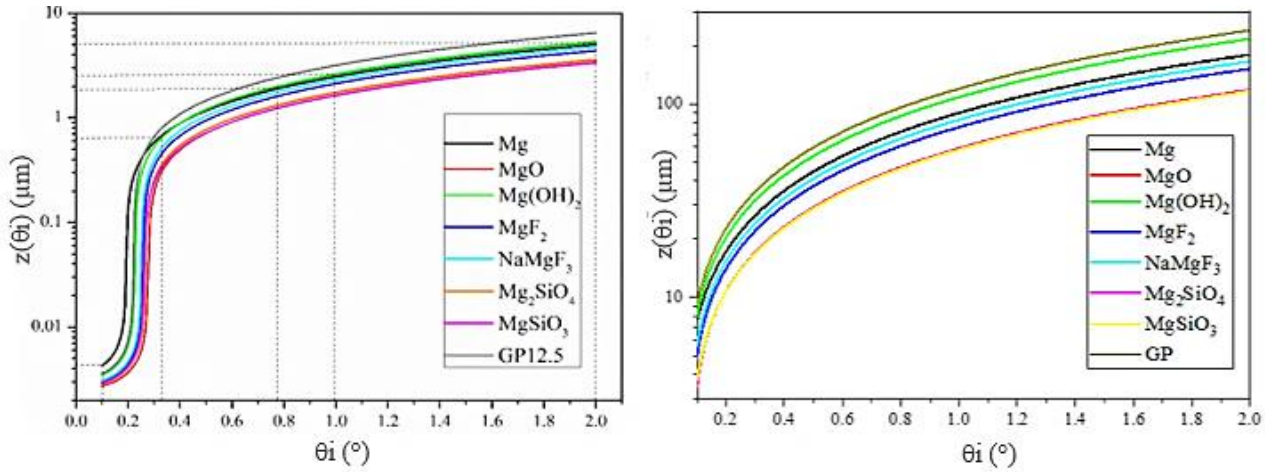


Figure 45 : Evolutions des profondeurs de pénétration des RX de 8 keV et 27 keV en fonction de l'angle incident θ_i.

Notons que les pics correspondant à la phase hexagonale du Mg obtenus sur les diffractogrammes du substrat de MgZr peuvent être décalés en fonction de l'angle incident θ_i lorsque

θ_i est plus petit que l'angle critique θ_c. Ce phénomène est dû aux conditions d'analyses et en partie aux propriétés (absorbance et densité) du matériau [139].

IV.1.4 Appareillages

Un diffractomètre est constitué de plusieurs éléments présentés sur la Figure 46 :

- un tube d'où sont émis les rayons X ;
- des fentes et des filtres qui permettent de régler la puissance du rayonnement ;
- un détecteur précédé d'un monochromateur permettant l'acquisition du rayon X diffracté ;
- un goniomètre déplaçant les bras du détecteur et du tube autour d'un axe suivant un angle θ;

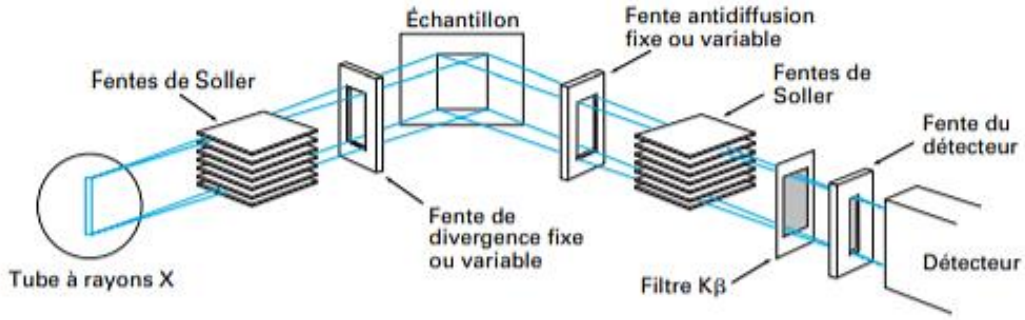


Figure 46 : Schéma des différents constituants d'un diffractomètre [134].

Après analyse, les données obtenues par le détecteur constituent un diffractogramme.

IV.1.4.1 Diffractomètres de laboratoire : E = 8 keV

Durant cette étude, les mesures de DRX sur les substrats de MgZr polis ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8, utilisant la radiation kα_1 du cuivre ($\lambda_{k\alpha 1}$ = 1.54 Å soit 8.05 keV), en mode θ-2θ avec une géométrie Bragg-Brentano. Les données ont été enregistrées entre 2θ = 5 ° et 90 ° avec un pas de 0.02° pendant 3h. Les échantillons ont été analysés soit en rotation soit en position fixe afin d'analyser la présence de texture particulière dans les substrats de MgZr. Cette texturation influence directement l'interprétation des résultats obtenus par DRX et DRX-IR. Elle sera décrite dans le Chapitre III.

Les mesures de DRX-IR sur les substrats de MgZr polis, corrodés et recouverts de couches minces de géopolymères ont été réalisées avec un diffractomètre Brucker D8, utilisant la radiation kα_1 du cuivre ($\lambda_{k\alpha 1}$ = 1.54Å nm soit 8.05 keV), en mode θ-2θ avec une géométrie Bragg-Brentano. Les données ont été enregistrées entre 2θ = 5 ° et 90 ° avec un pas de 0.02° pour un temps de comptage de 8 secondes, à différents angles incidents θ_i = 0.1°,0.2°,0.4°,0.8°,1° et 2°. Dans cette configuration, la durée d'analyse est de 8 heures par angle incident.

IV.1.4.2 Dispositif de l'ESRF : E = 27 keV

Une partie des analyses par DRX-IR a été réalisée au Synchrotron de Grenoble (ESRF) sur la ligne BM32 à une énergie de 27 keV (X durs). Cette énergie comparée à celle des rayons X obtenus avec des appareils de laboratoire (8 keV pour le cuivre) est plus élevée. Elle permet donc de pénétrer des matériaux plus absorbant ou plus épais et de sonder des interfaces situées plus en profondeurs (Figure 7). Ceci permet donc de pouvoir réaliser des analyses *in situ* d'un système géopolymère-MgZr ou d'un substrat MgZr en solution. De plus, le flux de photon très élevé permet de réaliser des mesures rapides par angle incident qui sont inférieures à l'heure.

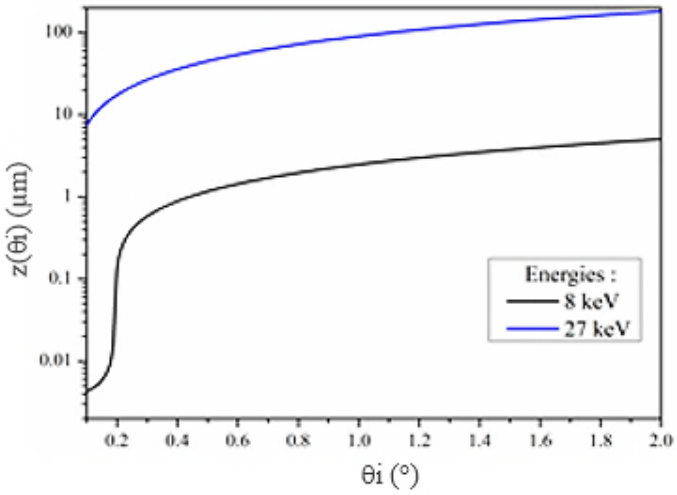


Figure 47 : Comparaison des évolutions des profondeurs de pénétration des rayons X z en fonction de l'angle incident θ_i à 8 et 27 keV pour du magnésium.

Dans le cas des expériences présentées dans ce manuscrit, les diffractogrammes ont été enregistrés entre 1° et 31°, ce qui correspond à une gamme d'angles d'analyse sur un appareil de laboratoire à 8 keV comprit entre 1° et 120°. Les analyses ont été réalisées avec un pas de 0.01° et un temps de mesure total de 20 min à différents angles incidents θ_i = 0.1°, 0.3°, 0.5° et 1°.

IV.2 Microscopie

IV.2.1 Microscope Electronique à balayage (MEB)

La microscopie à balayage électronique est utilisée afin d'imager des échantillons. Cette technique est souvent couplée à la caractérisation à l'échelle de quelques micromètres de la composition élémentaire par l'analyse dispersive en énergie (EDX).

IV.2.1.1 Principe

Le principe de cette technique repose sur l'accélération d'un faisceau d'électrons (primaire) généré par un canon à électrons dont la longueur d'onde est inférieure au nanomètre. Le faisceau balaye la surface et à partir des électrons émis par l'échantillon une image est obtenue. Ces électrons interagissent différemment avec la matière et sont réémis sous plusieurs types caractérisées par leurs énergies : les électrons secondaires, rétrodiffusés … [140].

Le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon sur un certain volume qui dépend de la tension d'accélération des électrons, de la nature atomique des éléments présents dans le matériau mais aussi de la masse volumique du matériau constituant l'échantillon. Cette zone sondée se nomme la « poire » d'interaction, et est illustrée sur la Figure 48.

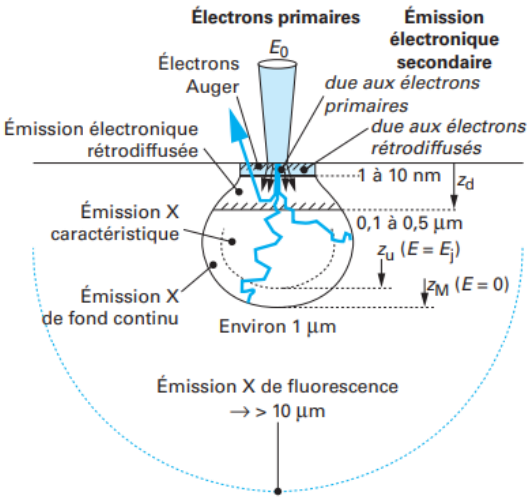


Figure 48 : Schématisation de l'intéraction des électrons avec la matière [140].

La profondeur de pénétration totale Z_M est estimée par la formule suivante (Équation 25):

$$Z_M \approx 0.033 \frac{E_0^{1.7}}{\rho} \frac{A}{Z}$$ Équation 25

avec Z_M la profondeur de pénétration totale en µm, E_0 l'énergie des électrons en keV, ρ la masse volumique en g.cm^{-3} , A la masse atomique et Z le numéro atomique.

En fonction de l'énergie des électrons réémis par l'échantillon, différentes profondeurs sont sondées par les électrons. Plusieurs modes d'analyse sont réalisables avec cette technique :

- le mode SE (« Secondary Electron ») qui utilise les électrons secondaires. Ce sont les moins énergétiques permettent d'avoir un contraste topographique de la surface de l'échantillon puisqu'ils proviennent d'une zone de quelques nanomètres carrés en surface (mode SE).
- le mode BSE (« BackScaterring Electron) qui utilise les électrons rétrodiffusés. Ils sont liés au contraste de densité électronique entre les différents éléments chimiques analysés. Etant plus énergétiques que les secondaires, les électrons rétrodiffusés permettent de sonder une profondeur de quelques micromètres.

IV.2.2 Analyse dispersive en énergie (EDX)

IV.2.2.1 Principe

Lors de l'analyse, l'échantillon est bombardé par le faisceau d'électron primaire. Ces électrons primaires interagissent avec les atomes de l'échantillon : d'une part avec les électrons des atomes « échantillon » produisant l'éjection d'électrons secondaires et d'autre part avec le noyau des atomes « échantillon » en courbant la trajectoire des électrons primaires (« les électrons rétrodiffusés »). Dans le premier cas, les atomes excités reviennent à l'équilibre par une désexcitation radiative en émettant des photons X qui sont caractéristiques des niveaux de transition des atomes « échantillon ». Et dans le second cas, les électrons rétrodiffusés émettent un rayonnement continu de freinage (« Bremstrahlung ») qui correspond au fond continu du spectre EDX.

L'analyse des spectres obtenus avec l'acquisition de ces rayons X permet par indexation des raies caractéristiques de connaitre la composition qualitative de l'échantillon. De plus, il est possible de remonter à la composition quantitative de l'échantillon en utilisant des modèles de quantification.

En EDX, il est possible de détecter tous les éléments à partir du béryllium (Z = 4). Cependant, l'analyse des éléments légers peut être limitée due à l'absorption de la fenêtre du détecteur de ces raies de faibles énergies.

Ainsi, l'analyse EDX couplée à la microscopie électronique à balayage permet de dresser des cartographies quantitatives, à l'échelle du micromètre d'où son nom de microanalyse, des éléments chimiques qui composent les échantillons.

IV.2.3 Appareillage

La microscopie a été réalisé avec un MEB de type FEI Quanta 200 sous vide à 5 kV. Les spectres et cartographies EDX ont été collectés à l'aide d'un détecteur EDX Bruker XFlash 5010 avec une résolution de 125 eV et utilisant un détecteur SDD de 10 mm². Le logiciel d'analyse associé est « Esprit 1.9.5 ». Les cartographies EDX ont été réalisées avec un temps de comptage de 20 min environ et une énergie de 1 à 2 keV car une plus haute énergie endommage la couche de produit de corrosion.

IV.2.4 Microscope Electronique à Transmission (MET)

IV.2.4.1 Principe

Dans cet appareillage, contrairement au MEB où les électrons sont utilisés pour balayer la surface, ici ils sont transmis, c'est-à-dire qu'ils traversent l'échantillon. Pour cela, les échantillons doivent être de très faible épaisseur pour être transparents aux électrons. Les échantillons peuvent être sous plusieurs formes : soit sous la forme de nanoparticules, de coupes ultramicrotomes ou bien de lames minces d'une centaine de nanomètres d'épaisseur découpées par un faisceau ionique. Cette dernière concerne les échantillons solides (massifs) soit, dans notre cas, les échantillons de MgZr enrobés dans les géopolymères. La Figure 49 illustre le processus de fabrication d'une des lames FIB réalisées au sein du laboratoire du CP2M (Centre Pluridisciplinaire de Microscopie Electronique et de Microanalyse) de l'université Aix-Marseille par M.Cabié.

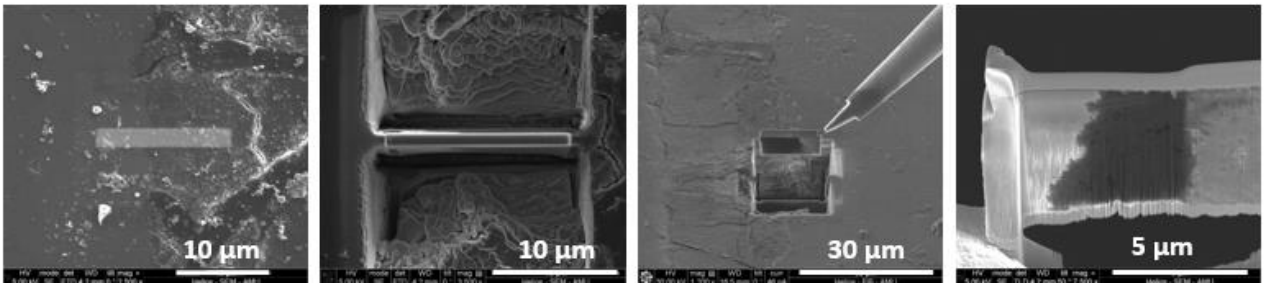


Figure 49 : Processus de fabrication d'une lame mince sous un faisceau d'ions réalisé au sein d'un MEB.

Il existe plusieurs modes d'imagerie en MET présentés sur la Figure 50. La combinaison de ces modes permet d'obtenir plusieurs informations sur l'objet à analyser.

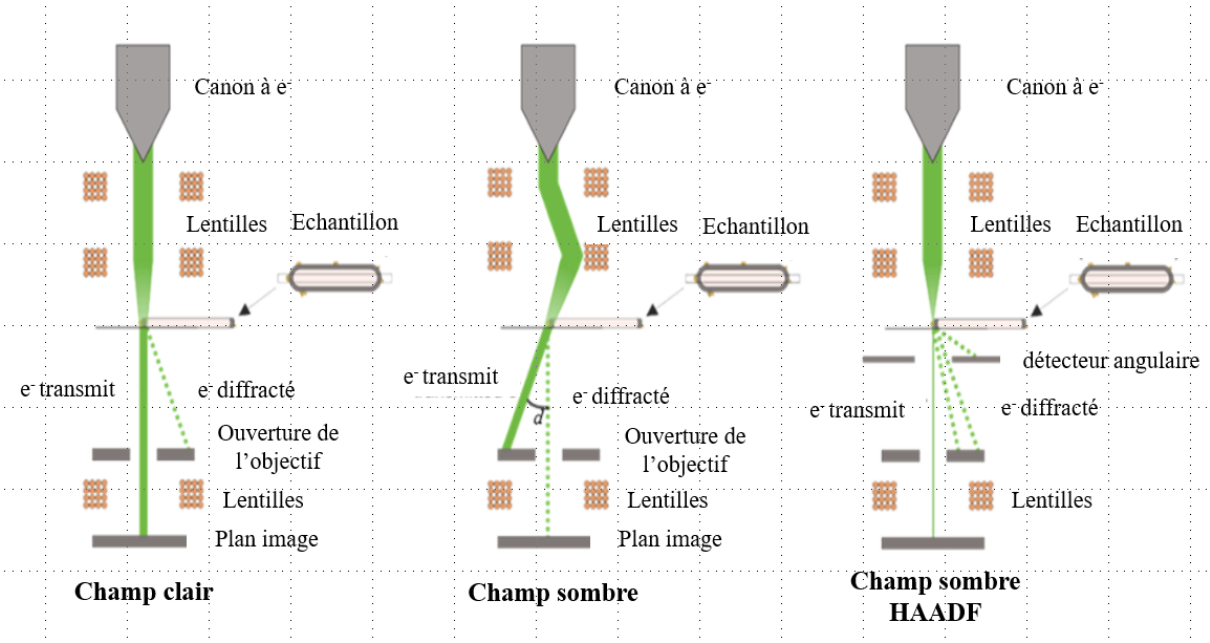


Figure 50 : Schéma des différents modes d'analyse en MET traduit de l'anglais [141].

Le premier, le plus classique, se nomme champ clair (« bright field » en anglais). Il permet de visualiser l'image avec le faisceau direct transmis. Le fond comme son nom l'indique sera clair alors que les éléments imagés seront foncés [142].

Le deuxième se nomme champ sombre (« dark field » en anglais), l'image est formée à partir du faisceau diffracté lors de la transmission en inclinant le faisceau électronique par rapport au diaphragme objectif. Ce mode inverse le contraste du champ clair. Ici le fond sera foncé et les objets seront clairs [142].

Un troisième mode semblable au champ sombre est utilisé : l'imagerie en champ sombre (ou noir) en détection annulaire à grand angle : HAADF (High Angle Annular Dark Field) permet de mettre en évidence les contrastes chimiques grâce à l'ajout du HAADF. Plus l'élément est lourd (forte densité électronique Z), plus il apparaît clair. Les interfaces se démarquent par des tons gris.

Les microscopes électroniques à transmission peuvent également être couplés au Balayage électronique (METB ou STEM en anglais) comme pour le MEB. C'est-à-dire que le faisceau d'électron balaye la surface et les électrons collectés sont ceux-transmis à travers la lame mince contrairement au MEB qui requiert un matériau massif. Dans ce cas, cela permet d'avoir une meilleure résolution spatiale lors de l'analyse de l'échantillon. Cette résolution est de l'ordre de la taille du faisceau d'électron, soit quelques Å [143].

Dans notre cas, ce mode a été utilisé lors des analyses des échantillons de MgZr enrobés dans des géopolymères en STEM-EDX.

IV.2.4.2 Appareillage

Les analyses par microscopie en transmission ont été réalisées suite à l'acceptation d'une demande de temps d'appareil dans le cadre du réseau METSA au Laboratoire des Matériaux et Phénomène Quantique du Département de Physique de l'Université de Paris-Diderot (Paris 7) par J. Nelayah pour les échantillons du Chapitre V.

Le microscope électronique à Transmission par balayage utilisé est un JEM ARM 200F (JEOL) équipé d'un canon d'émission à champ froid et d'une lentille objectif équipée d'un correcteur d'aberration (CEOS).

Les images ont été prises en mode HAADF avec une énergie de 80 kV afin de limiter la dégradation des produits de corrosion lors des analyses. En effet, lors des analyses les produits corrosion de type oxyde-hydroxyde ou hydratés ont tendance à se dégrader sous le faisceau. De plus, l'utilisation d'une analyse ponctuelle peut conduire à la formation de trous dûs à la faible épaisseur de l'échantillon et/ou la non-tenue des produits sous le faisceau. Pour ce faire, les spectres EDX ont été réalisés sur des surfaces carrés de 300 nm par 300 nm avec un temps de comptage de 20 à 45 sec en fonction des échantillons.

Les lames FIB réalisées dans le Chapitre IV, ont été préparées et caractérisées par M. Cabié. Le microscope utilisé est un FEI Tecnaï G2 équipé d'une source LaB6 opérant à 200 kV. Les détecteurs sont une caméra CCD Gatan, un détecteur STEM BF-DF et un SDD Detector (Oxford X-Max80) pour les analyses EDX. Les quantifications ont été effectuées en utilisant la méthode des k –facteur de Cliff*Lorimer avec standard et en négligeant l'absorption. Les cartographies ont été réalisées avec des temps de comptage de 30 sec.

IV.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique permet d'obtenir des informations sur la composition chimique du matériau (groupements chimiques, type de liaison) mais aussi sur la structure locale.

IV.3.1 Principe

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform InfraRed spectroscopy - FTIR) permet de détecter la nature des vibrations moléculaires lors de l'absorption d'un rayonnement infrarouge. Cette analyse permet d'obtenir un spectre d'absorption A (%) ou de transmission T (%) de l'intensité détectée en fonction de la longueur d'onde (cm^{-1}) caractéristique de la fréquence de vibration d'une liaison moléculaire. Chaque entité chimique possède un ou plusieurs modes de vibration caractéristiques : les déformations (δ bending), pouvant être symétrique ou asymétrique, et les élongations (ν streching) ».

Il existe différent types d'appareillages expérimentaux comme la transmission ou la réflexion totale atténuée. Dans ces travaux seul le mode réflexion totale atténuée (ATR), bien adapté aux surfaces, a été utilisé pour la caractérisation des produits de corrosion présents sur l'alliage MgZr.

Le principe de cette mesure (Figure 51) vient de la loi de Snell-Descartes. Soit un milieu 1 défini par un cristal d'indice de réfraction n_1 et un milieu 2 défini par un échantillon n_2 (Équation 26).

$$n1\sin\theta = n2\sin\varphi$$ Équation 26

Avec ni l'indice de réflexion du milieu i.

Lorsqu'un rayonnement infrarouge (400 - 4000 cm^{-1}) atteint la surface du cristal avec un angle θ, il existe un angle limite θ_{lim} à partir duquel on obtient une réflexion totale sur le cristal (Équation 27).

$$\sin\theta_{lim} = n2n1$$ Équation 27

Lors de cette réflexion totale, un champ évanescent perpendiculaire à la surface est créé. Il pénètre l'échantillon suivant l' Équation 28 sur une profondeur qui dépend de k et de la nature du cristal (milieu 2).

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 k - (n_2 / n_1)^2}}$$ Équation 28

L'échantillon absorbe une partie du champ si la fréquence du rayonnement correspond à des modes de vibrations actifs. L'onde est alors atténuée, d'où l'appellation « réflexion total atténuée ».

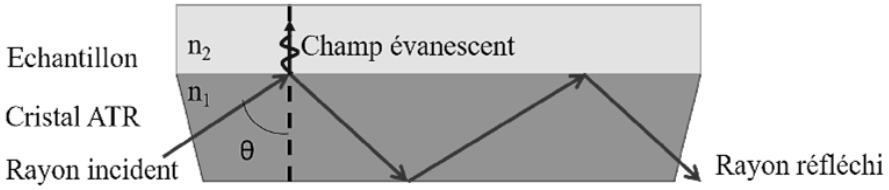


Figure 51 : Schéma du principe de l'analyse infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR.

IV.3.2 Appareillage et protocole

Le spectromètre est un Perkin Elmer 100 en mode ATR. Les échantillons sont mis en contact avec le diamant et une pression est exercée à l'aide d'un piston pour améliorer le contact échantillon-cristal. Chaque spectre correspond à une moyenne de 4 mesures réalisées avec une résolution de 4 cm^{-1}. Avec cet appareillage les profondeurs sondées (z) sont de 300 nm à 5 µm comme le montre la Figure 52.

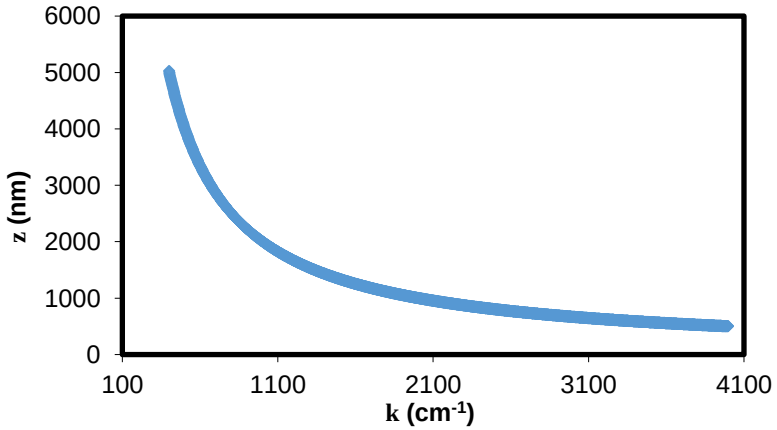


Figure 52 : Evolution de la profondeur sondée z par le rayon infrarouge en fonction de du nombre d'onde k.

IV.4 Spectroscopie Micro-Raman (µ-Raman)

Cette technique permet de détecter des liaisons chimiques et est complémentaire aux analyses par FTIR car elle permet de détecter les liaisons inactives dans ce mode d'analyse.

IV.4.1 Principe

La spectroscopie Raman est une spectroscopie de **diffusion** et non d'absorption contrairement à la spectroscopie Infrarouge. Les photons Raman sont émis lors de l'illumination d'un échantillon par une source laser pouvant avoir différentes longueurs d'onde comme par exemple 532 nm ou 633 nm. Lors de l'illumination, il se produit un phénomène de **diffusion inélastique de la lumière**. Cette diffusion est caractéristique de la structure moléculaire analysée. Cela se traduit par un décalage vibrationnel (en fréquence) ou effet Raman ou shift Raman des photons du laser suite à son passage. C'est-à-dire l'écart en énergie entre les modes vibrationnels de la molécule et la source d'excitation. S'il n'y a pas de décalage le signal est nul. La liaison ne sera pas Raman active. Ce décalage est illustré par la Figure 53 montrant un le décalage dû à la liaison C=C.

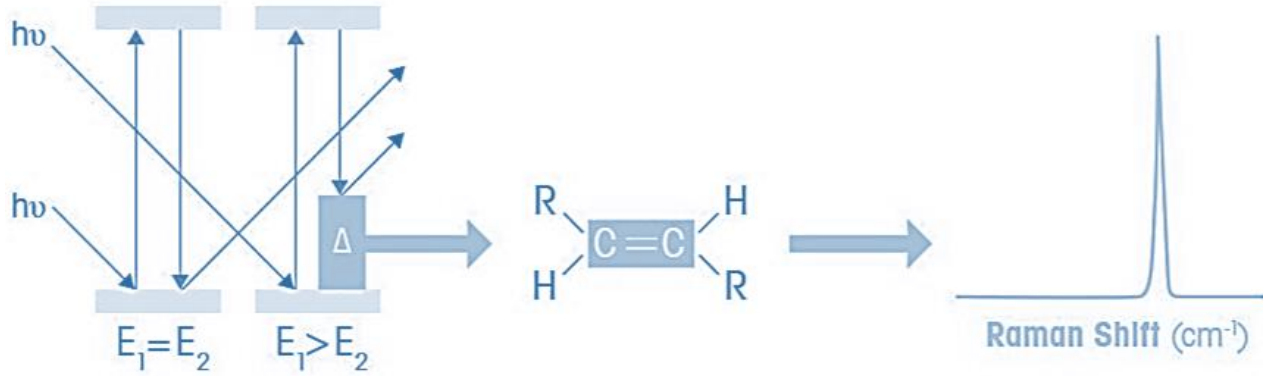


Figure 53 : Principe de la diffusion Raman.

IV.4.2 Appareillage

Les analyses par microscopie µ-Raman ont été réalisées avec un dispositif LabRAM ARAMIS de Horiba. Le logiciel de mesure et de traitement de données est LabSpec V 5.78.24. Les mesures ont été effectuées avec le laser de 532 nm et les paramètres ont été adaptés en fonction des échantillons : le trou (1000 µm), la fente (de 100 à 250 µm), les filtres utilisés et l'énergie du laser.

IV.5 Techniques d'analyse des éléments en solutions porales

Les solutions porales ont été analysées afin d'obtenir leur composition.

IV.5.1 Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)

Les mesures de concentrations élémentaires en solution ont été faites par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) avec un Spectro Arcos et le logiciel Smart Analyszer Vision V 6.01.0951 et par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) avec un iCAP RQ et le logiciel Qtegra 2.7. Avant chaque analyse, les échantillons sont dilués dans un milieu nitrique à 2 % afin d'atteindre une concentration inférieure à 15 $mg.L^{-1}$ en élément à doser et inférieur à 100 $mg.L^{-1}$ en éléments totaux pour l'ICP-AES et entre 10 et 150 ppb pour l'ICP-MS. Pour chaque mesure, une courbe de calibration a été réalisée à partir de solutions étalons PlasmaCAL à 1 000 ou 10 000 $mg.L^{-1}$. L'ICP a permis de doser les éléments : Na, Si, P et K.

IV.5.2 Electrodes spécifiques

Le dosage des ions F^- et Cl^- a été réalisé avec des électrodes spécifiques à ces éléments (perfectION™ de METLER). Une courbe de calibration a été effectuée avec une gamme étalon de standards pour chacun des éléments. Avant l'analyse les échantillons ont été dilués, dans des solutions fournies par METLER correspondant à celles des standards afin d'être dans une gamme comprise entre 10^{-4} et 10^{-1} $g.L^{-1}$.

IV.5.3 Spectroscopie de fluorescence X

Les analyses de fluorescence des rayons X ont été effectuées avec un appareil Spectro Xepos et le logiciel Spectro X-Labpro V5.1. Les solutions ont été analysées sur des cibles au Molybdène. Les analyses ne sont pas quantitatives mais ont permis de détecter les impuretés présentes au sein du métakaolin et des solutions de silicates commercial (Bétol 39T et Bétol 52T).

Chapitre III : Etude des substrats de MgZr

Lors des analyses par DRX et DRX-IR effectuées sur des échantillons de MgZr, des différences ont été observées entre les diffractogrammes obtenus après plusieurs mesures d'un même échantillon ou après mesure de plusieurs échantillons découpés dans le même barreau. Les pics de diffraction attribués à la structure Hexagonal Compact (HC) du magnésium présentent un rapport d'intensité variable, ou peuvent présenter un décalage par rapport à thêta. Afin de comprendre ce phénomène qui peut avoir un impact important sur la détermination des processus de corrosion du magnésium, l'effet de différents paramètres de préparation des échantillons (polissage), l'homogénéité de la microstructure du magnésium au sein du barreau de départ et la zone sondée par diffraction ont été étudiés.

Ainsi dans ce chapitre, nous présenterons l'optimisation de la préparation de surface des substrats de MgZr ainsi que l'étude de l'impact de cette préparation et des conditions d'analyse sur le signal de diffraction. Nous terminerons par une discussion sur les raisons des modifications des diffractogrammes et les conséquences sur les informations qui pourront en être extraites durant la suite de ce travail de thèse.

I. Préparation des substrats de MgZr

I.1 Préparation des substrats de MgZr polis grade optique

Durant ce travail de thèse, l'utilisation de technique en incidence rasante comme la DRX-IR permettant la caractérisation de la surface (de quelques nanomètres à quelques micromètres de profondeur) et de la microscopie en transmission pour la détermination des PC, nous a contraint à utiliser des substrats de MgZr possédant une surface polie grade optique. Afin d'obtenir ce grade, il a été nécessaire d'optimiser le polissage et de vérifier sa répétabilité.

I.1.1 Optimisation de la préparation de surface des substrats de MgZr

Les substrats de MgZr ont été polis selon le protocole présenté dans le Chapitre II pour obtenir un grade optique nécessaire à l'analyse.

Afin de sélectionner la dernière étape de polissage permettant d'obtenir une rugosité la plus faible possible, plusieurs essais ont été testés après l'étape de polissage sur drap en feutre avec la suspension diamantée de 3µm. Les références et les conditions de ces différents essais sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Références des différents protocoles testés lors de la dernière étape de polissage utilisée pour la préparation des substrats de MgZr.

Références	Polissage
Feutre	Polissage léger sur drap en feutre MD-DAC sous éthanol sans silice colloïdale.
Feutre + SC	Polissage avec feutre MD-Dac avec de la silice colloïdale de 0.1 µm.
PV 15 min **PV 30 min** **PV 45 min**	Polisseuse vibrante avec solution (50 %v H_2O et 50 %v éthanol) contenant des colloïdes de silice de 40 nm.

Une analyse des échantillons par réflectométrie des rayons X à incidence rasante (RRX) a été réalisée afin de contrôler l'aspect de la surface des substrats. En effet, la RRX est une technique qui permet d'accéder au profil de densité électronique en fonction de la profondeur. Cette technique est extrêmement sensible à la rugosité de surface à l'échelle de l'angström (longueur d'onde du rayon X) [144]. Dans le cas de l'analyse d'un substrat, une forte diminution d'intensité du plateau à faible angle d'incidence est caractéristique d'une surface rugueuse. Les résultats sont présentés sur la Figure 54.

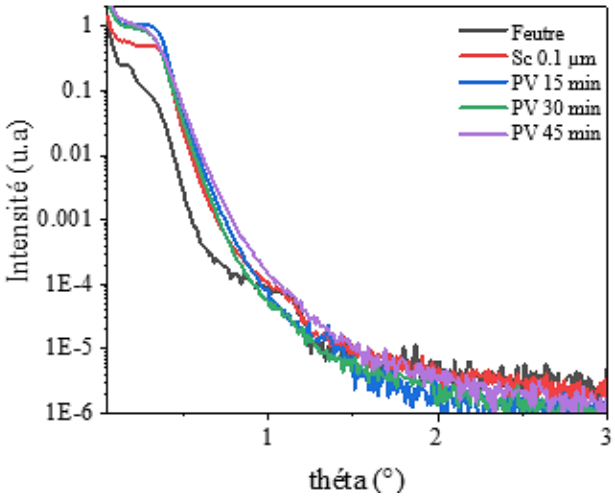


Figure 54 : Courbes de réfléctivités des rayons X des substrats de MgZr soumis à différents polissages finals.

Au regard des courbes obtenues par RRX, il apparait qu'excepté le substrat de MgZr poli avec le feutre, tous les autres substrats présentent un plateau d'intensité normalisée proche de 1. A la suite de ces analyses la durée de polissage a été fixée à 15 et 30 minutes avec la polisseuse vibrante.

Pour déterminer l'impact du polissage sur les diffractogrammes, une analyse par DRX-IR à un angle de 0.2° centrée sur un pic de diffraction du magnésium à 63.8 °, a été réalisée sur deux échantillons ayant subi les polissages sélectionnés. Les résultats présentés sur la Figure 55 mettent en évidence une légère différence entre les deux diffractogrammes, le pic étant plus intense sur l'échantillon poli durant 30 min. Ce temps de polissage a été donc été retenu.

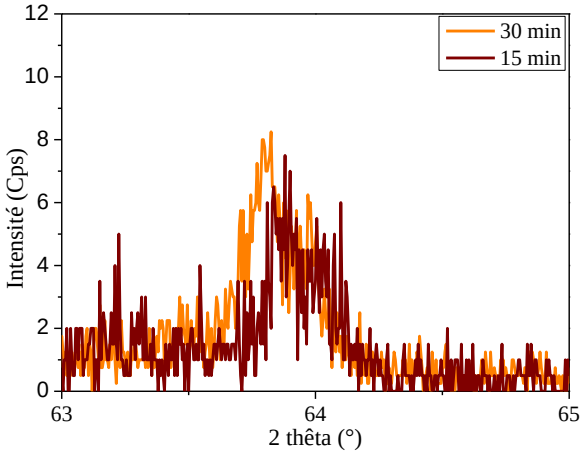


Figure 55 : Diffractogrammes centrés entre 63°et 65° de deux substrats de MgZr polis durant 15 min et 30 min avec une polisseuse vibrante.

I.1.2 Répétabilité des essais de polissage

La répétabilité des essais de polissage a été étudiée. Pour cela, huit échantillons polis suivant PV 30 min ont été analysés par RRX. Les résultats présentés sur la Figure 56 a), montrent (excepté pour l'essai 8) une bonne répétabilité. La Figure 56 b) illustre la comparaison entre un substrat poli selon le protocole sélectionné avec un substrat non poli.

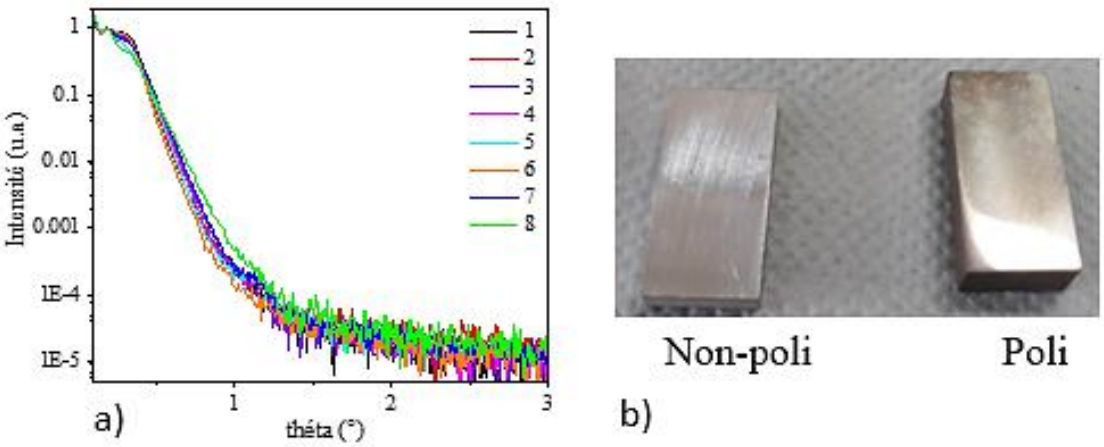


Figure 56 : a) Courbes de réfléctivités des rayons X de 8 substrats de MgZr polis durant 30 min avec une polisseuse vibrante. b) Image d'un substrat de MgZr non poli et poli.

Malgré la bonne répétabilité des données obtenues par RRX, les analyses par DRX-IR mettent en évidence des différences. Même si les diffractogrammes sur la Figure 57 sont globalement proches pour les 8 substrats, des variations d'intensité et des dédoublements de pics sont observables. Ce point fait l'objet de la partie II.

Précisons qu'aucun pic lié à des produits de corrosion (PC) qui auraient pu se former durant le polissage, n'apparait sur les diffractogrammes. Si des PC se sont formés en surface du au contact de

l'échantillon avec l'oxygène présent dans l'atmosphère ambiant, ils sont en faible quantité et/ou amorphe.

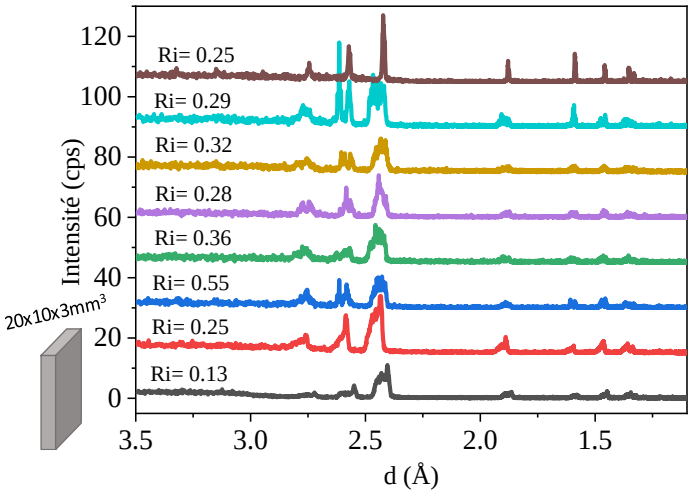


Figure 57 : Diffractogrammes obtenus par DRX-IR de 8 échantillons de MgZr polis selon le protocole retenu où Ri est égal au rapport de l'intensité des pics de diffraction des plans (100) et (101) ; Ri = $I_{(100)}/I_{(101)}$ (voir I.2.2.).

I.1.3 Analyse de la surface du substrat de MgZr poli

Des analyses complémentaires ont été effectuées par M. Odorico (ICSM) afin d'évaluer l'état de surface d'un substrat de MgZr poli selon le protocole PV 30 par microscopique à force atomique (AFM). Alors que l'image de la Figure 58 a) montre la présence de quelques rayures d'une longueur de plusieurs microns, l'image réalisée sur une zone plus petite (250 x 250 nm², Figure 58 a)) indique une rugosité inférieure au nanomètre, ce qui est acceptable pour cette étude. Par endroit, des particules d'une centaine de nanomètre sont observables (Figure 58 c)) .

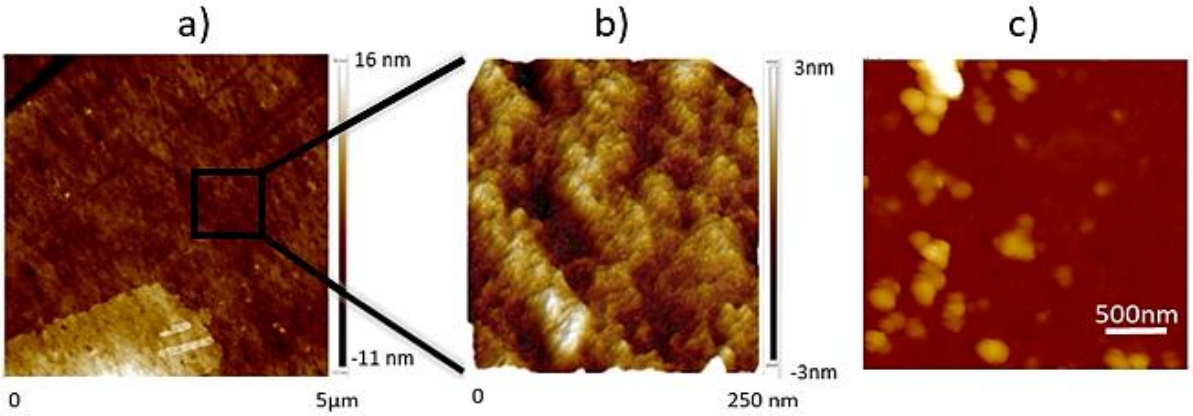


Figure 58 : Cartographie AFM d'un échantillon de MgZr poli à différentes échelles a) 5 x 5 µm² b) 250 x 250 nm² et c) zone présentant des particules. Les valeurs de rugosité sont calculées à partir de b) : Ra : 0.54 nm, Rq :0.43 nm et Rmax : 3.5 nm.

Afin de déterminer la composition et l'origine de ces particules, la surface du substrat a été analysée par MEB (Figure 59 (a) et (b)). Les résultats montrent que les aspérités présentes en surface sont composées de l'agglomération de particules de silice amorphe (large pic à 20° sur le diffractogramme de la Figure 59 (c)). Ces particules de silice proviendraient du polissage final, mettant en œuvre de la silice colloïdale.

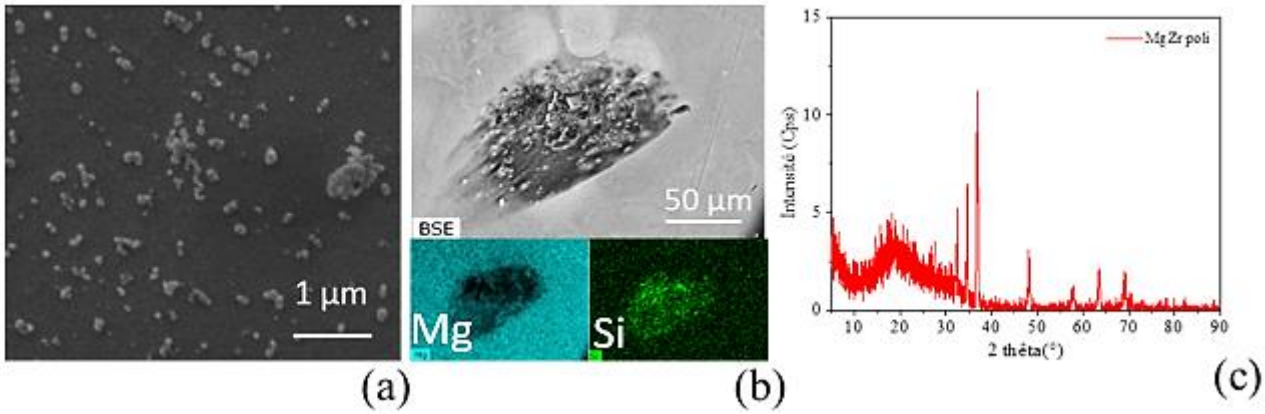


Figure 59 : (a) Image MEB de la surface d'un échantillon de MgZr poli, (b) image d'une zone contenant des particules de silice agglomérées et cartographies EDX du Mg et du Si associées et (c) diffractogramme d'un substrat de MgZr poli obtenu par DRX-IR.

Une partie de ces substrats devant être corrodés dans des solutions porales ayant des pH très basiques (12<pH<13), les particules de silice amorphe pourraient se dissoudre et augmenter les quantités de silice dissoute au sein du lixiviat. Une estimation de la quantité de silice provenant de la dissolution de ces particules a été faite afin d'évaluer un éventuel impact sur le résultat des expériences. Pour cela, un comptage des particules observables sur les images MEB a été réalisé en faisant l'hypothèse que ces particules étaient sphériques et réparties uniformément sur l'ensemble de l'échantillon. Ainsi si toutes les particules de silice étaient dissoutes, cela apporterait une quantité de **8.6 10^{-11} mol** en espèce $Si(OH)_4$ (1 mole de SiO_2 donne 1 mole de $Si(OH)_4$) pour un échantillon de 20x10 mm². En considérant un S/V de 300 cm^{-1} cela représenterait donc seulement **0.02%** de la concentration en espèce $Si(OH)_4$ qui est de l'ordre de **7.10^{-2} mol/L** (thèse de V. Benavent [1]) pour les mêmes géopolymères que ceux utilisés dans cette thèse. La quantité de silice provenant de ces particules en solution est donc négligeable.

Cette étude a permis de valider le protocole de préparation des substrats de MgZr mais aussi de mettre en évidence que des différences sur les diffractogrammes étaient observables d'un échantillon à un autre. La cause possible de ces variations et leurs impacts sont détaillées dans le paragraphe 1.2.

II. Etude du substrat de MgZr par diffraction des rayons X

Cette partie porte sur l'étude des différences observées sur des substrats de MgZr polis. Cette étude permet aussi de fixer les limites d'exploitation des données de diffraction obtenues dans les études présentées dans les chapitres IV, V et VI.

Dans la suite de ce travail, la texture sera définie comme la distribution des orientations cristallographiques des grains (hexagone sur la Figure 60) dans un matériau polycristallin [145].

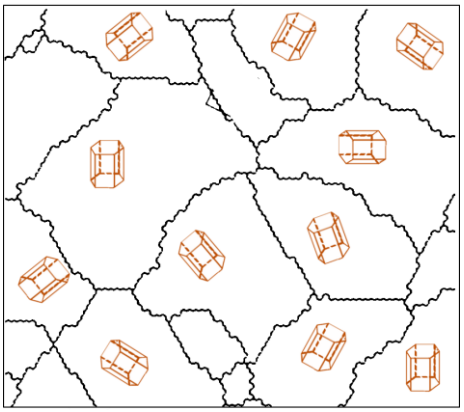


Figure 60 : Description schématique de la texture (orientation des grains) dans le MgZr de structure cristalline hexagonale (adaptée de [146]).

Afin d'étudier la texture du substrat MgZr dans son volume et en surface, la DRX (géométrie Bragg-Brentano) et la DRX-IR ont été utilisées. Ces deux techniques permettent d'analyser des zones de l'échantillon différentes. Une comparaison précise des volumes sondés et les conséquences sur l'interprétation des diffractogrammes sont présentées. Ensuite, les différences observées sur les diffractogrammes des différents substrats du MgZr obtenus en volume et en surface sont discutés.

II.1 Comparaison des techniques de diffraction et description du rapport Ri

II.1.1 Comparaison de la DRX et de la DRX-IR

La caractérisation par diffraction permet d'analyser le réseau cristallin d'un matériau. Les rayons X sondent la surface mais aussi le volume de l'échantillon. En DRX, le volume sondé est important, il sera décrit comme « bulk ». Tandis que la DRX-IR permet de sonder la surface en utilisant un angle incident faible (0.1-2°). La variation de l'angle incident θi que ce soit en DRX où il varie au cours de l'analyse (5-90°) ou en DRX-IR dans lequel il demeure fixe pour chaque diffractogramme, permet de sonder différentes profondeurs de l'échantillon. Il est donc possible de visualiser les déformations du MgZr impactant les diffractogrammes à différentes profondeurs et sur des volumes différents de l'échantillon.

La surface et la profondeur de pénétration varient en fonction de l'angle incident. La Figure 61 illustre le changement du **volume** et de la **zone** analysée dans l'échantillon lorsque l'angle incident θi augmente.

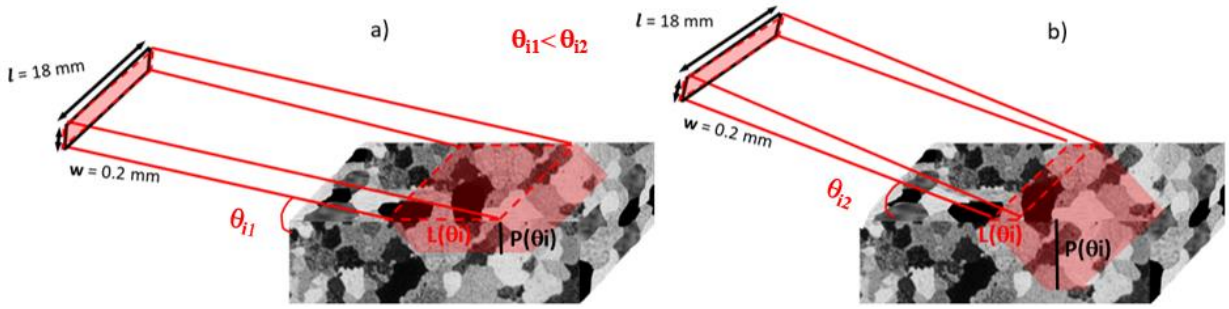


Figure 61 : Schémas définissant la zone analysée par le faisceau des rayons X (rouge) pour deux angles incidents θi a) et b) avec w : largeur de la fente, l longueur de la fente, P(θi) la profondeur de pénétration et $L(\theta i)$ la longueur sondée.

La surface analysée $S(\theta i)$ se calcule à partir de la longueur sondée $L(\theta i)$ (Équation 29) selon l'Équation 30:

$$L\,(\theta i) = w/\tan(\theta i) \qquad \text{Équation 29}$$

avec w la largeur de la fente, c'est-à-dire du faisceau et θi l'angle incident.

$$S(\theta i) = l * L(\theta i) \qquad \text{Équation 30}$$

La profondeur de pénétration $P(\theta i)$ s'exprime en fonction de l'angle incident θi et donc de la distance interréticulaire d (Équation 34) selon l'Équation 31 [135] :

$$P(\theta i) = \frac{\lambda\left[[(\theta i^2 - {\theta_c}^2)^2 + 4\beta^2]^{1/2} + ((\theta i^2 - \theta_c^2)\right]^{1/2}}{4(2^{1/2})\beta\pi} \qquad \text{Équation 31}$$

où λ est la longueur d'onde d'excitation, θ_c l'angle critique [136] pour une réflexion totale (Équation 32) et β le facteur d'absorption lié au matériau [137].

$$\theta_c \approx (2\delta)^{1/2} = 1.6.10^{-3}\ \rho\lambda \qquad \text{Équation 32}$$

où ρ correspondant à la densité du matériau et δ =1-n pour un indice de réfraction n.

Le volume analysé V(θi) peut donc s'écrire selon l'Équation 33 :

$$V(\theta i) = S(\theta i) * P(\theta i) \qquad \text{Équation 33}$$

Lors d'une analyse en DRX avec la géométrie Bragg-Brentano, il est usuel de dire que le volume sondé est constant lors de l'analyse en faisant l'hypothèse d'un matériau homogène et d'une

épaisseur infinie. Cependant, la surface, la profondeur de pénétration et par conséquent le volume sondé varient au cours de l'analyse. Le Tableau 13 illustre la variation de la surface analysée et de son volume en fonction de l'angle θi lors d'une analyse classique par DRX en géométrie Bragg-Brentano les comparant à ceux obtenus lors d'une analyse en DRX-IR. Ainsi, dans le signal de diffraction obtenu par DRX-IR, la surface S (θi) contribue plus que la profondeur de pénétration L (θi) au volume sondé V(θi). Pour la DRX en mode Bragg-Brentano, le volume V(θi) diminue aux grands angles conséquence d'une diminution de la surface plus importante comparée à l'augmentation de la profondeur de pénétration.

Tableau 13 : Longueurs du faisceau L(θi), surfaces S(θi), profondeurs de pénétration P(θi) et volumes V(θi) analysés en fonction de l'angle incident θi par DRX et DRX-IR pour une largeur de fente l = 18 mm, une ouverture w = 0.2 mm et à 8 keV.

	DRX-IR		**DRX**				
$\boldsymbol{\theta i}$ (°)	0.1	1	5	15	35	65	85
L ($\boldsymbol{\theta i}$) (mm)	114.6	11.5	2.3	0.7	0.3	0.1	0.02
P ($\boldsymbol{\theta i}$) (µm)	4.10^{-3}	2.5	12.8	38.2	84.8	134.1	147.3
S ($\boldsymbol{\theta i}$) (mm²)	2062.6	206.2	41.1	13.4	5.1	1.6	0.3
V ($\boldsymbol{\theta i}$) (mm³)	8.3	511.4	526.1	511.9	432.5	214.6	44.2

Pour résumer, l'analyse par DRX géométrie Bragg-Brentano permet de sonder l'échantillon dans son volume et ce volume analysé diminue en fonction de θi. L'analyse par DRX-IR permet de sonder un volume d'échantillon plus proche de la surface. Ce volume et la fraction de matériau de ce volume analysés augmentent en fonction de θi. Cette différence de volume de la zone analysée sera prise en compte pour l'interprétation des résultats présentés ci-dessous.

Par la suite, les diffractogrammes seront présentés selon l'intensité diffractée en fonction de la distance interréticulaire d afin de pouvoir discuter plus aisément les données acquises avec des rayons X de différentes énergies (8 keV (KαCu) pour la DRX-IR réalisée à l'ICSM et 27 keV pour celle réalisée à l'ESRF). La distance interréticulaire d(Å) s'exprime en fonction de l'angle θ et dépend de la longueur d'onde λ des rayons X suivant la relation de Bragg (Équation 34) :

$$d = \frac{\lambda}{2sin\theta}$$ Équation 34

II.1.1.1 Description du rapport Ri

Afin de simplifier les comparaisons entre chaque diffractogramme, un rapport d'intensité Ri (Équation 35) a été défini entre les intensités des pics correspondant aux plans (100) et (101) [147] :

$$R_i = \frac{I_1}{I_3} \qquad \text{Équation 35}$$

Avec I_1 et I_3 les intensités respectives des pics correspondant aux plans (100) et (101) de la maille hexagonale compacte (HCP) du Mg. Dans le cas du magnésium pur, la valeur de Ri obtenu à partir de la fiche JCPDS est Ri= 0.24 (Figure 62).

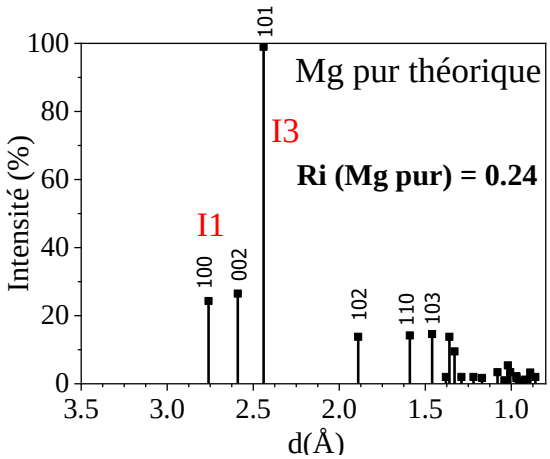


Figure 62 : Diffractogramme de référence du Magnésium pur donnée par la fiche ICDD-JCPDS No. 01-082-9643.

Les pics liés au magnésium sur les diffractogrammes de l'alliage MgZr (Figure 63) présentés dans cette partie, sont décalés par rapport au magnésium pur (Figure 62). Ceci est dû à l'ajout de 0.5 % massique de Zirconium au sein de la maille (HCP) du Magnésium qui modifie légèrement les paramètres de mailles. Des inclusions métalliques de Zr peuvent aussi se former dans l'alliage [72] mais n'ont pas été détectées dans les analyses. Le rapport Ri varie selon le substrat. Pour un des substrats non poli prélevé au sein du barreau de MgZr, le rapport Ri est différent Ri =0.46 (Figure 63).

Compte tenu de la légère différence des valeurs de Ri entre MgZr non poli et Mg, il est possible que le barreau possède une texture due à la présence de grains possédant des orientations cristallines anisotropes provenant du procédé de fabrication du barreau.

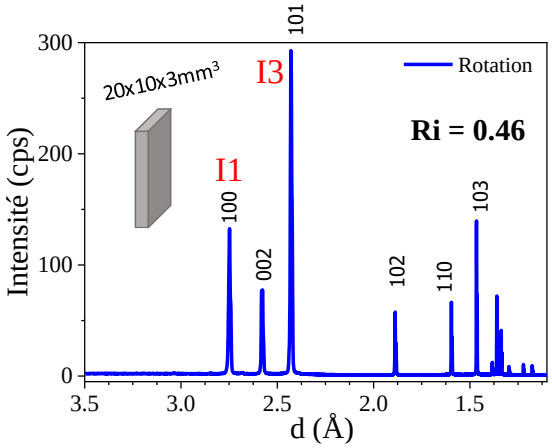


Figure 63 : Diffractogramme obtenu pas DRX d'un échantillon de MgZr non poli en rotation.

II.2 Etude de la texture au sein des substrats de MgZr

Afin d'étudier la texture du barreau de MgZr (« bulk »), deux séries d'analyses sur des substrats de MgZr polis ont été réalisées par DRX.

II.2.1 Mise en évidence de la texture d'un substrat de MgZr

La première série de mesure a consisté à analyser un substrat positionné selon des angles différents ou en rotation, par rapport au faisceau incident de rayons X afin de déterminer si les grains de l'alliage présentaient une orientation préférentielle (Figure 64). Précisons, que les dédoublements de pic observés sur les zooms, Figure 64 b) et c), ne sont pas liés à l'échantillon mais à la diffraction associée à la raie Kα2 du rayonnement émis par la source (anode cuivre) qui n'est pas filtrée sur l'appareillage utilisé.

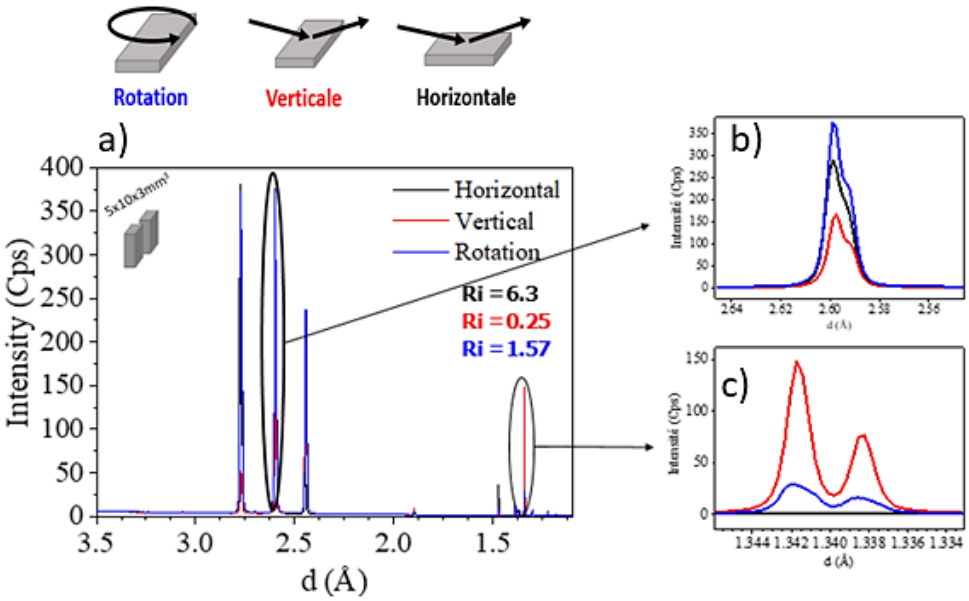


Figure 64 : a) Diffractogrammes DRX d'un substrat de MgZr de 5x10 mm² analysé suivant 3 positions. Zooms sur les pics b) 2.60 Å et c) 1.342 Å.

Les diffractogrammes présentés sur la Figure 64 ne sont pas exactement identiques. La valeur des rapports Ri varie entre 0.25 et 6.3, ce qui montre que l'orientation des grains analysés n'est pas isotrope au sein du substrat. L'analyse par rotation permet de moyenner les différentes orientations des grains.

II.2.2 Homogénéité entre deux substrats de MgZr

La deuxième série d'analyse a consisté à caractériser l'homogénéité de deux substrats. Pour cela deux échantillons de même taille (10 x 10 x 3 mm^3) ont été découpés dans le barreau et analysés par DRX en rotation, position verticale et position horizontale (Figure 65).

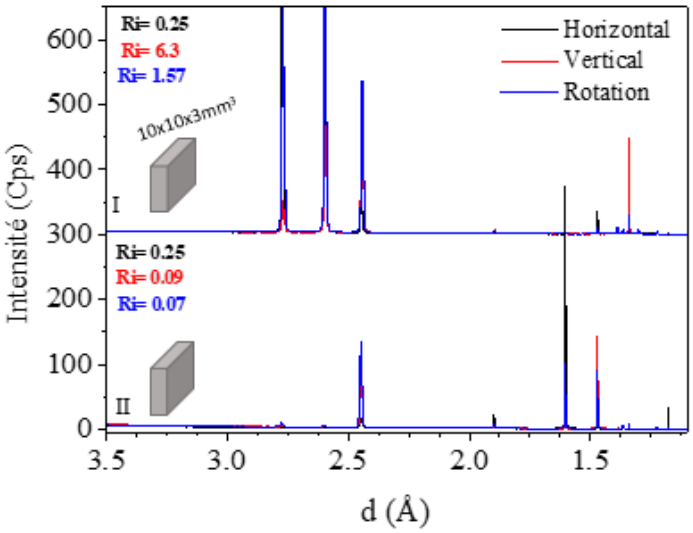


Figure 65 : Diffractogrammes DRX de 2 échantillons de même taille 10 x 10 x 3 mm^3 provenant du même barreau et analysés dans différentes positions.

Les résultats montrent que les Ri sont différents ce qui indique ici aussi que la texture des substrats n'est pas homogène et qu'il existe donc différentes distributions d'orientations cristallines des grains d'un substrat à l'autre. Ces résultats montrent ainsi que chaque substrat présente une texture spécifique.

Pour la suite de cette étude, il sera donc nécessaire de ne comparer que des analyses réalisées sur le même échantillon. De plus, la meilleure façon de faire cette analyse est de mettre l'échantillon en rotation, ce qui permet de moyenner l'influence des orientations cristallines sur le résultat. Toutefois, cette mise en rotation de l'échantillon n'est pas réalisable par DRX-IR. Il sera donc important d'analyser l'échantillon dans la même position.

Les résultats obtenus ici amènent donc à s'interroger sur l'origine des différences observables sur les diffractogrammes. L'inhomogénéité observée d'un échantillon à l'autre peut venir de plusieurs facteurs : de la texture même du barreau suite à sa mise en forme, d'une analyse locale et/ou être en

lien avec la préparation de l'échantillon (découpe et polissage) [148,149]. Ce point est discuté ci-dessous.

II.2.3 Origine de la texture des substrats de MgZr

Le barreau présente une texture qui peut provenir de sa fabrication, de sa mise en forme mais également de son usinage [150–153]. A titre indicatif, la gaine réelle présente également une texture spécifique certainement induite suite à son usinage sous forme d'ailette et de tube (Annexe 3 : Chapitre III).

Même si la présence d'une texture au sein du barreau parait être l'hypothèse la plus probable pour expliquer les différentes textures des substrats, la préparation des échantillons peut aussi y contribuée. En effet, d'après plusieurs publications, le tronçonnage et le polissage ont un impact sur la texture et la microstructure des alliages de magnésium sur une profondeur qui varient en fonction du type de machines utilisées [154,155]. Les auteurs révèlent des profondeurs impactées allant de la dizaine de micromètre jusqu'à 150 µm pour le tronçonnage avec des disques de découpe [147,155] et de 20 à 100 µm pour le polissage [154,156]. De plus lors du polissage, des macles peuvent apparaitre dans l'échantillon [148] induisant également des changements d'intensité des pics de diffraction [149,157]. Ces résultats sont comparables à ceux observés dans les échantillons de MgZr même s'ils restent à confirmer puisque les conditions de l'analyse et l'homogénéité de l'alliage de magnésium dont les échantillons sont issus ne sont pas connues.

Les échantillons de MgZr ont été découpés à l'aide d'un fil diamanté et non par un disque ce qui devrait normalement réduire les modifications de surface. Ensuite, le polissage permet de réduire l'effet du tronçonnage et de l'usinage en enlevant une dizaine de micromètres de matériaux déformés lors des différentes étapes de préparation. Cependant, il peut également provoquer des déformations comme l'apparition de macles et/ou de l'écrouissage à la surface des échantillons.

Au vue de ces informations, il est nécessaire de comparer les diffractogrammes obtenus par DRX-IR de la surface des substrats de MgZr polis avec ceux analysés par DRX afin d'estimer l'effet des opérations de tronçonnage et de polissage.

II.3 Comparaison du volume et de la surface des substrats de MgZr

Afin de comparer la texture de surface et celle plus en profondeur des substrats de MgZr polis, un substrat de MgZr de 10 x 10 x 3 mm^3 a été analysé par DRX et DRX-IR (Figure 66). L'analyse en rotation par DRX-IR n'étant pas possible, la comparaison des diffractogrammes est réalisée pour une position donnée. Précisons, que le dédoublement visible en DRX-IR, ici, est lié au matériau car l'appareil utilisé pour les analyses en DRX-IR possède un filtre pour couper la 2ème $K\alpha_2$ du cuivre.

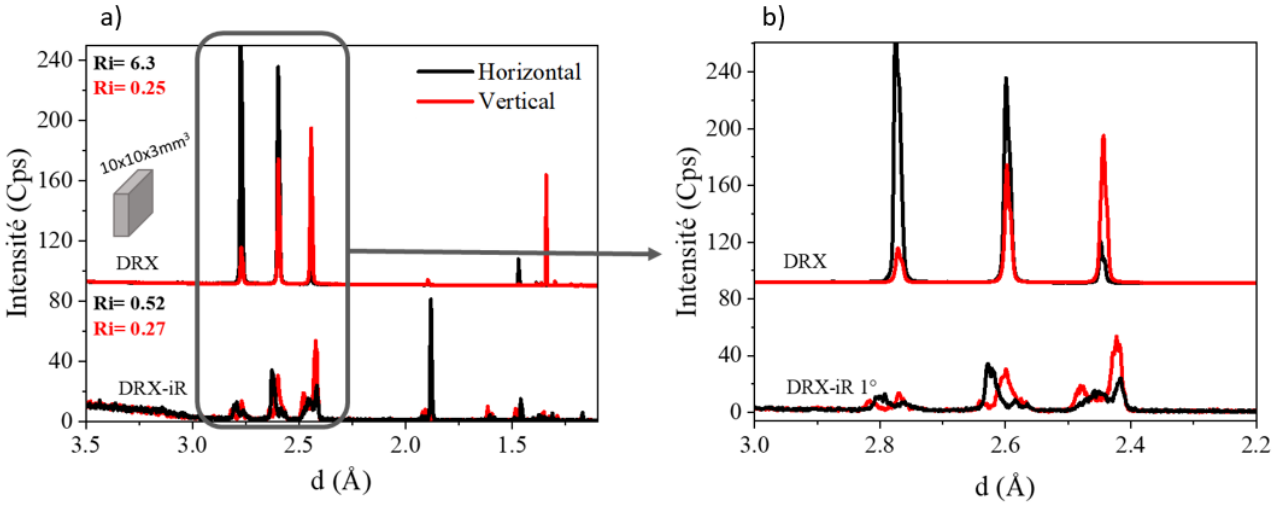


Figure 66 : a) Diffractogrammes obtenues par a) DRX et DRX-IR à θi = 1° d'un substrat de MgZr de 10 x 10 x 3 mm^3 et b) zoom entre 3 Å et 2.2 Å.

La Figure 66 met en évidence plusieurs différences entre les diffractogrammes. D'une part, les rapports Ri sont différents selon si l'analyse est en surface (DRX-IR) ou en profondeur (DRX). Comme il a été présenté précédemment (Tableau 13), le volume sondé durant l'analyse DRX et différente de celui analysé en DRX-IR ce qui expliquerai les différentes valeurs des Ri. D'autre part, les dédoublements des pics observables sur la Figure 66 (b) montrent des déformations cristallines du substrats en surface.

Ainsi, dans cette thèse afin d'étudier l'évolution de la surface du MgZr durant sa corrosion, il sera nécessaire de conserver la même position lors des analyses DRX-IR puisque l'échantillon ne peut pas être mis en rotation durant cette analyse.

Par la suite, afin d'évaluer l'ampleur des modifications de la texture de surface des substrats de MgZr lors de leur préparation, une démarche similaire à celle présentée dans le paragraphe 1.2.2 a été appliquée pour les échantillons analysés par DRX-IR.

II.4 Etude de la texture de surface des substrats de MgZr – Influence de la découpe et du polissage

II.4.1 Homogénéité de la surface entre des substrats de MgZr

Cette série de mesure a permis de vérifier si la surface des substrats était comparable et de déterminer si la découpe des échantillons influençait l'orientation cristalline de surface en analysant différentes tailles d'échantillons. Pour cela, 6 et 8 substrats de MgZr de 5 x 10 x 3 mm^3 et 20 x 10 x 3 mm^3 ont été analysés en position verticale à θi =1° (Figure 67).

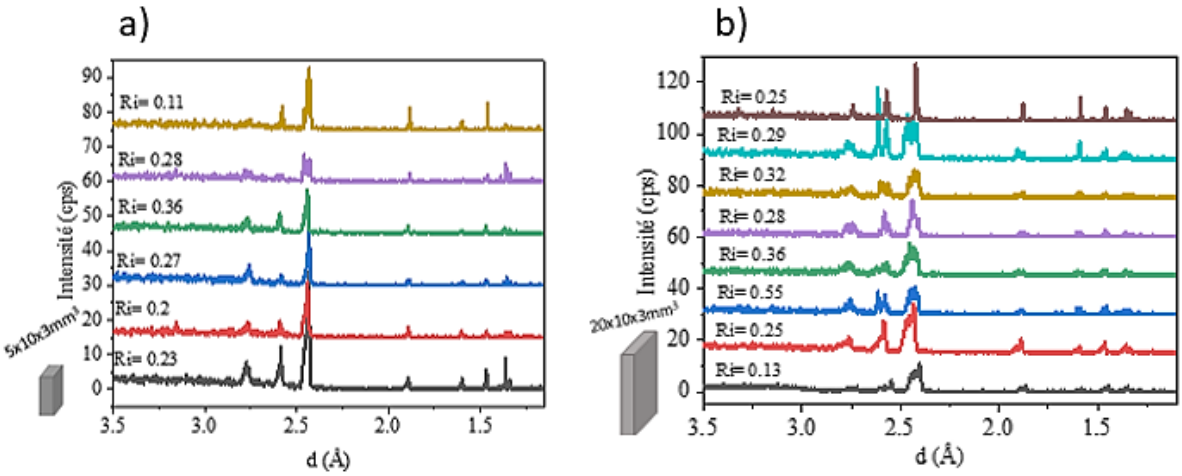


Figure 67 : Diffractogrammes DRX-IR à θi =1° de a) 6 substrats de MgZr de tailles 5x10x3mm^3 et de b) 8 substrats de MgZr de tailles 20 x10 x3mm^3 analysés en position verticale.

Ces analyses présentent globalement des diffractogrammes et des rapports Ri proches quel que soit l'échantillon, les variations d'intensité et les dédoublements des pics observables d'un échantillon à l'autre montrent que la surface des différents substrats n'est pas en toute rigueur comparable**.** Il semblerait aussi que les diffractogrammes des échantillons de 20 x 10 x 3 mm^3 présentent plus de dédoublement de pic. Il s'avérerait donc que la taille de l'échantillon, qui est en relation directe avec le volume d'analyse et le nombre de grains analysés, impacte les diffractogrammes et que chaque échantillon présente une orientation cristalline spécifique en DRX-IR. Ce point est discuté ci-dessous.

II.4.2 Impact du volume analysé et de la préparation des substrats de MgZr de différentes tailles

Cette deuxième série d'analyse a permis d'étudier l'influence couplée de l'impact de la préparation des substrats et du volume sondé. Comme cela a été explicité dans le paragraphe II.1, le volume analysé dépend de l'angle incident et bien sûr de la taille de l'échantillon.

Afin de déterminer l'impact que peut avoir le volume sondé sur le diffractogramme, le nombre de grains analysés a été déterminé pour chaque taille de substrat. En faisant l'hypothèse que les grains

de MgZr sont sphériques et possèdent un rayon R de 0.1 mm (Neyco), le nombre de grains analysés N(θi) peut donc s'exprimer ainsi (Équation 36) :

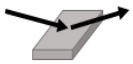
$$N(\theta i) = \frac{V(\theta i)}{Vgrain}$$ Équation 36

avec $Vgrain$ le volume d'un grain $Vgrain = \frac{4}{3} * \pi * R^{3}$, $N(\theta i)$ s'exprime alors de la manière suivante (Équation 37) :

$$N(\theta i) = \frac{3}{4} * \frac{w * l * P(\theta i)}{tan(\theta i) * \pi * R^3}$$ Équation 37

Les nombres de grains analysés en fonction du volume sondé à 1° $N(1°)$ pour chaque taille d'échantillon sont donnés dans le Tableau 14. La surface $S(1°)$ change pour chaque taille d'échantillon : les échantillons de taille 5 x 10 x 3 mm^3 et 10 x 10 x 3 mm^3 sont plus petits, en longueur et en largeur, que la surface illuminée par le faisceau et l'échantillon 10 x 20 x 3 mm^3 est plus large dans la position verticale (20 mm) que la largeur du faisceau (18 mm) mais plus petit que la longueur L(1°).

Tableau 14 : Surfaces S(1°), volumes V(1°) et nombre de grains analysés N(1°) par DRX-IR d'un substrat de MgZr en position verticale avec un angle incident de 1° soit L(1°) = 11.45 µm, P(1°) = 2.5 µm, l = 18 mm, w = 0.2 mm et à 8 keV.

Substrats  Verticale	5 x 10 x 3 mm^3	10x10x3 mm^3	20 x 10 x 3 mm^3
Nombre de découpe	3	2	1
S(1°) (mm²)	206.1	206.1	206.1
Surface de l'échantillon illuminée (mm²)	50	100	180
V(1°) (mm^3)	0.125	0.25	0.45
N(1°)	30	60	107

Ces résultats montrent que plus l'échantillon est grand, plus le nombre de grains sondés augmente. Par conséquent, si les substrats de différentes tailles subissent des déformations et/ou des contraintes similaires lors de leur préparation, alors d'un point de vue statistique, l'ampleur de ces modifications devraient augmenter avec le nombre de grain et donc la taille de l'échantillon. Dans notre cas, l'intensité du signal diminue avec la taille de l'échantillon et des modifications de pics, différentes d'une taille de substrat à l'autre, sont observables comme l'illustre la Figure 68. C'est l'échantillon le plus grand qui présente le plus de pics dédoublés. Ce phénomène n'est pas dû au nombre de découpe puisque cet échantillon n'en a subi qu'une seule, mais s'explique par le nombre

plus important de grains de MgZr analysés. Ainsi, l'essentiel des déformations seraient induites par le polissage.

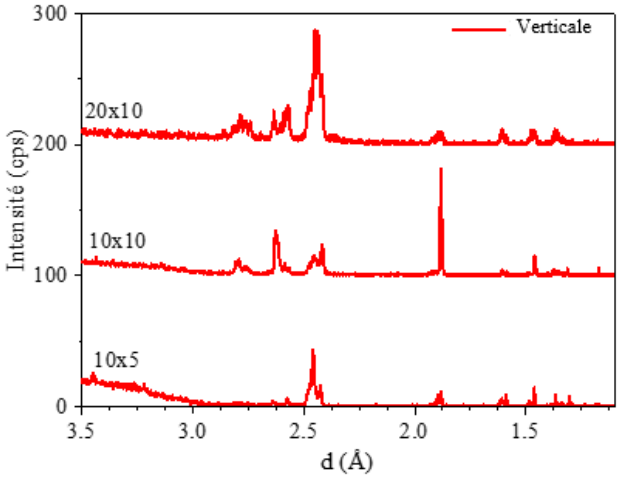


Figure 68 : Diffractogrammes DRX-IR à 1° de 3 susbtrats de taille 20 x 10 x 3 mm^3, 10 x 10 x 3 mm^3 et 5 x 10 x 3 mm^3 analysés en position verticale.

Afin d'évaluer la profondeur de MgZr impactée par le polissage, l'étude suivante a été réalisée.

II.4.3 Evolution des substrats de MgZr en fonction de la profondeur

Afin de déterminer la profondeur de MgZr impactée par le polissage, les substrats de MgZr ont été analysés à différentes profondeurs. Pour cela, les analyses par DRX-IR ont été réalisées à plusieurs angles incidents comme cela est illustré sur le schéma de la Figure 69 a). Ces caractérisations ont été réalisées à l'ESRF (BM32) puisque les hautes énergies des Rayons X à 27 keV permettent de sonder plus en profondeur pour le même angle incident, qu'avec un appareil disponible en laboratoire à 8 keV. La Figure 69 b) présente les différentes valeurs de profondeur de pénétration utilisées [138] dans cette expérience réalisée à 27 keV et les compare avec celles atteignables avec un appareil de laboratoire à 8 keV.

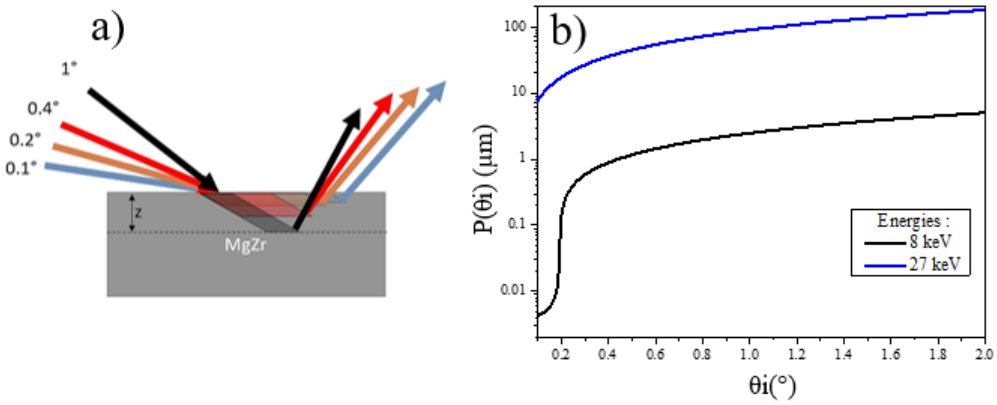


Figure 69 : a) Schéma illustratif du changement de profondeur de pénétration P en fonction de l'angle incident et b) graphique montrant les différentes profondeurs de pénétration P(θi) à différentes énergies : 8 keV et 27 keV dans du MgZr en fonction de l'angle incident.

Un échantillon de 5 x 10 x 3 mm^3 a été analysé à 0.1, 0.2, 0.4 et 1° en position horizontale par DRX-IR. En supposant que l'échantillon est essentiellement composé de MgZr, avec ces angles incidents, les profondeurs d'échantillon sondées sont comprises entre 7.8 et 90 µm ce qui est proche de la profondeur sondée par DRX comprise entre 13 µm et 147 µm à 8 keV (Figure 69 b), Tableau 13 et Tableau 15). Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 70.

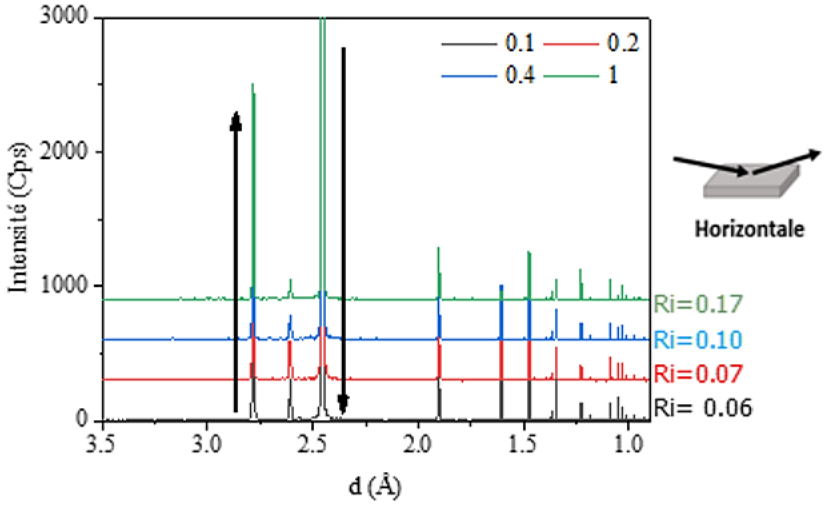


Figure 70 : Diffractogrammes d'un substrat de MgZr de 5 x 10 x 3mm^3 analysé avec une énergie de 27 kev (ESRF) à différents angles incidents : 0.1°, 0.2°, 0.4° et 1°.

Ces diffractogrammes montrent que le Ri est constant sur une profondeur allant jusqu'à 17.2 µm (0.2°) puis augmente. Ensuite, certains pics se dédoublent comme cela est illustré avec les pics à 2.60 Å (d_{002}) et à 1.050 Å (d_{210}) présentés sur la Figure 71. Ceci atteste d'une déformation de la structure cristalline en fonction de la profondeur.

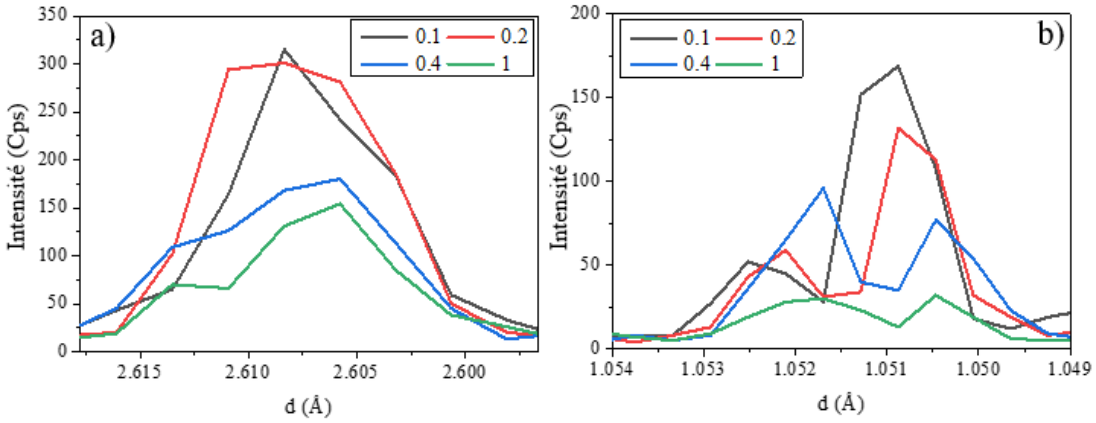


Figure 71 : Zooms du diffractogramme du MgZr analysé à différents angles incidents a) sur le pic à 2.60 Å (d_{002}) et b) sur celui à 1.050 Å (d_{210}).

Ce résultat est à relier aux nombres de grains analysés et à leurs localisations comme discuté précédemment et présenté dans le Tableau 15. En effet, plus l'angle augmente, plus la contribution des grains de surface au signal de diffraction diminue et les grains analysés sont essentiellement des

grains localisés en profondeur. Tout ce qu'il est possible de conclure suite à ces résultats, c'est que s'il y a une déformation de la phase hexagonale du MgZr elle est située dans une zone de 7.8 µm de profondeur.

Tableau 15 : Profondeur de pénétration P(θi), Surfaces S(θi), volumes V(θi) et nombre de grains analysés N(θi) par DRX-IR (ESRF) sur un substrat de MgZr en position verticale et à 27 keV. Avec l(faisceau) =0 .7 mm – w = 0.04 mm - R(grain) = 0.1 mm (données par Neyco) pour un échantillon de 5 x 10 x 3 mm^3 analysé en position verticale.

Angle incident (°)	**0.1**	**0.2**	**0.4**	**1**
L (θi) (mm)	22.91	11.45	5.73	2.29
L (θi ,Taille échantillon) (mm)	10	10	5.73	2.29
P(θi) (µm)	7.8	17.2	35.4	90
S(θi) (mm^2)	7	7	4	1.6
V(θi) (mm^3)	0.055	0.12	0.142	0.144
N(θi)	13	29	34	34
Ri	0.06	0.07	0.10	0.17

III. Discussion

Toute cette étude a pu mettre en évidence deux points important. Premièrement, le barreau de MgZr présente une texture c'est à dire un ensemble de grains ayant des orientations cristallines différentes. Ceci pourrait être liés aux inclusions de Zr, présentes au sein de l'alliage, qui peuvent ne pas être homogènes [71]. Sachant que le zirconium permet de limiter la croissance des grains de magnésium [66], il est possible que cela influe également sur l'orientation des grains et donc les diffractogrammes. Cela pourrait être également apparaitre lors des étapes de mise en forme du barreau comme l'extrusion ou le laminage des déformations et textures peuvent apparaitre. Deuxièmement, la préparation des substrats de MgZr impacte les diffractogrammes obtenus en incidence rasante. Ces différences proviennent de défauts apparaissant dans le MgZr. En effet, le magnésium est un métal ayant une structure hexagonal compacte (HCP) le définissant comme un matériau susceptible aux stress mécaniques en compression et en élongation [158,159]. Cette propriété peut entrainer des glissements et des dislocations majoritairement suivant l'axe c [160].

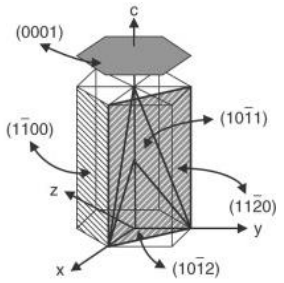


Figure 72 : Schéma de la maille hexagonale compact du magnésium avec ses différents plans [62].

Des macles mécaniques peuvent être également formées par l'application d'une pression (tension ou compression) [159–161] pouvant survenir lors de la découpe et du polissage [162]. Ce phénomène de formation d'une macle se produit lorsqu'un cristal est cisaillé de façon homogène. Une interface (joint de macle) se créée alors et s'ensuit une réorganisation cristallographique qui minimise les contraintes engendrées par la formation de ce défaut [163]. Ce qui a pour effet en partie de créée de nouvelles orientations cristallines.

Le Tableau 16 [164] résume les défauts pouvant modifier la structure de l'alliage de Magnésium et leurs impacts sur les différentes aberrations observées sur les diffractogrammes de diffraction des rayons X pouvant être présents dans cette étude. Les modifications observées ici sur les diffractogrammes en surface (X) ou dans le « bulk » (O) du substrat de MgZr sont aussi indiquées dans ce tableau.

Tableau 16 : Différents types d'aberration de pics et leur possible explication [164] O visible en DRX, X visible en DRX-IR dans cette étude.

Source de la déformation	Aberrations possible des pics de diffraction X Source de la déformation			
	Décalage X	Elargissement O-X	Asymétrie O-X	Forme O-X
Dislocation	-			-
Macles (twin)				
Micro stress	-		-	-
Joint de grains			-	-
Hétérogénéité chimique				-
Précipités et inclusions	-	-		
Stress interne		-	-	-
Défaut empilement de la structure HCP				
Taille des cristaux				

Les résultats obtenus en DRX et DRX-IR laissent penser que plusieurs types de déformations sont présentes au sein des substrats de MgZr. Les substrats ont certainement subi en surface des stress internes, des dislocations et des macles directement liés aux actions de polissage. De plus des hétérogénéités chimiques ainsi que des défauts d'empilements de la structure peuvent être induit par le mode de fabrication de l'alliage et donc seront visibles dans le « bulk ». La contribution de la surface endommagée évolue en fonction de la profondeur analysée et donc sur le signal de diffraction en profondeur. Par conséquent, les différences des diffractogrammes en DRX peuvent provenir en partie des déformations des grains de surface et également du fait que le barreau présente une texture.

IV. Conclusion

Cette première étude a permis de mettre en évidence les conditions de préparation et d'analyse par diffraction des substrats de MgZr qu'il est nécessaire d'utiliser lors des expériences de corrosion à long terme réalisées dans cette thèse. Ces conditions optimales sont nécessaires pour parvenir à interpréter les diffractogrammes de manière rigoureuse. Ces conditions sont les suivantes :

- Chaque échantillon présentant une texture, il sera nécessaire de caractériser le même échantillon lors d'une expérience de corrosion;
- La taille du substrat devra être à minima de 10 x 20 x 3 mm^3 afin d'analyser un nombre de grains suffisant pour avoir une analyse plus représentative par DRX-IR;
- La même position de l'échantillon lors des analyses par diffraction devra être conservée.

Ensuite, ces résultats ont permis de montrer les limites d'interprétation des diffractogrammes au regard de la texture des substrats de MgZr. Pour les analyses par DRX-IR, il ne sera pas possible de déterminer précisément les vitesses de corrosion du MgZr à partir des pics de la structure cristalline du MgZr au cours de la corrosion sur le long terme et ceci pour trois raisons en lien avec le volume analysé constant pour un angle donné. Tout d'abord, la texture spécifique à chaque substrat de MgZr varie en fonction de la profondeur. Ensuite, la formation de PC n'est pas isovolumique, c'est-à-dire que les PC ne se forment pas forcement dans le même volume que le volume occupé initialement par le MgZr, le $Mg(OH)_2$, principal PC, se formant de manière expansif [92,165]. De plus, la corrosion des alliages conduit en général à des interfaces de corrosion rugueuses à l'échelle micrométrique [93,165] pouvant perturbées le faisceau réfléchit en DRX-IR.

Néanmoins, lors de l'analyse par DRX-IR, le réglage étant effectué à l'interface air/PC, il sera possible de voir l'évolution de l'épaisseur des PC au cours du temps. Ainsi, dans la suite de cette thèse, seule la DRX-IR sera utilisée.

Pour conclure, la DRX-IR sera exclusivement utilisée pour détecter la formation de PC cristallins. Compte tenu des variations d'intensité relative des pics liés à la texture des substrats, dont les origines ont été discutées dans ce chapitre, il ne sera pas possible d'utiliser les résultats de DRX-IR pour évaluer quantitativement des vitesses de corrosion sur le long terme.

Chapitre IV : Etude de la corrosion du MgZr en solution porale

Ce chapitre présente deux expériences permettant d'étudier l'impact des solutions porales extraites des géopolymères (Chapitre 2 I.2) sur la corrosion du MgZr et notamment, de mettre en évidence l'effet de la présence d'un inhibiteur de corrosion.

La première expérience consiste à étudier l'évolution de la surface du MgZr par DRX-IR *in situ* sur les premières heures de corrosion. La deuxième consiste à déterminer l'évolution des produits de corrosion (PC) au cours du temps *ex situ* en utilisant une approche de caractérisation multi-échelle.

Dans ce chapitre, seuls les résultats relatifs à la corrosion du MgZr dans les solutions porales de référence SP-12.5 et NaF-SP-12.5 sont présentés. Les résultats provenant de la corrosion du MgZr dans les autres solutions porales sont présentés en Annexe 4 : Chapitre IV.

I. Expérience 1 : caractérisation *in situ* de la corrosion du MgZr en solution porale aux premiers instants

I.1 Description de l'expérience

L'évolution de la surface des substrats de MgZr (5x10x3 mm^3) dans les solutions porales SP extraites des géopolymères GP-12.5 et NaF-GP-12.5 (**1**Na_2O-**3.96**SiO_2-**1**AlO_2-**12.5**H_2O sans et avec NaF), respectivement appelées : SP-12.5 et NaF-SP-12.5 à un rapport S/V=1 cm^{-1} (rapport de la surface de MgZr S en contact avec un volume de solution V) a été caractérisée *in situ* par DRX-IR à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) sur la ligne BM32 à 27 keV (X « durs ») durant quelques dizaines d'heures. L'utilisation de ces rayons X, très énergétiques, permet de réaliser des analyses au travers de la solution porale et de collecter des données sur de courtes durées, environ 15 min par position angulaire. Les durées d'analyses étant courtes, il est alors possible de réaliser une étude de la cinétique de corrosion.

Il est important de préciser que le phénomène de radiolyse de l'eau peut avoir lieu sous irradiation X à haute énergie. Par exemple avec une énergie de 20 keV, la dose intégrée est de 60 Gy en 2h sur des cellules de petites tailles et un petit volume de solution [166]. Cette dose est relativement faible. Dans le cas de notre expérience, l'épaisseur de solution localisé au-dessus de l'échantillon supérieure à 1 cm est suffisamment importante pour limiter la radiolyse de l'eau à l'interface MgZr/solution. Par la suite ce phénomène a été négligé.

Pour cela, les échantillons ont été placés sur un porte-échantillon (Figure 73 a)) en présence de la solution porale. Ce porte échantillon a ensuite été positionné dans une deuxième cellule permettant de réaliser les analyses sous gaz inerte afin d'éviter la carbonatation de la solution (Figure 73 b) et c)).

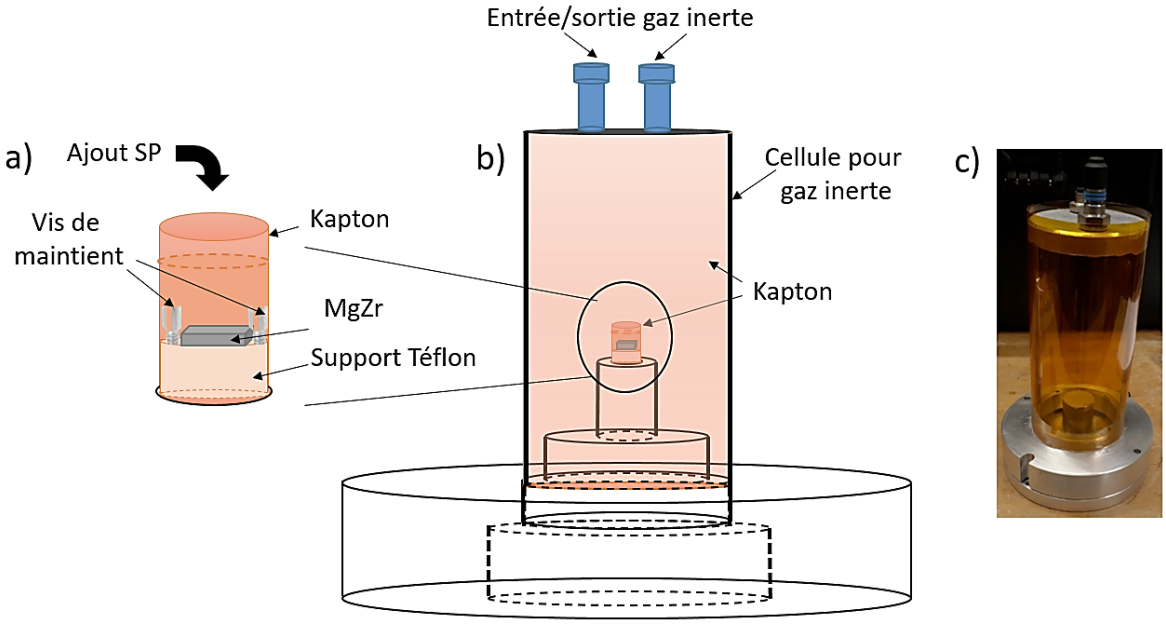


Figure 73 : Schémas du système complet utilisé pour l'analyse *in situ* du MgZr en solution porale a) porte-échantillon, b) deuxième cellule permettant de maintenir une atmosphère en gaz inerte et c) photographie de l'ensemble.

La position des échantillons est réglée avant l'ajout de la solution porale selon le protocole présenté en Annexe 4 : Chapitre IV-I. Les diffractogrammes ont été mesurés à θ_i = 0.1°, 0.2°, 0.4° et 1° afin d'analyser des profondeurs de pénétration allant de 7.8 à 90 µm. Les analyses ont été réalisées sur les premières heures sans changer le réglage de la position entre chaque nouvelle mesure. Les dernières échéances d'analyse, à 22 h et 33 h pour les expériences en solution porale SP-12.5 et NaF-SP-12.5 respectivement, ont été réalisées après avoir réalisé un nouveau réglage en tenant compte de la position précédente.

I.2 Evolution des diffractogrammes au cours du temps

La Figure 74 présente les diffractogrammes obtenus par DRX-IR *in situ* au cours des premières heures de la corrosion de substrats de MgZr en solution porale SP-12.5 (Figure 74 a)) et NaF-SP-12.5 (Figure 74 b)). Les diffractogrammes nommés « substrat » ont été réalisés avant l'ajout de la solution. Le démarrage des cinétiques est représenté par le temps t0. Les différences observées entre les diffractogrammes des différents substrats ont été expliquées dans le Chapitre 3.

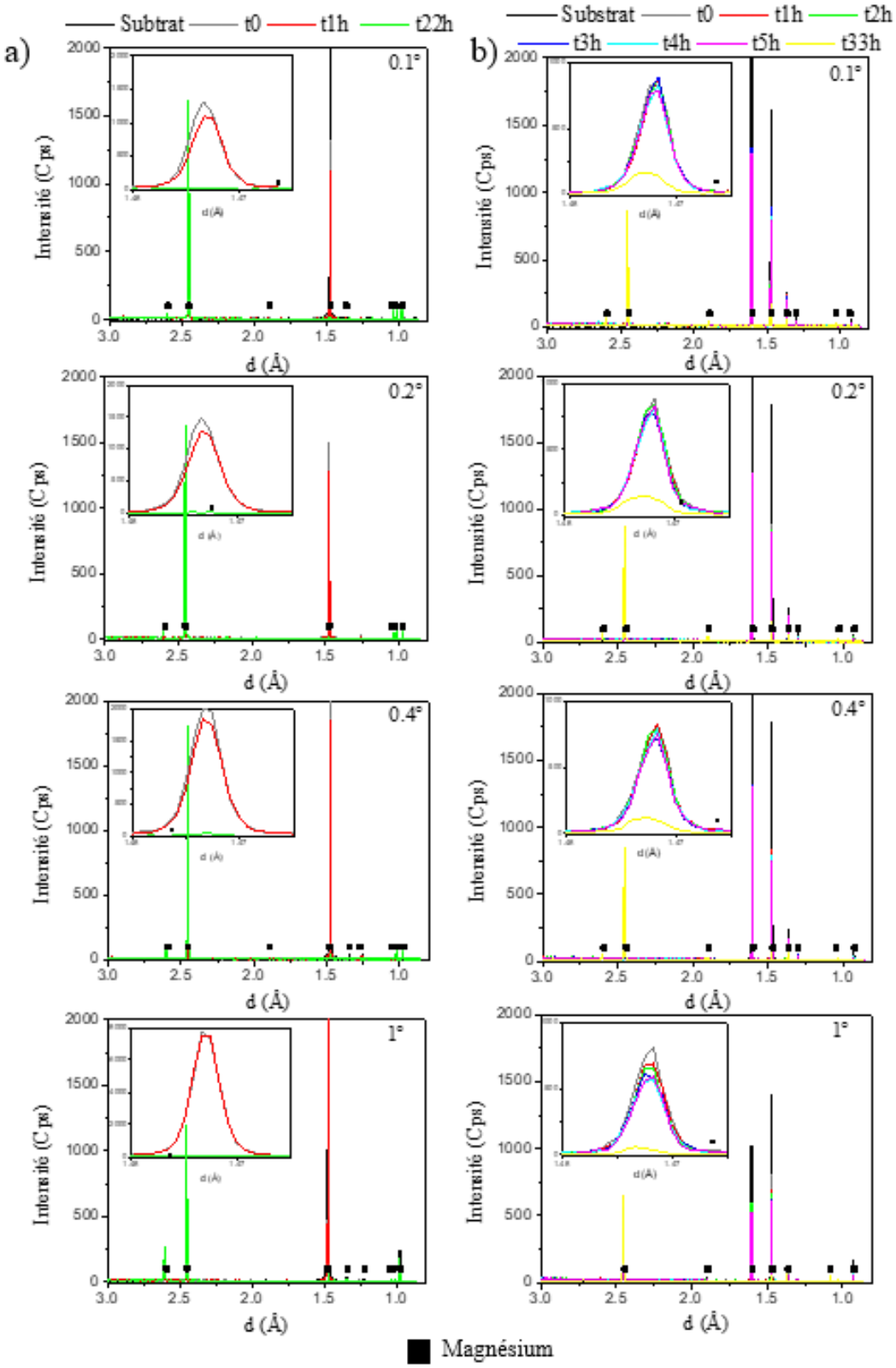


Figure 74 : Evolutions des diffractogrammes obtenus par DRX-IR *in situ* à différents angles incidents (0.1°, 0.2°, 0.4° et 1°) de substrats de MgZr en solution porales a) SP-12.5 et b) NaF-SP-12.5 à S/V = 1 cm^{-1}.

Ces résultats montrent une diminution des pics attribués au Mg. Cependant aucun pic correspondant à des PC n'est observable. Si des PC sont formés, ce qui est probable, leur densité surfacique et leur quantité par rapport au volume analysé et/ou leur degré de cristallinité sont trop

faibles pour apparaitre sur les diffractogrammes. Par la suite, seuls les pics de diffraction du Mg seront analysés en considérant, en première approximation, qu'aucun PC ne vient modifier la position de l'interface d'analyse initiale MgZr/solution.

I.3 Cinétique de dissolution du MgZr en solution porale : impact du NaF

I.3.1 Méthodologie

Afin d'évaluer la cinétique de dissolution du MgZr en solution porale, l'évolution au cours du temps des pics liés à la structure hexagonale du Mg a été analysée selon la méthodologie décrite ci-dessous.

Les substrats de MgZr étant texturés, dans un premier temps les pics à d_{103} = 1.47 Å et d_{101} = 2.45 Å présents sur tous les diffractogrammes ont été sélectionnés (Figure 74 a) et b)). Dans un deuxième temps, chaque pic a été ajusté par une fonction gaussienne (Figure 75 a)). Enfin, l'évolution du produit de l'intensité maximale de la Gaussienne I_{max} et de sa largeur à mi-hauteur L a été tracée en fonction du temps pour chaque expérience (Figure 75 b)). Puis, le calcul de la pente négative a permis d'obtenir une vitesse de diminution des pics V en Cps.Å.h^{-1}. Cette vitesse a été associée à une vitesse de dissolution de l'alliage MgZr en solution porale aux premiers instants. Dans un souci de clarté, une pente négative a été assimilée à une vitesse de dissolution positive.

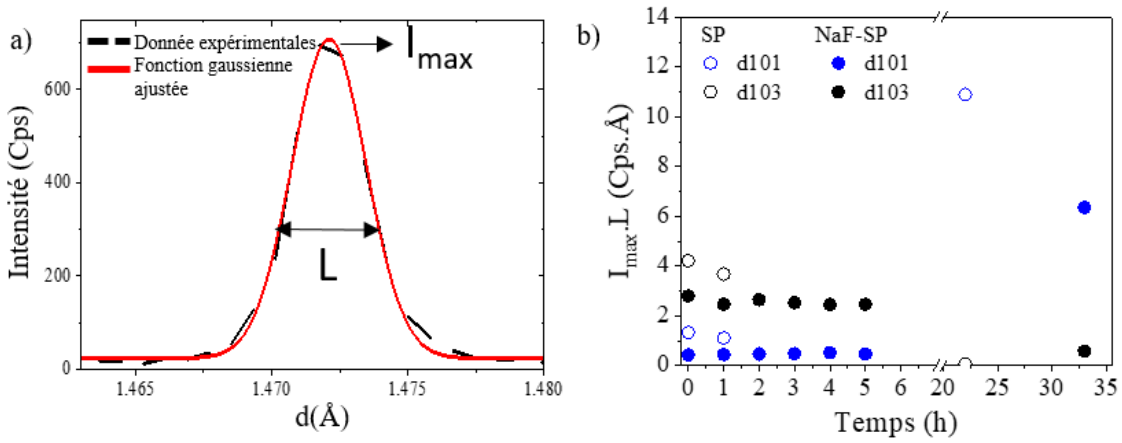


Figure 75 : Méthodologie d'évaluation de la cinétique de dissolution du MgZr. a) Exemple de fonction gaussienne ajustée sur le pic du Mg à d_{101} et b) évolution du produit de l'intensité maximale de la Gaussienne I_{max} et de sa largeur à mi-hauteur L en fonction de la durée de corrosion.

I.3.2 Résultats

La Figure 76 présente les évolutions de I_{max}.L des pics en commun du Mg au cours des premiers temps de la corrosion du MgZr dans les deux solutions porales.

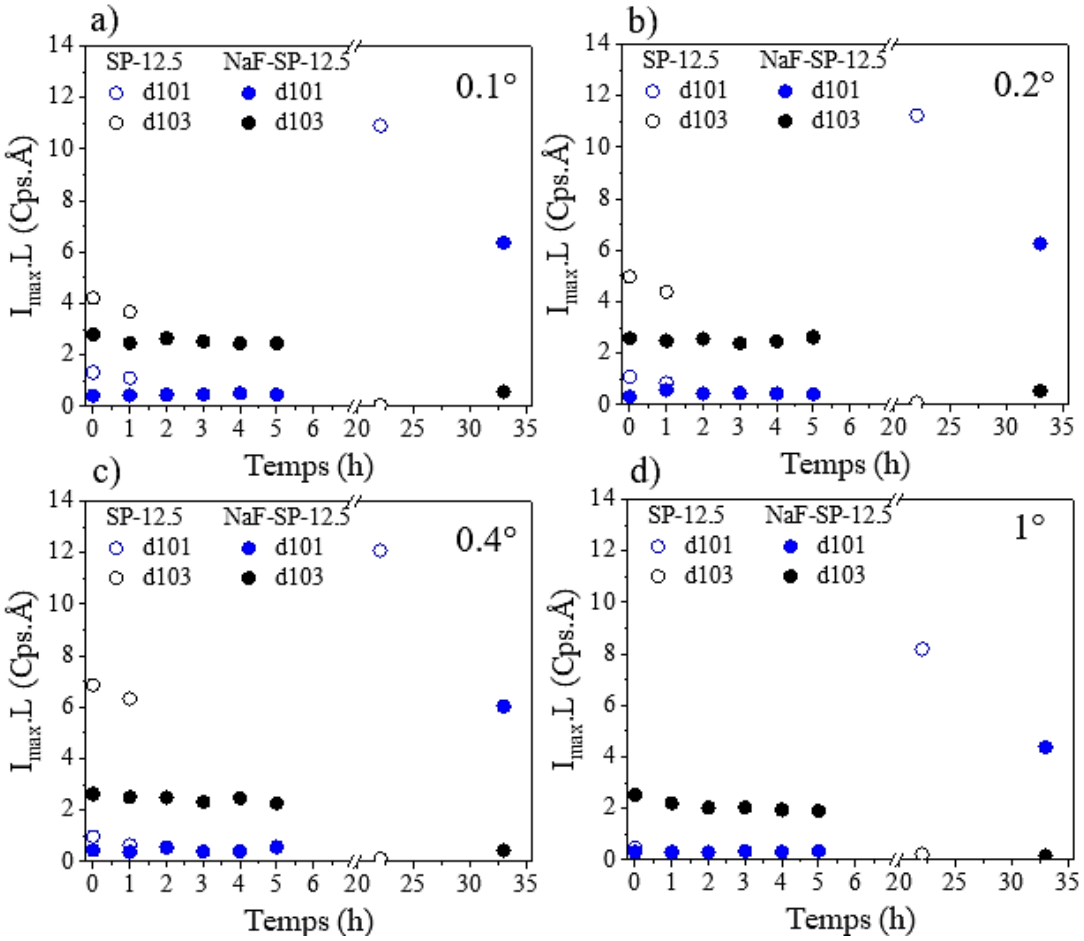


Figure 76 : Evolutions du produit I_{max}.L des pics à d_{101} et d_{103} du Mg en commun entre les échantillons SP-12.5 et NaF-SP-12.5 au cours des premières heures de corrosion du MgZr à différent angles incident a) 0.1°, b) 0.2° , c) 0.4° et d) 1°.

La Figure 76 et le Tableau 17 mettent en évidence plusieurs résultats.

Sur les premières heures, quel que soit le pic, l'angle incident et donc le volume sondé, les vitesses V(d_{101}) et V(d_{103}) du Mg dans SP-12.5 sont plus grandes que celles dans NaF-SP-12.5. De plus, la vitesse de dissolution du Mg V(d_{103}) est supérieure à celle du Mg appartenant à V(d_{101}). Il pourrait y avoir une dissolution préférentielle de certains plans cristallins du Mg comme cela est observé sur les minéraux [167,168]. Des phénomènes de dissolution anisotropique ont été déjà montrés par plusieurs auteurs sur divers alliages de Mg [169,170].

Tableau 17 : Vitesses de diminution des pics V associées aux vitesses de dissolution du MgZr déterminées à partir de la pente de I_{max}.L(t) des pics communs aux deux expériences de corrosion du MgZr en SP-12.5 et NaF-SP-12.5 correspondants aux distances d_{101} et d_{103} du Mg.

	SP-12.5 (entre 0 et 2h)	**NaF-SP-12.5 (entre 0 et 5h)**

Angles incidents (θ_i)	0.1°	0.2°	0.4°	1°	0.1°	0.2°	0.4°	1°
$V(d_{101})$ (Cps.Å.h^{-1})	0.2	0.2	0.3	0.2	0	0	0	0
$V(d_{103})$ (Cps.Å.h^{-1})	0.5	0.6	0.5	0	0.1	0	0.1	0.1
	SP-12.5 (entre 0 et 22h)				**NaF-SP-12.5 (entre 0 et 33h)**			
Angles incidents (θ_i)	0.1°	0.2°	0.4°	1°	0.1°	0.2°	0.4°	1°
$V(d_{101})$ (Cps.Å.h^{-1})	-0.5	-0.5	-0.5	0.2	-0.2	-0.2	-0.2	0
$V(d_{103})$ (Cps.Å.h^{-1})	0.2	0.2	0.3	1.1	0.1	0.1	0.1	0.1

Pour des échéances plus longues, 22 h pour la corrosion du MgZr en SP-12.5 et 33 h pour la corrosion du MgZr en NaF-SP-12.5, les résultats observés précédemment sont similaires pour $V(d_{103})$. Cependant, les vitesses $V(d_{101})$ varient en étant positives et négatives. Même si le nouveau réglage de l'échantillon a été réalisé en tenant compte des coordonnées du réglage précédent, il n'est pas impossible que le volume sondé lors de l'analyse soit légèrement différent que celui sondé lors des premières échéances de corrosion. Cependant, ce phénomène est visible sur les 2 échantillons. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer ce phénomène. Une hypothèse serait la formation d'une possible couche de PC amorphes, formées lors des sorties de l'échantillon entre le polissage et les analyses malgré la conservation sous vide. Cependant ces couches seraient de faibles épaisseurs (quelques nanomètres [171]) et auraient été dissoutes durant les premières heures avant le MgZr. La formation de MgO qui présente un pic à 2.43 Å pourrait aussi conduire à l'augmentation de $I_{max}.L$ pour le pic à d_{101}. Enfin, il est également possible que la dissolution de la surface du MgZr laisse apparaitre des grains d'orientation cristallines différentes.

Ces expériences montrent ainsi qu'aux premiers instants la présence de NaF dans la solution porale conduirait à des vitesses de dissolution du MgZr plus faible que dans la solution porale sans NaF. La texture des substrats nécessitant de trouver des pics communs aux différents substrats pour réaliser une analyse comparative des vitesses de dissolution et la nécessiter de régler les échantillons entre chaque mesures met en évidence la limite de cette méthode pour déterminer des vitesses de dissolution du MgZr.

II. Expérience 2 : caractérisation *ex situ* de la corrosion à long terme du MgZr en solutions porales

II.1 Description de l'expérience

L'expérience 2 a été mise au point afin de suivre l'évolution *ex situ* de la surface du MgZr en solutions porales SP-12.5 et NaF-SP-12.5 extraites des géopolymères GP-12.5 et NaF-GP-12.5 pour des durées de corrosion allant de 1 jour à 1 an par DRX-IR, MEB-EDX, spectroscopie Infrarouge et spectroscopie µ-Raman. Pour cette expérience, des cellules spécifiques ont été conçues via un logiciel de conception assisté par ordinateur [172] afin de corroder les substrats de MgZr à un S/V élevé de 300 cm^{-1}. Ce S/V a été sélectionné car il permet de réaliser un compromis entre un faible risque d'évaporation de la solution au contact du MgZr et un S/V au plus proche du S/V existant à l'interface entre le MgZr et un pore du géopolymère (de l'ordre 10^8 cm^{-1}, voir calcul en Annexe 4 : Chapitre IV-II). De plus, l'utilisation des techniques de caractérisation, précisées ci-dessus, et la possibilité de fixer une atmosphère contrôlée ou non lors de l'analyse, ont conduit soit à utiliser le même substrat MgZr tout au long de l'expérience et de renouveler la solution après chaque prélèvement de l'échantillon, soit à utiliser un nouvel échantillon pour chaque échéance et donc à réaliser l'expérience en système fermé. Les caractéristiques de ces essais sont résumées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Récapitulatif des caractéristiques des essais de l'expérience 2.

Technique de caractérisation	Dimension du substrat MgZr	Atmosphère contrôlée lors de l'analyse	Solution renouvelée
Spectroscopie infrarouge et Raman	5 x10 x 3 mm^3	NON	NON
DRX-IR	20 x 10 x 3 mm^3	OUI cellule	OUI
MEB-EDX	5 x 5 x 3 mm^3	OUI sous-vide	OUI

En tenant compte de toutes ces contraintes expérimentales et des solutions porales extraites ($\mathbf{1}Na_2O\text{-}\mathbf{3.96}SiO_2\text{-}\mathbf{1}AlO_2\text{-}\mathbf{x}H_2O$ avec x: 11, 12.5 et 14 et avec et sans NaF), 6 systèmes expérimentaux, dont un exemple est présenté sur les Figure 77 a) et b), ont été fabriqués en PTFE (Téflon) par la société UCMI. Ils seront nommés respectivement SP-X pour ceux sans NaF et NaF-SP-X pour ceux avec NaF (avec X : 11, 12.5 et 14).

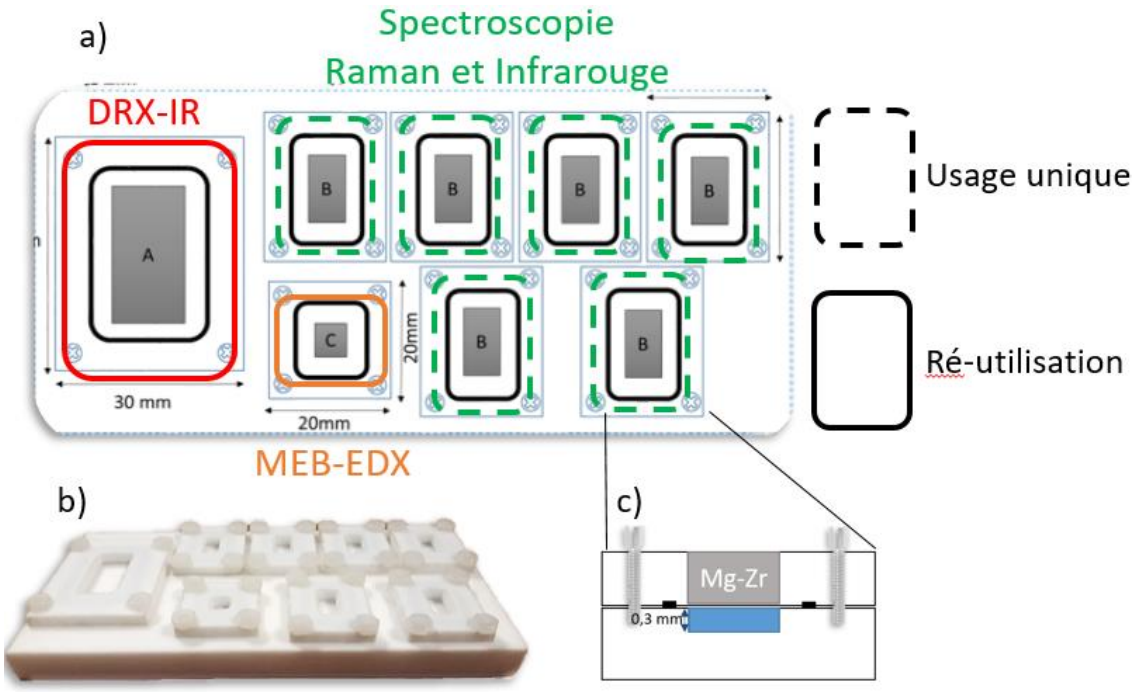


Figure 77 : a) Schéma du système expérimental complet de l'expérience 2, b) image d'une plaque avec plusieurs cellules et c) schéma d'une coupe transversale d'une cellule et de son réservoir de solution.

Comme présenté sur la Figure 77, les substrats de MgZr sont encastrés dans des supports. Ceux-ci sont vissés au-dessus de réservoirs contenant la solution (Figure 77 c)). Un joint en viton est ajouté autour du substrat de MgZr afin d'éviter une fuite de la solution lors de la fermeture de la cellule et également, de prévenir d'une éventuelle évaporation. Puis, la solution est ajoutée (quelques gouttes). Durant toute la durée de l'expérience, les plaques ont été stockées en boîte à gant sous atmosphère d'argon dans des sacs plastiques contenant une lingette humide. Ce type de conservation permet d'imposer une humidité élevée limitant l'évaporation de la solution porale qui a pu être observée lors des premières échéances. Chaque échantillon est rincé avec de l'éthanol, de l'eau ultrapure puis de nouveau avec de l'éthanol et est préparé en boîte à gants avant sa sortie pour analyse.

Dans cette partie, seuls les résultats concernant les solutions porales de référence SP-12.5 et NaF-SP-12.5 seront présentés. Les résultats obtenus avec les autres solutions porales sont donnés en Annexe 4 : Chapitre IV-IV, VI, VII, IX et X. De plus, les conditions de renouvellement de la solution pouvant modifier la concentration des espèces en solution et donc les résultats des expériences, les résultats sont présentés en faisant la distinction entre les expériences réalisées en milieu renouvelé et celles en milieu fermé.

II.2 Expériences en milieu renouvelé

Durant la corrosion en milieu renouvelé, les substrats de MgZr sont retirés de leur cellule et lors de leur réinsertion, la solution est totalement renouvelée par une solution porale « fraiche » pour continuer l'expérience. Précisons donc que les échantillons sont en présence d'un milieu similaire à celui du début de l'expérience.

II.2.1 Evolution de la morphologie et de la composition élémentaire de la couche de corrosion du MgZr

Dans cette partie les résultats de l'évolution de la surface des substrats de MgZr corrodé en SP-12.5 et NaF-SP-12.5 analysée par MEB-BSE-EDX et STEM- EDX sont présentés.

II.2.1.1 Evolution de l'échantillon SP-12.5

La Figure 78 présente le suivi *ex situ* par MEB-EDX réalisé à côté d'une zone indentée sur l'échantillon SP-12.5 ayant une taille de 5 x 5 mm². L'indentation a été réalisée pour pouvoir repérer et analyser la même zone. Ce marquage a été réalisé sur le bord de l'échantillon pour faciliter l'analyse au cours du temps.

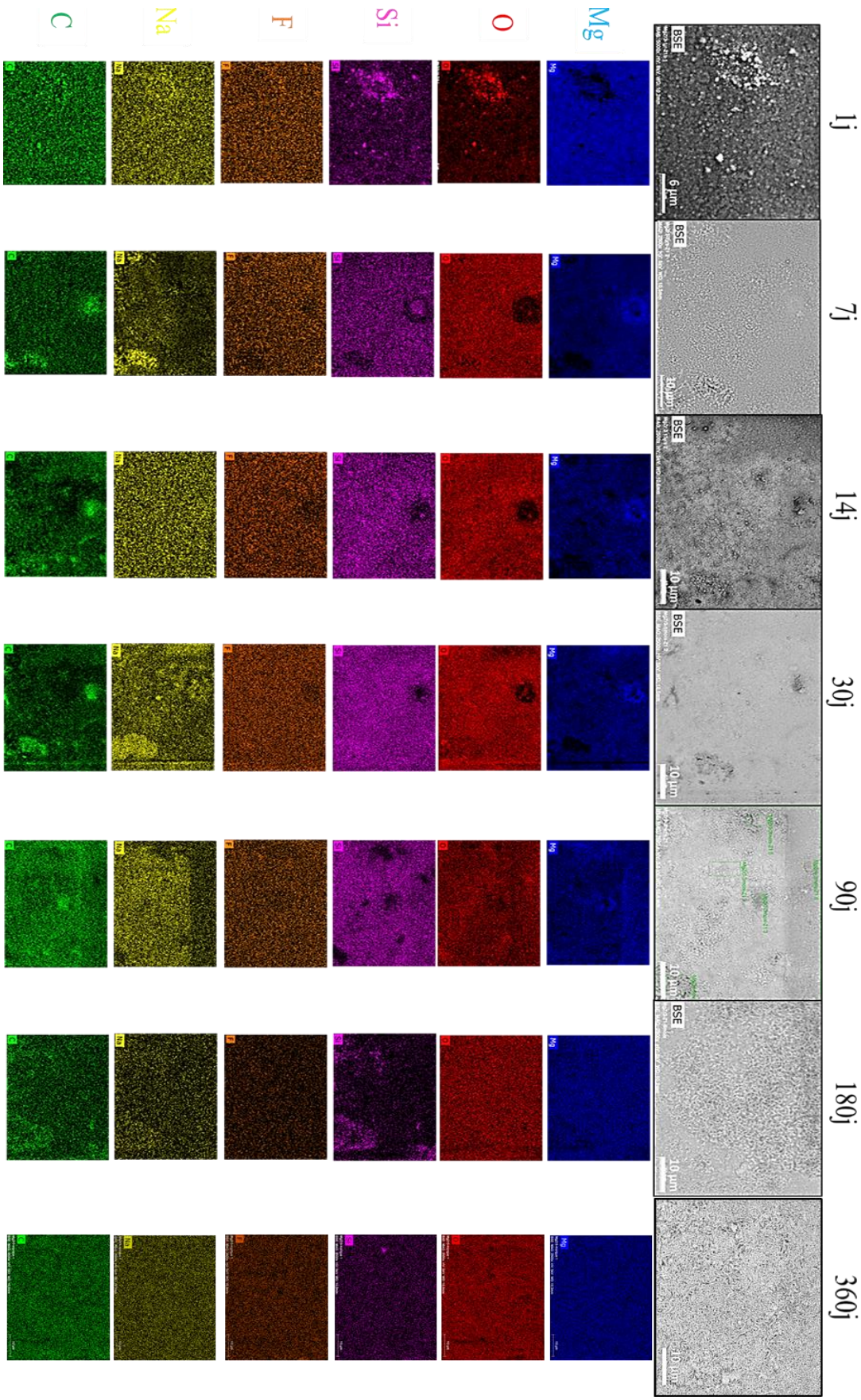


Figure 78 : Micrographies enregistrées au cours du temps par MEB-BSE à côté d'une zone indentée de la surface de l'échantillon SP-12.5 et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, Si, F, Na et C.

Tout d'abord, précisons que les particules de silices (SiO_2) provenant du polissage, visibles à 1 jour, ne sont plus observables pour des échéances de corrosion plus longues. Leur dissolution et/ou la dissolution du MgZr localisé en dessous pourrait expliquer ce phénomène.

Ensuite, la surface de l'échantillon montre l'apparition de halos puis de phases cristallines au cours de la corrosion du MgZr. Ces phases présentes sur une grande partie de la surface de l'échantillon (Figure 79 a) et b)) possèdent des morphologies en feuillets perpendiculaires à la surface. Ceci est aussi illustré par la micrographie de l'échantillon en section polie (Figure 80 a).

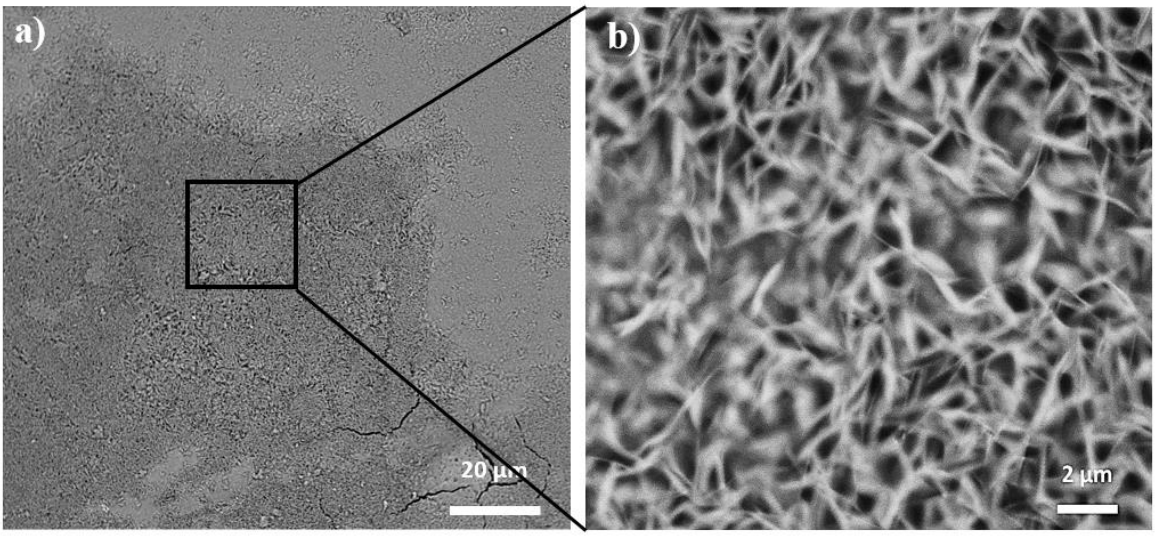


Figure 79 : a) Micrographie MEB de la surface de l'échantillon SP-12.5 à 360 j de corrosion et b) zoom associé des phases cristallines présentes en surface.

Comme le montrent les cartographies EDX, les éléments Mg, O, Si, Na et C sont détectés de manière récurrente à la surface de l'échantillon. La présence de F provient de sa faible concentration dans la solution porale. Le C provient probablement de la formation de carbonate lors du transfert de l'échantillon pour son analyse.

Alors que la composition de la surface semble homogène durant les 90 premiers jours de corrosion et présente les éléments Mg, O, Si, Na et C, à 180 j et 360 j, le Si est moins intense sur la surface ce qui n'est pas le cas du Mg et de l'O (voir aussi spectre EDX en Annexe 4 : Chapitre IV-III). Ce phénomène semble associé à une quantité beaucoup plus importante de phase cristalline sur la surface de l'échantillon à partir de 180 j de corrosion. Ce qui suggérerait que cette phase est essentiellement composée de Mg et de O. Ceci est confirmé par les analyses réalisées sur l'analyse de la lame FIB (Figure 80) du substrat de MgZr corrodé 360 jours qui montre que la couche de PC de 1.46 µm ± 0.2 présente plusieurs strates de différentes compositions :

- une strate en contact avec la surface du MgZr de 300 nm composée de Mg, O et de Si correspondant à la composition observée jusqu'à 90 jours ;

- une strate d'environ 1.2 µm localisée au contact de SP-12.5 composée de Mg et O présentant des feuillets perpendiculaires à la surface de la state localisée en dessous. L'analyse par diffraction électronique et l'indexation des distances (hkl) de cette strate (Figure 80 c)) met en évidence la présence de $Mg(OH)_2$ polycristallin. Cette strate est formée à partir de 90 jours et croît jusqu'au dernier jour d'analyse (360 j).

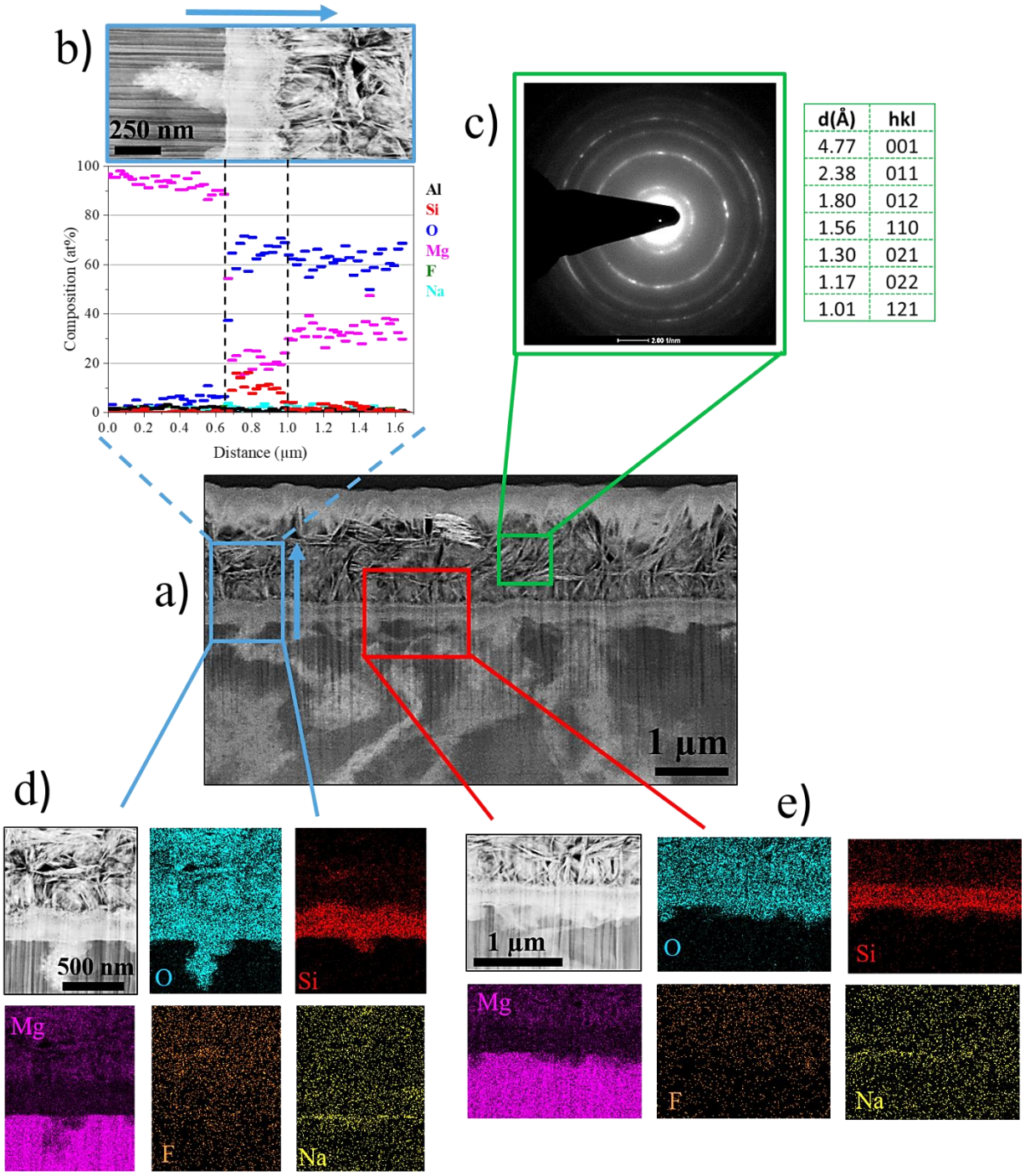


Figure 80 : a) Image de la lame FIB de l'échantillon SP-12.5 prise en DF-STEM, b) composition élémentaire de la couche de PC (rectangle bleu), c) image de diffraction électronique de la zone verte indexée comme la phase $Mg(OH)_2$, d) et e) cartographies de deux zones de la couche des PC.

La présence de ces strates est en accord avec l'évolution du rapport d'intensité des pics attribués à O, Mg et Si, R^*($R^* = I_O/(I_{Mg}+Isi)$ et R ($R = I_O/I_{Mg}$), obtenus à partir des spectres EDX moyennés des cartographies EDX de surface (~0.6 µm de profondeur sondée [140], Annexe 4 : Chapitre IV-III), qui montre une augmentation au cours du temps tendant vers un plateau proche de 2 (Figure 81). De plus, l'écart entre R et R^* se réduit au cours du temps attestant d'une augmentation de la quantité du $Mg(OH)_2$. Ce résultat montre ainsi que les silicates magnésiens dont le rapport R^* est compris entre 1.33 et 1.8 sont formés pour la majeure partie avant 90 jours et qu'ensuite seul de la brucite se forme. Des résultats comparables sont obtenus sur les échantillons SP-11 et SP-14 (Annexe 4 : Chapitre IV-IV).

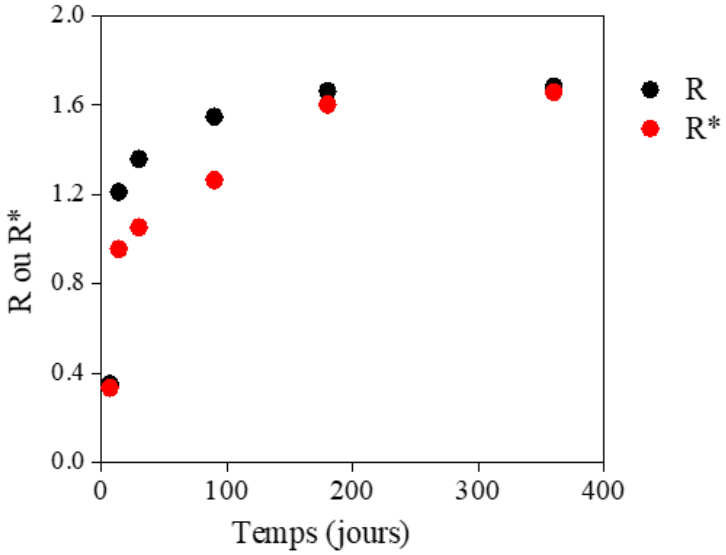


Figure 81 : Evolutions des rapports $R = I_O/I_{Mg}$ et $R^* = I_O/(I_{Mg}+Isi)$ au cours des 360 jours de corrosion de l'échantillon SP-12.5.

II.2.1.2 Evolution de l'échantillon NaF-SP-12.5

La Figure 82 présente le suivi *ex situ* par MEB-EDX proche d'une zone indentée sur le bord de l'échantillon NaF-SP-12.5 ayant une taille de 5 x 5 mm².

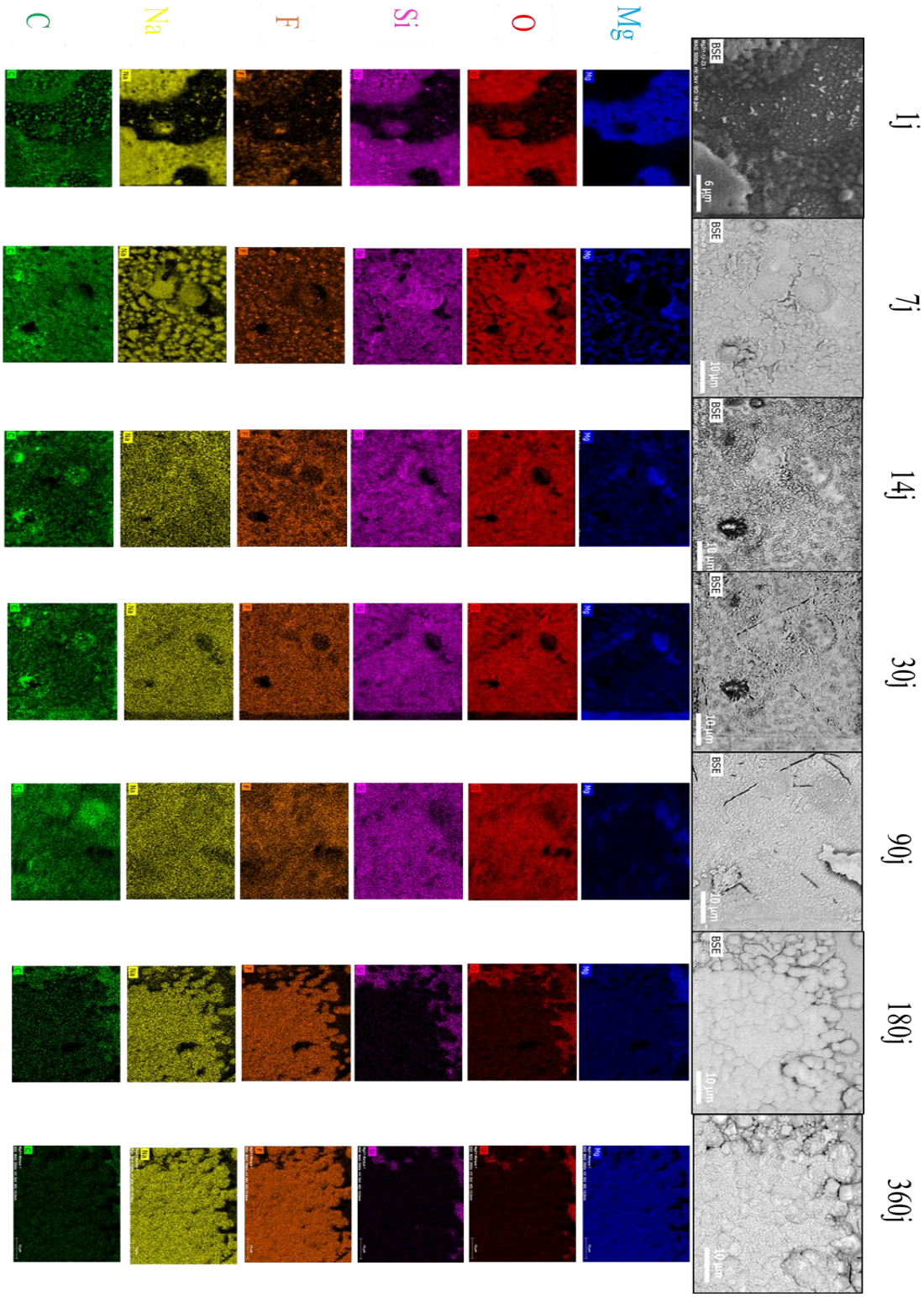


Figure 82 : Micrographies enregistrées au cours du temps par MEB-BSE d'une zone indentée de la surface d'un échantillon NaF-SP-12.5 et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, Si, F, Na et C.

Tout d'abord, notons que la surface de l'échantillon montre la présence d'un précipité composé de Si, O, Na pouvant s'apparenter à du silicate de sodium aux échéances 1 j et 7 j. Ce précipité n'apparait plus suite au rinçage effectué après la sortie de l'échantillon des cellules, soit à partir de l'échéance 14 jours.

Ensuite, à partir de 14 j, des halos sont présents à la surface de l'échantillon essentiellement composés de Si, O, Mg comme l'indiquent les cartographies EDX présentées Figure 82. A partir de 180 jours, des particules sphériques recouvertes de plus petits cristaux facettés formant des agrégats sont observables sur une grande partie de la surface. A 360 jours ces particules sont facettées sous forme cubique. Ces particules sont essentiellement composées de Na, Mg et F.

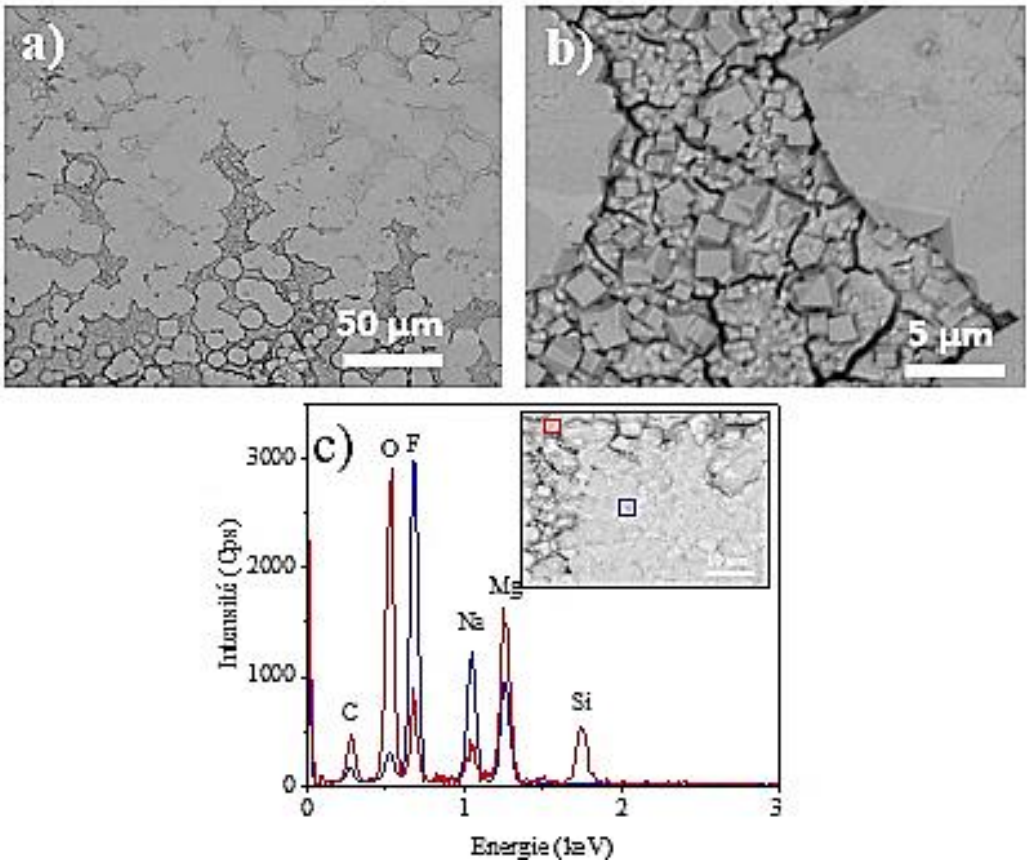


Figure 83 : Micrographies MEB-BSE de l'échantillon NaF-SP-12.5 enregistrées à 360 j de a) une autre zone de l'échantillon, b) zoom associés aux phases cristallines formées et c) spectres EDX des différentes zones observées dans la zone indentée.

Ces phases présentes sur une grande partie de la surface de l'échantillon (Figure 83 a)) présentent des tailles différentes allant de quelques micromètres à une dizaine de micromètres. Leur formation est également visible sur les échantillons NaF-SP-11 et NaF-SP-14 cependant sur des temps de corrosion différents (à 90 jours pour NaF-SP-11 et 15 jours NaF-SP-14). Il est possible que la formation de bulle de H_2 entrainant un contact partiel de la solution porale avec le substrat de MgZr

durant l'expérience [173] explique ces variations. Le rapport d'intensité des pics indiquerait la présence de $NaMgF_3$ (spectre bleu de la Figure 83 c).

Les zones ne présentant pas ce composé sont principalement composées de O, Si et Mg (spectre rouge de la Figure 83 c)). Ce qui laisserait suggérer la formation de silicate magnésiens.

Une lame FIB a été réalisée sur la surface de l'échantillon NaF-SP-12.5 dans la zone présentée sur la Figure 84. Sur cette zone analysée avec différentes inclinaisons des cristaux similaires à ceux présentés précédemment sont visibles. Cette zone parait être totalement recouverte de ces cristaux.

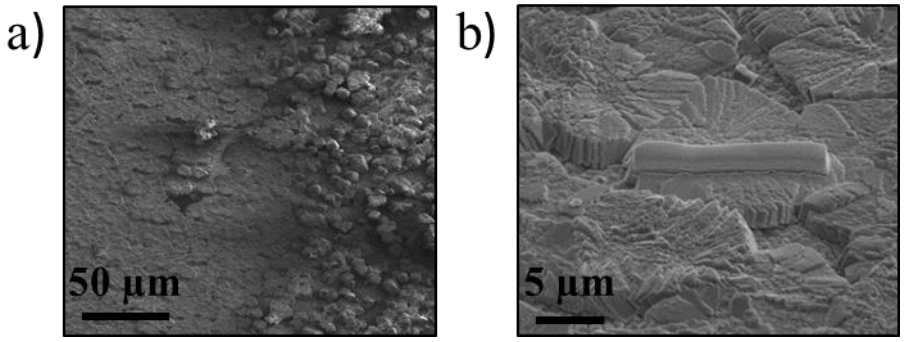


Figure 84 : Micrographies de la surface de l'échantillon NaF-SP-12.5 a) avec une inclinaison de 45° et b) zone de prélèvement de la lame FIB avec une inclinaison de 52°.

La Figure 85 présente les analyses morphologiques et de composition effectuées par STEM en mode champ sombre (DF « Dark Field »), EDX et diffraction électronique.

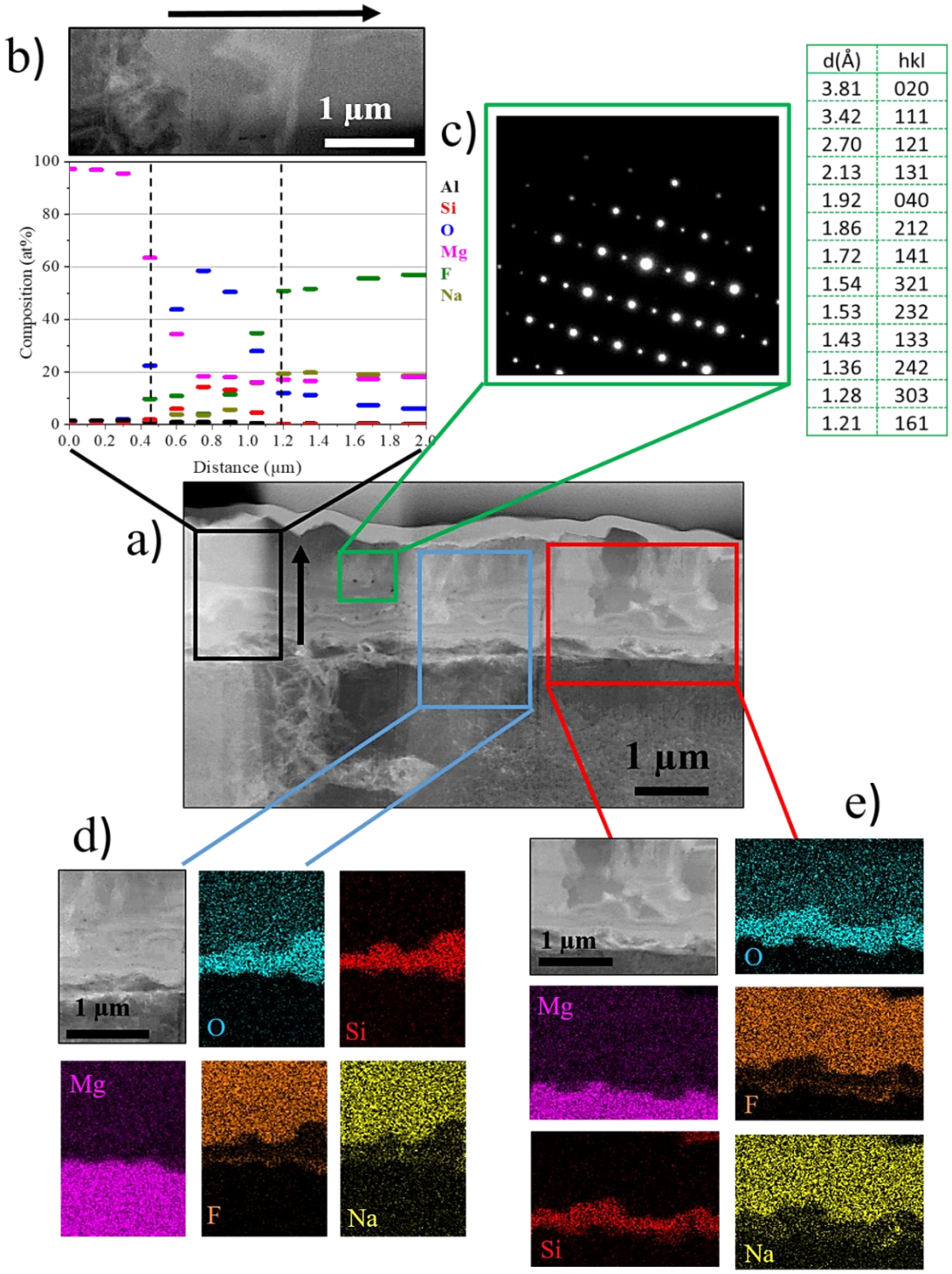


Figure 85 : a) Image de la lame FIB de l'échantillon NaF-SP-12.5 prise en DF-STEM, b) composition élémentaire de la couche de PC (rectangle noir), c) image de diffraction électronique de la zone verte indexée comme la phase $NaMgF_3$, d) et e) cartographies de deux zones de la couche des PC.

L'épaisseur des PC mesurée sur la totalité de la lame est de 1.60 µm ± 0.12. Plusieurs strates sont observables dans la couche :

- une première strate, en contact avec la surface du MgZr de 200 nm composée de Mg, O et de F, pouvant être du $Mg(OH)_{2-x},F_x$;

- une deuxième strate d'épaisseur comprise entre 300 et 500 nm composée de Mg, O et Si ;
- une troisième strate composée de Na, Mg, F et O d'environ 1 µm. L'analyse de diffraction électronique et l'indexation des distances (hkl) de cette strate (Figure 80 c)) correspondent à la formation de monocristaux de $NaMgF_3$.

La formation de ces strates peut être mise en relation avec l'évolution des rapports de différents composés présents en surface sur les 400 nm de profondeur sondée par l'EDX (Figure 86). Les deux premières strates qui peuvent s'être formées durant la corrosion de 15 à 30 jours présentent des rapports R ($R = (I_O + I_F) / I_{Mg}$) de 1.5 à 1.6 et R^* ($R^* = I_O/(I_{Mg}+Isi)$) de 1 pouvant correspondre à la présence de $Mg(OH)_{2-x},F_x$ et de silicates magnésiens. A 90 jours, ces rapports changent significativement. Le rapport R est proche de 4 et ne correspond plus à celui de la brucite partiellement fluorée. R^* tend vers 1.6 ce qui pourrait correspondre à la détection de silicate magnésiens tels que ceux déterminés par DRX-IR : $MgSiO_3$, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ou encore $Mg_3SiO_4(F, OH)_2$ dont les rapports R^* sont respectivement de 1.5, 1.8 et 1.25. Le rapport R' ($R' = I_F/I_{Mg}$) a lui aussi augmenté ce qui peut être expliqué par la substitution de groupement OH^- par du F^- dans la brucite ($Mg(OH)_2$) et/ou dans les silicates magnésiens. A ce stade de la corrosion, l'épaisseur de la couche de silicate magnésiens de la 2ème strate augmente (Figure 85 a)). De plus à partir de 180 jours, la différence entre les rapports R' et R ($R' = 2.3 < R = 2.6$) atteste de la formation de $NaMgF_3$ et de la présence d'une faible quantité de $Mg(OH)_{2-x},F_x$ tandis que les silicates ont disparu, R^* étant devenue très faible. Les silicates magnésiens sont donc formés avant 90 jours, temps à partir duquel R^* diminue fortement.

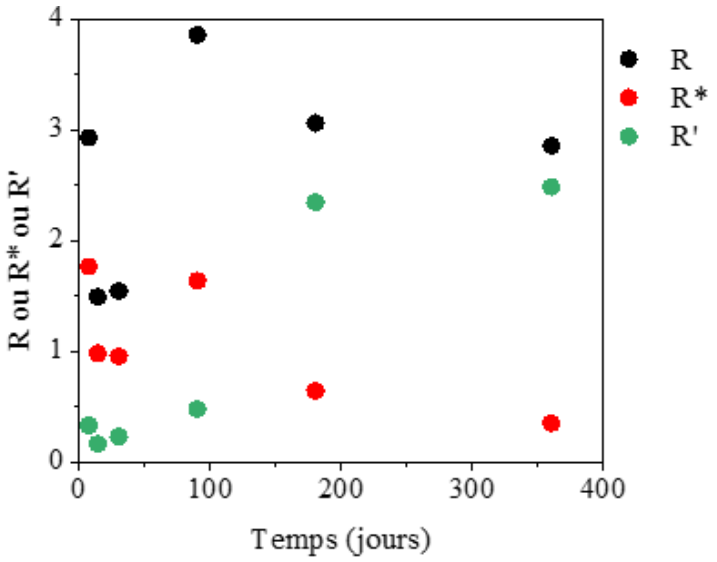


Figure 86 : Evolutions des rapport $R = (I_O + I_F) / I_{Mg}$, $R^* = I_O/(I_{Mg}+Isi)$ et and $R' = I_F/I_{Mg}$ au cours des 360 jours de corrosion de l'échantillon NaF-SP-12.5.

II.2.2 Analyse de la structure des PC par spectroscopie infrarouge

Les analyses obtenues par FTIR-ATR des échantillons SP-12.5 et NaF-SP-12.5 de 1 an, analysés ci-dessus par MEB-EDX et TEM, sont présentées sur la Figure 87. Les références des composés utilisés pour décrire les pics observés dans les analyses infrarouges sont données en Annexe 4 : Chapitre IV-VIII.

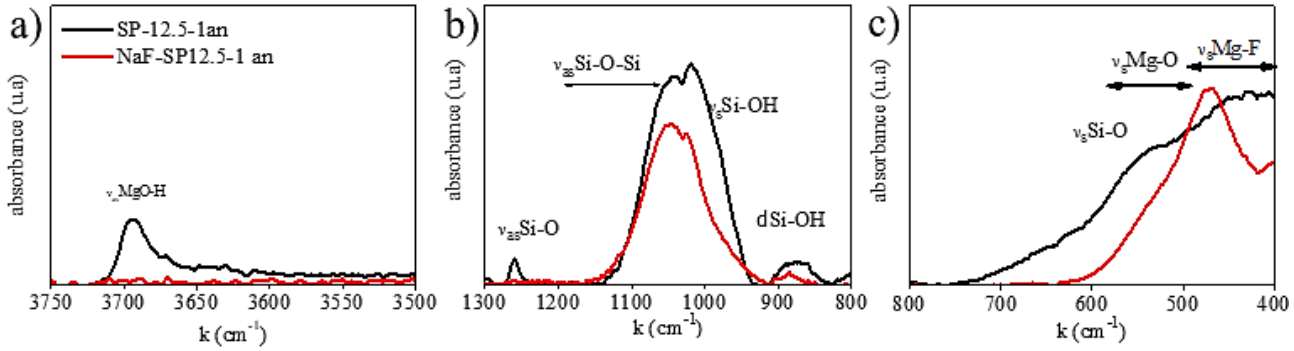


Figure 87 : Spectres FTIR-ATR de l'échantillon SP-12.5 et NaF-SP-12.5 à 1 an de corrosion associés à différentes régions : a) de 3750-3500 cm^{-1}, b) de 1300-850 cm^{-1} et c) de 800-300 cm^{-1}.

Dans ces analyses plusieurs différences sont observées. En effet, dans la région des vibrations O-H (Figure 87 a)), un pic fin et de forte intensité est observable à 3696 cm^{-1} pour l'échantillon SP-12.5 et n'est pas visible pour NaF-SP-12.5. Ce pic correspond à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison MgO-H ($\upsilon_{asMgO-H}$) de la brucite [174,175]. Ce pic n'est pas présent car la profondeur sondée en FTIR-ATR dans cette zone est de 500 nm environ (profondeur donnée dans le Chapitre II). Or la couche de $NaMgF_3$ fait plus d'un micromètre d'épaisseur. La présence de pics attribuables aux vibrations symétriques (υ_{sSi-O}), asymétriques (υ_{asSi-O}) et d'élongation (δ_{Si-OH}) de δ_{Si-O} sont aussi observables dans la région entre 1300 et 400 cm^{-1} ce qui pourrait confirmer la présence de silicates magnésiens (Figure 87 b) et c) observés en DRX-IR, MEB-EDX et TEM-EDX. Dans la région de faible nombre d'onde des différences sont notables entre les deux échantillons. Un pic attribuable à la liaison υ_{sSi-O} lié aux silicates magnésiens est présent dans SP-12.5 [176]. Une contribution de la vibration symétrique de la liaison Mg-O peut aussi être présente (υs_{Mg-O}) entre 500 et 400 cm^{-1} [174,175] pour les deux échantillons. Cependant le NaF-SP-12.5 montre un pic intense autour de 450 cm^{-1} pouvant être attribué à la liaison Mg-F du $NaMgF_3$ déjà caractérisé précédemment.

Ces analyses confirment les résultats obtenus par MEB-EDX et STEM-EDX. A savoir la présence de brucite et de silicate magnésiens pour SP et d'une liaison Mg-F pouvant correspondre à $NaMgF_3$ pour NaF-SP.

II.2.3 Détermination des PC cristallins formés à la surface du MgZr par DRX-IR

La surface des échantillons a été analysée *ex situ* par DRX-IR à 1 j, 7 j, 14 j, 30 j, 90 j, 180 j et 360 j. Les analyses ont été effectuées pour des angles incidents θ_i = 0.1°, 0.2°, 0.4°, 0.8°, 1° et 2° afin de sonder les PC en fonction de la profondeur. Dans ce paragraphe, seuls, les résultats correspondants aux angles incidents de 0.2° et 2° sont présentés. Pour rappel, avec un angle de 0.2°, la profondeur d'analyse est de quelques centaines de nanomètres et avec 2°, de quelques micromètres. Les résultats sont présentés en θ de 5° à 50° pour plus de visibilité car au-delà de ces valeurs, seules les composés majoritaires comme le Mg ou $Mg(OH)_2$ sont visibles. Les références de tous les composés détectés dans cette partie sont données en Annexe 4 : Chapitre IV-V. Cela représente des analyses sur plus de 50 h en continu soit environ 40 h de différence entre l'analyse à 0.2° et 2°.

II.2.3.1 Echantillon SP-12.5

La Figure 88 montre l'évolution des diffractogrammes réalisés à 0.2° et à 2° pour l'échantillon SP-12.5 sur 1 an de corrosion.

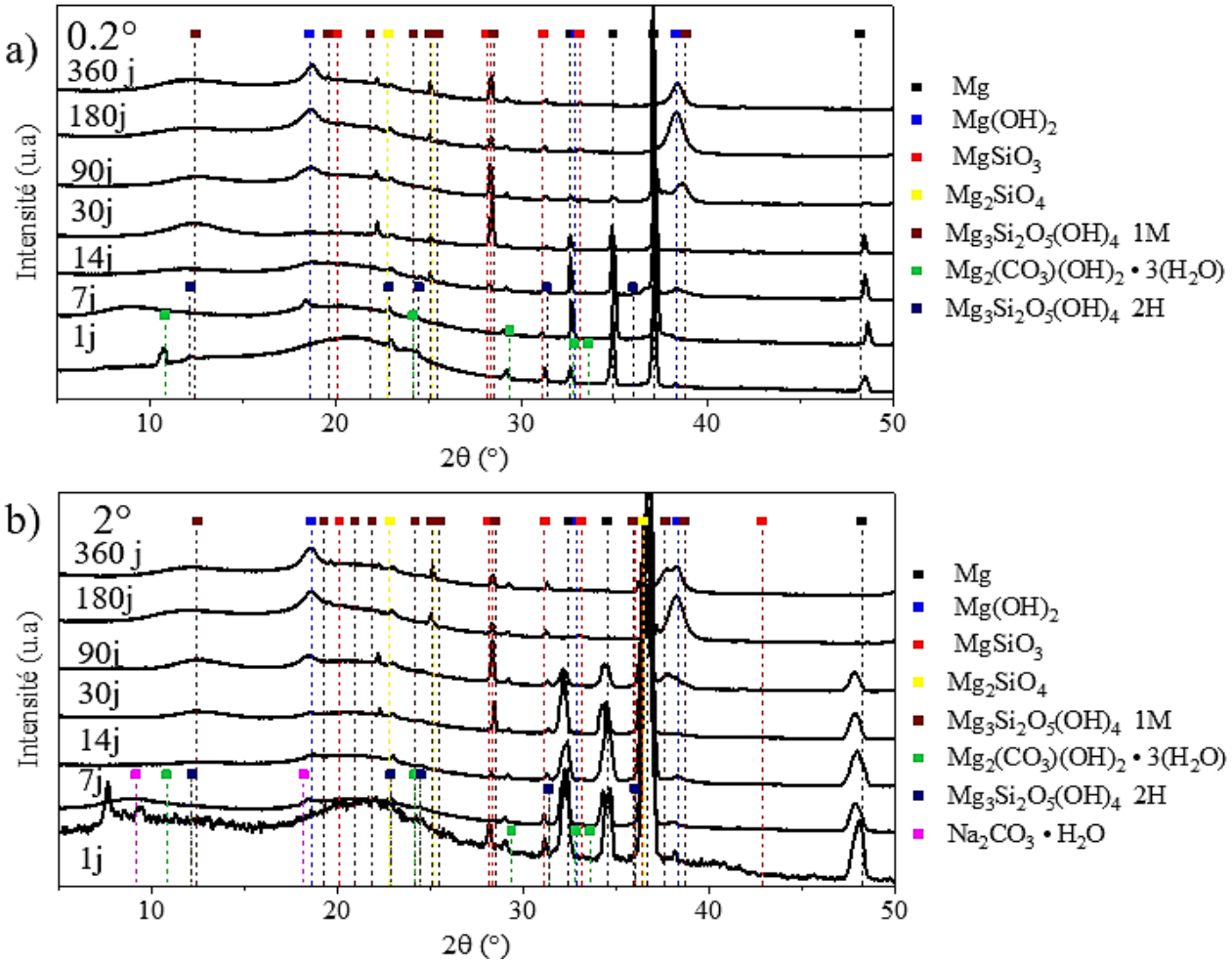


Figure 88 : Diffractogrammes de l'échantillon SP-12.5 caractérisé ex-situ par DRX-IR au cours du temps avec a) un angle incident de 0.2° et b) un angle incident de 2°.

Ces résultats mettent en évidence que quel que soit l'angle d'incidence, les pics attribués à la phase hexagonale du Mg diminuent attestant la formation de PC en surface du substrat. Entre 0.2° et 2°, la seule différence notable est la disparition des pics du Mg à 90 jours pour $\theta_i = 0.2°$ et à 180 jours pour $\theta_i = 2°$. Ceci s'explique par une épaisseur de la couche de corrosion supérieure à la profondeur sondée. Ensuite, ces diffractogrammes mettent en évidence la formation de plusieurs PC cristallins au cours de la corrosion du MgZr. La présence de sels et de carbonates comme $Na_2CO_3.H_2O$, $Mg_2(CO_3)(OH)_2.3(H_2O)$ et $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2.4H_2O$ à 1 et 7 jours de corrosion est liée à une possible précipitation de ces phases lors du retrait de l'échantillon de sa cellule comme observé précédemment à partir des analyses EDX. Suite à ces observations, les échantillons ont été rincés. Ce phénomène est observable pour toutes les expériences. La brucite et des silicates magnésiens de type $Mg_xSiO_y(OH)_z$ sont présent au cours du temps et ce dans toute la couche de corrosion puisque ces phases sont observables à 0.2° et 2°. L'évolution des pics de la brucite $Mg(OH)_2$ semble associée à la formation de silicates magnésiens. En effet, le pic à 28° du $MgSiO_3$ apparait à 30 jours puis diminue à partir de 90 jours (Figure 89 a) et c)). Cela est associé à l'augmentation significative des pics attribués à la brucite à $2\theta = 18.5°$ and 38.1° à partir de 90 jours présentés sur la Figure 89 b) et d). Ceci est aussi en accord avec les analyses présentées dans le paragraphe précédent. A 360 jours, les silicates magnésiens sont plus intenses à 2° et sont moins présents à 0.2°, il y aurait donc un développement prononcé de la brucite en surface entre 180 j et 360 j.

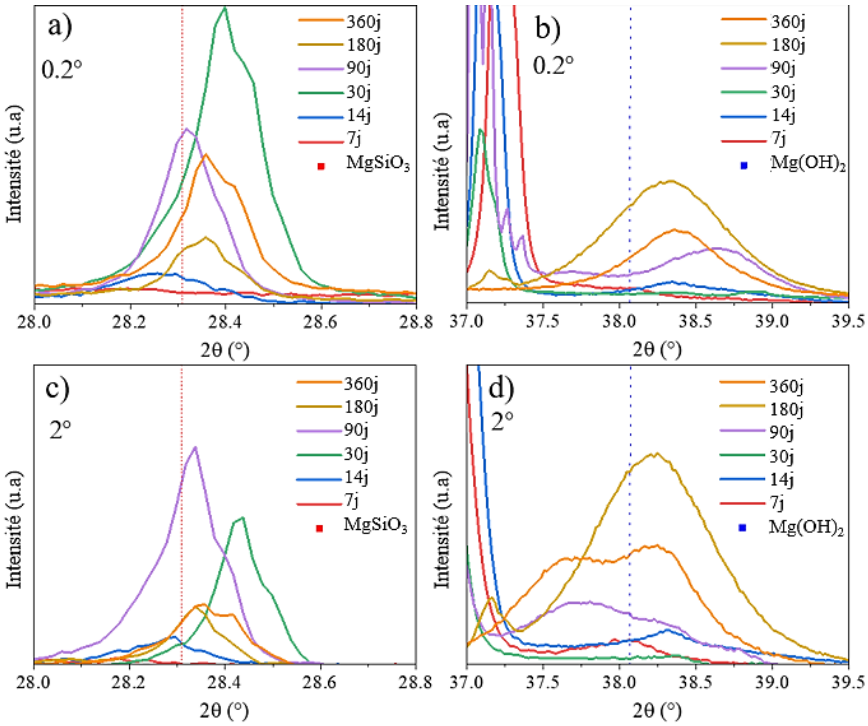


Figure 89 : Zooms des diffractogrammes DRX-IR de la zone comprise entre 28° et 28.8 ° correspondant au pic de $MgSiO_3$ à a) 0.2°-SP et c) 2°-SP et d'une seconde zone comprise entre 37° et 39.5° correspondant au pic de la brucite à b) 0.2°-SP et d) 2°- SP.

II.2.3.2 Echantillon NaF-SP-12.5

La Figure 90 montrent l'évolution des diffractogrammes réalisés à 0.2° et en à 2° pour l'échantillon NaF-SP-12.5 sur 1 an de corrosion.

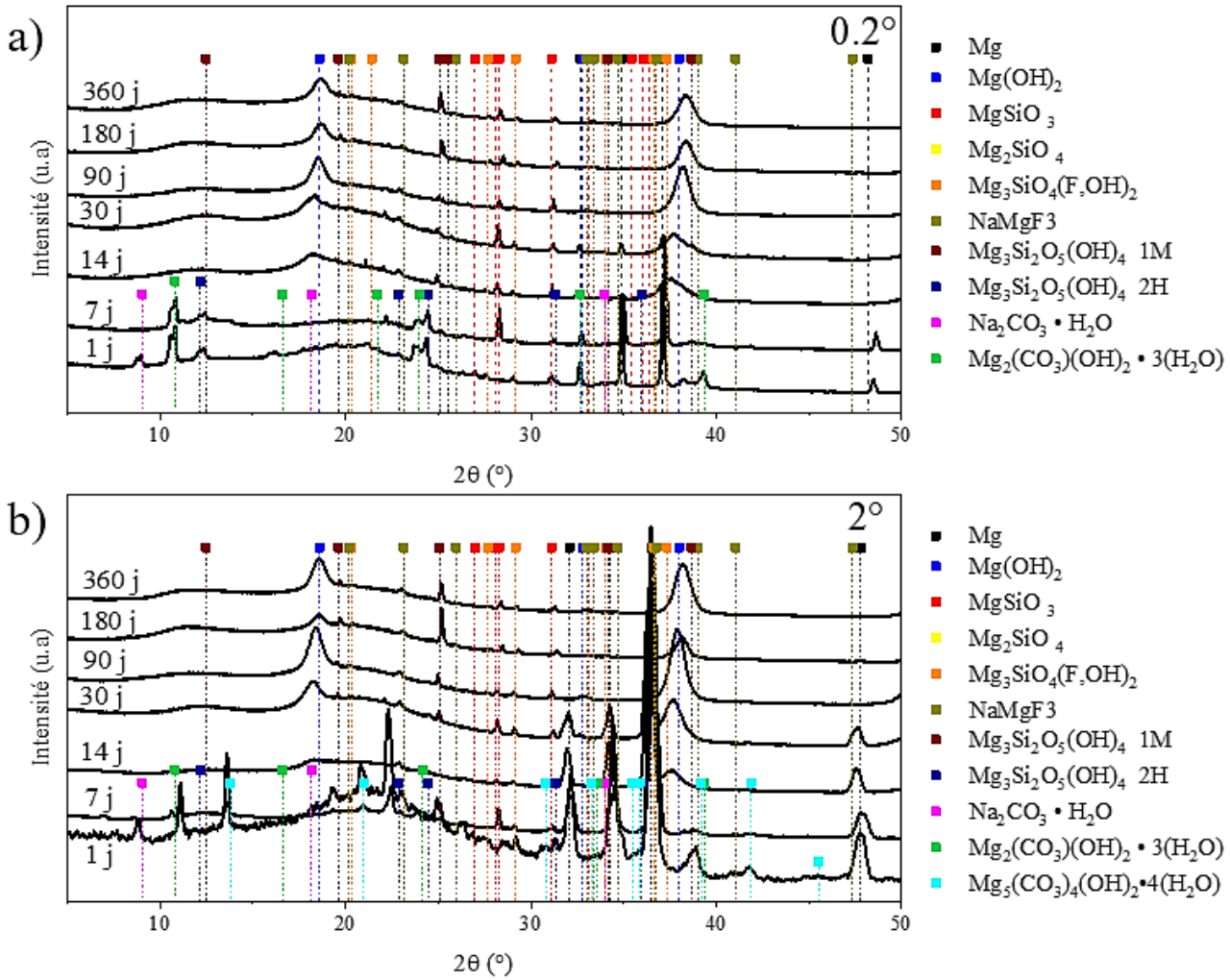


Figure 90 : Diffractogrammes de l'échantillon NaF-SP-12.5 caractérisé ex-situ par DRX-IR au cours du temps avec a) un angle incident de 0.2° et b) un angle incident de 2°.

De la même manière que pour l'échantillon SP-12.5, les pics attribués à la phase hexagonale du Mg diminuent attestant la formation de PC en surface du substrat. Ensuite, la formation de brucite à partir de 14 j, de silicates magnésiens de type $Mg_xSiO_y(OH)_z$ pouvant être fluorés $Mg_xSiO_y(OH,F)_z$ est mise en évidence. Le fluorure magnésien comme le $NaMgF_3$ (norbergite) se forme en faible quantité à partir de 1 an. Aucun pic lié à du MgF_2 n'est détecté. Les faibles intensités des pics attribués au $NaMgF_3$ peuvent s'expliquer par leur formation lente au cours du temps mais également par le fait que cette phase pourrait ne pas être cristalline jusqu'à l'analyse de 1 an sur cet échantillon. En effet, il est possible que l'échantillon utilisé pour la DRX-IR n'ait pas la même morphologie que celui utilisé pour les analyses MEB-EDX. Les pics larges autour de 12° et 19° attestent la formation de produits amorphes ou semi-cristallins.

De plus, précisons que les silicates magnésiens ainsi que la brucite peuvent intégrer du F se substituant aux OH. Cela peut se traduire par un décalage des pics de diffractions vers de plus grands théta. Le fluor entrainant une contraction de la maille cristalline [177]. Cependant, ce décalage se produit suite à l'inclusion d'une grande quantité de fluor. La quantité de fluor substituée ne peut pas être quantifié dans cette étude cas.

Ces analyses effectuées sur les échantillons SP-12.5 et NaF-SP-12.5 ont montré la formation de silicate magnésiens et de brucite au cours du temps. Cependant, des composés fluorés ($Mg_xSiO_y(OH,F)_z$ et $NaMgF_3$) apparaissent sur NaF-SP-12.5. Leur présence montre l'influence de l'ajout de NaF sur la croissance de nouveaux produits.

La brucite, étant la phase principale apparaissant durant l'évolution de la couche de corrosion, a été traitée plus spécifiquement afin d'obtenir sa taille de cristallite.

II.2.4 Evolution de la brucite durant la corrosion du MgZr

Ainsi, afin d'estimer la taille des cristallites la formule de Scherrer (Équation 38) [178] sur le pic le plus intense (011) à 2θ = 38° a été utilisée.

$$D = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos(\theta)} \qquad \text{Équation 38}$$

avec K, la constante de Scherrer fixée à 0.9, λ la longueur d'onde du faisceau X en Å (Kα(Cu) = 8 keV = 1.54 Å), β la largeur à mi-hauteur en radians et θ la position du pic en radians.

La taille a été calculée dès l'apparition de la brucite c'est-à-dire à partir de 7 jours pour SP-12.5 et 14 jours pour NaF-SP-12.5.

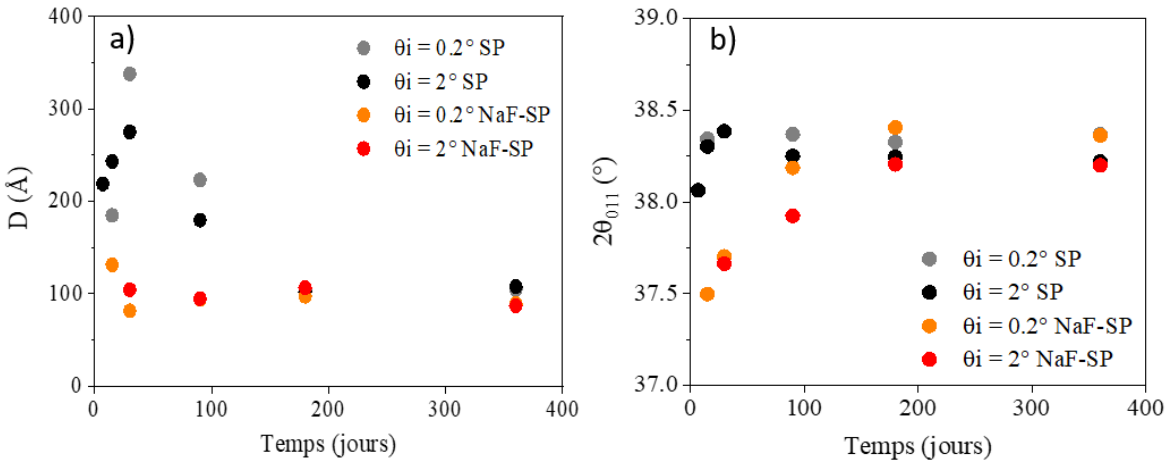


Figure 91 : Evolutions de a) la taille des cristallites de $Mg(OH)_2$ et b) de la position relative du pic à $2\theta_{011}$ au cours du temps pour SP-12.5 et NaF-SP-12.5.

Les résultats présentés sur la Figure 91 mettent en évidence des évolutions de taille de cristallites et de la position du centre du pic différentes selon si le MgZr est corrodé en présence ou non de NaF. Tout d'abord, les tailles des cristallites sont plus grandes lorsque la brucite se forme en SP qu'en NaF-SP. Ensuite, la position du pic est pratiquement constante (38°<θi<38.4°) lors de la corrosion du MgZr en SP alors qu'elle augmente lors de la corrosion en NaF-SP (de θi=37.5° à θi=38.4°).

Pour l'échantillon SP-12.5 (Figure 91 a)), l'évolution de la taille des cristallites présente deux phases. Une première phase durant laquelle la taille augmente jusqu'à 30 jours et une deuxième phase durant laquelle la taille diminue et où la taille des cristallites en surface est plus importante que celle plus en profondeur pour s'homogénéiser à 180 jours dans toute la zone sondée. A 360 jours la taille reste inchangée. Cette diminution est associée à l'intensification des pics liés aux silicates magnésiens apparaissant sur les diffractogrammes à 30 jours. Deux processus sont alors possibles pour expliquer

la diminution de la taille des cristallites : (i) les cristallites de $Mg(OH)_2$ se dissolvent pour fournir suffisamment de Mg dissous en solution permettant la formation de silicate, et/ou (ii) la diminution de la concentration en Mg dissous en solution due à la formation de silicates magnésiens conduirait à la formation de cristallites de brucite de plus petites tailles.

Pour l'échantillon avec NaF-SP-12.5 (Figure 91 a)), il apparait qu'en surface la taille des cristallites diminue de 14 à 30 jours puis augmente sur des temps plus long. Cette diminution peut être liée ici aussi à l'intensification des pics liés aux silicates magnésiens selon les processus proposés ci-dessus mais sur des durées beaucoup plus courtes. Il est important de préciser aussi qu'aucune diminution de la taille de cristallite de la brucite associée à la précipitation de $NaMgF_3$ à plus longue échéance n'est observée sur cet échantillon. Comme le montre la DRX-IR, seul un pic de de NaMgF3 de très faible intensité est observable à la différence de l'échantillon analysé par MEB qui présente une forte quantité de cette phase. Ainsi donc il est possible que dans le cas de l'échantillon analysé par MEB, la taille des cristallites de brucite diminue. Une partie de $Mg(OH)_2$ se transformerait en MgF_2 puis en $NaMgF_3$ à plus long terme [179]. En se transformant, suivant l'Équation 39, une augmentation du pH de la solution, due à l'apport de OH dans le milieu, pourrait faire diminuer la taille des cristallites de $Mg(OH)_2$ [79].

$$Mg(OH)_2 + 2F^- = MgF_2 + 2OH^- \qquad \text{Équation 39}$$

Le décalage du pic (Figure 91 b)), observé à de plus grands angles sur le diffractogramme, soit de plus petit d(Å), augmente au cours du temps indiquant une diminution de la maille de la brucite. Cette diminution de taille, d'autant plus importante en surface (0.2°) peut être liée à l'inclusion de fluor au sein de la maille de brucite pour former un composé de type : $Mg(OH)_{2-x}, F_x$ [120,180]. Cette diminution de taille pourrait entrainer une densification de la brucite.

Les évolutions des tailles de cristallites des échantillons SP-11, SP-14 sont aussi deux fois plus grosses que celles formées sur les échantillons NaF-SP-11 et NaF-SP-14 (Annexe 4 : Chapitre IV-VII) montrent que tous présentent une diminution de la taille des cristallites jusqu'à atteindre une taille de 100 Å.

II.3 Corrosion en milieu fermé

Durant la corrosion en milieu fermé, les substrats de MgZr sont en contact avec la solution porale de départ. Dans cette étude, toutes les caractérisations à 1 an ont été menées sur le même échantillon.

II.3.1 Analyse de la structure des PC par spectroscopie

Dans cette partie, l'évolution de la surface des échantillons SP-12.5 et NaF-SP-12.5 analysés par FTIR-ATR et spectroscopie Raman est présentée.

II.3.1.1 Analyse de la structure des PC par spectroscopie infrarouge

Les spectres de composés magnésiens de référence analysés en FTIR-ATR pertinents pour cette étude sont données en Annexe 4 : Chapitre IV-VIII.

Echantillon SP-12.5

L'évolution au cours du temps des spectres obtenus par FTIR-ATR sont présentés sur la Figure 92. Précisons que chaque spectre correspond à un échantillon unique.

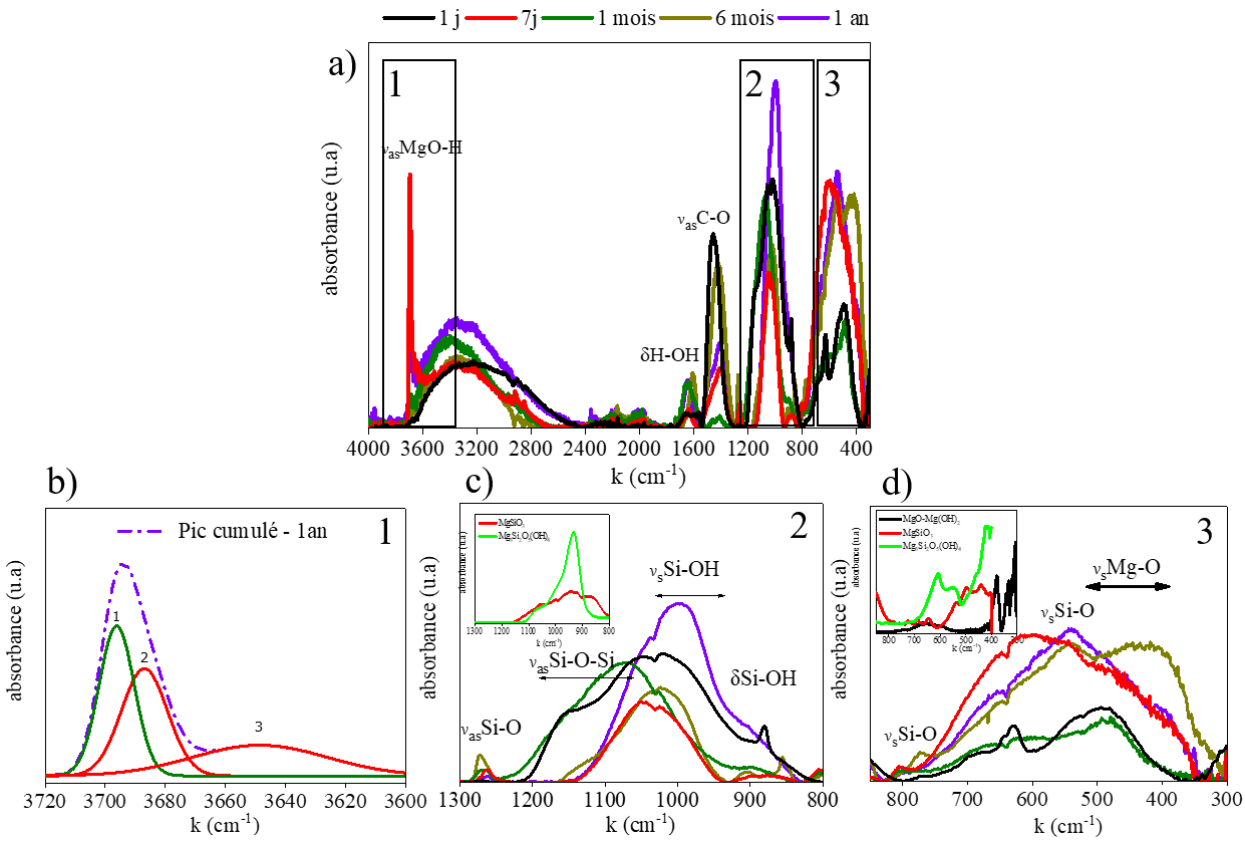


Figure 92 : a) Spectres FTIR-ATR de l'échantillon SP-12.5 à différentes échéances de corrosion et zooms associés aux différentes régions : b) de 3720 à 3600 cm^{-1} avec une décomposition du pic attribué à la vibration asymétrique d'élongation de la liaison Mg-OH à 360 j, c) de 1300-850 cm^{-1} et d) de 800-300 cm^{-1}.

A partir de ces résultats plusieurs pics peuvent être identifiés. Dans la région des vibrations O-H (Figure 92 a)), un pic fin et de forte intensité est observable à 3696 cm^{-1} à 7 j, 30 j, 180 j et 360 j. Ce pic correspond à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison MgO-H ($\upsilon_{asMgO-H}$) de la brucite [174]. Pour les échéances de 7 j et 360 j, le pic à 3696 cm^{-1} est large et un autre pic apparait à 3645 cm^{-1}. La décomposition de ce pic (Figure 92 b)) en brucite et lizardite ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) qui présente un pic intense à 3683 cm^{-1} et un pic de faible intensité à 3645 cm^{-1}[181] confirme la présence de lizardite déterminée par DRX-IR.

La présence de pics attribuables aux vibrations symétriques (υ_{sSi-O}), asymétriques (υ_{asSi-O}), d'élongation (δ_{Si-OH}) et de déformation δ_{Si-O} sont aussi observables dans la région entre 1300 et 400 cm^{-1} ce qui confirme la présence de silicates magnésiens (Figure 92 c) et d). Aux pics attribuables à la liaison υ_{sSi-O} ou $\upsilon_{sSi-O-Mg}$ [176], une contribution de la vibration symétrique de la liaison Mg-O peut aussi être présente ($vs_{Mg-O)}$ entre 500 et 400 cm^{-1} (Figure 92 d).

Echantillon NaF-SP-12.5 :

Les spectres FTIR-ATR présentés sur la Figure 93 ont été réalisés sur les échantillons NaF-SP-12.5 au cours de sa corrosion.

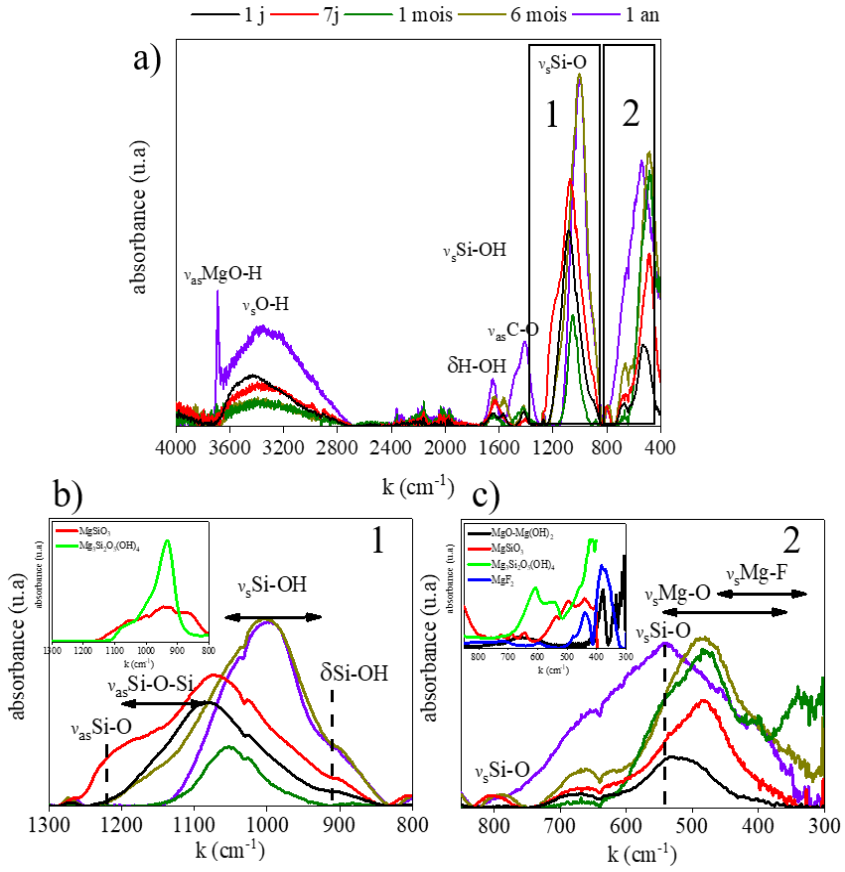


Figure 93 : a) Spectres FTIR-ATR de l'échantillon NaF-SP-12.5 à différentes échéances de corrosion et zooms associés à différentes régions : b) de 1300-850 cm^{-1} et c) de 800-300 cm^{-1}.

Les spectres présentent les mêmes pics que les spectres de l'échantillon SP-12.5, à savoir la vibration $\upsilon_{asMgO\text{-}H}$ de la brucite et les vibrations des liaisons Si-O. L'absence de ce pic à certaines échéances montrent que la couche PC n'est pas homogène au cours du temps et/ou en fonction de l'échantillon.

La différence majeure est la présence de pics correspondant aux liaisons Mg-F [182] et Mg-O pouvant apparaitre à 550 et 350 cm^{-1}. Ce résultat est en accord avec la présence de fluorure magnésien et de la possible formation de $Mg(OH)_{x\text{-}2},F_x$, $NaMgF_3$ ou MgF_2 par rapport à l'EDX.

II.3.1.2 Analyse de la structure des PC par spectroscopie Raman

Dans cette étude, les analyses µ-Raman ont été réalisées sur la surface de l'échantillon et ont exclusivement servi à suivre la formation de la brucite au cours du temps. Les spectres présentés sont représentatifs des séries d'une dizaine d'analyses effectuées sur chaque échantillon à chaque échéance. La Figure 94 présente les évolutions du pic A1g de la liaison O-H de la brucite (pic autour de 3650 cm^{-1}) pour les échantillons SP-12.5 et NaF-12.5 respectivement.

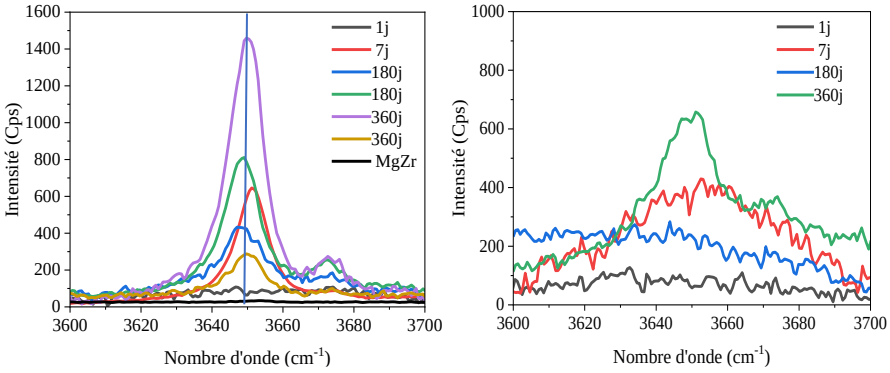


Figure 94 : Evolutions du pic A1g de la liaison O-H de la brucite des échantillons a) SP-12.5 et b) NaF-SP-12.5 analysés par spectroscopie µ-Raman.

De manière générale et quel que soit l'échantillon, le pic $A1g_{O\text{-}H}$ croît au cours du temps mais son intensité peut varier en fonction de la zone analysée. Pour les échantillons de MgZr corrodés dans la solution porale sans NaF, ce pic est plus fin et son intensité à une échéance donnée est supérieure à celle du pic obtenu sur l'échantillon NaF-SP-12.5 attestant de la présence de cristallites plus grosses et/ou d'un caractère cristallin plus prononcé et d'une corrosion plus importante.

Un pic à 3673 cm^{-1} est aussi observable à toutes les échéances sur les échantillons SP-12.5 et seulement à 360 j pour l'échantillon NaF-SP-12.5. Maltseva *et al*, ont aussi détecté ce pic lors de l'analyse in-situ par µ-Raman d'un alliage de Mg dans une solution à un pH de 13 [79], pH proche des solutions porales utilisées ici, entre 12 et 13. La présence de ce pic est interprétée par les auteurs soit comme une modification de surface des liaisons O-H soit comme une modification microstructurale permettant de visualiser une partie du signal dît infrarouge actif. Ce pic se traduit

par la formation de cristallites inférieures à 100 nm. Ces résultats concordent avec l'analyse de la taille des particules de brucite faites en DRX-IR donnant des tailles inférieures à la centaine de nanomètre.

II.3.2 Evolution de la morphologie et de la composition élémentaire de la couche de corrosion du MgZr

Suite aux analyses Raman et FTIR-ATR, les mêmes échantillons corrodés durant 360 jours ont été préparés en section polies. Ensuite, ils ont été caractérisés par MEB-EDX afin d'extraire l'épaisseur des couches de PC ainsi que leur composition. Les résultats obtenus sur les échantillons SP-14, SP-11, NaF-SP-14 et NaF-SP-11 sont donnés en Annexe 4 : Chapitre IV-X.

Le Tableau 19 présente les épaisseurs des PC sur les échantillons SP-14, SP-12.5, SP-11, NaF-SP-14, NaF-SP-12.5 et NaF-SP-11 corrodés pendant 360 jours en système fermé. Ces épaisseurs ont été évaluées à l'aide d'une centaine de mesures effectuées sur une dizaine d'images réalisées sur l'ensemble de l'échantillon.

Tableau 19 : Epaisseurs moyennes mesurées de la couche de PC des échantillons SP-14, SP-12.5, SP-11, NaF-SP-14, NaF-SP-12.5 et NaF-SP-11 corrodés pendant 360 jours en système fermé.

Echantillon	Epaisseur moyenne (µm)
SP-14	4.9 ± 0.8
SP-12.5	**4.3 ± 0.8**
SP-11	5.0 ± 0.9
NaF-SP-14	6.7 ± 1.3
NaF-SP-12.5	**3.7 ± 0.7**
NaF-SP-11	6.3 ± 1.4

Ces résultats montrent que bien que les épaisseurs moyennes des couches de corrosion formées en SP-12.5 et NaF-SP-12.5 sont inférieures à celles des PC formées dans les autres SP, les épaisseurs des couches de corrosion sont globalement du même ordre de grandeur. Il est ainsi délicat à ce stade de conclure quant à l'impact de la composition de la solution sur l'épaisseur des PC et ceci probablement pour deux raisons. Premièrement, les PC présentent des expansions volumiques différentes selon leur composition et leur structure cristalline pouvant induire des fissures et des déformations de la couche des PC [89,92,183]. Deuxièmement, le dégagement de H_2 produit lors de la corrosion du Mg, peut conduire à la formation de bulles qui ne peuvent pas toujours s'évacuer et qui peuvent donc entrainer une absence de contact entre la solution et le MgZr corrodé.

Afin de discuter du rôle de l'inhibiteur de corrosion, la nature des PC a été déterminé par MEB-EDX.

Echantillon SP-12.5

La Figure 95 a) présente une image de la couche des PC de la section polie de l'échantillon corrodé dans SP-12.5 ainsi que ses cartographies EDX et spectres moyens correspondants. Trois strates sont observables :

- Une strate fine, en contact avec la surface du MgZr, composée de Mg et O ;
- Une strate (Z2 et Z3) de quelques micromètres, composée de Mg, O et de de Si (C est attribué à la résine polymérique) ;
- Une strate d'environ 1.5 µm localisée au contact de SP-12.5 composée de Mg, O et Si présentant des feuillets perpendiculaires à la surface des PC.

Ces analyses confirment la présence de brucite au sein de la couche de PC mais également de silicate magnésiens comme déterminé en FTIR-ATR et spectroscopie µ-Raman. Les échantillons SP-11 et SP-14 présentent le même type de morphologie est une composition similaire. Dans l'ensemble la corrosion est uniforme sauf dans le SP-14 présentant par endroit une corrosion localisée avec des PC très volumineux pouvant faire une centaine de micromètre d'épaisseur. Il est difficile de dire si cette corrosion localisée est significative au vue de l'analyse d'une seule partie (tranche) de l'échantillon. Cette corrosion pourrait être due à la formation d'une bulle d'hydrogène entrainant une expansion des PC [184] ou encore à des défaut locaux (physique et/ou chimique) du substrat entrainant une fragilité de la zone. Cette zone de PC n'a pas été prise en compte lors du calcul de l'épaisseur des couches de PC pour cet échantillon.

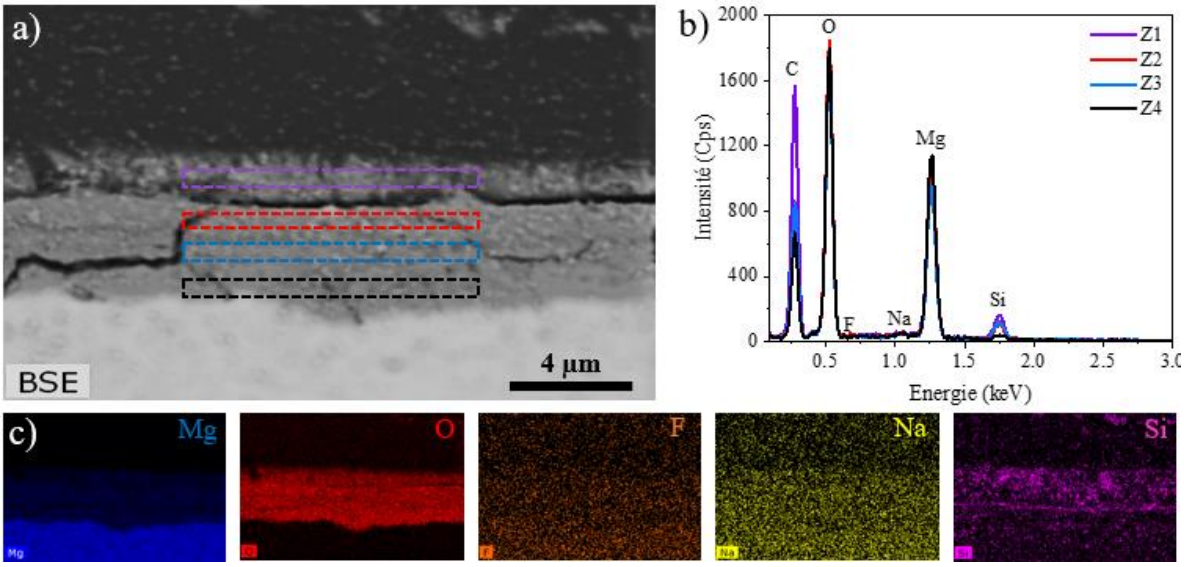


Figure 95 : a) Micrographies enregistrées d'une zone de la section polie de l'échantillon SP-12.5 corrodé pendant 1 an, b) spectres EDX moyens des zones marquées par des rectangles de couleur sur la couche de PC et c) cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, F, Na et Si.

Echantillon NaF-SP-12.5 :

La Figure 96 présente une micrographie des PC de la section polie de l'échantillon corrodé dans NaF-SP-12.5 ainsi que ses cartographies EDX et spectres moyens correspondants. Trois strates sont détectables :

- Une strate mesurant 0.350 µm localisée à la surface du MgZr (Z1) composée de Mg, O, F et Si ;
- Une strate de 1 µm (Z2) qui présente une zone enrichie en Si avec la présence de O et Mg mais une proportion plus faible de F ;
- Une strate de 0.65 µm de composition similaire à la première (Z3).

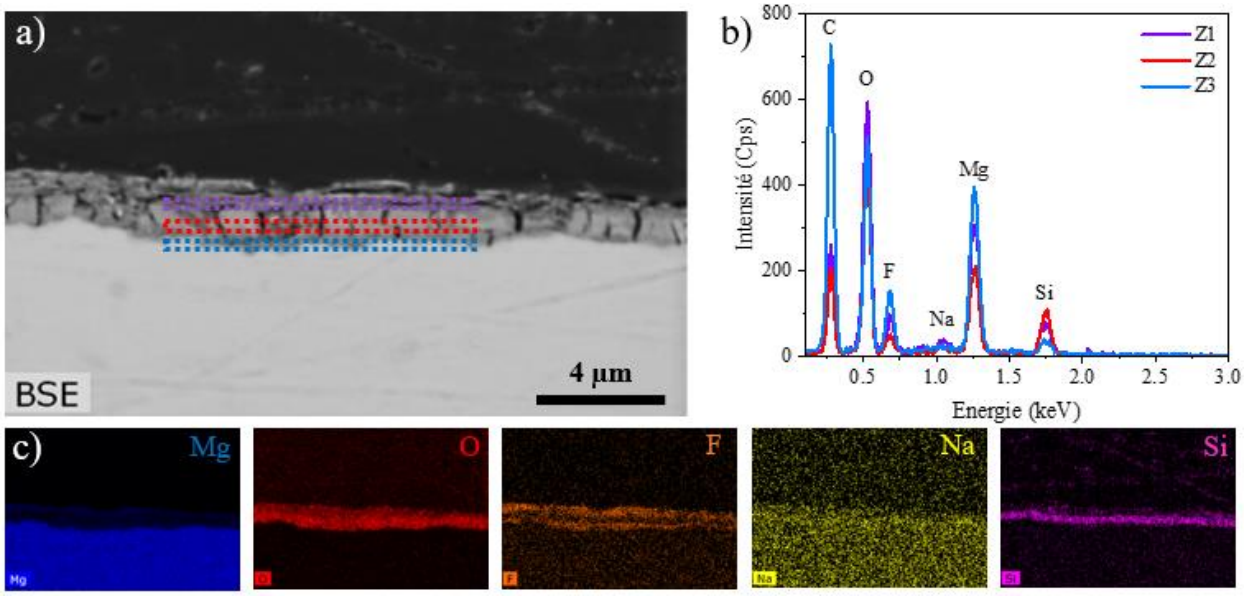


Figure 96 : a) Micrographies enregistrées d'une zone de la section polie de l'échantillon NaF-SP-12.5 corrodé pendant 1 an, b) spectres EDX moyens des zones marquées par des rectangles de couleurs sur la couche de PC et c) cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, F, Na et Si.

Même si cette morphologie et cette composition de couche de PC formée en NaF-SP-11 et NaF-SP-14 représentent l'essentiel de la surface de l'échantillon, certains endroits des échantillons présentent par endroit des zones possédant des phases hémisphériques composées de Mg, O, et F et recouvertes d'une phase correspondant au $NaMgF_3$ (Annexe 4 : Chapitre IV-X). Cela peut s'expliquer par le lieu de découpe de la section polie. En effet, ces trois échantillons ont été tronçonnés en leur centre cependant l'interface du NaF-SP-12.5 présentait des trous entre les PC et la résine. Un polissage plus long (profond) a dû être mis en œuvre pour obtenir une interface correcte et homogène entrainant un décalage vers le bord de l'échantillon. Cela pourrait expliquer les différences observées dans la structure de ces PC ainsi que dans leurs épaisseurs. Ces nodules formeraient des cellules micro-galvaniques avec le Mg métal qui favoriserait la dissolution du Mg. Et donc par conséquent accentuerait localement la corrosion du MgZr.

III. Discussion

Système renouvelé

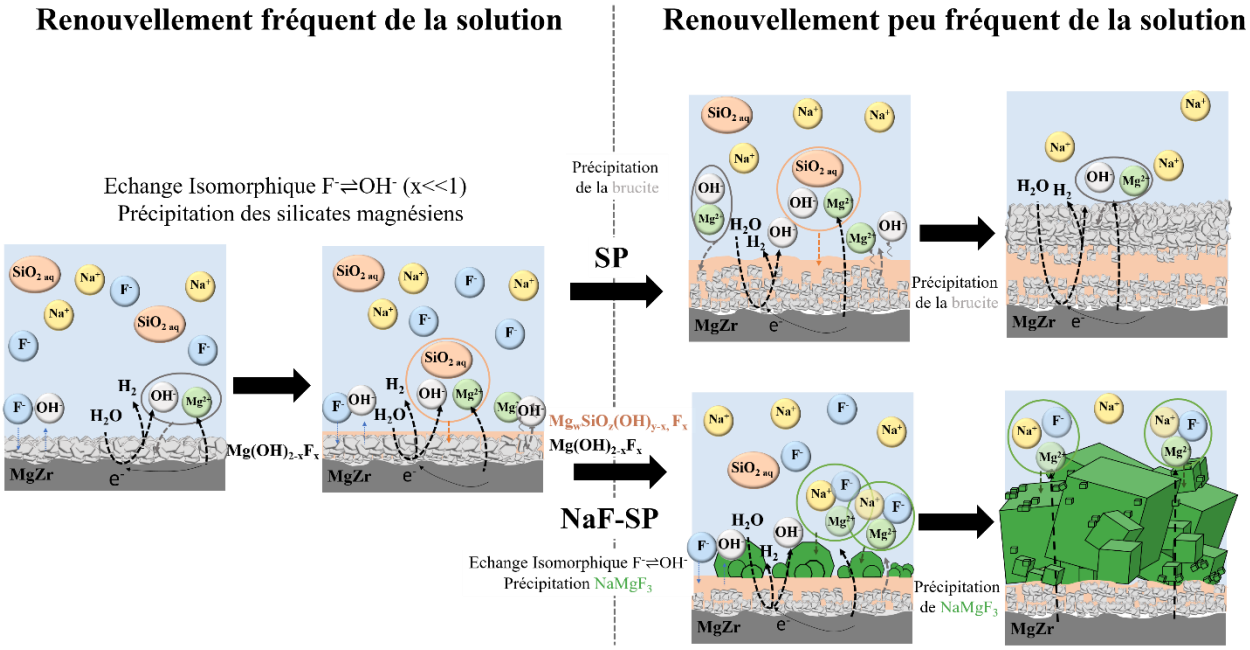


Figure 97 : Schéma bilan résumant les évolutions temporelles des couches de PC formées lors de la corrosion du MgZr dans SP et NaF-SP en système renouvelé.

Lors de la corrosion en milieu renouvelé plusieurs processus se produisent comme présentés dans la Figure 97. Même si de la corrosion localisée a pu être observée localement au sein de quelques échantillons, ce phénomène ne sera pas abordé dans cette discussion où la corrosion sera considérée uniforme au vue de l'ensemble des résultats obtenus. La formation de PC se produit dans l'ordre temporel suivant.

Peu importe la solution porale, les processus apparaissant sont similaires aux premiers instants de corrosion lors d'un renouvèlement fréquent de la solution. En effet, au début de la corrosion $Mg(OH)_{2-x}F_x$ est formé. La valeur du coefficient x dépend de la concentration en fluor dans la solution. Pour SP, le F est en faible quantité donc x<<1 tandis que dans NaF-SP, x est plus élevé mais reste inférieur à 1 comme observé sur les diffractogrammes. La formation de ce composé suit le processus suivant. Tout d'abord, le pH>10.5 favorise la précipitation de la brucite $Mg(OH)_2$ suivant l'Équation 40 :

$$Mg^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \qquad \text{Équation 40}$$

Ensuite, F s'incorpore au sein de la maille de la brucite par échange isomorphique dans groupement OH^- avec F^- (Équation 41) :

$$Mg(OH)_2 + xF^- = Mg(OH)_{2-x},F_x + xOH^-$$ Équation 41

La présence de silicate en solution permet dans un second temps de former des produits de type $Mg_wSiO_z(OH)_{y-x}F_x$ (avec x<<1 pour SP et 1>x>>0 pour NaF-SP) la substitution des groupements OH peut également avoir lieu au sein de ces composés. Cette précipitation est associée à une diminution de la taille des cristallites de brucite. Plusieurs hypothèses peuvent être ainsi formulées. En premier, pour être formés les silicates magnésiens et la brucite consomment le Mg en solution et par conséquent la brucite ainsi formée est de plus petite taille. Ce type de processus interconnecté est fréquemment observé dans l'altération des verres [185–189]. En second, la diminution de Mg en solution due à la formation des silicates magnésiens peut entrainer la formation de cristallites de brucite de petites tailles. Finalement, les propriétés passivantes de la couche de silicates au regard de la corrosion du MgZr pourraient limiter fortement l'apport en Mg au sein de la solution. Et par conséquent, limiteraient la croissance des cristallites de brucite.

Pour des temps de corrosion plus longs, le renouvellement de la solution est de moins en moins fréquent donc l'apport en silice est plus faible, la précipitation des silicates magnésiens n'est plus favorisée. Dans ce cas 2 processus dépendant la concentration en fluor se produisent :

Quand la concentration est faible, comme dans SP, la brucite précipite. Sa morphologie est caractéristique de la brucite formée pour des pH supérieurs à 12 [79].

Quand la concentration en F est suffisamment élevée, comme dans NaF-SP, alors le $NaMgF_3$ précipite. Cette précipitation peut être expliquée par une forte substitution des groupements OH^- par F^- de $Mg(OH)_{2-x}F_x$ amenant à la formation de MgF_2 (Équation 42), non observé dans cette étude, puis de $NaMgF_3$. En effet, plusieurs études [190,191] montrent que la formation de cristaux de $NaMgF_3$ en solution passe par la précipitation de nanosphères de MgF_2 réagissant avec le NaF présent en solution suivant l' Équation 43 :

$$Mg(OH)_{2-x},F_x + xF^- = MgF_2 + xOH^-$$ Équation 42

$$MgF_2 + NaF = NaMgF_3$$ Équation 43

D'autres études [190,192] ont montré que la morphologie cubique de $NaMgF_3$ est différente de celle de MgF_2. En général, MgF_2 précipite sous la forme de nanoparticules sphériques mais cette morphologie peut être modifiée par la température, le pH et le rapport F/Mg [193,194]. Au sein de notre système, il est possible que cette réaction ait eu lieu entre 90 j et 180 j [179] ou alors que le $NaMgF_3$ se forme directement sur l'ensemble de la surface car la forte concentration des ions F [118] et leur apport régulier dans le milieu favorise ainsi sa croissance au détriment du MgF_2 comme il a pu être reporté en milieu KF [195,196].

Dans ce système, il n'est pas possible d'estimer le volume de MgZr corrodé et donc de comparer l'impact des différentes solutions porales. Cependant, les épaisseurs de couches de PC formées dans SP et NaF-SP sont proches (1.42 µm vs. 1.60 µm) et leur formation n'est pas isovolumique, le volume de la phase dépendant de sa structure cristalline.

Système fermé

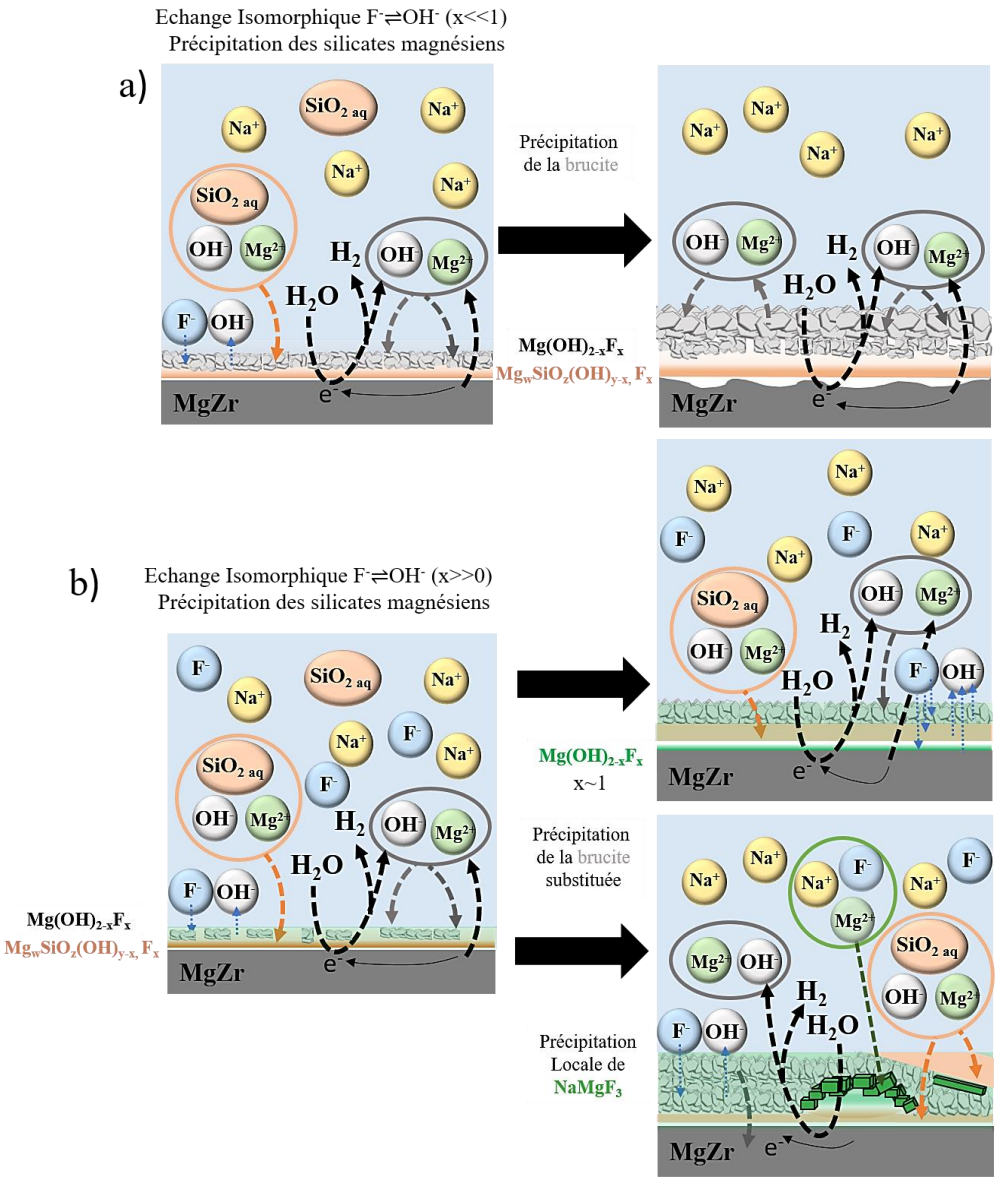


Figure 98 : Schéma bilan résumant les évolutions temporelles possibles des couches de PC formées lors de la corrosion du MgZr dans a) SP et b) NaF-SP en système fermée.

En système fermé, l'épaisseur des couches est plus importante qu'en milieu renouvelé. La croissance et la morphologie de ces couches est présentée sur le schéma de la Figure 98. L'évolution temporelle de la nature et de la composition des PC est similaire lors de la corrosion du MgZr en SP renouvelée mais présente quelques différences en NaF-SP compte tenu de la disponibilité des ions F^- et Na^+ en solution. En effet, dans le cas de la corrosion du MgZr en NaF-SP, dans un premier temps,

la formation de brucite est associée à une consommation des ions F^- en solution par l'échange isomorphique avec ses OH^- pour former une couche de type $Mg(OH)_{2-x},F_x$ sur la surface du MgZr. S'ensuit la formation de silicates magnésiens pouvant également subir cet échange. Sur l'extérieur des PC la dernière couche est constituée d'un mixte de $Mg(OH)_{2-x},F_x/MgF_2$,$0<x<= 2$, le sodium n'étant pas présent dans cette couche pour NaF-SP-12.5. Cependant dans différents endroits de la couche des PC des échantillons NaF-SP-11 et NaF-SP-14, des compositions différentes associées à des corrosions plus importantes du MgZr ont été observées. Du $NaMgF_3$ est présent sur des nodules de $Mg(OH)_{2-x},F_x$. En plus du fluor présent en solution, celui présent dans $Mg(OH)_{2-x},F_x$ pourrait être consommé [197] localement pour fournir un apport en F suffisant pour réagir avec le sodium présent aussi en solution et former ce composé. Les plus fortes épaisseurs apparaissant en-dessous de ces composés pourraient s'expliquer par la libération du F du $Mg(OH)_{2-x},F_x$. Ainsi la brucite en se dissolvant et/ou en devenant moins dense serait moins passivante. Ensuite, le fluor n'étant plus disponible en solution, des silicates magnésiens et/ou de la brucite se forment par-dessus. Lorsque les silicates sont totalement consommés seule de la brucite peut encore se former puis évoluera au cours du temps.

Propriétés passivantes des PC

Dans ces expériences en solution porale, la présence d'une grande diversité de phases au sein de la couche de PC parait diminuer la corrosion du MgZr en fonction de la texture poreuse et de leur stabilité en solution. Dans ce chapitre, les silicates magnésiens ainsi que $Mg(OH)_{2-x}F_x$ et sa transformation participent à améliorer la passivation de la surface du MgZr. Différentes études ont validées ce caractère que ce soit seulement avec l'utilisation de silicate [1,198,199], de fluor [118,179,200–202] ou bien leur combinaison [1].

La brucite est connue pour diminuer la corrosion du magnésium. Cependant, elle peut avoir plusieurs formes complexes et poreuses [87,89,92,203–205] ce qui pourrait modifier ses propriétés passivantes.

C'est le cas dans les systèmes sans NaF, dans un premier temps du $Mg(OH)_2$ apparaissant à la surface du MgZr parait dense et amorphe tandis que le $Mg(OH)_2$ formé sur les silicates de magnésium présente une morphologie cristalline en feuillet typique de la brucite. Etant plus dense, le $Mg(OH)_2$ formé au début des expériences peut limiter le transport de la solution au sein de la couche de PC et donc être protective. Puis la formation de silicates magnésiens plus dense que la couche externe de $Mg(OH)_2$ pourrait améliorer cet effet.

Dans les systèmes avec NaF, le fluor est intéressant puisqu'il se substitue au groupement OH^- formant ainsi un composé mixte $Mg(OH)_{2-x}F_x$. Cette substitution entraine une diminution du volume

de maille [177] et donc une possible densification de la brucite substituée [195]. De plus, le fluor a un effet sur les mécanismes de dissolution/précipitation de la brucite [91]. En effet, la dissolution de la brucite entraine la formation de Mg^{2+} en solution qui reprécipite. Mais la présence du fluor ralentit le taux de dissolution de la brucite en formant une solution solide de Mg(OH,F). Au plus, le fluor réagit au plus la couche de PC est passivante puisque le taux de dissolution de ce composé mixte est plus petit que celui de la brucite et tend vers une substitution totale (MgF_2), dont le taux de dissolution est d'un ordre de grandeur inférieur à celui de la brucite [206]. Donc dans le cas ou du MgF_2 est formé la corrosion est encore plus ralentie. Cela explique le fait que la corrosion est plus faible en présence de fluor que sans [2,7]. De plus, la formation d'une couche de $NaMgF_3$ en milieu renouvelé peut avoir un effet de scellement en fermant la porosité des couches situés en profondeurs et donc réduirait la diffusion des espèces chimiques dans le système. Les silicates formés en milieu fluoré auraient le même rôle que ceux formés en SP voir un effet synergique avec l'inclusion du F dans leurs mailles.

La densification des PC limite le transport de la solution à travers la couche et donc diminuerait la corrosion du MgZr. Par exemple, Rooses et al, ont reporté que l'épaisseur, calculée à partir du H_2 produit lors des expériences de corrosion dans des solutions porales synthétiques, est 2 fois plus faible en présence de fluor [2,7].

IV. Conclusion

Dans ce chapitre IV, des études comparatives sur l'évolution des substrats de MgZr dans différentes solutions porales ont été réalisées.

Dans une première étude, des analyses de la surface du MgZr durant les premières heures de sa corrosion par DRX-IR *in situ* en solution porale avec un S/V = 1 cm^{-1} ont montré que la vitesse de disparition des pics du MgZr, associée à une vitesse de dissolution du MgZr, est plus faible avec NaF que sans et qu'aucun PC cristallin ne se formait durant les premières heures de corrosion.

Dans une deuxième partie, la caractérisation *ex situ* multi-échelle de substrats MgZr durant leur corrosion à un S/V = 300 cm^{-1} a permis de mettre en évidence l'évolution de la nature des PC. Deux systèmes ont été séparés : le milieu renouvelé et le milieu fermé dont la Figure 97 et la Figure 98 illustrent respectivement une proposition d'évolution de ces couches de PC formés lors de la corrosion du MgZr. La corrosion en milieu renouvelé est plus faible qu'en milieu fermé et ceci avec ou sans inhibiteur de corrosion. Ce phénomène semble être lié à la disponibilité des éléments en solution qui participent à la formation de couches protectrices vis-à-vis de la corrosion du MgZr. Ces couches de PC et notamment le $Mg(OH)_{2-x},F_x$ seraient d'autant plus passivantes que x augmente. La formation de $NaMgF_3$ peut avoir un effet de scellement de la porosité réduisant d'avantage la corrosion du MgZr.

La corrosion dans les solutions porales est donc principalement pilotée par l'apport en éléments passivants tels que les silicates et les fluorures. Les propriétés passivantes de ces couches de PC découlent de la nature des PC formés mais également de leurs textures poreuses et de leur pérennité au cours du temps.

Chapitre V : Etude de la corrosion du MgZr enrobé dans des géopolymères

De la même manière que dans le chapitre précédent, ce chapitre présente deux expériences permettant d'étudier l'impact des géopolymères sur la corrosion du MgZr et notamment, de mettre en évidence l'effet de la présence d'un inhibiteur de corrosion. La première expérience consiste à étudier l'évolution de la surface du MgZr enrobé dans le géopolymère par DRX-IR *in situ* sur les premières heures de corrosion. La deuxième expérience consiste à suivre l'évolution du MgZr au contact de géopolymères, *in situ* et *ex situ* en utilisant une approche de caractérisation multi-échelle sur le long terme.

I. Expérience 1 : corrosion du MgZr au sein de géopolymères aux premiers instants

I.1 Description de l'expérience

Cette expérience est similaire à l'expérience du chapitre IV-I en solution porale, dans ce cas le géopolymère a été coulé sur le substrat de MgZr (Figure 99 a). L'évolution de la surface de MgZr enrobé, dans les GP-12.5 et NaF-GP-12.5, a donc été étudiée par DRX-IR *in situ* durant les premières heures de corrosion. Dans ce cas également, des X durs sont nécessaires pour traverser le géopolymère afin d'atteindre la surface du MgZr et de pouvoir réaliser des cinétiques rapides (25 min par analyse). Les deux mêmes cellules que celles décrites dans le Chapitre IV-I ont été utilisées et sont présentées sur la Figure 99 c).

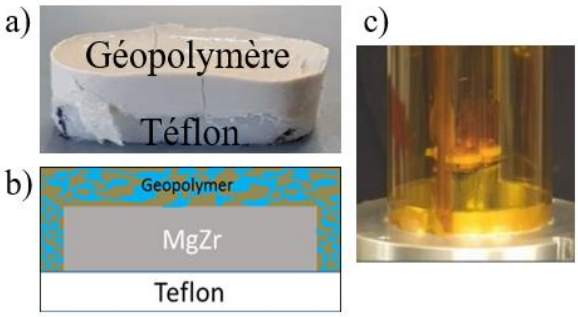


Figure 99 : a) Image et b) schéma d'un substrat de MgZr enrobé de géopolymère et c) image de deux échantillons dans les cellules.

Dans le cadre de cette expérience où l'atmosphère n'est pas contrôlée, la deuxième cellule permet seulement de maintenir une humidité relative > 80% avec l'ajout d'une lingette humide permettant d'éviter un asséchement trop rapide du géopolymère.

Les substrats de MgZr ont été enrobés dans deux géopolymères respectivement nommés GP-12.5 et NaF-GP-12.5. Les géopolymères ont été synthétisés en suivant le protocole du Chapitre II, 15 min avant chaque début d'expérience. Pendant les 4 premières heures de l'expérience les géopolymères sont sous forme de pâte, ils durcissent selon une cinétique présentée dans le Chapitre I, puis après 35 h ils sont solides.

I.2 Evolution des diffractogrammes au cours du temps : impact du NaF

La Figure 100 présente les diffractogrammes obtenus par DRX-IR *in situ* au cours de la corrosion de substrat de MgZr enrobé dans les géopolymères (Figure 100 a) et b)). Le démarrage des cinétiques est représenté par le temps t0. Les différences observées entre les diffractogrammes ont été expliquées dans le Chapitre 3.

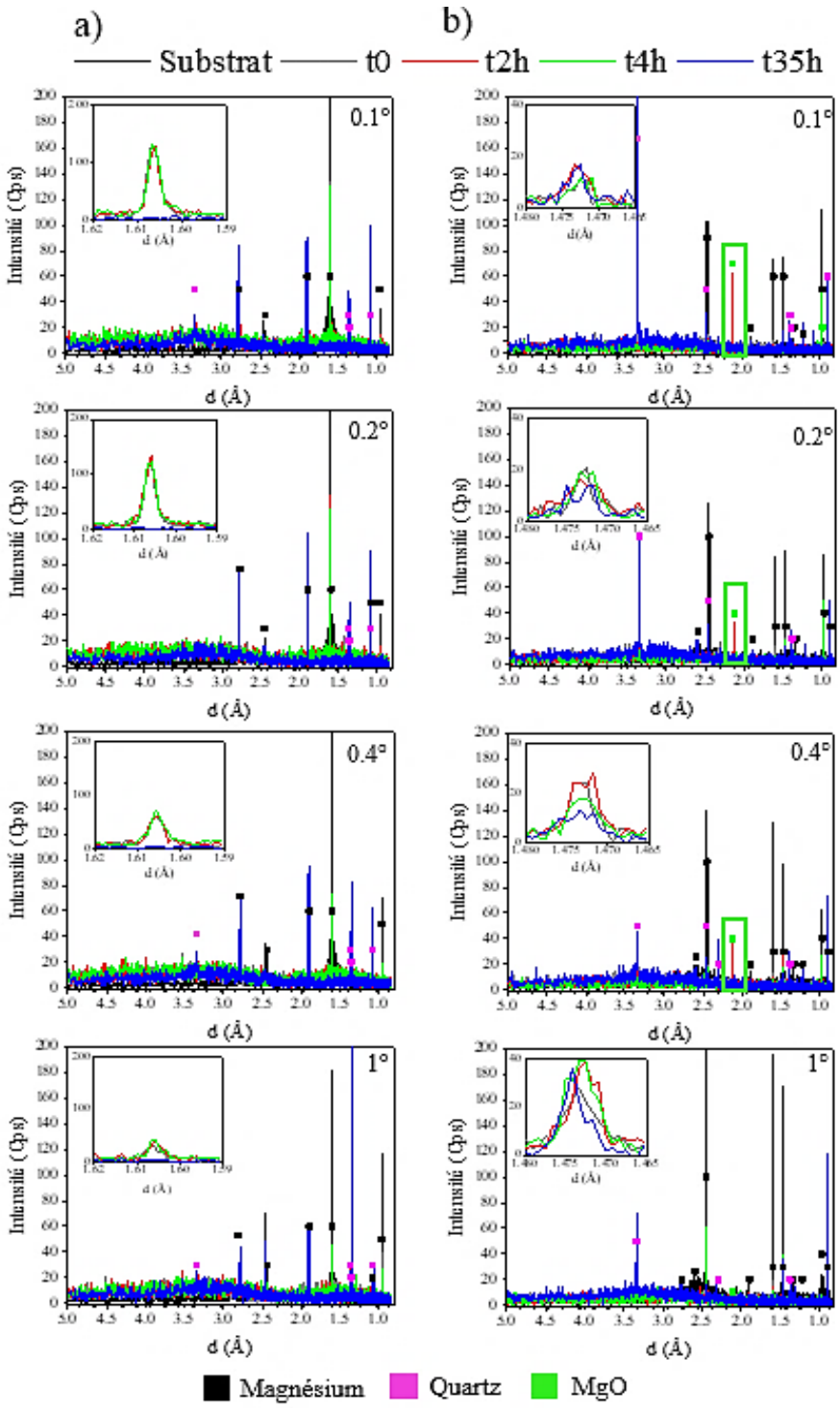


Figure 100 : Evolutions des diffractogrammes obtenus par DRX-IR *in situ* à différents angles incidents (θ_i = 0.1°,0.2°,0.4° et 1°) de substrats de MgZr enrobés dans différents géopolymères a) GP-12.5 et b) NaF-GP-12.5.

Sur ces diffractogrammes, des pics correspondant à la phase quartz sont observables. Le quartz n'est pas un PC mais une impureté non-dissoute présente dans les composés utilisés dans la synthèse du géopolymère. En ce qui concerne les PC, seul un pic à 2.12 Å à 2 h de corrosion aux angles θ_i = 0.1°, 0.2° et 0.4° dans l'échantillon NaF-GP-12.5 est observable. Ce pic pourrait correspondre au pic le plus intense (d_{200}) de la phase cubique du MgO. Les autres pics les plus intenses du MgO correspondants aux distances d_{111} et d_{220} ne sont pas visibles sur le diffractogramme. Néanmoins, le pic d_{111} pourrait être superposé au pic à d_{101} du Mg. Le MgO se forme naturellement dans l'air et peut croître légèrement en début de corrosion avant la formation d'autres PC lors de la corrosion du Mg ou de ses alliages [82,207]. Il est également possible que le MgO se forme épitaxialement par chimisorption de l'oxygène sur le Mg ce qui pourrait lui conférer une texture [208]. Un des pics attribuables au quartz pourrait aussi être présent dans cette région ((d_{200}) à 2.13 Å). Cependant, même si des pics provenant de cette phase sont présents sur les diffractogrammes, ce pic ne devrait pas apparaitre au regard de sa faible intensité relative. Il donc probable que ce pic soit attribuable au MgO.

Ainsi, si le MgO est caractérisable par DRX-IR, cela signifie qu'il est présent à la surface du MgZr en quantité significative et ceci pendant 1 h (durée d'analyse des 3 angles). L'apparition du MgO dans le cadre de l'expérience NaF-GP provient probablement du fait que la corrosion du MgZr est fortement ralentie par la présence de l'inhibiteur de corrosion qui pourrait limiter la transformation d'une partie du MgO en $Mg(OH)_2$. En effet, l'échange isomorphique des groupements OH de la brucite par F entrainant la formation de $Mg(OH)_{2-x}F_x$ induit un ralentissement de la dissolution du $Mg(OH)_2$ [92,206] et pourrait aussi, par une densification de ce composé, limiter la diffusion de la solution au contact du MgO évitant ainsi son hydrolyse (données non publiées). Par conséquent, la couche de PC, se formant sur le MgO, mettra plus de temps à se former aux premiers instants en présence de NaF que sans.

Si d'autres PC sont formés, leurs quantités par rapport au volume analysé et/ou leurs degrés de cristallinité sont trop faibles pour apparaitre sur les diffractogrammes.

I.3 Cinétique de dissolution du MgZr en solution porale

Le même protocole d'analyse que celui présenté pour les expériences du chapitre IV.I a été utilisé afin d'estimer des vitesses de dissolution du Mg. Le Tableau 20 présente les vitesses obtenues pour le GP et NaF-GP.

Tableau 20 : Vitesses de diminution V des pics d_{110} et d_{204} pour GP-12.5 et à d_{101}, d_{110} et d_{103} pour NaF-GP-12.5 du Mg en commun au cours des premières heures de corrosion du MgZr au sein des géopolymères associées aux vitesses de dissolution du MgZr .

	GP-12.5 (entre 0 et 4h)				**NaF-GP-12.5 (entre 0 et 4h)**			
	0.1°	**0.2°**	**0.4°**	**1°**	**0.1°**	**0.2°**	**0.4°**	**1°**
V(d_{101}) (Cps.Å.h^{-1})	-	-	-	-	0.01	0	0	-0.01
V(d_{110}) (Cps.Å.h^{-1})	0	0	0	-0.01	0	0.01	0	0.01
V(d_{103}) (Cps.Å.h^{-1})	-	-	-	-	0.01	0.02	0.01	-0.08
V(d_{204}) (Cps.Å.h^{-1})	0	0	-0.02	0	-	-	-	-
	GP-12.5 (entre 0 et 35 h)				**NaF-GP-12.5 (entre 0 et 35h)**			
V(d_{101}) (Cps.Å.h^{-1})	-	-	-	-	0	0	0	0
V(d_{110}) (Cps.Å.h^{-1})	0.01	0.01	0.01	0	0	0	0	0
V(d_{103}) (Cps.Å.h^{-1})	-	-	-	-	0	0	0	0.01
V(d_{204}) (Cps.Å.h^{-1})	0	0	0	0	-	-	-	-

Ces résultats montrent qu'il y a peu d'évolution des V sur les 4 premières heures pour l'échantillon GP et NaF-GP.

A 35h, les valeurs sont nulles sauf pour le pic à 1.60 Å ($d_{(110)}$) du GP. Notons également l'apparition d'autres pics du Mg pour cette échéance. Le faible changement de ces vitesses pourraient s'expliquer par : (i) la dissolution d'une partie des grains de MgZr en contact avec le géopolymère dévoilant les grains d'orientations cristallines différentes localisées en dessous, (ii) un changement du volume analysé due aux nouveaux réglages des échantillons pour les analyses à 35 h (comme dans le Chapitre IV) et (iii) au séchage du géopolymère pouvant entrainer la formation de précipités au sein de sa porosité.

Ces résultats montrent aussi que les vitesses de disparition des pics du Mg au sein des géopolymères sont plus faibles que celles observables en solutions porales. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la quantité de solution au contact de la surface du MgZr plus faible dans le cas des géopolymères.

II. Expérience 2 : caractérisation multi-échelle de la corrosion du MgZr au sein de géopolymères à long terme

II.1 Description de l'expérience

La caractérisation via une approche multi-échelle de la corrosion du MgZr au sein de géopolymères (Chapitre II) sur une plus grande période a été menée. Les échantillons de même type que celui présenté sur la Figure 99 a) à 90 jours, 120 jours et 180 jours de corrosion ont été analysés. Après leur caractérisation par DRX-IR *in-situ* à l'ESRF, les échantillons ont été congelés puis lyophilisés (LABCONO FreeZone 2.5 Freeze Dry System) afin de préserver de manière optimale la texture poreuse et de minimiser les fissures et le décollement du géopolymère [209]. Les échantillons ont ensuite été enrobés dans une résine à 3 composantes afin de faciliter leur découpe et préparer des sections polies dans l'optique d'y prélever des lames minces (Annexe 5 : Chapitre V-II). Ces sections polies ont été caractérisées par spectroscopie µ-Raman et MEB-EDX. Finalement, les lames minces de l'ordre de 200 nm d'épaisseur et de 10 µm de long ont été préparées et leur microstructure et leur composition ont été caractérisées par STEM-EDX dans le cadre d'un projet d'analyse accepté par le réseau français METSA (Microscopie Electronique en Transmission et Sonde Atomique) au sein de l'Université Paris Diderot dans le laboratoire des Matériaux et Phénomènes Quantiques du groupe Me-ANS (J. NELAYAH) et également par le CP2M de l'université Saint-Jérôme d'Aix-Marseille (M. CABIÉ). La Figure 101 illustre l'approche multi échelle employée dans cette étude allant d'une caractérisation de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique.

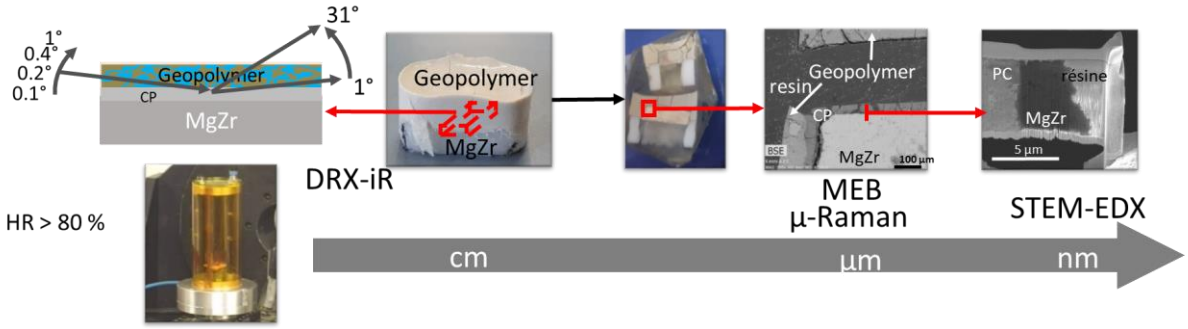


Figure 101 : Illustration de l'approche multi-échelle utilisée pour caractériser l'évolution de l'interface MgZr/géopolymère à long terme.

Dans cette partie, les substrats de MgZr corrodés dans les géopolymères sont nommés GP-Y et NaF-GP-Y avec Y le temps en jours de corrosion, le rapport en H_2O étant de 12.5. Précisons que GP-90, GP-180 et NaF-GP-90 ont été caractérisés par DRX-IR, MEB-EDX et STEM-EDX. L'échantillon NaF-GP-180 ayant été détérioré lors de la préparation de la section polie, un autre échantillon NaF-GP-120 a été préparé et analysé par MEB-EDX et STEM-EDX.

II.2 Résultats

II.2.1 Caractérisation à l'échelle micrométrique

II.2.1.1 Analyse des PC cristallins par DRX-IR in situ

Afin de sonder le maximum de PC à la surface du MgZr, la profondeur de pénétration des rayons X a été modifiée en faisant varier l'angle d'incidence θ_i = 0.1°, 0.3°, 0.5° et 1°. Les données ont été acquises entre 1 and 31° pendant 25 min avec un pas de 0.01°. Pour plus de compréhension, les diffractogrammes seront présentés en fonction de la distance interréticulaire d(Å).

Dans cette étude, le faisceau de rayons X étant rasant, il traverse le géopolymère par la tranche de manière quasiment perpendiculaire comme présenté sur la Figure 101. Les rayons X étant absorbés par le matériau, l'intensité diffractée diminue. La profondeur de pénétration maximale pour un angle de 90° est de 6.7 mm dans le géopolymère. L'intensité de rayons X transmise (transmittance T) peut être calculée, pour l'échantillon à partir de la loi de Beer-Lambert (le géopolymère faisant 10 mm de long : longueur maximale du géopolymère recouvrant l'échantillon) selon Équation 44 :

$$T = \frac{I(10\ mm)}{I(6.7\ mm)} = e^{-\left(\frac{10}{6.7}\right)} = 22\ \% \qquad \text{Équation 44}$$

L'intensité transmise sera donc de 22 % pour 10 mm de géopolymère. L'angle incident étant très faible devant 90° (de 0.1° à 1°), sa variation ne changera donc quasiment pas la transmittance calculée.

La Figure 102 et la Figure 103 présentent les diffractogrammes obtenus à différentes profondeurs de pénétration des échantillons GP-90, GP-180, Naf-GP-90 et NaF-GP-180. Les phases cristallines les plus probables sont indiquées sur les diffractogrammes.

Comme montré par les diffractogrammes ci-dessous, les pics les plus intenses correspondent à la phase hexagonale du Mg. Cependant, des extinctions ou des variations d'intensité de ces pics sont visibles en fonction de l'angle incident et du substrat utilisé. La cause de ces variations a été expliquée dans le Chapitre III dans lequel la texture unique de chaque substrat de MgZr a été mise en évidence.

Malgré un bruit de fond élevé, quelques pics de faible intensité attribuables à des PC sont observables. La faible intensité de ces pics peut avoir une ou plusieurs des causes suivantes :

- ces PC sont en faibles quantités et/ou présentent une faible cristallinité ;
- il existe de fortes rugosités aux interfaces MgZr/PC et PC/géopolymère comme le montrent les micrographies MEB de la Figure 105 ;

- la présence de fissure et/ou de détachement du géopolymère dû à son séchage ou au dégagement de H_2 durant la corrosion du MgZr. Ces phénomènes peuvent entrainer des variations d'intensité des pics sur les diffractogrammes.

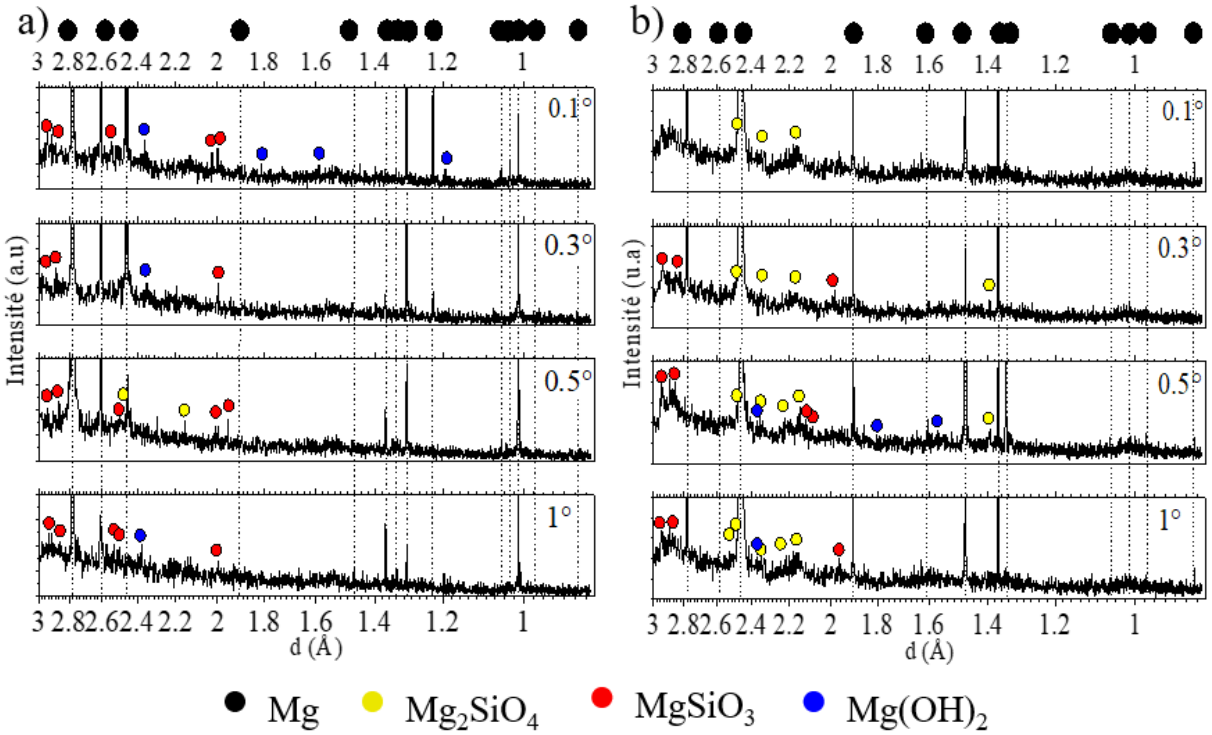


Figure 102 : Diffractogrammes obtenus par DRX-IR des échantillons a) GP-90 et b) GP-180 avec des angles incidents de 0.1°, 0.3°, 0.5° and 1°. Pour plus de clarté, l'abscisse est présentée en échelle logarithmique.

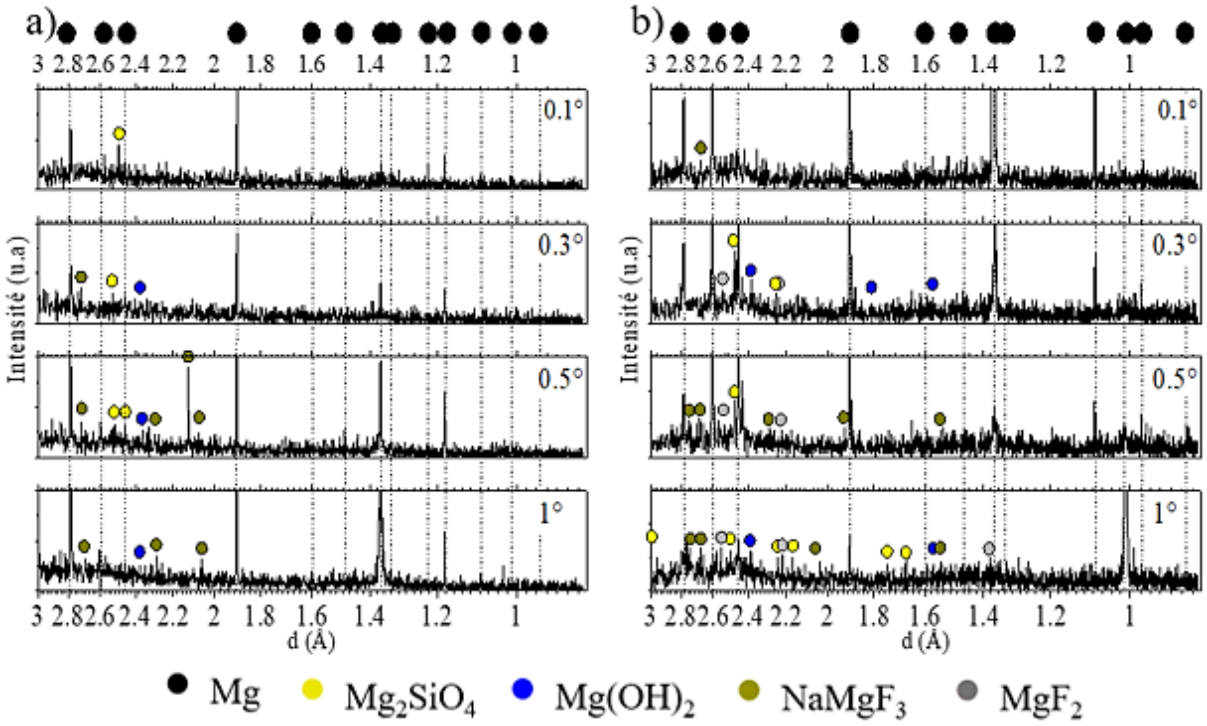


Figure 103 : Diffractogrammes obtenus par DRX-IR des échantillons a) NaF-GP-90 et b) NaF-GP-180 avec des angles incidents de 0.1°, 0.3°, 0.5° and 1°. Pour plus de clarté, l'abscisse est présentée en échelle logarithmique.

Ces résultats présentés sur la Figure 102 et sur la Figure 103 mettent en évidence la formation de plusieurs PC cristallins au cours de la corrosion du MgZr. Des silicates magnésiens de type Mg_xSiO_y restent présents au cours du temps et ce dans toute la couche de PC puisque ces phases sont observables pour les analyses à chaque angle incident sauf pour les NaF-GP à 0.1°. La brucite $Mg(OH)_2$ apparait sur les diffractogrammes sur la plupart des profondeurs sondées pour GP-90 tandis qu'elle est présente en profondeur sur ceux de l'échantillon GP-180. Les diffractogrammes des échantillons avec NaF montrent des pics supplémentaires de $NaMgF_3$ et de MgF_2. Les échantillons de 180 jours présentent plus de pics que ceux observés à 90 jours attestant d'une augmentation de la cristallinité ou de la formation des PC avec le temps.

II.2.1.2 Analyse de la brucite par spectroscopie µ-Raman

Les spectres µ-Raman, présentés dans la Figure 104, ont été effectués sur des sections polies des échantillons GP-90, GP-180 et NaF-GP-90. Dans le but d'éviter de collecter un signal venant de la résine (Annexe 5 : Chapitre V-II), les spectres ont été réalisés dans la région des nombres d'onde compris entre 3600 et 3700 cm^{-1}, zone caractéristique de la présence de $Mg(OH)_2$ (correspondant au pic A_{1g} de la liaison MgO-H).

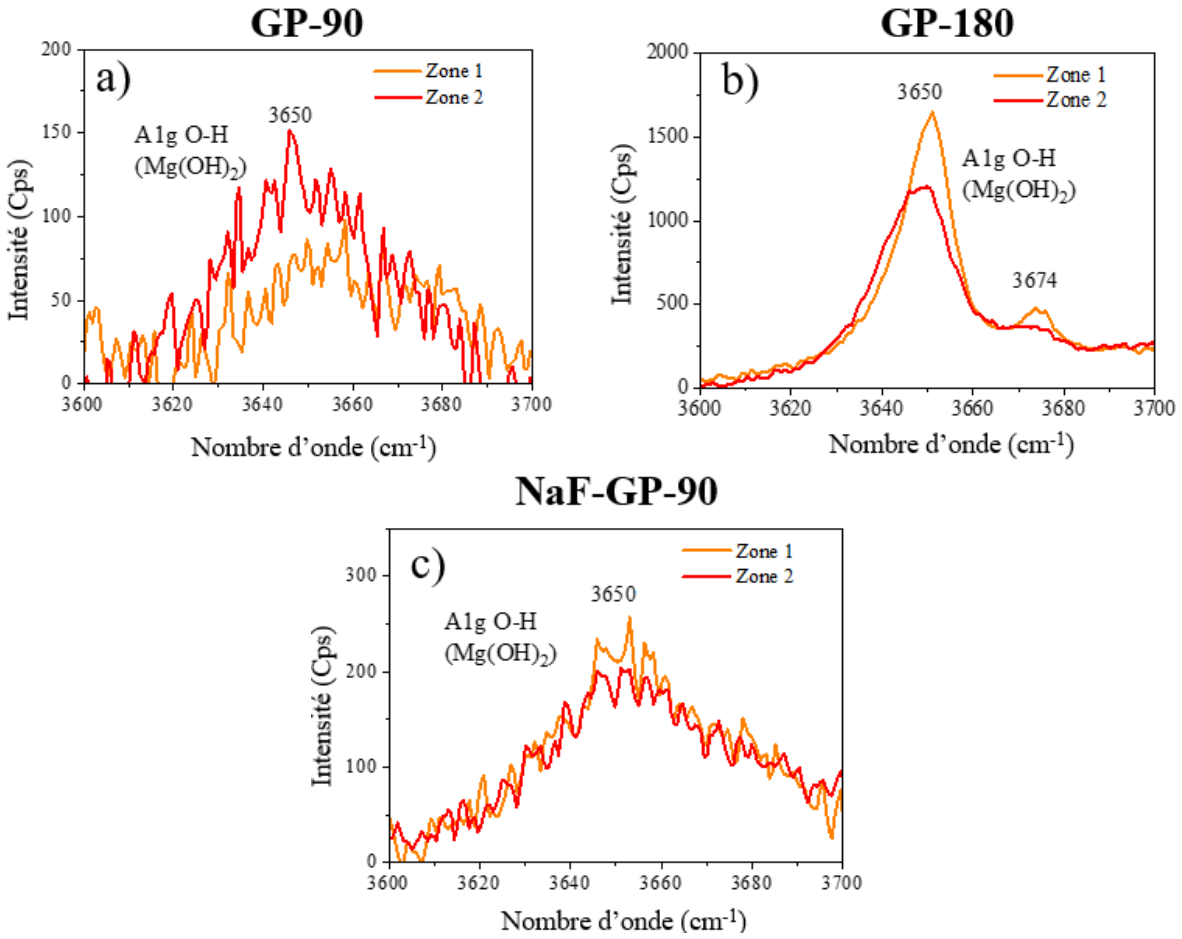


Figure 104 : Spectres µ-Raman de 2 zones de la couche des PC des échantillons a) GP-90, b) GP-180, c) NaF-GP-90.

Sur la Figure 104 (a) et c)) les spectres des échantillons GP-90 et NaF-GP-90 montrent un pic large centré à 3650 cm^{-1} correspondant à la liaison A_{1g} O-H de $Mg(OH)_2$ [79]. L'absence des autres pics caractéristiques de la brucite à 443 cm^{-1} et 280 cm^{-1} (correspondant aux liaisons Mg-O A_{1g} and E_g) est certainement lié à un faible coefficient d'absorption optique induit soit par la forte absorption du laser par la résine et/ou la faible taille des cristallites et/ou la faible cristallinité de la phase [210]. Les échéances à plus long terme (GP-180) montrent que le pic s'affine et devient plus intense attestant d'une augmentation de la cristallinité de la brucite au cours du temps. De plus, un pic satellitaire à 3675 cm^{-1} est identifiable sur le spectre du GP-180. Ce pic a été détecté également dans les analyses Raman effectuées dans le Chapitre IV. Il s'explique par l'existence d'une brucite ayant des tailles de cristallites inférieures à la centaine de nanomètres formées en général dans des solutions à pH élevé (pH =13) [79].

Pour résumer, la spectroscopie µ-Raman a montré la formation de brucite ayant des cristallites de taille inférieure à la centaine de nanomètres au sein du système avec ou sans inhibiteur ainsi que l'augmentation de son degré de cristallinité avec le temps.

II.2.1.3 Morphologie et composition élémentaire de la couche de PC

Des images MEB des échantillons GP-90, GP-180, NaF-GP-90 et NaF-GP-120 sont présentées avec leurs cartographies EDX correspondantes sur la Figure 105. L'échantillon NaF-GP-120 présente des zones de PC inhomogènes, deux zones appelées NaF-GP-120-A et NaF-GP-120-B ont été réalisées.

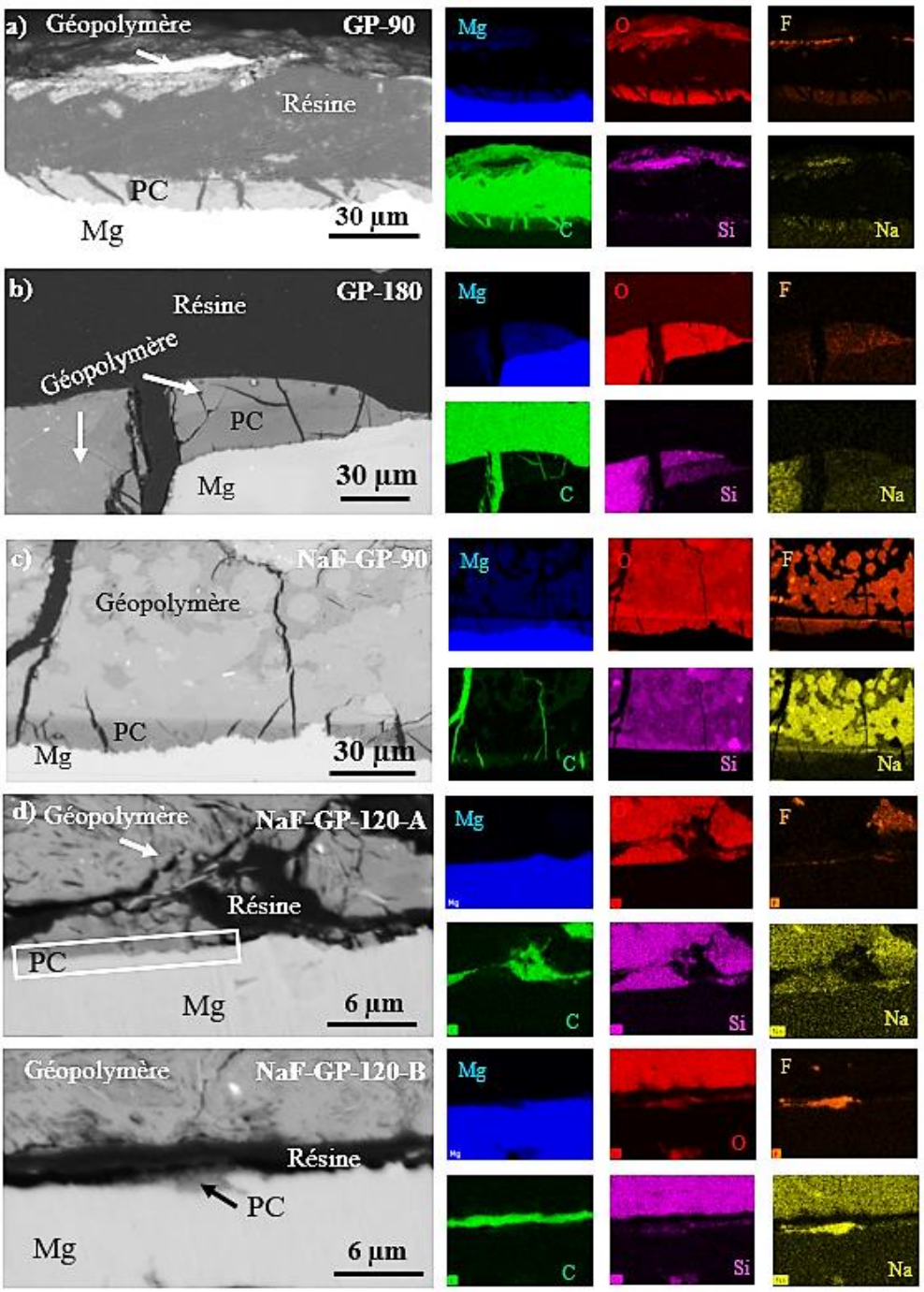


Figure 105 : Micrographies des sections polies enregistrées par MEB-BSE des échantillons a) GP-90, b) GP-180, c) NaF-GP-90, d) NaF-GP- 120-A et e) NaF-GP-120-B et leurs cartographies élémentaires EDX associées.

Des fissures perpendiculaires aux substrats de MgZr dans la couche de PC et dans le géopolymère sont visibles. Pour les échantillons GP-90, GP-180 et NaF-GP-120 (Figure 105 a), b), d) et e)) un détachement du géopolymère, voire d'une partie des PC, est également observable. Durant la géopolymérisation, des fissures et des changements volumiques se produisent au sein du géopolymère. Cela est dû en partie aux étapes de séchage et de condensation entrainant un retrait du géopolymère à la fin de sa solidification [7,51]. De plus, la formation d'oxyde puis d'hydroxyde de magnésium au sein de la couche de PC entraine un changement de volume au niveau de l'interface.

Ce phénomène induit un stress interne pouvant mener à la création de fissures [93,207]. Des cavités sont observées au sein de plusieurs géopolymères attestant la formation de poches de gaz (H_2), liée au processus de corrosion du MgZr, durant la géopolymérisation (Annexe 5 : Chapitre V-III).

Epaisseur des PC

L'épaisseur moyenne des PC a été évaluée à l'aide du logiciel Fiji à partir des images MEB prises sur l'ensemble de la coupe transversale des échantillons en section polie. Pour l'échantillon NaF-GP-120-A, l'épaisseur a été mesurée indépendamment des images TEM, la couche étant trop petite pour la mesurer en MEB. A partir de ces valeurs, une vitesse moyenne de formation des PC a été calculée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Epaisseurs moyennes des PC mesurées sur la totalité de la coupe transversale de chaque échantillon en section polie et vitesses moyennes de formation des PC.

Echantillon	Epaisseur moyenne (µm)	Vitesse moyenne de formation des PC (µm.an^{-1})
GP-90	10.1 ± 1.2	40.4 ± 4.8
GP-180	31.7 ± 7.6	63.4 ± 15.2
NaF-GP-90	7.7 ± 1.6	30.8 ± 6.4
NaF-GP-120-A	0.2 ± 0.09 (majoritaire)	0.6 ± 0.3
NaF-GP-120-B	1.5 ± 0.5	4.5 ± 1.5

Malgré le fait que les échantillons GP-90 et GP-180 présentent un détachement, pouvant induire des erreurs dans les valeurs d'épaisseurs obtenues, les résultats montrent une augmentation de l'épaisseur avec la durée de corrosion. Pour les échantillons GP, la vitesse de formation des PC moyenne augmente entre 90 j et 180 j passant de 40.4 ± 4.8 µm.an^{-1} à 63.4 ± 15.2 µm.an^{-1}. Pour les échantillons NaF-GP ces valeurs sont plus faibles. L'échantillon NaF-GP-120 présente deux zones de tailles différentes : la zone A avec une très faible épaisseur de PC et qui constitue la majeure partie de l'échantillon et la zone B, plus rare, où les PC apparaissent plus épais. Dans le cas du NaF-GP-120-A, la vitesse de formation moyenne des PC est remarquablement lente, de l'ordre de 0.6 ± 0.3 µm.an^{-1} et pour NaF-GP-120-B de 4.5 ± 1.5 µm.an^{-1}. Globalement, cela confirme l'impact positif de l'ajout de NaF sur l'inhibition de la corrosion du MgZr, mais cela met en évidence des variations d'épaisseur de PC importantes allant jusqu'à un ordre de grandeur d'un échantillon à l'autre. La variabilité des ordres de grandeur des épaisseurs mesurées pour le MgZr corrodé en présence de NaF-GP peut s'expliquer à la fois par l'inhomogénéité des substrats de MgZr vis-à-vis de leur corrosion mais aussi par la distribution des éléments présents dans le géopolymère au contact avec l'alliage. En effet, des analyses MEB-EDX effectuées sur une coupe transverse un NaF-Géopolymère sans MgZr montre une distribution inhomogène en fluor au sein du géopolymère. Il apparait plus concentré au

niveau du fond du géopolymère (Annexe 5 : Chapitre V-IV). Cette variabilité a été également observée lors de travaux de thèse de C. DE FARIA BARROS [211].

Composition élémentaire des PC

Les cartographies élémentaires des échantillons GP-90, GP-180, NaF-GP-90 et NaF-GP-120 sont présentées sur la Figure 105. Elles révèlent la présence de Mg, O, F dans la couche de PC quel que soit l'échantillon et de Si dans le cas de l'échantillon GP-180.

Pour les échantillons sans NaF, la présence d'une faible quantité de F est due à la présence d'impureté fluorée au sein de la solution porale [46] qui pourrait avoir diffusé à travers la couche de PC (Cf : Chapitre II dosage des SP). Du Si est également présent dans les PC de l'échantillon GP-180. Pour les échantillons avec NaF, F est présent au sein de la couche de PC et parait même former une fine couche à l'interface entre la couche de PC et le géopolymère.

Ces résultats confirment ceux obtenus par DRX-IR, attestant de la présence possible de $Mg(OH)_2$ et de silicate magnésien intégrant du Si provenant du géopolymère pour GP-180 et des fluorures de magnésium comme $NaMgF_3$ ou MgF_2 pour les échantillons NaF-GP.

Composition élémentaire des GP proches de la couche de PC

Les analyses EDX présentées Figure 105 mettent en évidence en plus de la présence de Si, O et Na dans le géopolymère GP et de F dans NaF-GP, un enrichissement en Mg. La présence de ces éléments est confirmée par des analyses locales réalisées entre 1 et 5 µm de la couche de PC. Les spectres EDX sont présentés sur la Figure 106.

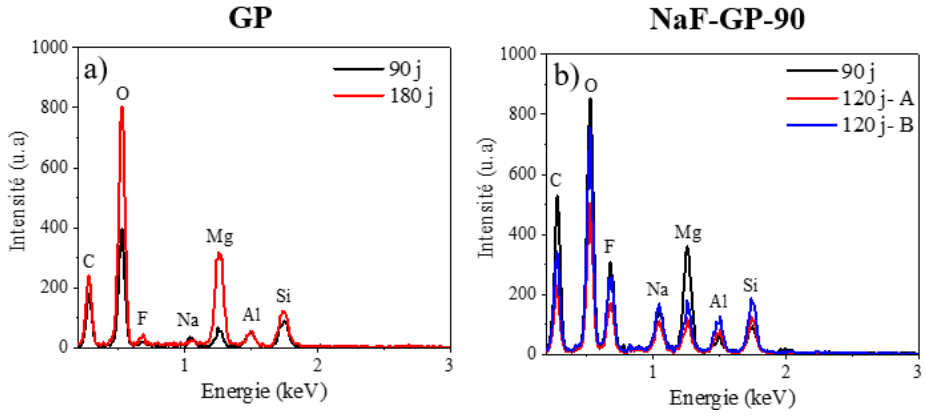


Figure 106 : Spectres locaux EDX au sein des GP des cartographies présentées ci-dessus des échantillons a) GP-90 et GP-180, b) NaF-GP-90, NaF-GP-120-A et NaF-GP-120-B.

La diffusion du Mg dans la solution porale des géopolymères pendant la corrosion du MgZr, venant de la dissolution du magnésium et/ou d'une dissolution partielle des PC comme $Mg(OH)_2$, explique ce phénomène.

Dans le géopolymère NaF-GP-90, la zone proche de la couche de PC est principalement composée de Na et de F provenant de la possible précipitation de NaF dans les pores ou de la formation de composés réagissant durant la géopolymérisation du GP comme Na_2SiF_6 ou Na_3AlF_6 [7]. Ces zones peuvent constituer un réservoir de F alors disponible pour réagir avec les ions Mg venant de la corrosion du Mg et/ou de la dissolution des PC.

Précisons aussi, que dans la zone des géopolymères au contact du MgZr, il n'est pas exclu que des silicates magnésiens fluorés ou non se forment.

II.2.2 Caractérisation à l'échelle nanométrique

II.2.2.1 Morphologie et composition de la couche de PC

Afin d'étudier la morphologie et la composition élémentaire à l'échelle nanométrique, des lames minces ont été prélevées sur les échantillons GP-90, GP-180, NaF-GP-90 et NaF-GP-120-A. Ils sont présentés respectivement sur la Figure 107, la Figure 108, la Figure 109 et la Figure 110. Ces lames ont été caractérisées par STEM-EDX. Plusieurs images ont été réalisées en champ sombre avec un détecteur HAADF. Leur assemblage a permis de voir une partie ou l'ensemble de la couche des PC composants chaque échantillon.

Pour les échantillons GP-90 et GP-180, l'épaisseur des PC étant trop grande par rapport à la lame mince pour pouvoir être analysée entièrement par STEM-EDX, seule la partie au contact du MgZr a été analysée. Pour NaF-GP-90, l'épaisseur de la couche de PC à l'échelle nanométrique est de 6.4 µm (mesurée sur la reconstruction de la couche de PC de la Figure 109 a) et est du même ordre de grandeur que celle obtenue par MEB (7.7 µm). Pour le NaF-GP-120-A, l'épaisseur de PC qui n'avait pu être mesurée par MEB est de l'ordre de 204 ± 88 nm.

Sur chacune de ces zones, des cartographies moyennes en composition ont été réalisées par EDX) sur des zones de 300 x 300 nm² avec un temps de comptage de 45 s à 80 keV. Ces zones sont symbolisées par les rectangles noirs sur chaque figure présentée dans ce paragraphe. Notons que les rugosités aux interfaces [212] combinées aux résultats semi-quantitatifs et une possible dégradation des PC hydratés par le faisceau d'électron [213,214] ont pu mener à une modification du pourcentage atomique des éléments présents dans les profils. C'est donc avec précaution que les résultats de ces analyses ont été discutés. Dans les GP, le Na n'a pas été détecté au sein des PC. Il n'a donc pas été présenté dans les profils élémentaires.

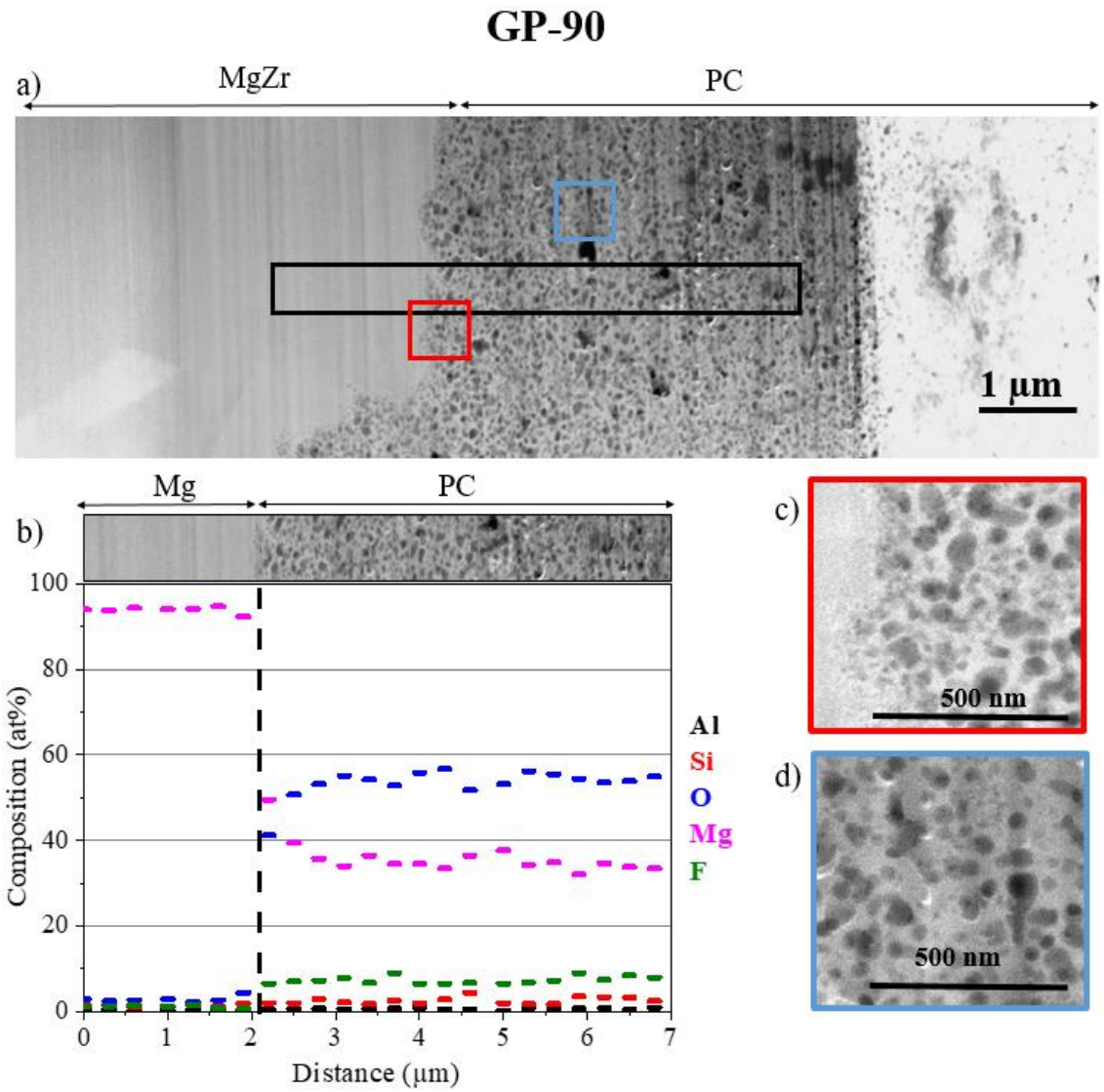


Figure 107 : a) Images réalisées en mode HAADF-STEM autour de l'interface entre le substrat de MgZr et la couche de PC de l'échantillon GP-90, b) profils élémentaires obtenus à partir des données EDX, c) zoom de la zone rouge marquée sur a) et d) zoom de la zone bleue marquée sur a. Les zones sombres correspondent aux trous tandis que les plus claires font partie du matériau solide.

Dans la Figure 107 a), la couche de PC de l'échantillon GP-90 apparait comme homogène et poreuse. Elle est constituée majoritairement de Mg et de O comme le montre l'analyse élémentaire en EDX (Figure 107 b)). Du Si et du F sont aussi présents en faible quantité.

Le rapport (O+F)/Mg vaut environ 1.7 le long de la couche. Il pourrait correspondre à un mélange de MgO et $Mg(OH)_{2-x}F_x$ ($x << 1$). La présence de brucite est aussi cohérente avec les diffractogrammes de la Figure 102. Même si ce n'est pas visible sur ces images, la brucite pourrait présenter un caractère semi-cristallin comme caractérisé par spectroscopie µ-Raman et DRX-IR. La présence de Si pourrait indiquer une faible quantité de silicates magnésiens comme caractérisé par DRX-IR.

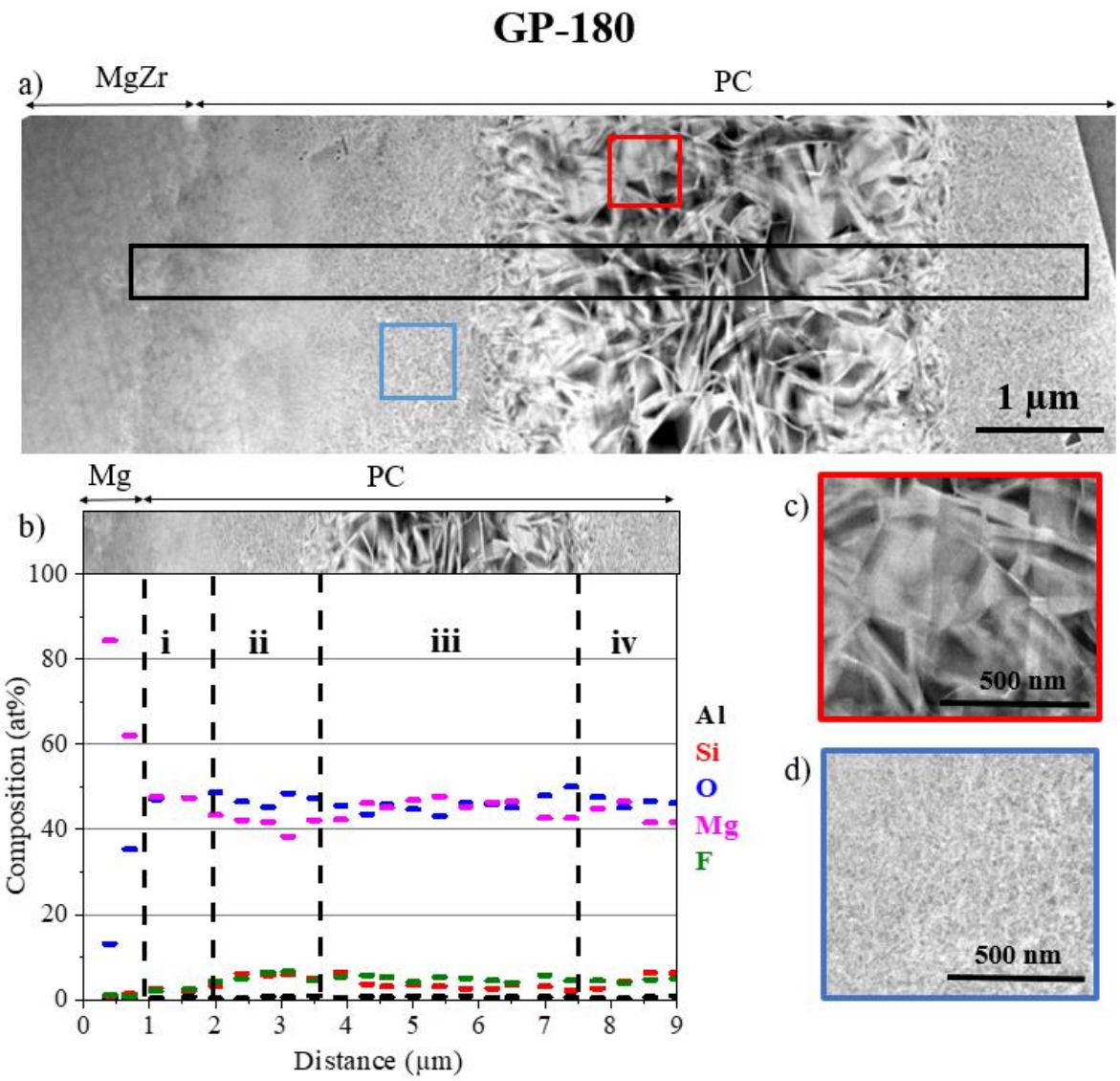


Figure 108 : a) Images réalisées en mode HAADF-STEM autour de l'interface entre le substrat de MgZr et la couche de PC de l'échantillon GP-180, b) profils élémentaires obtenus à partir des données EDX, c) zoom de la zone rouge marquée sur a) et d) zoom de la zone bleue marquée sur a. Les zones sombres correspondent aux trous tandis que les plus claires font partie du matériau solide.

A plus long terme et dans le cas de l'échantillon GP-180, la couche de PC (Figure 108 a)) présente plusieurs zones de morphologies différentes :

(i) une zone interne dense en contact avec le MgZr de 1 µm qui pourrait être du MgO (le rapport O/Mg=1 sur la Figure 108 b)) ;

(ii) une zone poreuse de 1.5 µm, ayant un rapport (O+F)/Mg de 1.2, qui serait un mixte MgO/ $Mg(OH)_{2-x}F_x$ (x << 1) comme cela a pu être rapporté dans des travaux en conditions salines [203,214] ;

(iii) une zone cristalline de 4 µm présente une morphologie typique de la brucite avec des plaquettes hexagonales bien documentée dans la littérature [92,215,216]. Cependant le rapport O/Mg vaut 1 ;

(iv) Une zone poreuse externe similaire à la zone (ii).

La présence de Si en faible quantité dans toute la zone analysée pourrait aussi attester de la présence de silicates magnésiens comme caractérisé par DRX-IR.

La brucite peut avoir différentes morphologies sur un même échantillon et dans des conditions de corrosion similaires [203]. En considérant que les PC des zones (ii), (iii) et (iv) sont essentiellement de la brucite, la variation de la taille de leurs cristallites peut être liée à des changements de pH pendant la corrosion [79] ou encore à une saturation de la solution porale en espèce Mg^{2+} favorisant l'apparition d'une morphologie en plaquettes [216].

Ces observations sur les échantillons GP peuvent être directement reliées avec les analyses obtenues par spectroscopie µ-Raman montrant des différences entre les spectres de GP-90 et GP-180. Dans le cas du GP-90, l'homogénéité de la couche de PC pourrait attester soit d'un environnement stable (pH) durant la corrosion ou bien de sa métastabilité. Dans le cas de l'échantillon GP-180 la présence de brucite cristalline pourrait indiquer soit son évolution vers un état plus stable thermodynamiquement soit une évolution du pH de la solution porale. En effet, il a été montré qu'une modification du pH de solution basique induit un changement dans la taille des cristallites et dans leur cristallinité [79,217].

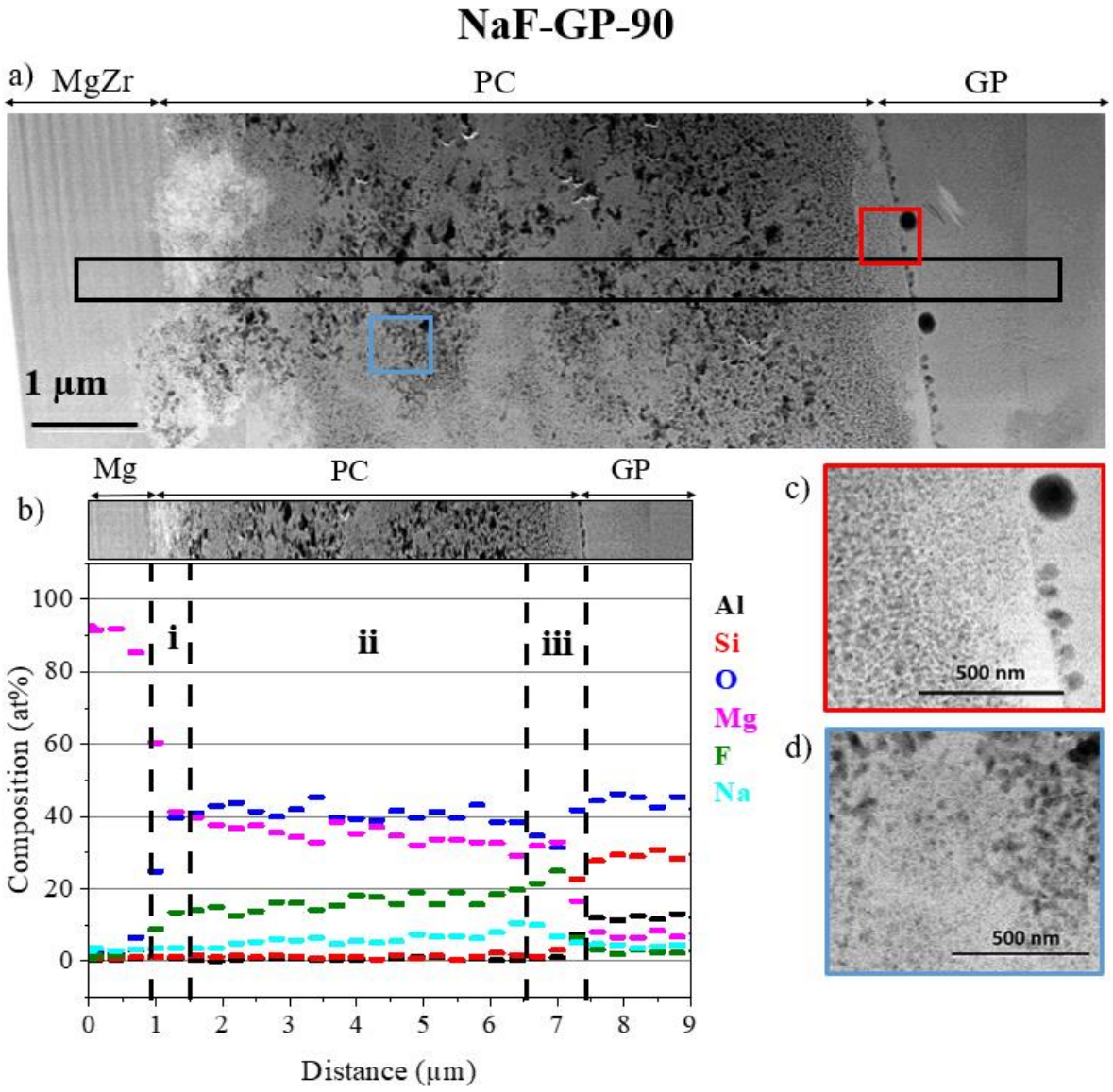


Figure 109 : a) Images réalisées en mode HAADF-STEM autour de l'interface entre le substrat de MgZr et la couche de PC de l'échantillon NaF-GP-90, b) profils élémentaires obtenus à partir des données EDX, c) zoom de la zone rouge marquée sur a) et d) zoom de la zone bleue marquée sur a. Les zones sombres correspondent aux trous tandis que les plus claires font partie du matériau solide.

La couche de PC de l'échantillon NaF-GP-90 présente plusieurs zones :

(i) Une zone dense de 600 nm, localisée à la surface du MgZr. Cette zone possède un rapport O/Mg = 1 et un rapport (O+F)/Mg = 1.2 qui pourrait correspondre à un mélange de MgO et de $Mg(OH)_{2-x}F_x$;

(ii) Une zone poreuse de 5.4 µm présentant 2 porosités différentes et une augmentation du pourcentage de F et Na et une diminution du pourcentage de Mg. Des parties sont denses et d'autres dévoilent des pores de taille de quelques dizaines de nanomètres. Le rapport

(O+F)/Mg est proche de 2. Dans ce cas, un composé mixte $Mg(OH)_{2-x},F_x$ et du $NaMgF_3$ semblent être présents [200].

(iii) La dernière zone de 450 nm se situe proche du NaF-GP. Le rapport (O+F)/Mg est proche de 2, cependant le taux d'O a diminué tandis que celui de F a augmenté. Dans cette partie, la porosité semble plus petite que dans la zone (ii). Une présence plus importante de F aux abords du NaF-GP est remarquable et semble participer à une diminution de la porosité. Ces PC pourraient correspondre à un mélange de $Mg(OH)_{2-x},F_x$, $NaMgF_3$ et/ou MgF_2.

Un autre aspect de cet échantillon comparé aux GP est la mise en évidence de Mg qui a diffusé dans NaF-GP. De plus, des trous ayant un aspect de bulles sont localisés à l'interface PC/NaF-GP. Ces « bulles » pourraient provenir de la production de H_2 relâché durant la corrosion du MgZr. La conservation de cette forme provient probablement du H_2 produit faiblement dès le début de la corrosion, en milieu basique [173], durant l'enrobage au sein du NaF-GP et donc avant le début du durcissement de la matrice du géopolymère qui apparait au bout de 3 h à 4 h [7].

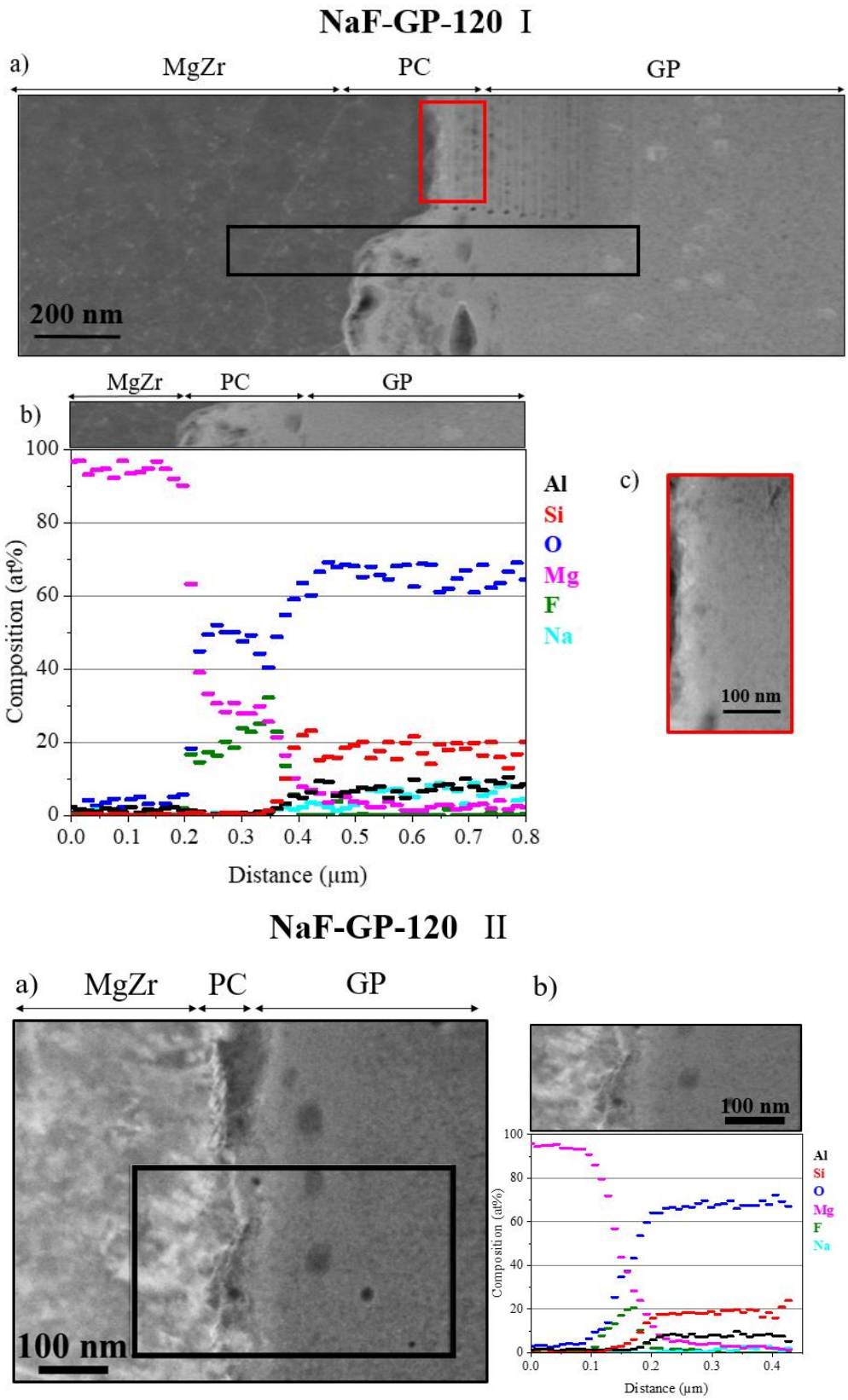


Figure 110 : I-a) et II-a) Images réalisées en mode DF-STEM autour de l'interface entre le substrat de MgZr et la couche de PC de l'échantillon NaF-GP-120, I-b) et II-b) profils élémentaires obtenus à partir des données EDX des images I et II, c) zoom de la zone rouge marquée sur a). Les zones sombres correspondent aux trous tandis que les plus claires font partie du matériau solide.

La couche de PC de l'échantillon NaF-GP-120-A (Figure 110-I) présente une zone de 200 nm aux interfaces rugueuses. Dans cette zone, un fort taux de F est présent dans la couche dépassant même celui du Mg au niveau de l'interface PC/GP pouvant être attribué à la présence de MgF_2. Les rapports O/Mg = 1.7 et (O+F)/Mg = 2 pourraient s'expliquer de la même manière qu'avec l'échantillon NaF-GP-90, à savoir que la couche de PC est composé de $Mg(OH)_{2-x}F_x$. Cependant, le Si n'est pas ou peu détecté dans cette couche de PC. Dans cet échantillon, le Mg, qui a diffusé lors de sa corrosion, est détecté au sein du NaF-GP.

La Figure 110-II présente une autre zone de NaF-GP-120-A. Les épaisseurs des PC sont plus petites et de l'ordre de la centaine de nanomètres. Les profils élémentaires sont similaires à ceux de la Figure 110-I. Seul Si est présent en fraction plus importante dans la couche ce qui pourrait expliquer la faible épaisseur des PC. En effet, une étude (non publiée) montre que la précipitation d'un phyllosilicate magnésien sur la brucite altéré en NaF-SP limiterait sa dissolution et l'hydratation du MgO localisé en dessous, probablement par densification de la surface et donc limitation de la diffusion de la solution au contact du MgO.

La fine bande blanche d'environ 20 nm, proche du MgZr, pourrait être du MgO d'après le rapport O/Mg = 1. Si on prend le rapport où F est le plus intense, O/Mg = 1.5 et (O+F)/Mg = 2.2. Ils correspondent bien aux hypothèses émises avec les analyses précédentes à savoir que ce rapport pourrait être assimilé à la formation de MgF_2 comme le montre les analyses DRX-IR.

II.2.2.2 Estimation de la porosité de la couche de PC

L'évolution de la structure poreuse de la couche des PC est une caractéristique importante pour le comportement à long terme des déchets. En effet, la texture poreuse est directement liée à la diffusion de la solution porale et conditionne la formation de H_2 qui diffuse à son tour au travers de la couche vers le milieu extérieur. Afin d'estimer cette texture poreuse à partir des zones observées par HAAD-STEM, un traitement d'image avec le logiciel FIDJI a permis d'accéder à la porosité et la distribution de taille de pores. Le détail du protocole de traitement est présenté en Annexe 5 : Chapitre V-V. Précision que pour chaque zone analysée, la distribution en taille de pores est monomodale et que chaque zone a été analysée 4 fois avec 2 images similaires pour réduire l'erreur induite par l'utilisateur lors du traitement informatique.

A partir de ces traitements, les porosités et les taille moyennes des pores ont été obtenues dans les différentes couches de PC. Le Tableau 22 donne les différentes valeurs obtenues par ce traitement.

Tableau 22 : Porosités et tailles de pores moyennes des PC obtenues par traitement d'image des micrographies HAADF-STEM des différents échantillons. Les résultats statistiques sont présentés en ANNEXE 5-V.

Echantillons	Porosité (%)	Taille moyenne des pores (nm)
GP-90	38.2 ± 5.9	13.6
GP-180 zone (iii)	35.9 ± 3.0	18.2
GP-180 zone (ii)	45.6 ± 5.7	10.0
NaF-GP-90	23.1 ± 3.7	10.4
NaF-GP-120	22.2 ± 5.8	1.8

Tout d'abord ces résultats montrent que la porosité et la taille des pores dans les couches de PC issues des échantillons GP-90 et GP-180 est supérieure à celle des échantillons NaF-GP-90 et NaF-GP-120. De plus, plus de 75 % des pores ont une taille inférieure à 13.2 nm pour NaF-GP alors que pour GP, 75% des pores sont inférieurs à 17.8 nm (voir détail en Annexe 5 : Chapitre V-V.).

Ensuite, il apparait qu'en comparant les échantillons GP-90 et GP-180 (ii), la porosité augmente (38.2% à 45.6%), alors que la taille de pores décroit de 13.6 à 10.0 nm. Cette différence peut être due à l'analyse très locale du TEM mais également à l'irrégularité de la couche de PC le long du MgZr. Dans la partie cristalline de GP-180 (iii), la porosité est plus petite que dans la zone poreuse mais elle présente des pores plus grands. Ces pores étant les espaces entre les cristallites hexagonales de brucite. Plus les cristallites sont grandes plus l'espace les séparant s'agrandit.

La porosité des PC n'est que très peu analysée expérimentalement, cependant, quelques études ont montré que le pourcentage de porosité de la brucite serait compris entre 40 et 60 % [203,218] ce qui est proche des valeurs obtenues pour GP-90 et la partie cristalline de GP-180. Dans le cas de NaF-GP-90 et NaF-GP-120, la porosité est plus faible et particulièrement pour NaF-GP-120 qui présente aussi la corrosion la moins importante. Cette faible corrosion du MgZr pourrait s'expliquer par la formation de $Mg(OH)_{2-x}F_x$. En effet, comme précisé précédemment, l'échange isomorphique des groupements OH de la brucite par F entrainant la formation de $Mg(OH)_{2-x}F_x$ induit une densification de la brucite, limitant la diffusion de la solution porale.

Ces résultats mettent en évidence que la porosité et la taille de pores pour les couches de PC formées en présence de NaF-GP sont plus petites que celles formées en présence de GP. Cela pourrait suggérer que la diffusion de la solution au travers de ces PC est limitée par leur texture poreuse.

III. Discussion

L'ensemble de cette étude multi-échelle a permis de mettre en évidence l'évolution de la nature des PC lors de la corrosion du MgZr en contact avec des géopolymères. La Figure 111 illustre une proposition d'évolution de ces couches de PC formées lors de la corrosion du MgZr enrobé dans le GP et dans le NaF-GP.

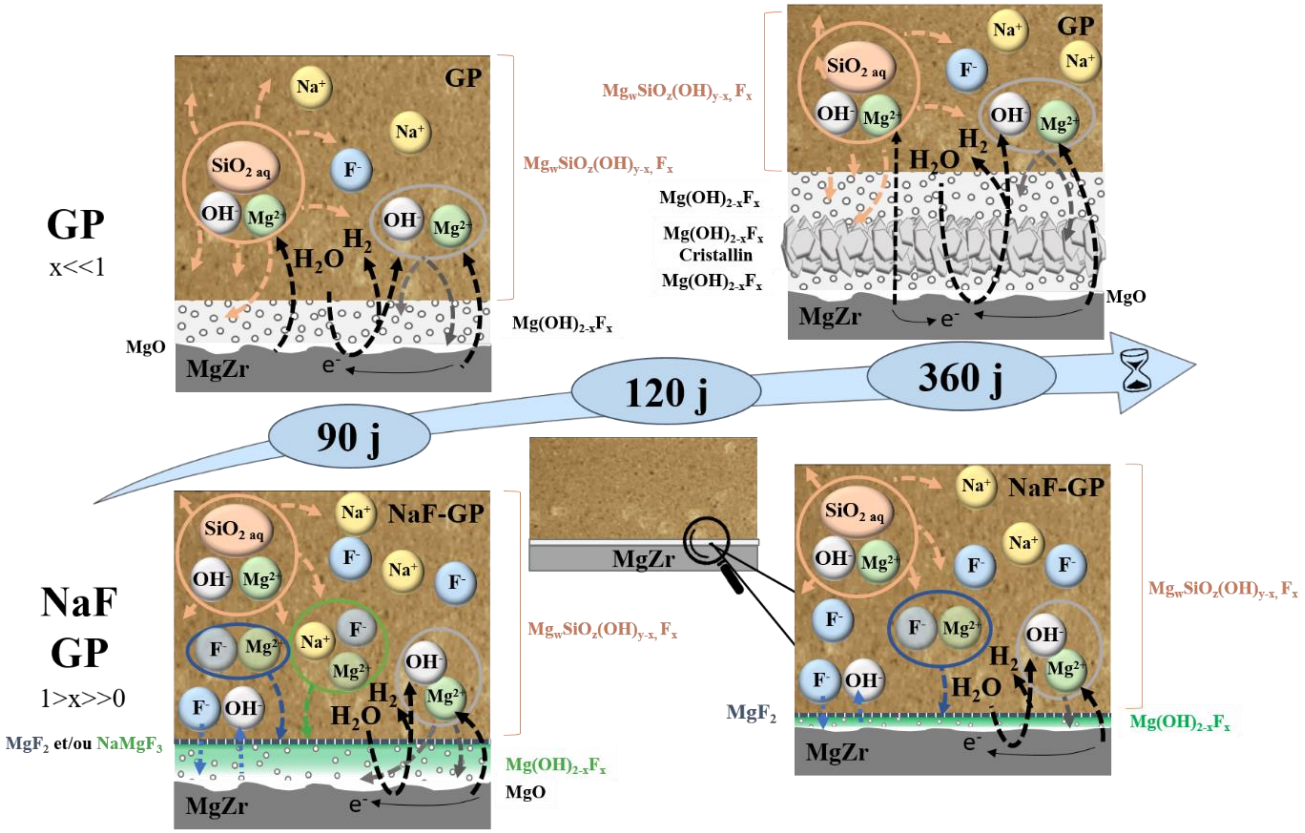


Figure 111 : Schéma bilan résumant les évolutions temporelles des couches de PC formées lors de la corrosion du MgZr enrobé dans GP et NaF-GP.

D'un point de vue morphologique, l'épaisseur des PC, la porosité ainsi que la taille des pores sont plus faibles en présence de NaF dans le GP que sans. L'apport en F du GP entraine donc une diminution de la porosité et de la taille des pores. Cela a pour effet de limiter la diffusion de H_2O au sein des PC et donc de limiter la corrosion du Mg par l'hydrolyse du MgO. En effet, la substitution des groupements OH par F entraine une contraction de la maille du $Mg(OH)_2$ et par conséquent pourrait densifier la couche de PC [177]. Cet effet pourrait être détectable en DRX, cependant la faible cristallinité de la brucite empêche de détecter un changement significatif de la position des pics liée à l'inclusion de F au sein de la maille et/ou un changement de taille des cristallites [182] comme il possible de le faire dans le cas des expériences en SP.

Dans le cas de la corrosion du MgZr au sein du GP, la composition principale des PC est $Mg(OH)_{2-x}$, F_x avec x <<1 car F est présent en faible quantité provenant d'impuretés au sein du GP.

La cristallinité de la brucite augmente avec le temps (Figure 104 et Figure 108) et des zones de morphologies différentes mais de composition similaire sont présentes. Des silicates magnésiens (Figure 102) sont également présents en faible quantité dans la couche de PC et/ou dans le GP au sein de la zone dans laquelle le Mg a diffusé. Les silicates ont certainement précipité au sein des pores du géopolymère due la présence de OH^- en surface du pore servant de sites de nucléation pour former des silicates magnésiens. Ce genre de processus de bouchage des pores est fréquemment observé dans l'altération des verres impliquant des silicates [219–221].

Dans le cas de l'échantillon NaF-GP, les PC sont principalement composés de $Mg(OH)_{2-x}$, F_x. Cet indice x correspondant à la substitution de OH par F augmente avec la distance depuis la surface du MgZr pouvant mener à la formation d'une couche fine de MgF_2 et/ou de $NaMgF_3$ à l'interface PC/GP (Figure 103, Figure 109 et Figure 110). De la même manière que pour les expériences en SP, l'échange F-OH peut conduire au ralentissement de la dissolution du $Mg(OH)_2$ [92,206] et une diminution de la porosité de la couche de PC. De plus, la couche dense de MgF_2-$NaMgF_3$ située autour de l'interface PC-NaF-GP pourrait également avoir un effet barrière en ralentissant le transport de la solution et des espèces entre les PC et le NaF-GP. Des silicates magnésiens sont également présents au sein du NaF-GP.

Les expériences avec NaF-GP ont aussi montré que des variations d'épaisseur de couches de PC pouvaient se produire pour un même système. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ce phénomène. La première concerne la disponibilité des espèces en solution, notamment le fluor, permettant de limiter la corrosion du MgZr. Dans le cas où le fluor ne serait pas reparti de manière homogène au sein du GP au contact du MgZr, cela entrainerait des corrosions différentes du MgZr. La deuxième est relative à la texture de surface du substrat de MgZr, variable malgré une préparation d'échantillon minutieuse et similaire entre les substrats. Cette préparation de surface pourrait entrainer des corrosions préférentielles en fonction de l'orientation des grains du MgZr [170].

Dans ces systèmes, la production d'hydrogène liée à la corrosion du MgZr peut également avoir un impact. En effet, la formation locale de bulles observée dans les échantillons pourrait engendrer une rupture partielle de la couche de PC mais également limiter la diffusion de la solution porale dans le géopolymère. Ces cavités ainsi formées pourraient favoriser l'expansion des PC puisque le contact avec la matrice cimentaire n'a plus lieu [184]. De plus, l'hydrogène étant un réducteur, il pourrait entrainer une dissolution de PC. Il peut également se retrouver piéger dans la matrice métallique [222] et être relâché ultérieurement. Ces deux derniers phénomènes n'ont cependant pas pu être mis en évidence dans ces expériences.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre V, des études comparatives sur l'évolution des substrats de MgZr au sein d'un géopolymère avec et sans NaF ont été réalisées.

Les analyses de la surface du MgZr au sein de géopolymères avec et sans NaF durant les premières heures de sa corrosion par DRX-IR *in situ* n'ont pas permis de mettre en évidence une différence de corrosion du MgZr entre les deux systèmes. Cependant un pic attribuable au MgO apparait pendant une heure lors de la corrosion du MgZr en NaF-GP. Aucun autres PC cristallins n'ont été détectés.

Ensuite, l'étude de l'évolution de la couche de PC au sein de ces mêmes échantillons caractérisée *ex situ* sur le long terme a permis de montrer trois points importants.

Premièrement, la présence de F dans le géopolymère permet de diminuer la corrosion du MgZr en formant des PC tels que $Mg(OH)_{2-x},F_x$ avec x >> 0, et potentiellement MgF_2 et/ou $NaMgF_3$. La présence de F permet de réduire leur porosité et leur taille de pores limitant ainsi la diffusion de la solution en leur sein et donc la corrosion du MgZr.

Deuxièmement, la disponibilité des éléments qui est variable au sein des géopolymères peut avoir un impact important sur l'épaisseur des PC formés et particulièrement dans le cas d'un géopolymère contenant du NaF.

Troisièmement, à la différence de la corrosion du MgZr en solution porale, la présence de silicates magnésiens dans la couche de PC est faible puisqu'ils se forment majoritairement au sein du réseau poreux du géopolymère.

Chapitre VI : Préparation de couche mince de géopolymères comme système d'étude pour la corrosion du MgZr

L'utilisation de couches minces (quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres) de géopolymères déposés à la surface de substrat de MgZr peut s'avérer particulièrement intéressante pour déterminer l'évolution des produits de corrosion (PC) formés à l'aide d'outils de caractérisation de laboratoire comme la DRX-IR. En effet, la faible épaisseur de géopolymère en surface du MgZr ne nécessite pas l'utilisation de faisceau de rayons X de forte énergie et donc d'un grand instrument. De plus, ce type de système est bien adapté pour des expériences d'irradiation. En effet ce type de système peut servir de cibles pour suivre spécifiquement l'évolution de l'interface MgZr/géopolymère par électrochimie sous irradiation α (réalisées au cyclotron du CEMHTI à Orléans) (Figure 112). Le rayonnement est en mesure de traverser tout l'échantillon simulant ainsi une irradiation interne pouvant être présente au sein d'une gaine réelle enrobée dans un géopolymère.

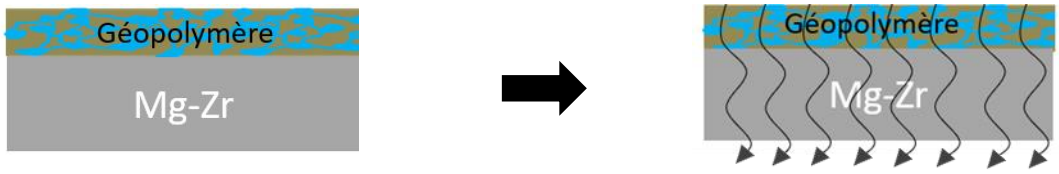


Figure 112 : Illustration d'une expérience d'irradiation *in situ* d'un échantillon de MgZr recouvert d'une couche mince de géopolymère.

C'est dans ce cadre, qu'un protocole de préparation de couche mince de géopolymère avec et sans NaF a été mis au point et que la corrosion du MgZr présentant des couches de GP et Na-F-GP a été étudiée par DRX-IR.

I. Etude préliminaire sur la faisabilité de couches minces de géopolymère sur un substrat de silicium

Ces expériences préliminaires ont été menées dans le cadre d'un stage de Licence 3 (Simon Artasone 2017).

I.1 Elaboration des géopolymères

Le géopolymère a été préparé en mélangeant du NaOH, de l'eau et un aluminosilicate. La solution a été mise sous agitation magnétique pendant 1h. Ensuite, le métakaolin a été ajouté tout en malaxant la solution jusqu'à atteindre une préparation homogène. Les géopolymères ainsi obtenus sont de composition : $\mathbf{1}Na_2O\text{-}\mathbf{3.96}SiO_2\text{-}\mathbf{1}AlO_2\text{-}\mathbf{x}H_2O$ (x: 10, 11 et 13).

Trois types de métakaolin présentant des grains de quartz de tailles différentes ont été utilisés lors de ces synthèses dans le but de diminuer la rugosité des couches minces déposées:

- le classique (Pieri code DM26), appelé C, avec une taille de grains comprise entre 1 et 50 µm ;
- le broyé, référencé B, présentant des grains inférieurs à 20 µm ;

- le flash, possédant des tailles de grains comprises entre 10 et 20 µm, appelé F.

Une dilution de 50 % en volume avec de l'éthanol a aussi été testée afin de diminuer la viscosité et de ralentir la géopolymérisation. Ce type de mélange n'a pas permis d'obtenir des couches minces.

I.2 Méthode de dépôt par spin-coating

Des dépôts de couches minces ont été réalisés par spin-coating comme présenté sur la Figure 113.

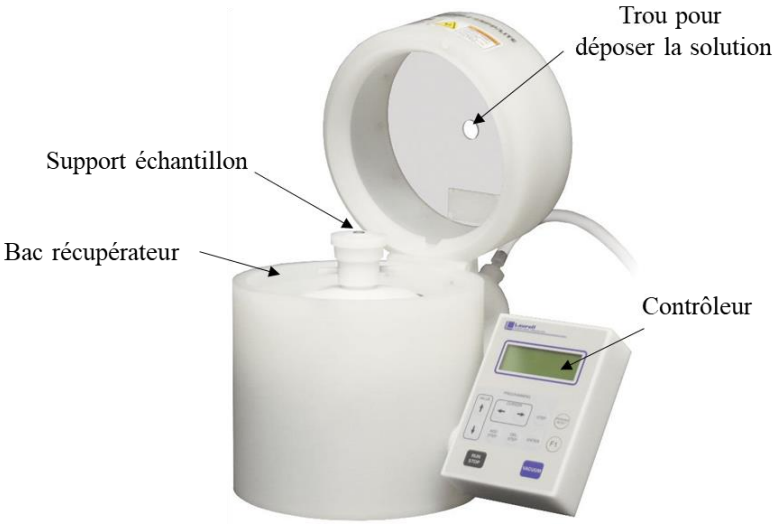


Figure 113 : Image du spin-coater utilisée lors de la préparation des couches minces.

Le principe de cette technique est de déposer une goutte de liquide au milieu d'un substrat et de le mettre en rotation. La force centrifuge résultante permet l'étalement de la solution sur l'échantillon. L'excès de solution est éjecté du substrat sous forme de gouttelettes et l'étape d'évaporation du solvant permet la finalisation de la couche mince [223] comme le montre le schéma ci-dessous (Figure 114).

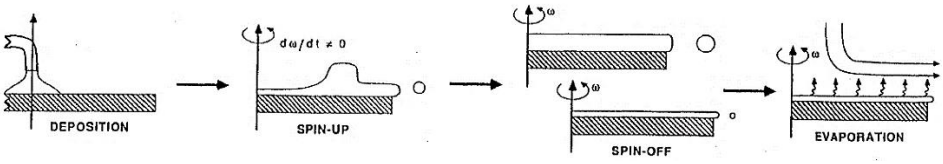


Figure 114 : Description du principe du dépôt par spin-coating [223].

L'épaisseur dépend principalement de la vitesse de rotation mais aussi de la viscosité du sol. Cette technique est majoritairement utilisée dans le dépôt de couche mince par voie sol-gel [223]. Une humidité relative supérieure à 80 % a été maintenue avec un chiffon mouillé déposé dans le bac récupérateur du spin-coater pour éviter une réticulation trop rapide du géopolymère.

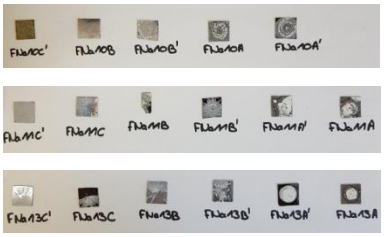
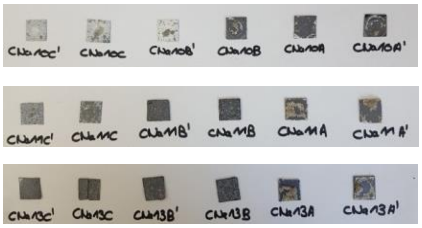
A titre informatif, le dépôt de géopolymère par dip-coating, méthode consistant à plonger et à retirer le substrat du géopolymère avec une certaine vitesse dans une solution, n'a pas permis l'obtention de couche mince homogène en épaisseur.

I.3 Résultats

I.3.1 Aspect général des couches minces

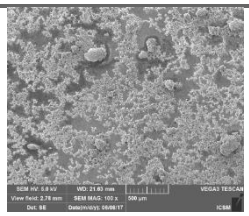
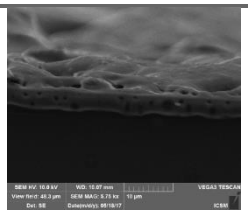
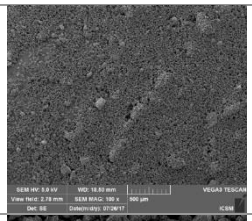
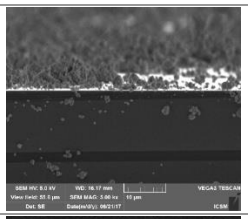
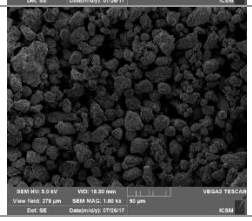
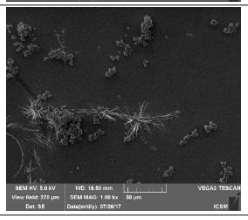
Le Tableau 23 présente les différents échantillons réalisés durant cette étude.

Tableau 23 : Images présentant la surface des échantillons. Signification du Nom : ex FNa10C' : F pour métakaolin flash, 10 pour la teneur en H_2O et C la vitesse de 4000 rpm.

Métakaolin Flash	Métakaolin Classique	Métakaolin Broyé
		

Des analyses par MEB de la surface et de la tranche du bord de l'échantillon ont été effectuées pour étudier la morphologie des couches et sont présentées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Récapitulatif des dépôts de couches minces effectués avec différents métakaolins.

Type de métakaolin	Vue de face	Vue de la tranche	Commentaires
Classique	 C13NaC	 C13NaC	Présence de structure dendritique Forte rugosité **Couche mince d'épaisseur moyenne : 4.0 µm**
Flash			Présence de grains sur toute la surface Forte rugosité **Pas de couche mince**
Broyé			Répartition plus ou moins homogène de grains en surface **Pas de couche mince**

Ces résultats préliminaires ont permis de montrer la faisabilité de couches minces de quelques micromètres de géopolymères élaborés à partir de métakaolin classique sur un substrat de silicium.

A partir de ces résultats, des essais ont été réalisés sur des substrats de MgZr.

II. Préparation de couche mince de géopolymères sur substrat de MgZr

II.1 Partie expérimentale

II.1.1 Protocole d'élaboration du géopolymère

Le géopolymère utilisé a pour composition: $1Na_2O$-$3.96SiO_2$-$1AlO_2$-$12.5H_2O$. Il est préparé de la même manière que décrit dans le chapitre II.

Afin de mieux dissoudre le métakaolin, les géopolymères ont ensuite été soumis à des ultrasons pendant 20 min. Cela permet de limiter la formation de gros agrégats en surface des couches minces.

II.1.2 Elaboration des couches minces

Les échantillons ont été conservés dans une atmosphère avec HR > 80 % pour éviter la prise trop rapide du géopolymère. L'impact de trois paramètres ayant une influence sur l'épaisseur de la couche a été étudié : la vitesse de rotation, le temps de rotation et le volume déposé, ici 1 à 3 gouttes de géopolymère.

Les échantillons utilisés dans ces expériences sont référencés dans le Tableau 25 ci-dessous.

Tableau 25 : Références des échantillons utilisés dans cette étude.

Références échantillons	Vitesses (rpm)	Nombres de gouttes	Durée de la rotation (sec)
A	2000	2	10
B1 et B2	4000	2	10
C1 et C2	3000	2	10
D1	8000	2	10
D7		1	10
D8			15
D9			20

II.2 Résultats

II.2.1 Impact de la vitesse de rotation

Les micrographies obtenues par MEB de la surface des couches minces déposées à différentes vitesses de rotation et avec 2 gouttes de géopolymères sont présentées sur la Figure 115.

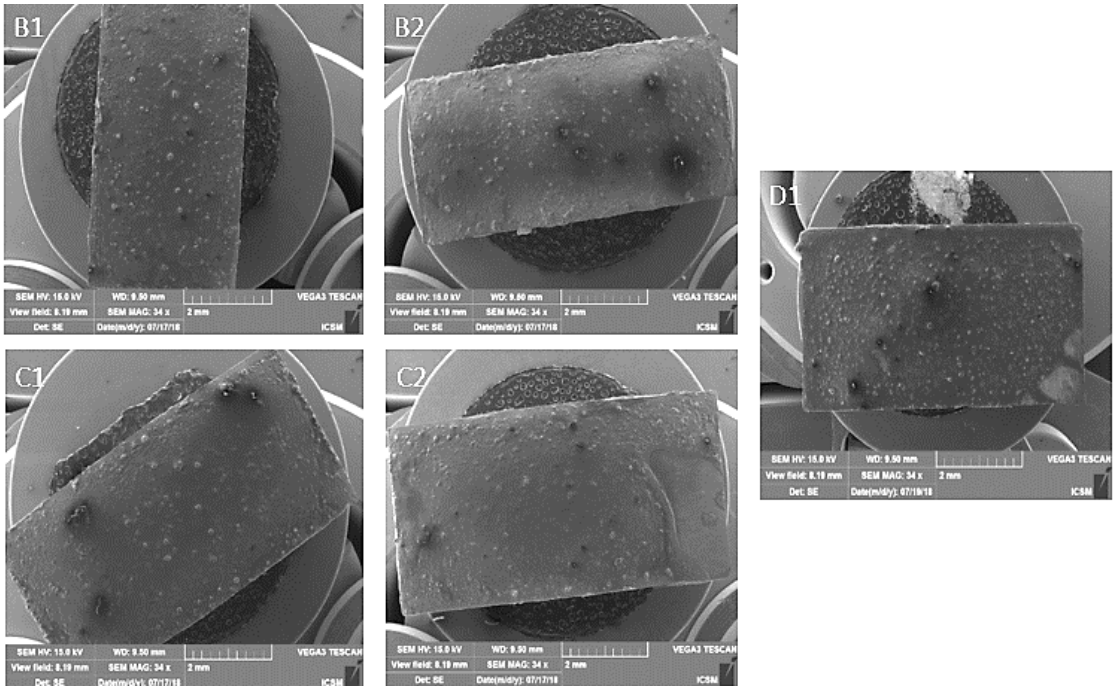


Figure 115 : Micrographies obtenues par MEB de la surface des échantillons B1 et B2 pour les vitesses de 4000 rpm, C1 et C2 pour 3000 rpm et D1 pour 8000 rpm.

Ces observations montrent que toutes les couches présentent des aspérités en surface dues à la dissolution incomplète des particules de quartz, kaolinite, illite et anatase issues du métakaolin lors de la synthèse. L'analyse de la tranche du bord de ces couches minces par MEB (Figure 116) montre des épaisseurs de couches comprises entre 30 et 40 µm pour l'échantillon B1 (4000 rpm) et une épaisseur comprise entre 20 et 30 µm pour l'échantillon D1 (8000 rpm).

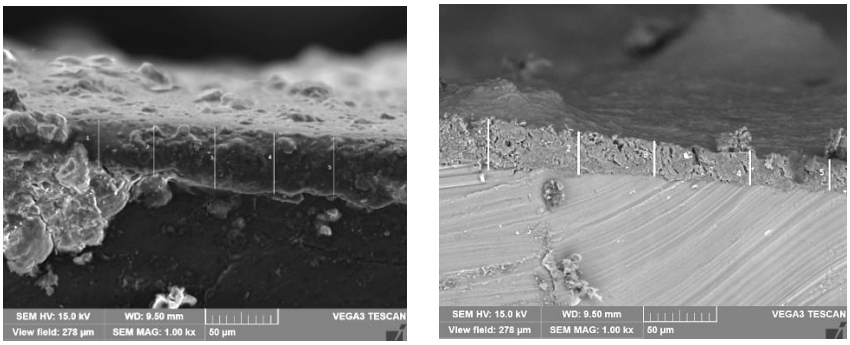


Figure 116 : Clichés MEB de l'échantillon B1 (gauche) et D1 (droite).

Ces résultats indiquent que plus la vitesse de rotation est élevée plus la couche s'affine. La vitesse retenue est donc de 8000 rpm.

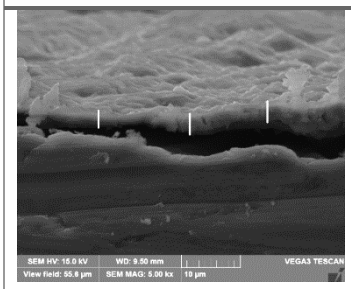
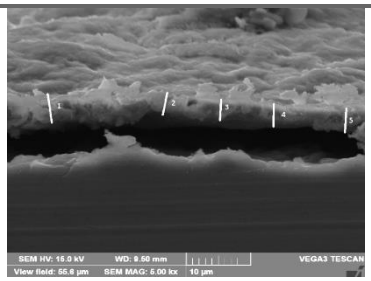
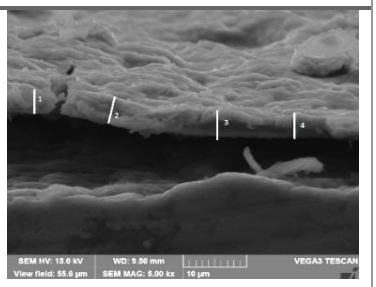
II.2.2 Impact du volume de géopolymère déposé

Les tests réalisés avec une, deux et trois gouttes de géopolymère ont montré par une analyse visuelle que l'épaisseur de la couche diminue avec la quantité déposée. L'utilisation d'une goutte de géopolymère a donc été retenue.

II.2.3 Impact de la durée de rotation

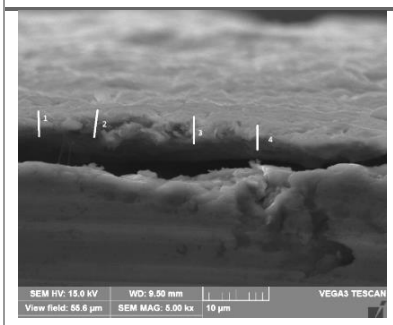
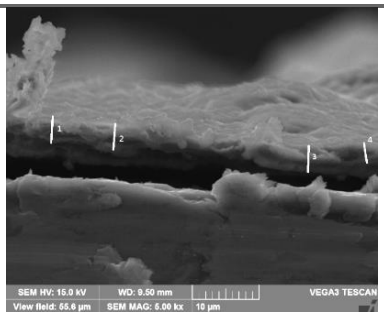
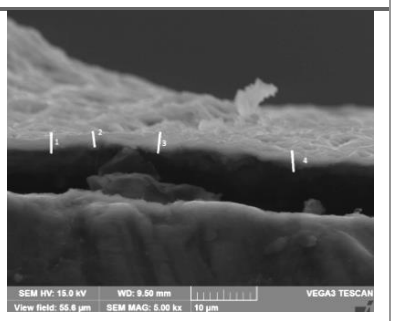
Trois durées de rotation ont été testées : 10 s, 15 s et 20 s. L'échantillon D7 a été dégradé lors de la préparation pour l'analyse par MEB et les résultats concernant les échantillons D8 et D9 sont présentés dans le Tableau 26 et le Tableau 27 respectivement.

Tableau 26 : Images de la tranche de l'échantillon D8 et mesures d'épaisseurs de la couche associée.

	Tranche 1			Tranche 2					Tranche 3			
Echelle MEB : 10 µm												
Mesures	1	2	3	1	2	3	4	5	1	2	3	4
Taille (µm)	2.7	3.4	3.5	4.7	3.6	3.3	3.8	3.9	3.8	4.4	4.2	4.1

Ces analyses ont permis d'évaluer l'épaisseur moyenne de la couche à 3.8 µm sur un échantillonnage de 12 mesures pour l'échantillon D8.

Tableau 27 : Images de la tranche de l'échantillon D9 et mesures d'épaisseurs de la couche associée.

	Tranche 1				Tranche 2			Tranche 3			
Echelle MEB : 10 µm											
Mesures	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	4
Taille (µm)	3.6	3.6	3.6	3.4	3.6	3.5	3.4	2.7	2.8	3.1	2.9

Ces analyses ont permis d'évaluer l'épaisseur moyenne de la couche à 3.3 µm sur un échantillonnage de 11 mesures pour l'échantillon D9.

Il apparait donc que plus le temps de rotation augmente plus la couche mince est fine. (D8 : 3.8 µm v.s. D9 : 3.3 µm).

Après l'étude de l'impact de plusieurs paramètres expérimentaux, les conditions optimales retenues pour obtenir la couche la plus petite possible sont les suivantes : 8000 rpm (vitesse maximale de l'appareil), 20 secondes de rotation et 1 goutte de géopolymère.

II.3 Validation de la faisabilité de caractériser la surface du MgZr par DRX-IR

L'objectif initial des couches minces de géopolymères est de pouvoir caractériser les PC de corrosion se formant sur le MgZr au contact du géopolymère. Afin de vérifier si la couche de géopolymère est suffisamment fine pour pouvoir être traversée par des rayons X généré par un appareil de laboratoire (λ_{Cu}=1.54 Å), les échantillons ont été caractérisés par DRX-IR. Précisons que l'analyse par RRX initialement prévue n'a pas été possible sur ces couches car leur épaisseur n'est pas compatible avec ce type d'analyse (épaisseur inférieure à 300nm).

L'échantillon D9 obtenu avec les paramètres optimaux, présenté sur la Figure 117, a été analysé par DRX-IR (λ_{Cu}=1.54 Å) à différents angles incidents (1°, 2°, 3°, 4° et 5°) , c'est-à-dire à des profondeurs différentes, de 5 à 90°, avec un pas de 0.02 et 8 s par point.

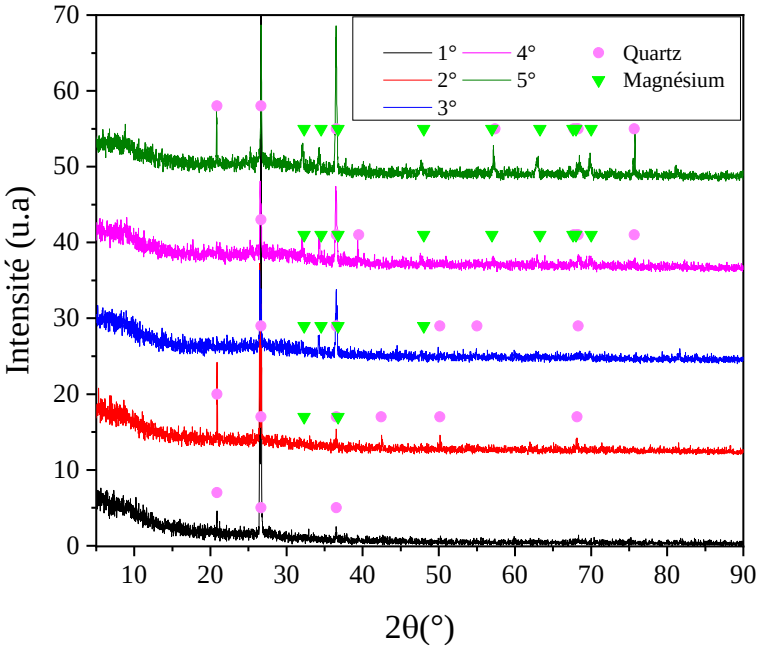


Figure 117 : Diffractogrammes à plusieurs angles incidents 1°, 2°, 3°, 4° et 5° de l'échantillon de MgZr présentant une couche mince de géopolymère de 3.3 µm (D9).

Les résultats montrent que les pics associés à la phase Mg sont obtenus pour des angles incidents compris entre 3° et 5°. Quelques pics associés à la phase du quartz, présent comme impureté dans le géopolymère, sont aussi visibles.

Pour conclure, les couches minces sont assez fines pour que les rayons X (λ_{Cu}=1.54 Å) traversent le géopolymère et permettent la caractérisation d'une éventuelle structure cristalline associée à un PC sur la surface du MgZr.

II.4 Conclusion

Ces différentes études ont permis, dans un premier temps, de montrer la faisabilité de couche mince de géopolymère sur des substrats de silicium. Dans un deuxième temps, le dépôt sur MgZr a été réalisé en optimisant les différents paramètres expérimentaux pour minimiser l'épaisseur de cette couche. Pour finir, la caractérisation de l'interface entre une couche mince et son substrat de MgZr a pu être réalisée permettant ainsi de valider la possibilité de l'utilisation d'échantillon de ce type par DRX-IR en laboratoire.

III. Etude de la corrosion du MgZr avec des couches minces de géopolymères

Des couches minces réalisées à partir des géopolymères de référence GP et NaF-GP (Chapitre II) ont été utilisées dans cette étude. Les échantillons sont ici nommés respectivement CM et NaF-CM. Une photographie de leur surface est présentée sur la Figure 118. La surface est homogène pour CM tandis qu'une zone plus épaisse est observée sur NaF-CM.

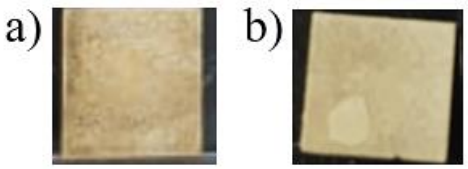


Figure 118 : Images des couches minces prises suite à leurs dépôts a) CM et b) NaF-CM.

Entre chaque analyse, les échantillons ont été conservés dans un dessiccateur avec une humidité relative de 82 % afin d'éviter un assèchement trop rapide de la couche mince de géopolymère. Chaque analyse par DRX-IR prend 50 h environ et aucune cellule maintenant une atmosphère contrôlée n'a été utilisée.

Dans cette étude, les couches minces et les PC formés ont été analysées par DRX-IR suivant 6 angles incidents θ_i = 0.2°, 0.4° ; 0.8°, 1°, 2° et 3°. Seuls les angles 0.2° et 2° sont présentés. La position des échantillons a été réglée à l'interface couche mince/air et non à l'interface MgZr/couche mince non accessible avec le diffractomètre de laboratoire. Suite à la dernière analyse par DRX-IR, les couches minces ont été préparées en section polie puis analysées par MEB-EDX.

III.1 Echantillon CM-12.5

La Figure 119 montre l'évolution des diffractogrammes au cours du temps réalisés à 0.2° et à 2° pour l'échantillon CM-12.5. Notons que les particules pouvant être présentes dans le géopolymère comme le quartz, l'anatase, la kaolinite et l'illite sont détectées à chaque analyse. Ces particules sont probablement présentes car la géopolymérisation de la couche mince est plus rapide pour le géopolymère sous forme de couche mince que sous forme massive. Ces éléments n'ont donc pas le temps d'être dissouts totalement.

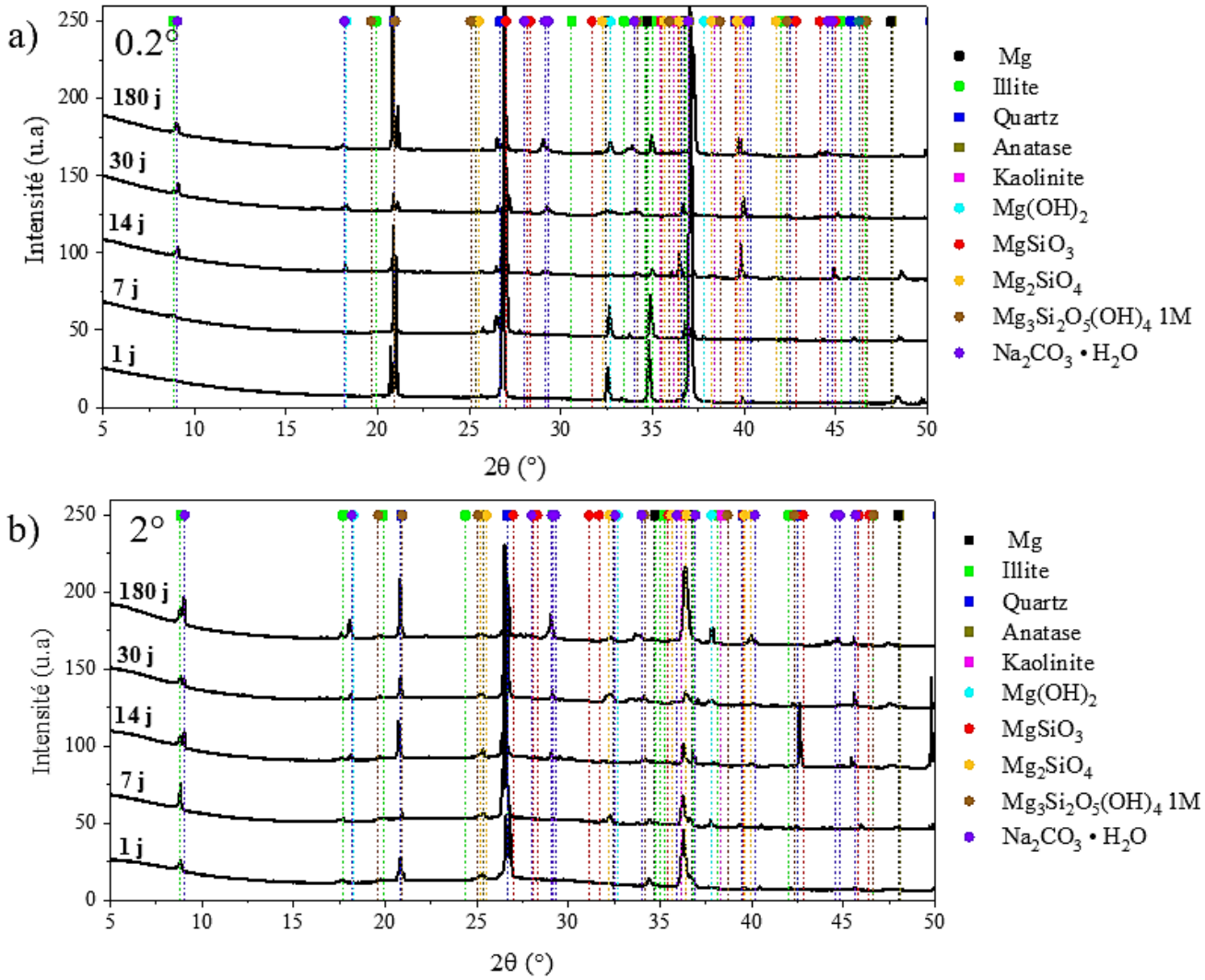


Figure 119 : Diffractogrammes de l'échantillon CM caractérisé *ex situ* par DRX-IR au cours du temps avec a) un angle incident de 0.2° et b) un angle incident de 2°

Ces diffractogrammes mettent en évidence la présence de pics attribués au Mg à 0.2° et de ces mêmes pics mais de faible intensité à 2°. A 0.2°, la profondeur sondée est de l'ordre de 500 nm tandis qu'à 2° elle est de l'ordre de 10 µm en considérant un géopolymère massif. Dans notre cas, comme cela est indiqué sur la micrographie de la couche mince Figure 122, le dépôt présente un nombre important de fissures qui pourraient diminuer la densité de la couche et donc permettre une plus

grande pénétration du faisceau de rayon X dans l'échantillon. La diminution d'intensité des pics du Mg s'expliquerait plutôt par le fait que la surface analysée en 0.2° comprend tout l'échantillon tandis qu'à 2°, elle est plus locale (Chapitre III).

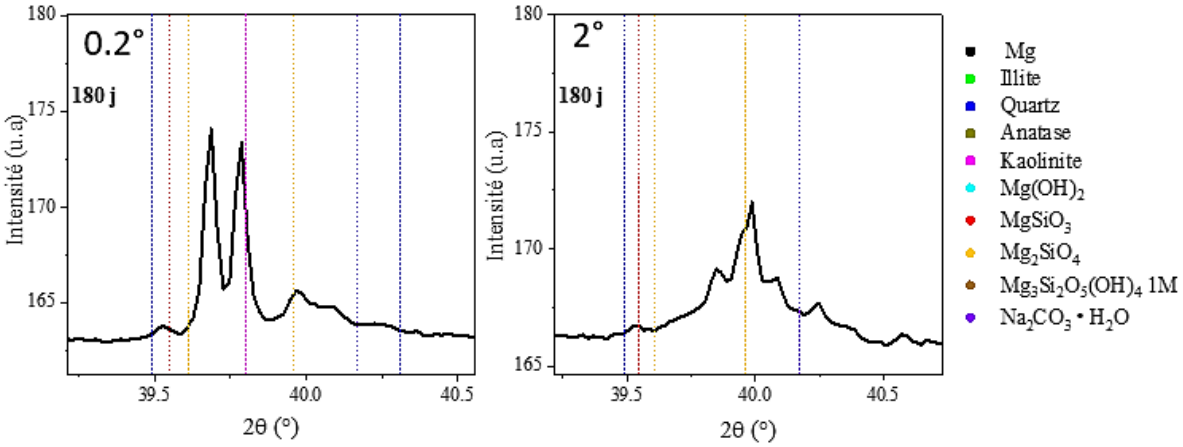


Figure 120 : Zoom des diffractogrammes a) à 0.2° et b) à 2° d'un pic correspondant au Mg_2SiO_4 de l'échantillon CM à 180 jours de corrosion.

Plusieurs PC cristallins sont formés au cours de la corrosion du MgZr comme la brucite, des silicates magnésiens de type Mg_xSiO_y et $Mg_xSiO_y(OH)_z$ (Figure 120) et un carbonate de sodium probablement formé car l'atmosphère du milieu n'a pas été contrôlée durant la corrosion. En effet, le carbonate de sodium se forme au cours du temps que ce soit à 0.2° ou à 2° ce qui montre qu'il est présent au sein de la CM et probablement dans les PC. Il peut se former en réagissant avec le CO_2 présent dans l'air et diffusant dans la CM au sein de la solution porale [224].

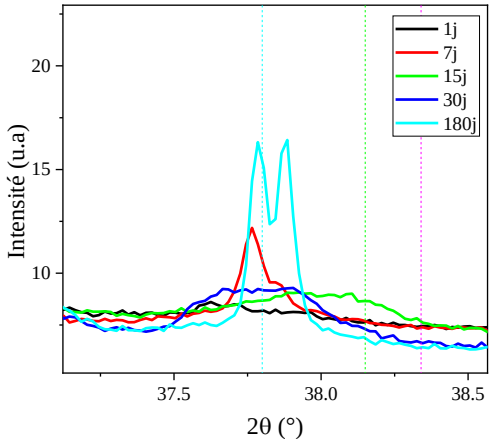


Figure 121 : Zoom du diffractogramme à 2° centré sur le pic de la brucite de l'échantillon CM.

La présence de brucite n'est observée qu'à 2°, à partir de 7 jours (Figure 121) , puisque qu'elle n'est pas observée à 0.2° cela montre qu'elle n'est pas présente sur toute la surface du MgZr et/ou dans la CM. Les silicates magnésiens sont également présents aux 2 angles d'analyses cependant les pics associés à ces phases sont plus intenses à 2° (Figure 120). Ils se situent certainement à la surface du MgZr et éventuellement dans la CM de géopolymère.

Afin de compléter ces résultats, des sections polies ont été réalisées sur la couche mince à 180 j. L'épaisseur de la CM est autour de la dizaine de micromètres (10.42 µm ± 0.95) malgré l'utilisation de protocole de synthèse présenté dans le paragraphe précédent. Cela peut s'expliquer par la localisation des mesures réalisées au centre de la CM alors que les mesures précédentes ont été effectuées sur le bord de l'échantillon sans le découper. En effet, l'épaisseur au centre du substrat peut être plus grande que sur les bords venant majoritairement d'un étalement non homogène mais également d'un temps de prise plus rapide du géopolymère lors du dépôt. Des fissures sont visibles. Elles sont certainement formées soit lors du séchage de la CM soit suite à la corrosion du substrat entrainant le dégagement de H_2.

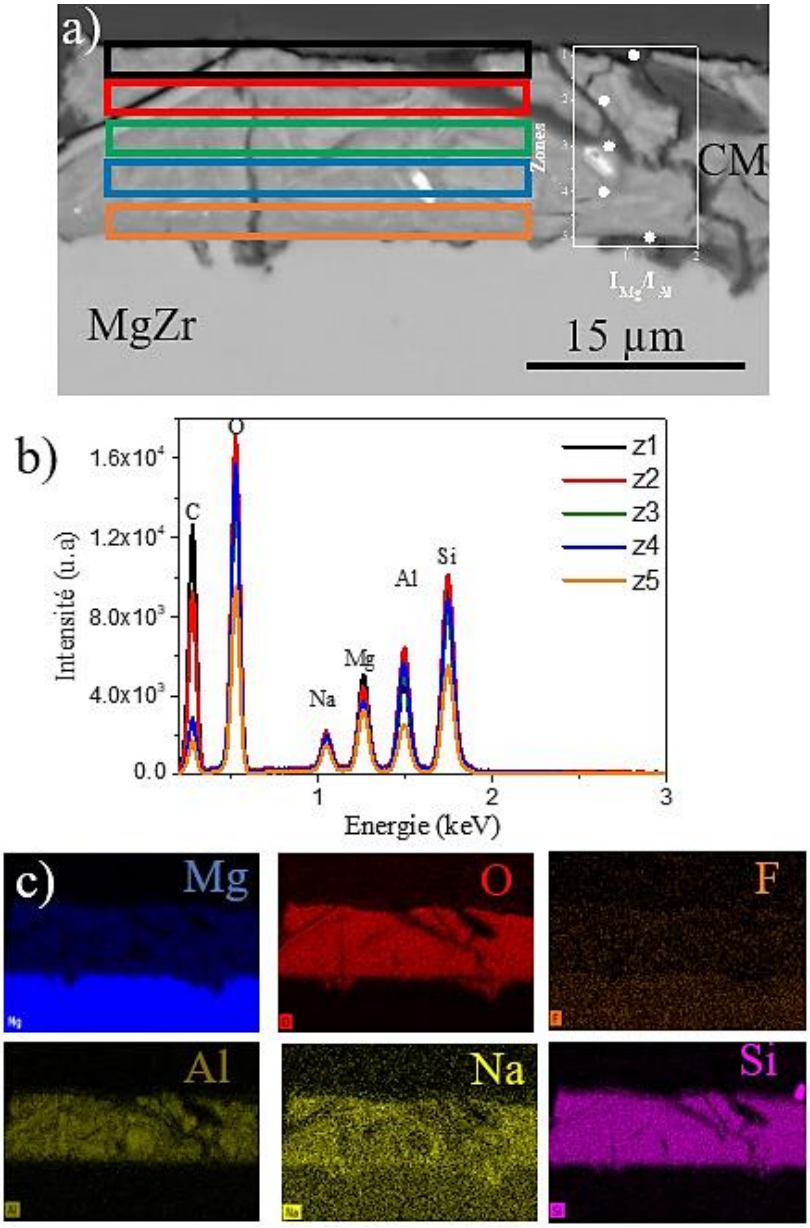


Figure 122 : a) Micrographie enregistrée sur une zone de la section polie de l'échantillon CM corrodé pendant 180 jours, b) spectres EDX moyens des zones marquées par des rectangles de couleur sur la CM et c) cartographies EDX des éléments Mg, O, F, Al, Na et Si.

La Figure 122 présente les cartographies EDX correspondant aux différentes zones analysées au sein de la couche mince. Il apparait que Mg représenté par le rapport I_{Mg}/I_{Al}, a diffusé dans toute la couche mince. Les PC quant à eux sont présents en faible quantité sur la surface du MgZr (zone orange). Leur épaisseur est difficile à évaluer (Figure 123) et probablement inférieure au micromètre avec quelques zones plus profondes de l'ordre de 2 à 3 µm due à la présence de fissure dans la CM. La fissure peut se remplir due au condition de stockage (HR>80%) et donc fournir plus de solution au système et augmenter la corrosion localement.

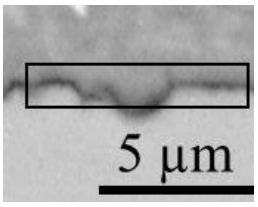


Figure 123 : Zoom sur les PC présent dans l'échantillon CM.

Ces analyses confirment la présence de silicates magnésiens qui se situeraient dans toute la CM. Ce résultat est en accord avec les données de DRX-IR.

III.2 Echantillon NaF-CM-12.5

La Figure 124 montre l'évolution des diffractogrammes réalisés à 0.2° et à 2° pour l'échantillon NaF-CM-12.5 sur 180 jours de corrosion. Notons que comme avec l'échantillon précédent, les particules pouvant être présentes dans le géopolymère comme le quartz, l'anatase, la kaolinite et l'illite sont détectées dans chaque analyse.

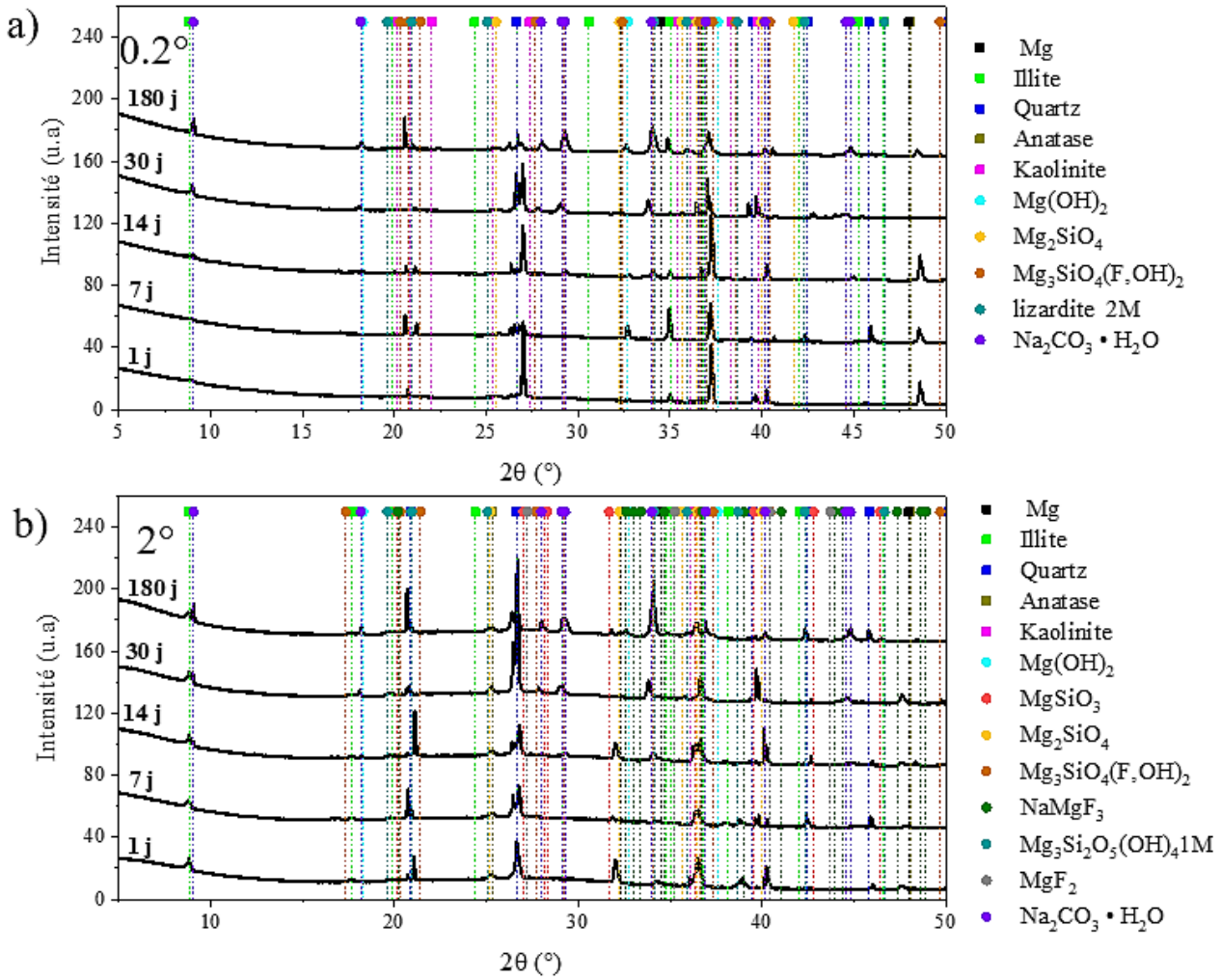


Figure 124 : Diffractogrammes de l'échantillon NaF-CM-12.5 caractérisé *ex situ* par DRX-IR au cours du temps avec a) un angle incident de 0.2° et b) un angle incident de 2°

Pour cet échantillon, les diffractogrammes mettent en évidence la présence de pics d'intensité différentes attribués au Mg à 0.2° et 2°. Ici aussi, la diminution d'intensité des pics du Mg s'expliquerait par le fait que la surface analysée en 0.2° comprend toute la surface de l'échantillon tandis qu'à 2° elle est plus locale (Chapitre III).

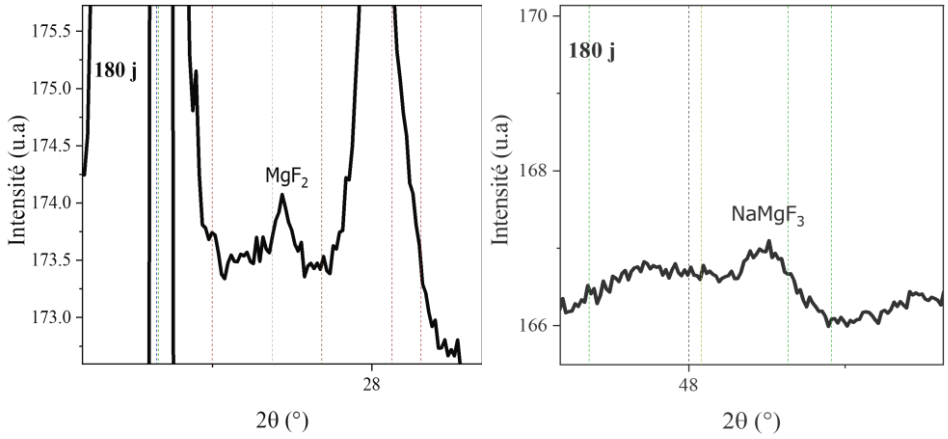


Figure 125 : Zooms sur le diffractogramme à 2° des pics correspondant à MgF_2 et $NaMgF_3$ pour l'échantillon NaF-CM analysé à 180 jours.

Comme pour l'échantillon précédent CM, les diffractogrammes montrent la présence de composés similaires (brucite et silicates magnésiens) mais avec en plus la présence de silicate magnésien fluoré se formant à 0.2° et 2°. Des pics de faible intensité attribués au MgF_2 et au $NaMgF_3$ dans l'analyse à 2° sont aussi observables ce qui signifie que ces phases sont présentes de manière locale (Figure 125). Leur présence est en accord avec la faible quantité de brucite dont les pics sont de faibles intensité à 2°. En effet, comme décrit dans la Chapitre IV, le MgF_2 se forme par substitution isomorphique des groupements OH par F du $Mg(OH)_2$ [190,191]. De plus, le MgF_2 peut réagir avec le NaF présent dans la CM pour former du $NaMgF_3$. Cette formation dépend des conditions du système (pH, concentration en F, température) [179,192,195].

Des analyses MEB-EDX ont été effectuées sur une section polie de l'échantillon NaF-CM à 180 j. L'épaisseur de la NaF-CM est du même ordre de grandeur que la CM (13.67 ± 1.13 µm) pour les mêmes raisons évoquées précédemment. Les PC sont difficilement observables et probablement inférieurs au micromètre. Ils présentent quelques zones plus épaisses. Comme expliqué précédemment les fissures peuvent être la cause de ces zones de tailles différentes. Les analyses EDX effectuées sur plusieurs zones de la CM montrent la présence d'un gradient de Mg (rapport I_{Mg}/I_{Al}) au sein de la couche mince et une faible présence de F ce qui valident les résultats obtenus en DRX-IR. Le fluor est faiblement détecté au sein de la CM comme observés au sein du géopolymère massif dans le Chapitre V. De plus, les silicates magnésiens et ceux fluorés, apparaissant en très faible quantité, seraient présents au sein de la couche mince.

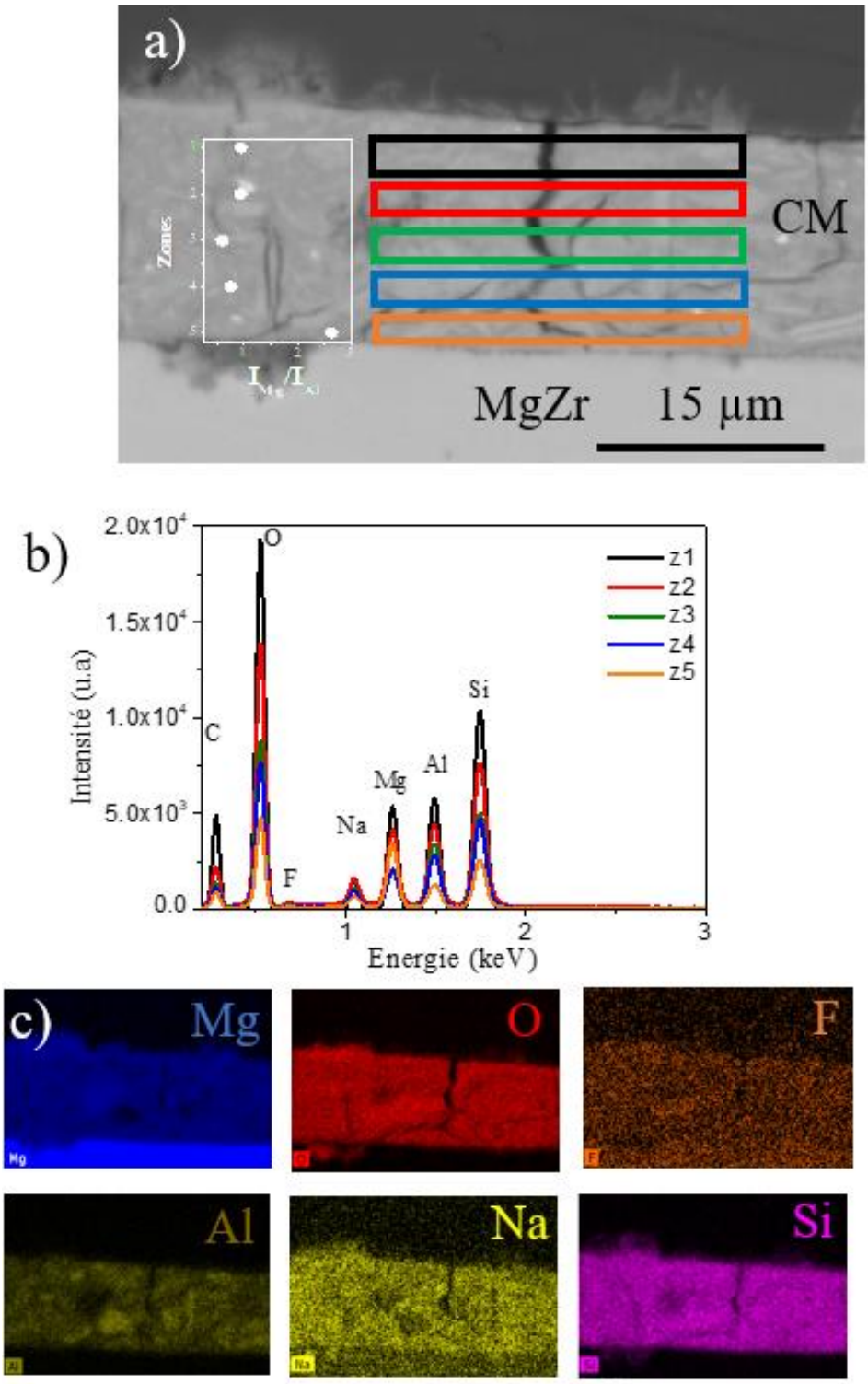


Figure 126 : a) Micrographies enregistrées d'une zone de la section polie de l'échantillon NaF-CM-12.5 corrodé pendant 180 jours et b) spectres EDX moyens des zones marquées par des rectangles de couleur sur la CM.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, des couches minces de géopolymère avec et sans ajout d'inhibiteur de corrosion ont pu être préparées sur des substrats de silicium et de MgZr. L'épaisseur de ces couches a été optimisée afin de pouvoir analyser directement l'interface MgZr/CM avec des Rayons X de laboratoire (8 keV).

L'étude de la corrosion du MgZr en présence d'une couche mince de géopolymère a montré des phases cristallines de même nature que celles caractérisées lors de la corrosion du MgZr en solution porale (Chapitre IV) et dans un géopolymère (Chapitre V). Cependant, il n'est pas possible de déterminer leur localisation précise, dans la couche de PC ou bien au sein du géopolymère. Des caractérisations complémentaires par MET seraient nécessaires pour compléter ces premiers résultats.

Des couches minces similaires ont été préparées et sont en cours d'utilisation par les laboratoires partenaire du projet DECIMAL (LECA et LECBA, CEA Saclay). Ces systèmes ont été utilisés afin d'identifier les différentes strates de PC formées en fonction de la profondeur par des analyses XPS couplées à de l'ablation laser. Ces couches minces déposées sur du MgZr sont aussi en cours d'utilisation pour réaliser des tests de corrosion par électrochimie directement au sein d'un montage expérimental sous irradiation α (cyclotron du CEMHTI à Orléans).

D'autres parts, ces couches minces pourraient se révéler être de bons revêtements afin de protéger le Mg et/ou ses alliages dans diverses applications industrielles. Pour cela, des études plus approfondies comme des tests mécaniques devront être effectuées sur ces couches.

Conclusion et Perspectives

Ces travaux de thèse avaient pour objectifs de caractériser et de comprendre l'évolution dans le temps de l'alliage MgZr au contact de géopolymères et de déterminer l'impact de la présence de l'inhibiteur de corrosion NaF sur la corrosion du magnésium.

En utilisant un large panel de techniques de caractérisation comme la DRX-IR, les spectroscopies infrarouge et Raman, et les microscopies électroniques à balayage et en transmission couplée à de l'analyse élémentaire, il a été possible de caractériser la nature des produits de corrosion (PC) apparaissant à la surface de l'alliage de MgZr et de déterminer leur processus de formation.

Les résultats obtenus ont permis de montrer que c'était la nature et la disponibilité des éléments en solution qui semblent être les paramètres principaux pilotant la nature et la quantité de PC se formant ainsi que leurs propriétés passivantes lors de la corrosion du MgZr. En effet, lorsque l'apport d'élément, comme la silice dissoute et le fluor dans la solution porale du géopolymère, est important, les couches de PC sont plus faibles en épaisseur que celles formées avec des apports moins importants. Ce phénomène provient essentiellement de la formation de PC comme les silicates magnésiens et la brucite substituée $Mg(OH)_{2-x}F_x$ avec $x>>0$, plus denses et donc plus passivants vis-à-vis de la corrosion du MgZr. En effet, il est apparu que la formation de $Mg(OH)_{2-x}F_x$ induit une diminution de la porosité et de la distribution de la taille des pores entrainant une densification de la couche de PC qui fait chuter les propriétés de transferts dans ces couches et donc limite significativement l'accès au métal. Les propriétés protectrices de ces couches s'en trouvent donc améliorées. Cependant, l'effet synergique entre le fluor et les silicates observé lors de la corrosion en solution porale est plus faible lorsque le MgZr est au sein du géopolymère. En effet, la disponibilité des éléments en solution n'est pas du tout la même que dans le matériau solide. Les silicates précipitent au sein du géopolymère suite à la diffusion du Mg et non au sein de la couche de PC. De plus, au sein du géopolymère, la solution est moins en contact avec la surface du métal du fait de sa structure. Cela entraine des hétérogénéités de la surface corrodée et donc de la croissance des PC. C'est d'ailleurs particulièrement le cas avec le fluor qui joue un rôle majeur dans l'épaisseur et la formation des PC et dont la distribution dans le géopolymère est parfois inhomogène. L'hydrogène peut également jouer un rôle, puisqu'il peut diffuser depuis la surface du MgZr, dans les PC et également dans le géopolymère. Sa nature réductrice pourrait également changer la réactivité de la solution voir entrainer la dissolution de PC. D'un point de vue physique, il peut être piégé dans la matrice métallique et limiter la diffusion de la solution porale dans le géopolymère et dans les PC en créant des cavités.

Pour résumer ces effets, un schéma bilan illustrant l'interconnexion des différents processus, observés et supposés dans ce manuscrit, est proposé sur la Figure 127.

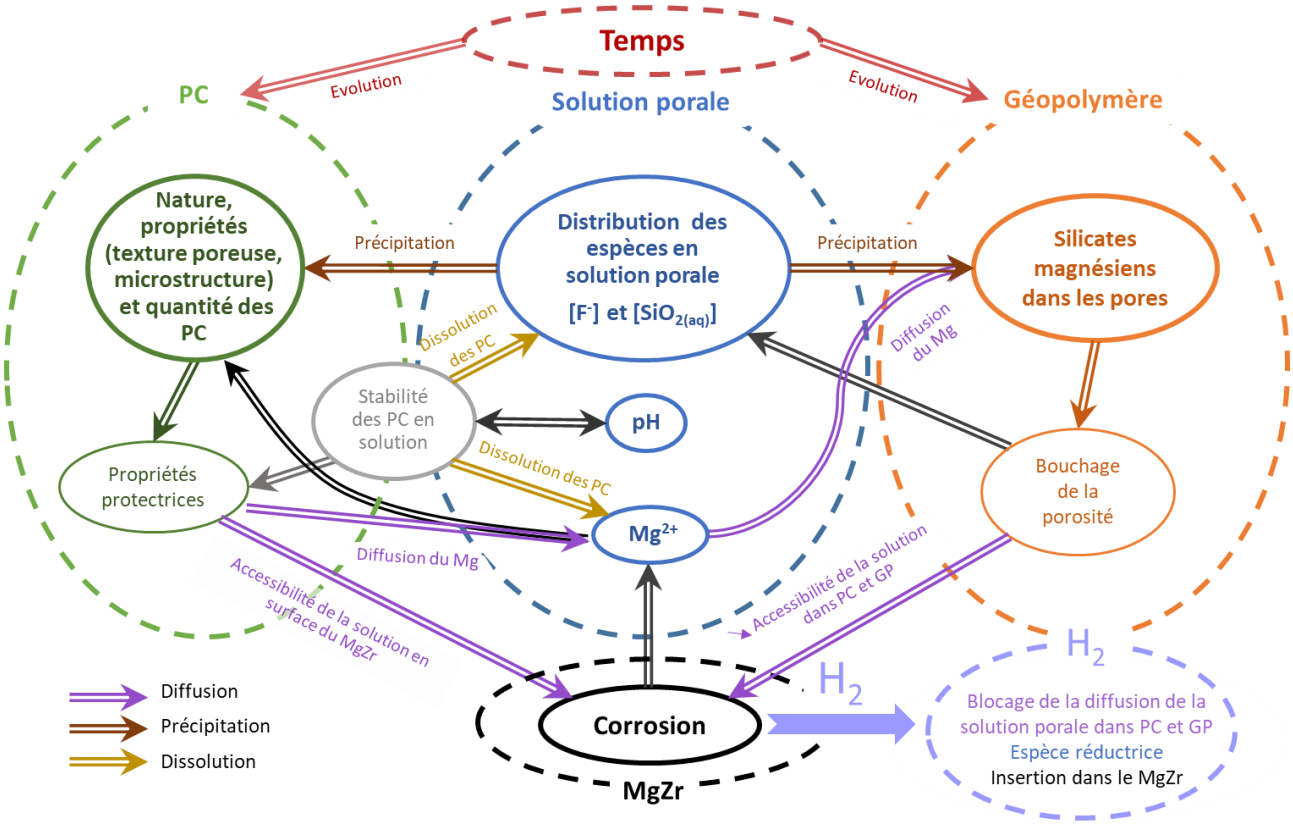


Figure 127 : Schéma présentant une proposition de l'interconnection des proccessus survenant lors de l'évolution de l'alliage MgZr au sein d'un géopolymère.

Suite à ces travaux de nouvelles pistes de recherche peuvent être proposées. Tout d'abord, il serait intéressant de caractériser précisément les textures poreuses des phases observées comme $Mg(OH)_{2-x},F_x$, $NaMgF_3$ et celles des silicates magnésiens fluorés ou non en fonction de l'environnement. Ces données sont importantes puisque la texture pilote la diffusion des espèces au sein de la couche des PC et donc la production de H_2 via la corrosion du MgZr. L'acquisition de données supplémentaires telles que celles obtenues via les analyses des images MET pourraient être réalisées et approfondies. Ces données pourraient ensuite être utilisées dans des modèles couplant la chimie et le transport afin de déterminer les vitesses de diffusion des espèces aqueuses et de H_2 au sein du colis dans les différents milieux traversés : les PC à l'interface MgZr/géopolymère et le géopolymère. De plus, la précipitation de silicates magnésiens observée dans les géopolymères pouvant induire un changement de porosité, voire un bouchage, il serait intéressant de mieux caractériser ce phénomène.

Ensuite, si lors d'expériences de corrosion du MgZr en laboratoire sur des durées de l'ordre de l'année, il est possible de mettre en évidence les propriétés passivantes et protectrices des PC, il convient de s'interroger sur leurs pérennités dans le temps et notamment en condition de stockage géologique profond pendant des milliers d'années. Les gaines réelles étant radioactives, l'impact des irradiations (γ et α) sur la texture poreuse et l'évolution des PC doit être étudié notamment à cause de la radiolyse de l'eau. En effet, la radiolyse de l'eau génère des espèces en solution dont certaines peuvent être réactives. Il est important de tester l'impact de ces produits issus de la radiolyse sur la corrosion du MgZr mais aussi sur la nature des PC et leurs stabilités dans les conditions d'environnement du stockage. L'utilisation des couches minces en tant que matériaux modèles pour des expériences d'irradiation *in situ* apportera des informations importantes concernant la stabilité du système pendant et après irradiation.

Dans un tout autre contexte, les couches minces de géopolymère pourraient être également utilisées comme revêtement pour d'autres applications. Des études supplémentaires sont requises concernant la stabilité de la couche en milieu atmosphérique ou aqueux, sa résistance mécanique, son adhérence au substrat …

Annexes

Annexe 1 : Impact de l'irradiation

I Irradiation des substrats de MgZr

Ces irradiations ont pour but d'estimer un impact éventuel de l'endommagement causé par l'irradiation du MgZr sur sa corrosion. Les irradiations ont été effectués sur la plateforme Jannus au CEA Saclay suivant le protocole décrit dans le Chapitre II. Les échantillons ont été analysés par DRX-IR à l'ESRF à 27 keV.

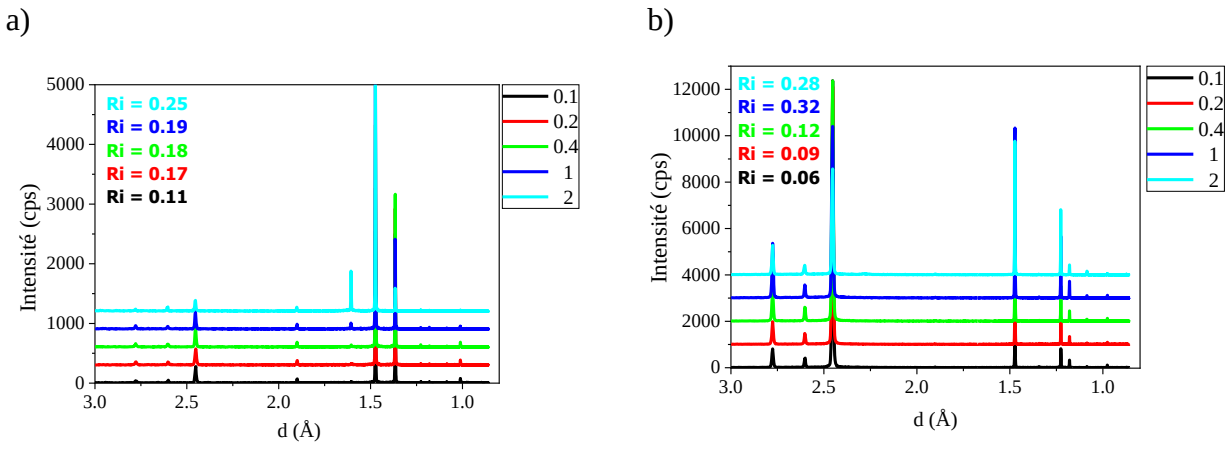


Figure 128 : Diffractogrammes de DRX-IR en fonction de l'angle incident (0.1°, 0.2°, 0.4°, 1° et 2°) effectués avec une énergie de 27 keV à l'ESRF de deux échantillons de 5x10 irradiés à l'or.

Les diffractogrammes présentés en Figure 128 montrent une augmentation des Ri en fonction de la profondeur de la même manière que pour un échantillon non-irradié. Des extinctions de pic sont visibles : 1.60 Å pour les 2 échantillons et également 1.36 Å. Des variations d'intensité sont également présentes en plus de celle observées avec le Ri. Au vu, des résultats de l'étude précédente, il est impossible d'estimer ou de montrer un quelconque impact de l'irradiation sur les substrats de MgZr.

II Vitesses de dissolution des pics des substrats de MgZr irradié :

Les mêmes expériences de vitesses de dissolution des pics ont été réalisées, que dans le Chapitre IV et V, avec des substrats de MgZr irradiés.

Les vitesses obtenues sont plus faibles en SP irradiée que dans le cas des échantillons non-irradiés. De plus, celles de SP-12.5 augmentent entre 0 et 11h pour d_{101} et sont constantes pour d_{103} alors qu'elles diminuent faiblement à 0.1° et 0.2° pour augmenter à 0.4° et 1° pour la d_{101} de NaF-SP mais reste constante pour d_{103} entre 0 et 6h (Tableau 28) . En prenant en compte un temps plus long mais avec un nouveau réglage, la vitesse de d_{101} diminue dans les 2 cas mais plus vite sur NaF-SP-12.5 et la vitesse de d_{103} diminue faiblement pour les 2 échantillons. Pour SP-12.5, l'augmentation peut être due à la dissolution d'une partie de la couche irradiée révélant des grains moins déformés. Dans le cas du NaF-SP-12.5, la même hypothèse peut être faite mais la formation d'une fine couche de PC amorphe peut aussi expliquer la faible diminution du pic à d_{101}.

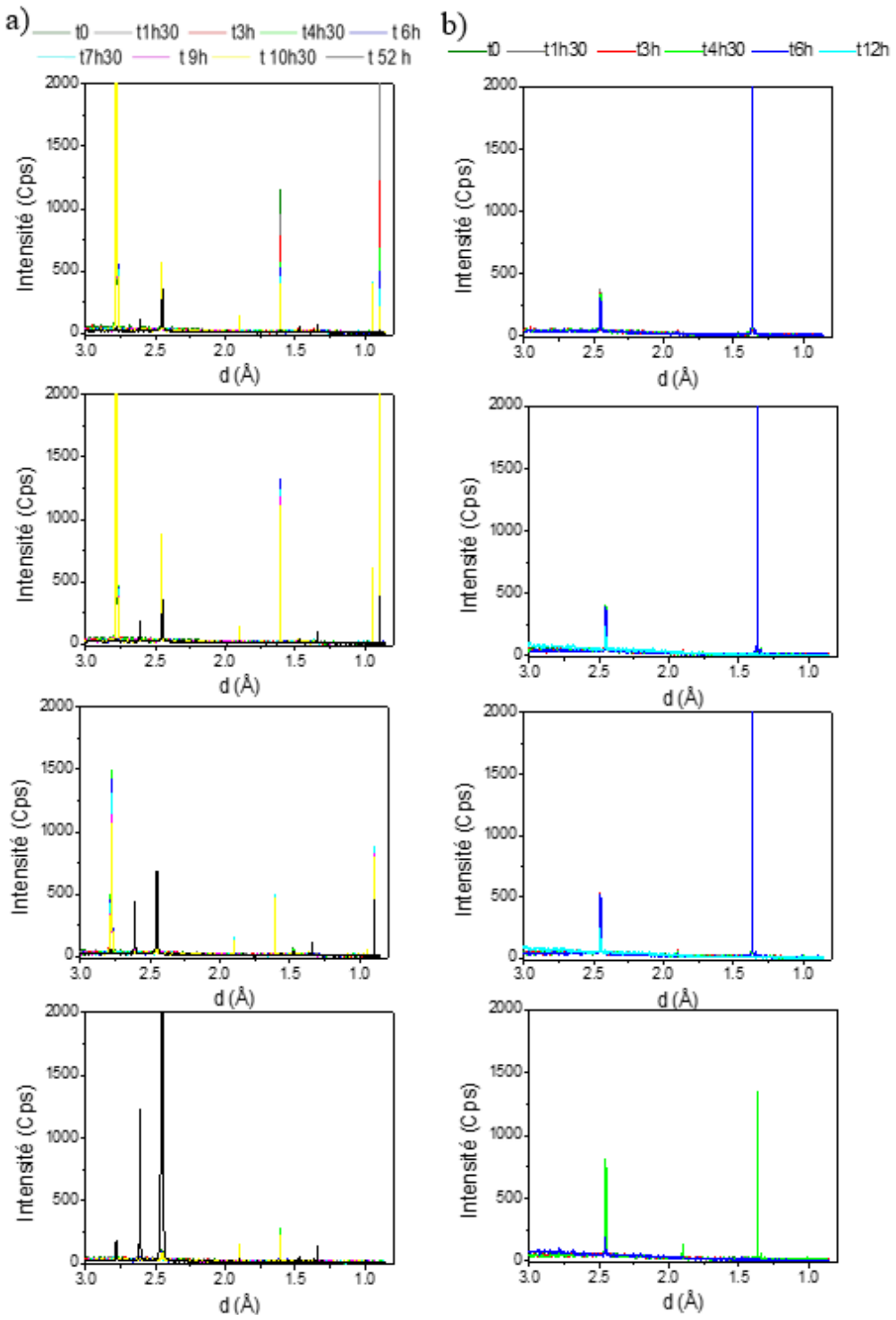


Figure 129 : Evolutions des diffractogrammes obtenus par DRX-IR *in situ* à différents angles incidents (0.1°, 0.2°, 0.4° et 1°) de substrats de MgZr irradiés en solution porales a) SP-12.5 et b) NaF-SP-12.5 à S/V = 1 cm^{-1}.

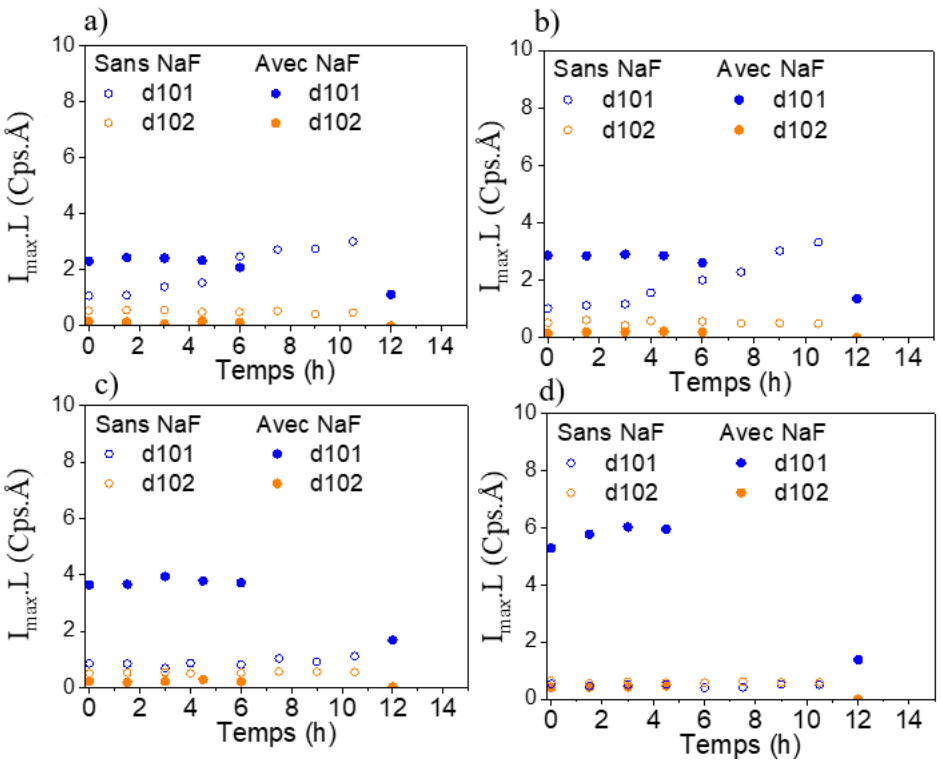


Figure 130 : Evolution de l'Imax*L des pics en commun entre la solution 12.5-A et 12.5-S des susbstrats irradiés au cours de leurs premières heures de corrosion et à différent angles incident a) 0.1°, b) 0.2° , c) 0.4° et d) 1°.

Tableau 28 : Vitesses déterminées à partir de I_{max}.L(t) des pics communs aux deux expériences de corrosion du MgZr irradié en SP-12.5 et NaF-SP-12.5 correspondants aux distances d_{101} et d_{103} du Mg (si la vitesse < 0.01, il est admis qu'elle vaut 0).

	SP-12.5 irradié (entre 0 et 11h)				**NaF-SP-12.5 irradié (entre 0 et 6h)**			
Angles incidents	0.1°	0.2°	0.4°	1°	0.1°	0.2°	0.4°	1°
d_{101}	0.2	0.2	0	0	0	0	0	0.2
d_{102}	0	0	0	0	0	0	0	0
	SP-12.5 irradié (entre 0 et 52h)				NaF-SP-12.5 irradié (entre 0 et 12h)			
	0.1°	0.2°	0.4°	1°	0.1°	0.2°	0.4°	1°
d_{101}	0	0	0.1	7.2	-0.1	-0.2	-0.2	-0.5
d_{102}	0	0	0	0	0	0	0	-0.1

Les vitesses obtenues des échantillons en géopolymère (Tableau 29) sont positives voire nulles entre 0 et 11h que ce soit avec ou sans NaF attestant de la possible dégradation d'une partie de la couche irradiée en surface laissant apparaitre des grains MgZr moins déformés en profondeur. Entre 0 et 62 h, après un nouveau réglage, il apparait que les vitesses sont positives et négatives en fonction

des pics observés. Il y aurait potentiellement une dissolution préférentielle de certains pics et/ou une dégradation de la couche irradiée.

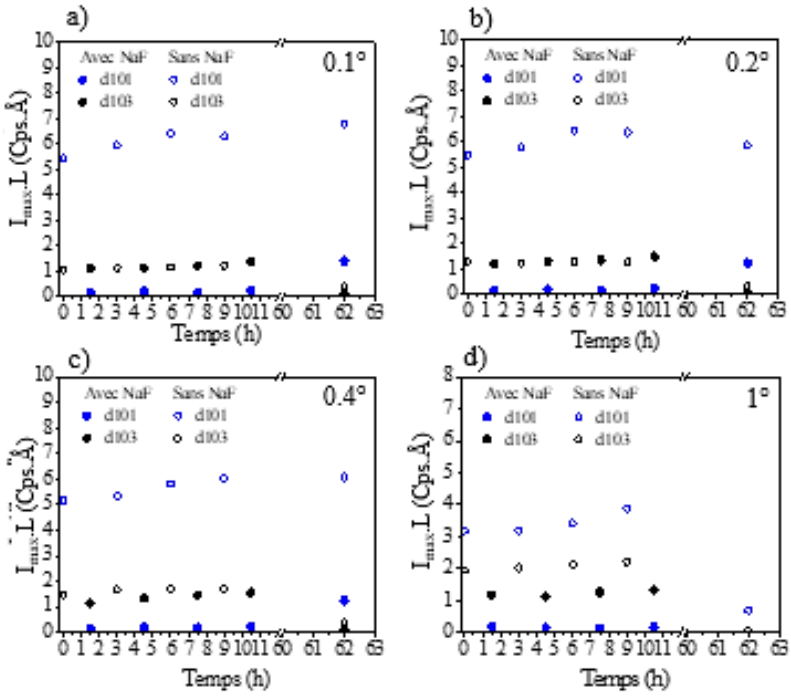


Figure 131 : Evolutions de I_{max}.L des pics à d_{101} et d_{103} pour GP-12.5 et à d_{101} et d_{103} pour NaF-GP-12.5 du Mg en commun au cours des premières heures de corrosion du MgZr irradié à différents angles incidents a) 0.1°, b) 0.2° , c) 0.4° et d) 1°.

Tableau 29 : Vitesses déterminées à partir de I_{max}.L(t) des pics communs aux deux expériences de corrosion du MgZr irradié en GP-12.5 et NaF-GP-12.5 correspondants aux distances d_{101} et d_{103} du Mg (si la vitesse < 0.01, il est admis qu'elle vaut 0).

	GP-12.5 (entre 0 et 11h)				**NaF-GP-12.5 (entre 0 et 11h)**			
	0.1°	0.2°	0.4°	1°	0.1°	0.2°	0.4°	1°
d101	0.06	0.1	0.12	0.12	0.01	0.00	0.00	0.00
d103	0.02	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.05	0.02
	GP-12.5 (entre 0 et 62h)				NaF-GP-12.5 (entre 0 et 62h)			
	0.1°	0.2°	0.4°	1°	0.1°	0.2°	0.4°	1°
d101	0.01	-0.01	0	-0.06	0.02	0.02	0.02	-
d103	-0.02	-0.02	-0.03	-0.04	-0.02	-0.03	-0.03	-

Dans ces expériences menées avec des substrats de MgZr irradiés, il n'est pas possible de conclure si les différences observées sont dues à la préparation du substrat avant irradiation ou au dégât d'irradiation.

Annexe 2 : Chapitre II

I Protocole d'enrobage des échantillons avec une résine à un composant

Les échantillons corrodés en solution porale sont enrobés dans une résine de type Epofix. Cette résine est mélangée, jusqu'à homogénéité, avec le durcisseur Epofix suivant le rapport 25 g pour 3 g. Elle est alors coulée sur l'échantillon. Puis laissée plus de 12h à température ambiante pour réticuler.

II Protocole d'enrobage des échantillons avec une résine à 3 composants

Afin de préparer des lames minces dédiées à des analyses TEM, les échantillons massifs géopolymère/substrat MgZr ont été enrobés dans une résine présentant une bonne fluidité permettant de pénétrer une bonne partie de l'échantillon et résistant au faisceau d'électron du MEB et du TEM. La Figure 132 présente le montage utilisé lors de cette expérience. La résine se situe dans l'ampoule à décanter ou à brome et est séparée de l'échantillon placé dans le ballon à schlenk.

Dans un premier temps, les échantillons géopolymère/MgZr sont congelés puis lyophilisés pendant 24h afin d'enlever l'eau résiduelle. La résine est préparée suivant le mélange 50:49.5:1.4 ml EPON (EPON 812 Glycérol polyglycidyl ether, FLUKA : MNA (Methylnadic Anhydre,FLUKA) :Accélérateur DMP (2.4.6TRIS Dimethylaminomethyl Phenol, FLUKA). Ensuite, le dégazage de l'échantillon et de la résine est réalisé pendant 24h sous vide. La résine est ensuite coulée sur l'échantillon. L'ensemble est mis sous vide pendant 12h pour enlever les bulles d'air résiduelles et permettre une imprégnation homogène de la résine dans la macroporosité. L'échantillon est ensuite mis à l'étuve à 40°C pendant 24 h et 60° C pendant 48 h pour respectivement fluidifier au maximum la résine puis la faire réticuler.

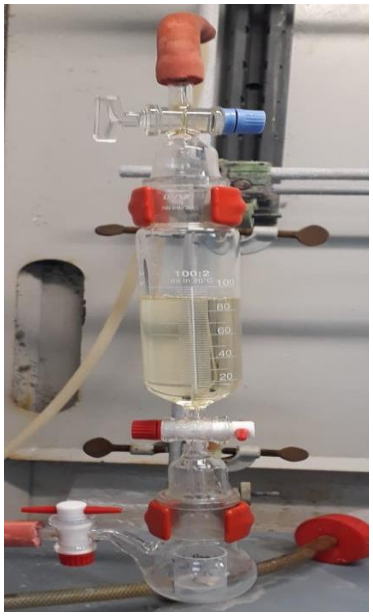


Figure 132 : Image du montage permettant la mise en résine d'un échantillon.

III Protocole de tronçonnage des échantillons enrobés dans la résine

Ce protocole a été utilisé pour tous les échantillons enrobés quel que soit la résine. Un disque en bakélite (Struers 10S15), dont la lame trempe dans une solution composée de 3%m de lubrifiant (Corrozip) dans l'eau, est utilisé. Ensuite, la découpe est effectuée avec une vitesse de 300 rpm et l'application d'un poids sur la tronçonneuse de 150 g.

Le polissage est graduel, du grade 2000 sous éthanol jusqu'à utilisation de la silice colloïdale (40 nm). Une métallisation au carbone est réalisée pour les analyses en MEB-EDX. Un exemple d'échantillon est présenté en Figure 133.

Figure 133 : Image d'une section polie de 2 échantillons de MgZr enrobés dans un géopolymère mis en résine.

IV Table de formulation du géopolymère :

Tableau 30 : Tableau de formulation d'un géopolymère cohérent avec les formulations utilisées dans la thèse de V. Benavent [9].

Notes	Formulation du géopolymère pur cohérente avec la formulation de Virginie Benavent (MARS 2017)							
		Volume total enrobé		150,0 mL				
Formulation	Mortier	Volume matrice géo		150,0 mL				
		Choix du silicate commercial		Betol 39T	☑	Betol 52T	☐	
		Composition du silicate commercial		3,46 SiO_2		1,0 Na_2O	26,52 H_2O	
		Composition du silicate modifié		1,56 SiO_2		1,0 Na_2O	12,50 H_2O	
		Composition Géopolymère	1,0 Al_2O_3	3,96 SiO_2		1,00 Na_2O	12,5 H_2O	
		Ratio massique tensioactif/masse huile	0,00%		tensioactif / masse totale		0,00%	
		Matière organique	n-hexadécane		Densité matière organique		0,773	
		TI volumique (par rapport à SA)	0%		%huile réel		0,0%	
Préparation	Solution d'activation							
			Masses (g)	Pesées (g)		%mass		
		NaOH	16,97			6,71%		
		H2O	3,94			1,56%		
		Betol 39T	129,65			51,24%		
		n-hexadécane	0,00			0,00%		
	Fabrication géopolymère							
			Masses (g)	Pesées (g)				
		Métakaolin Pieri code DM26	102,46			40,49%		

Fichier fourni par Adrien Gerenton et réalisé pour la thèse de Virginie Benavent au sein du laboratoire LCBC du centre CEA de Marcoule.

Annexe 3 : Chapitre III

La Figure 134 présente l'analyse DRX d'une gaine réelle non-utilisée en réacteur. Le rapport Ri est différent de celui du Mg ou du MgZr (respectivement 0.24 et 0.42). Cette texturation peut être liée à l'usinage de la gaine sous la forme de tubes possédant des ailettes tandis que le substrat est un bloc rectangulaire.

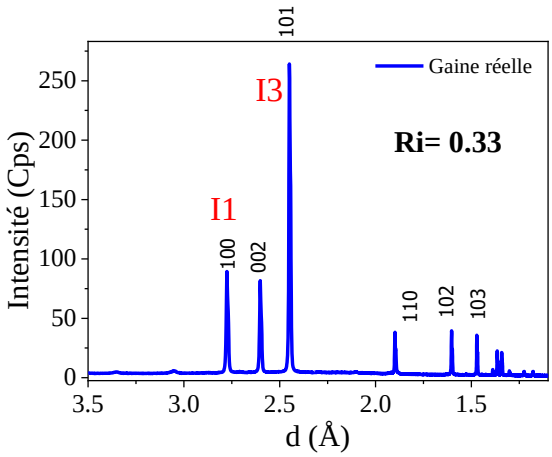


Figure 134 : Diffractogramme DRX d'une ailette issue d'une gaine réelle de MgZr.

Annexe 4 : Chapitre IV

I Réglage des échantillons analysés à l'ESRF

Avant toute analyse, il est nécessaire de régler l'échantillon de manière à ce que l'échantillon soit dans le faisceau et parallèle à celui-ci.

Le porte-échantillon utilisé lors de ces analyses est motorisé et peut se déplacer suivant 2 axes, Y et Z. L'axe X doit être réglé par l'utilisateur Figure 135. L'angle θ représente un moteur pouvant incliné le porte échantillon, le tube du faisceau étant rigide. L'équivalent sur une DRX classique serait le tube d'émission des rayons X qui lui peut varier afin de fixer l'angle incident.

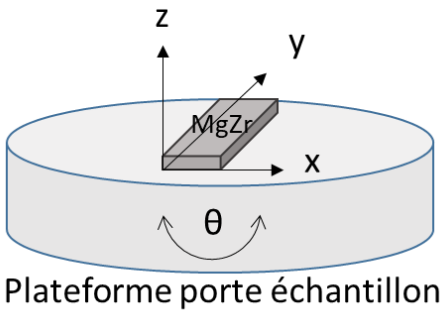


Figure 135: Schéma de l'échantillon de MgZr sur le porte-échantillon avec ses 3 axes de déplacement.

Dans un premier temps, une position en z est fixée manuellement via l'utilisation d'un niveau laser. Ensuite, l'intensité du faisceau direct (θi=0°) est mesuré en déplacement l'axe Y afin de localiser l'échantillon (Figure 136). Le moteur de l'axe x a dû être retiré afin de pouvoir monter la cellule sur la plateforme de mesure.

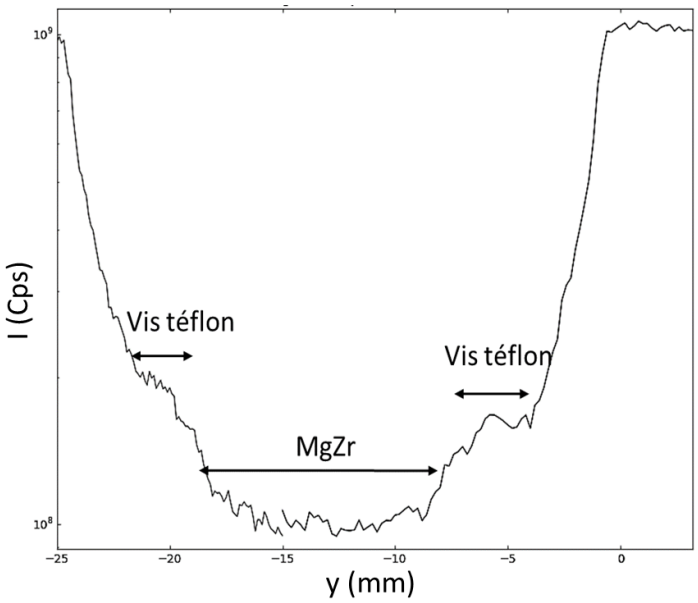


Figure 136 : Intensité du faisceau direct en fonction de l'axe Y pour les échantillons en solution porales.

Puis un scan suivant l'axe z permet d'être de trouver l'interface à analyser soit MgZr/air soit MgZr/GP. Dans la Figure 137 c'est l'interface MgZr/GP qui est réglée.

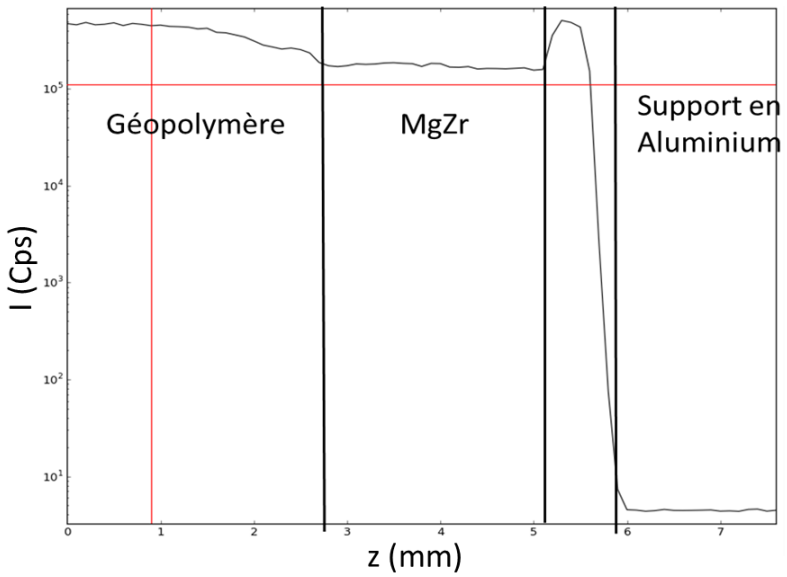


Figure 137 : Exemple d'un scan suivant l'axe z pour trouver l'interface MgZr/Géopolymère

Dans le cas des analyses en solution porale, par le biais d'un double scan suivant θ et z (Figure 138), la pente la plus proche de 1 est choisi comme position définitive (Figure 138). Cette étape permet d'orienter au mieux l'échantillon avec un angle le plus proche de 0 par rapport au faisceau. Et finalement des « rocking curves » (scan faisant osciller la position θ autour de celle souhaité seulement) sont réalisées θ =0.2 et 0.3° en pour affiner le réglage.

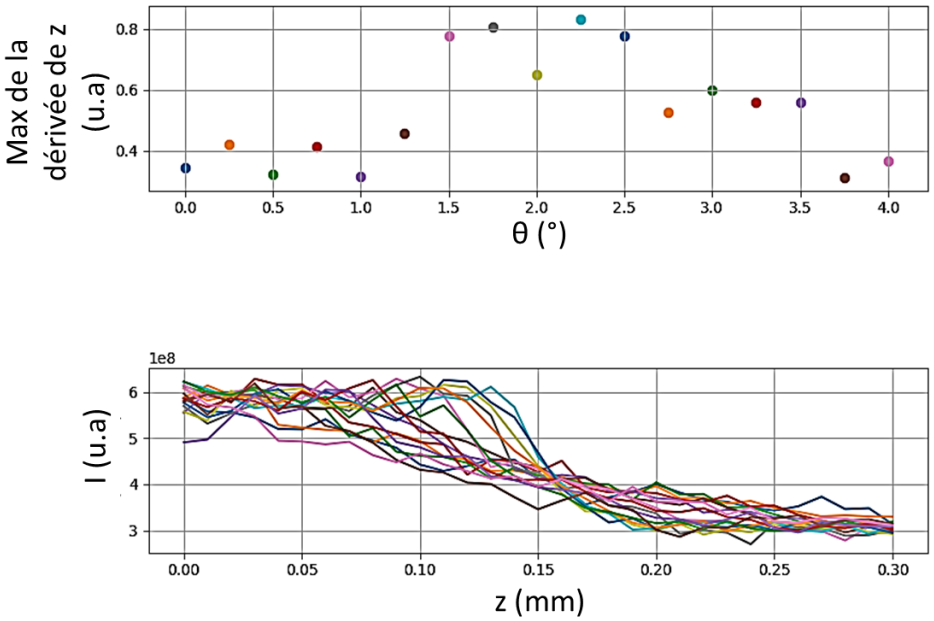


Figure 138 : Graphiques montrant le double scan en θ et en z.

Pour les échantillons enrobés dans du géopolymère, le réglage précédent par la méthode des pentes n'est plus valable au vue de la forte rugosité de l'interface i.e. il n'y a plus de pente. Le choix s'est donc porté sur la calibration autour d'un pic du magnésium trouvé avec un z approximatif. Les paramètres d'analyse z et θ ont été choisi par optimisation de ce pic c'est-à-dire lorsque le pic atteint un maximum en intensité en effectuant un scan en 2 théta sur ce pic.

Dans le cas où plusieurs échantillons sont présents sur la plaque d'analyse un scan en y permet de définir la position de chacun puis les réglages présentés ci-dessus sont réalisés pour chacun des échantillons.

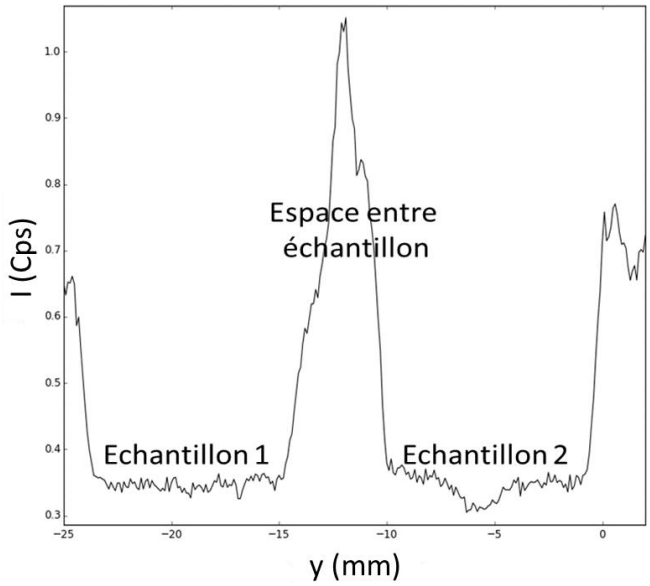


Figure 139 : Exemple d'un scan suivant l'axe y pour déterminer la position de plusieurs échantillons.

II Estimation du rapport S/V local existant entre le MgZr et un pore du géopolymère

Les géopolymères sont des matériaux nanoporeux qui présentent une distribution de taille de pores allant de 2 à 15 nm. Le rapport S/V local, rapport entre la surface de métal S en contact avec le volume de solution porale V (Figure 140), peut être estimé en supposant que les pores sont des demi-sphères ou des demi-cylindres.

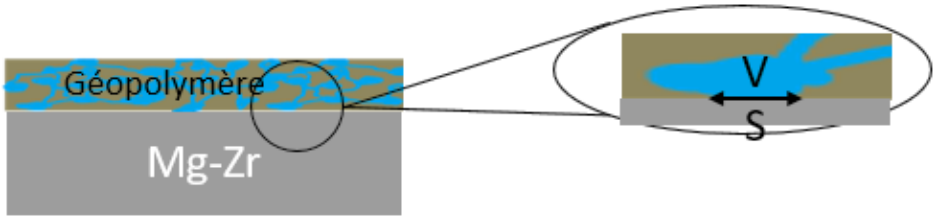


Figure 140 : Schéma d'un pore en contact avec le MgZr S : Surface du MgZr, V: Volume du pore.

L'évolution de ce rapport en fonction du rayon de pore est présentée sur la Figure 141. La variation du S/V est très faible entre les deux morphologies. Pour une taille de pores allant de 4 nm à 30 nm, il évolue peu mais peut augmenter d'un ordre de grandeur pour les plus petits pores. Ces calculs permettent d'évaluer l'ordre de grandeur de ce S/V local à **10^8 cm^{-1}**.

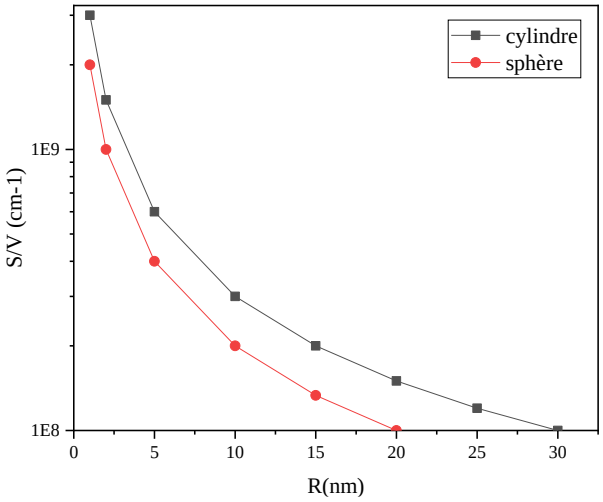


Figure 141 : Evolutions du S/V local calculé en fonction du rayon du demi-pore du géopolymère en considérant le pore comme un cylindre ou une sphère.

Tableau 31 : Paramètres pour le calcul du S/V en fonction de la forme du demi-pore.

Forme du pore	**Demi-Cylindre**	**Demi-Sphère**
Surface (métal)	πRL	$2\pi R^2$
Volume (demi-pore)	$\frac{1}{2}\pi LR^2$	$\frac{2}{3}\pi R^3$
S/V	$\frac{2}{R}$	$\frac{3}{R}$

Ces calculs permettent d'estimer un ordre de grandeur de ce S/V local à **10^8 cm^{-1}**.

III Spectres EDX de SP-12.5 et NaF-SP-12.5 au cours du temps

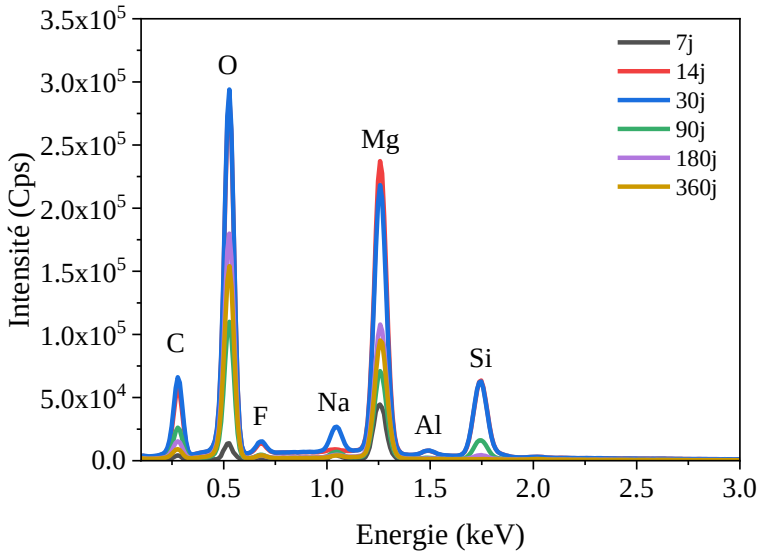


Figure 142 : Spectres moyens EDX des cartographies présentées ci-dessus de la surface de l'échantillon SP-12.5.

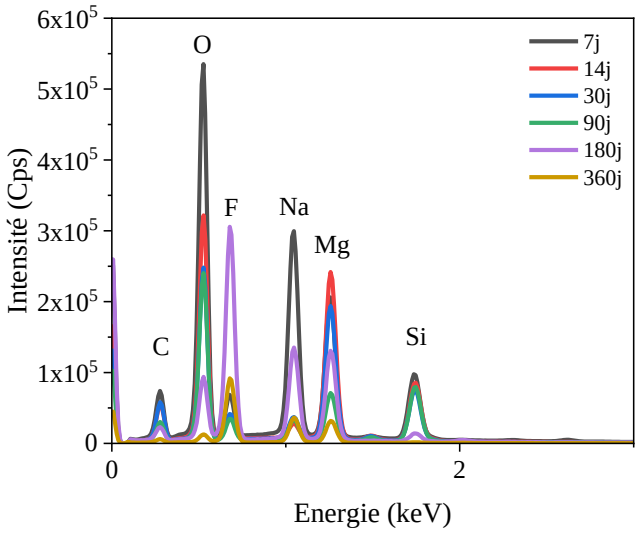


Figure 143 : Spectres moyens EDX des micrographies présentées ci-dessus de la surface de l'échantillon NaF-SP-12.5.

IV MEB-EDX de SP-11, NaF-SP-11, SP-14 et NaF-SP-14

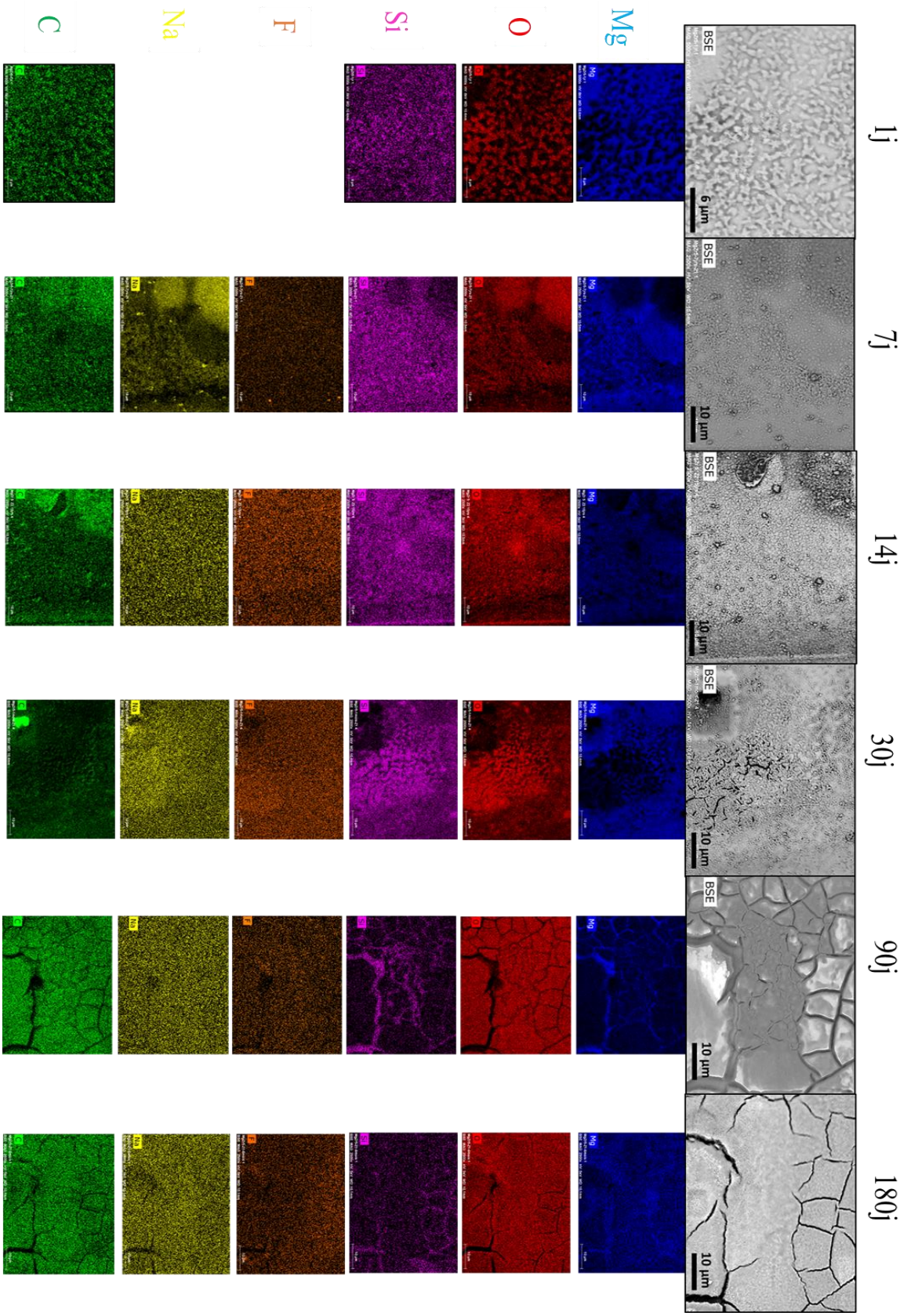


Figure 144 : Micrographies enregistrées au cours du temps par MEB-BSE d'une zone indentée de la surface d'un échantillon SP-14 et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg,O,Si,F,Na et C.

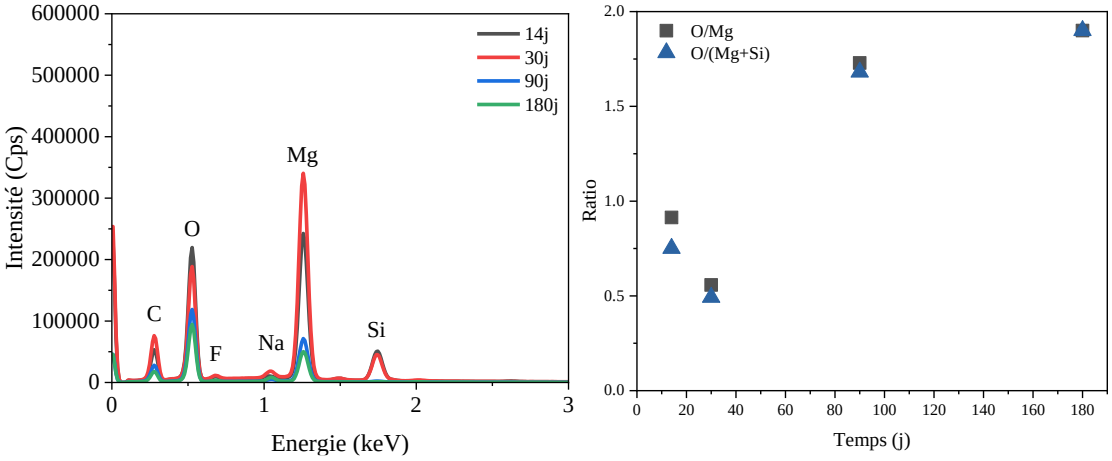


Figure 145 : Spectres moyens EDX des micrographies présentées ci-dessus et évolution des rapports O/Mg et O/(Mg+Si) au cours des 180 jours de corrosion de l'échantillon SP-14.

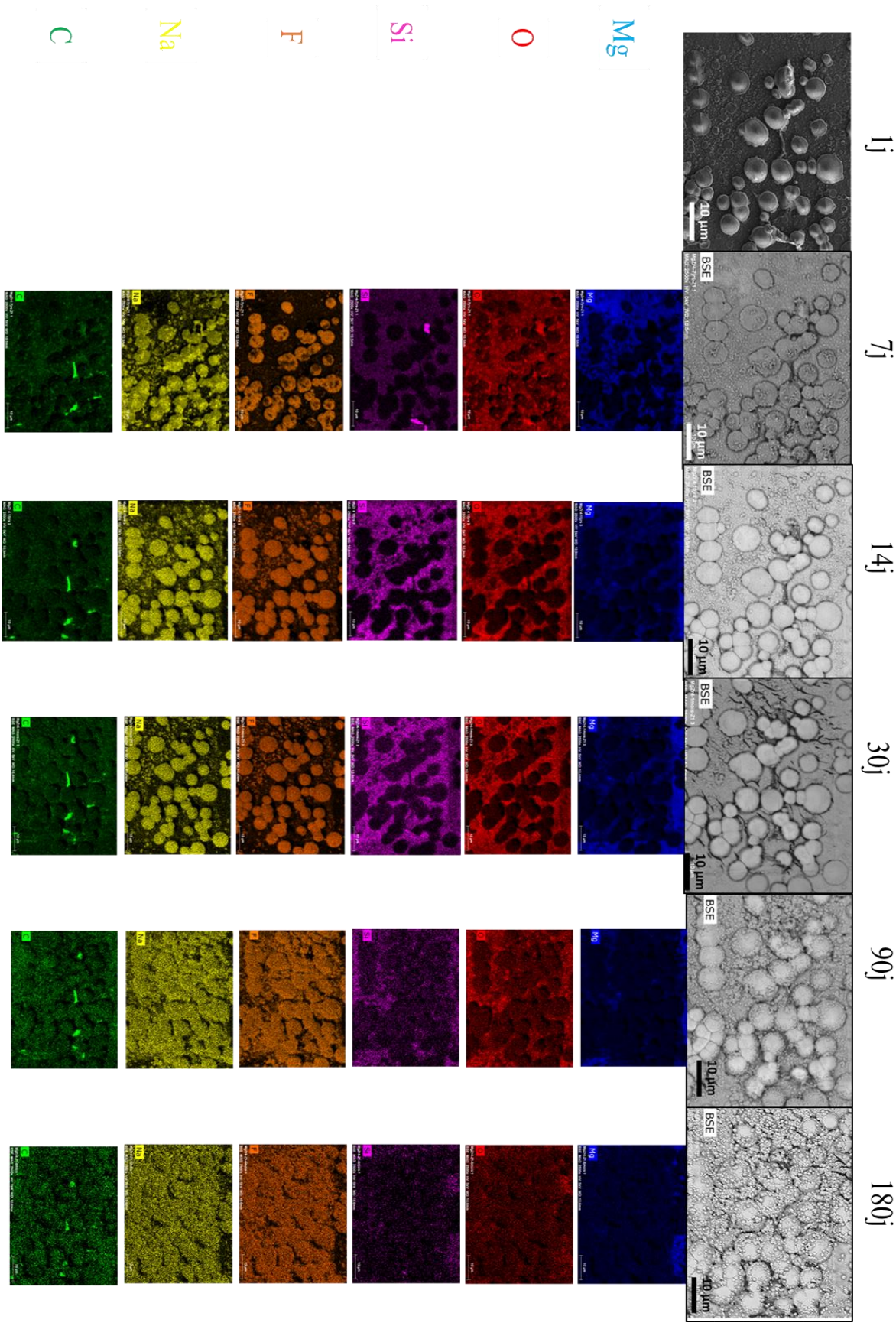


Figure 146 : Micrographies enregistrées au cours du temps par MEB-BSE d'une zone indentée de la surface d'un échantillon NaF-SP-14 et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg,O,Si,F,Na et C.

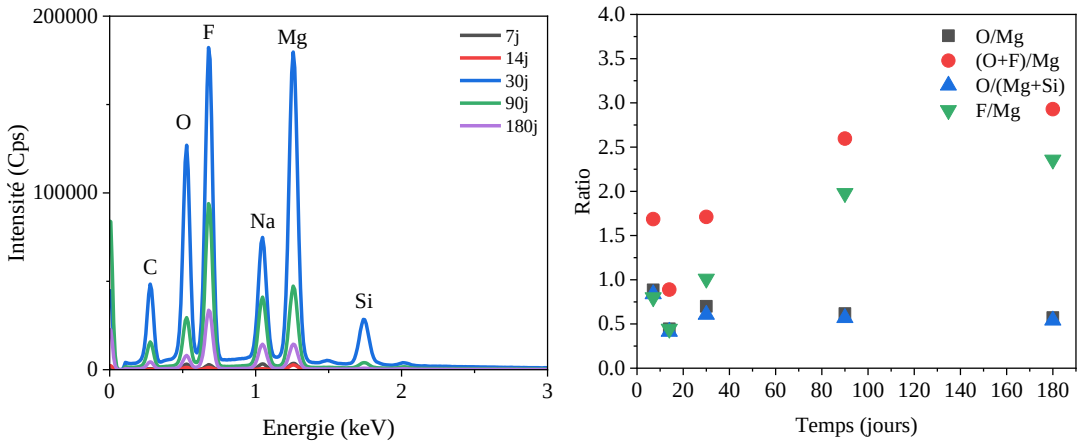


Figure 147 : Spectres moyens EDX des micrographies présentées ci-dessus et évolution des rapports O/Mg, (O+F)/Mg, O/(Mg+Si) et F/Mg au cours des 180 jours de corrosion de l'échantillon NaF-SP-14.

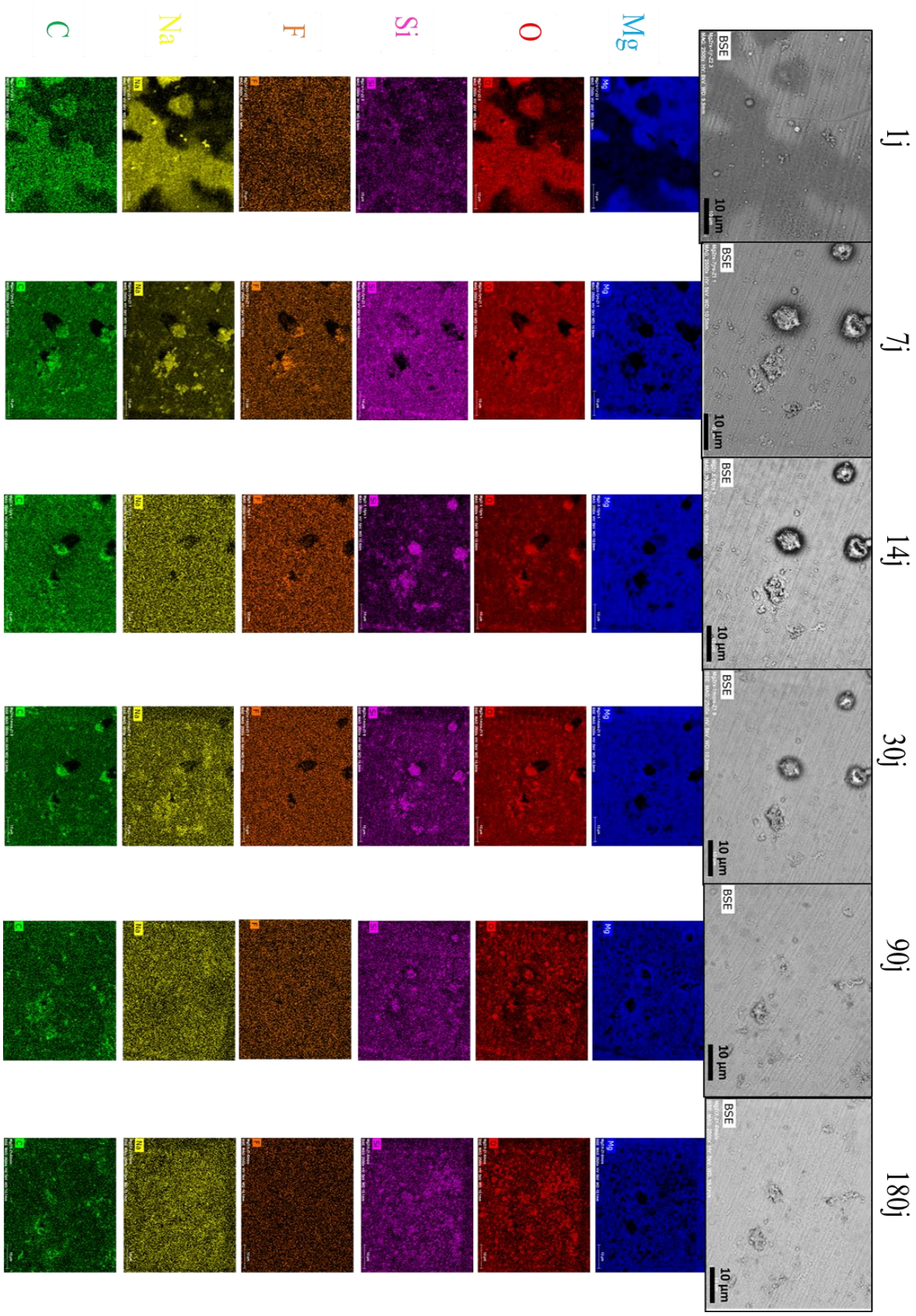


Figure 148 : Micrographies enregistrées au cours du temps par MEB-BSE d'une zone indentée de la surface d'un échantillon SP-11 et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg,O,Si,F,Na et C.

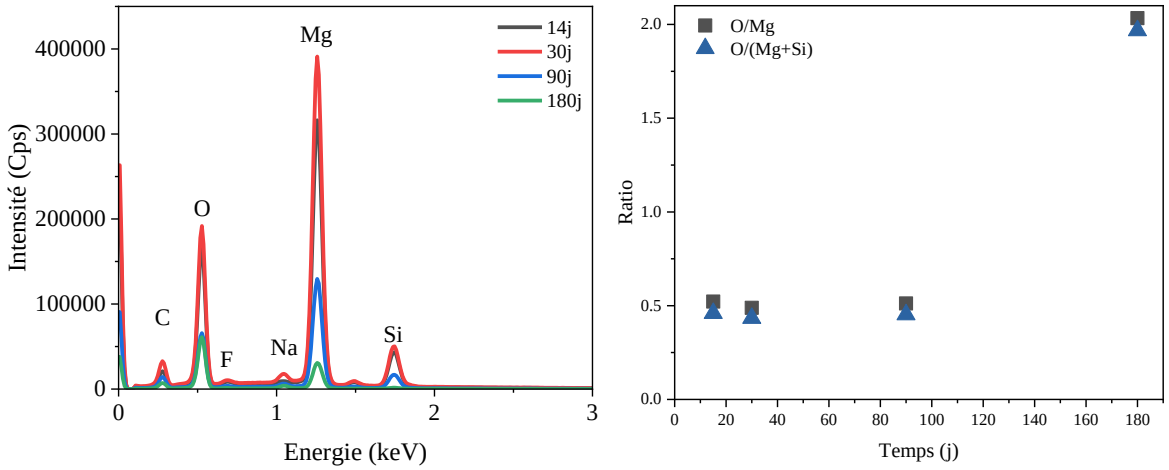


Figure 149 : Spectres moyens EDX des micrographies présentées ci-dessus et évolution des rapports O/Mg et O/(Mg+Si) au cours des 180 jours de corrosion de l'échantillon SP-11.

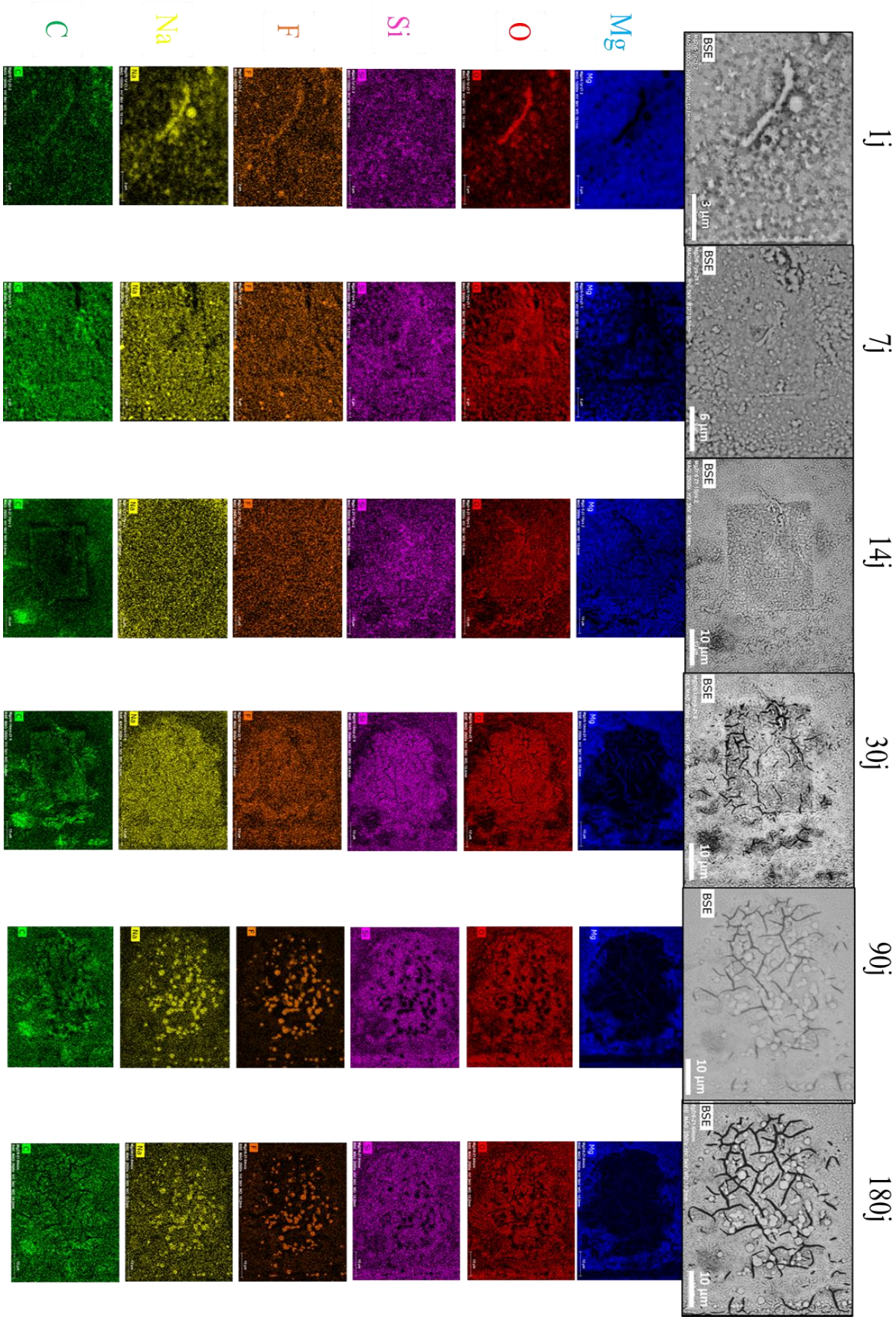


Figure 150 : Micrographies enregistrées au cours du temps par MEB-BSE d'une zone indentée de la surface d'un échantillon NaF-SP-11 et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, Si, F, Na et C.

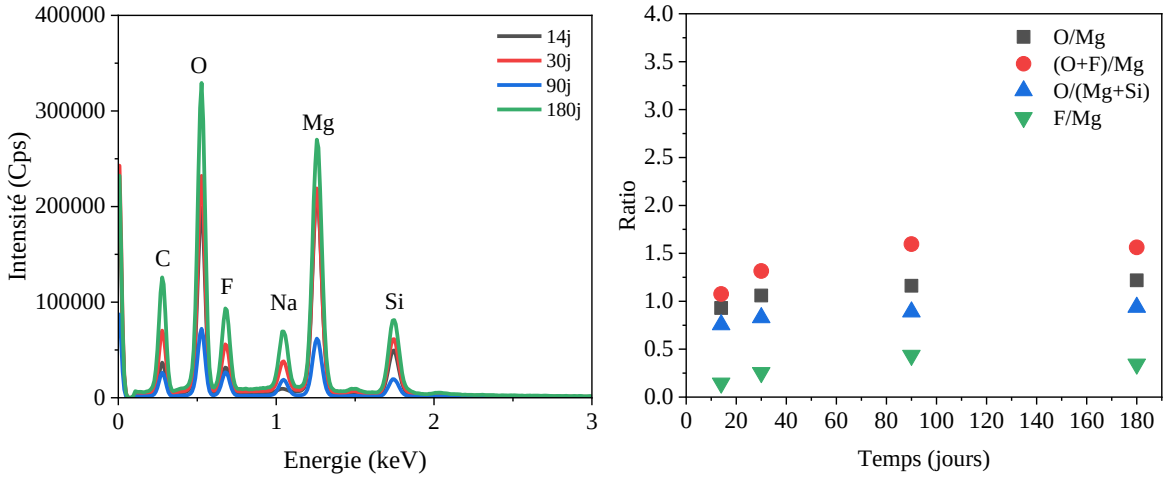


Figure 151 : Spectres moyen EDX des micrographies présentées ci-dessus et évolution des rapports O/Mg, (O+F)/Mg, O/(Mg+Si) et F/Mg au cours des 180 jours de corrosion de l'échantillon NaF-SP-11.

V Référence des structures observées en DRX-IR :

Mg	Magnésium	ICDD-JCPDS card No. 01-082-9643
$MgSiO_3$	Orhtoenstatite	Rruff No.R040093
Mg_2SiO_4	Forsterite	Rruff No. R040057
$Mg(OH)_2$	Brucite	ICDD-JCPDS card No. 01-071-5972
$NaMgF_3$	Neighborite	ICDD-JCPDS card No. 01-070-3874
$Mg_3SiO_4(F,OH)_2$	Norbergite	ICDD-JCPDS card No. 01-074-0993
$Mg_3SiO_5OH_4$	Lizardite 1 M	ICDD-JCPDS card No. 00-022-1164
$Mg_3SiO_5OH_4$	Lizardite 2 H	Mellini M, Zanazzi P F,American Mineralogist 72 (1987) 943-948
$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	Trona	Choi C S, Mighell A D Acta Crystallographica B38 (1982) 2874-2876
$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Talc	Drits V A, Guggenheim S, Zviagina B B, Kogure T-Clays and Clay Minerals 60 (2012) 574-587
$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2.4H_2O$	Hydromagnésite	Akao M, Iwai S- Acta Crystallographica B33 (1977) 1273-1275
$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$	Sépiolite	Sanchez M , Garcia-Romero E, Suarez M, Silva I, Fuentes-Montero L, Martinez-Criado G- American Mineralogist 96 (2011) 1443-1454
$Mg_2(CO_3)(OH)_2 \cdot 3(H_2O)$	Artinite	Akao M, Iwai S-Acta Crystallographica B33 (1977) 3951-3953

La plupart de ces composés peuvent être trouvés sur le site : http://rruff.geo.arizona.edu.

VI DRX-IR de SP-11, NaF-SP-11, SP-14 et NaF-SP-14

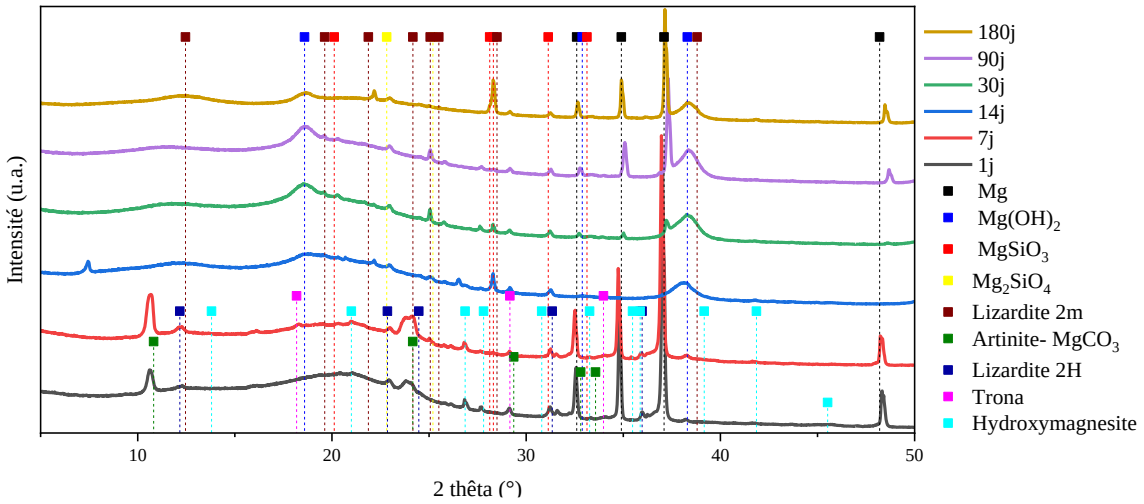


Figure 152 : Evolution des PC par DRX-IR de l'échantillon SP-11 au cours du temps avec un angle incident de 0.2°.

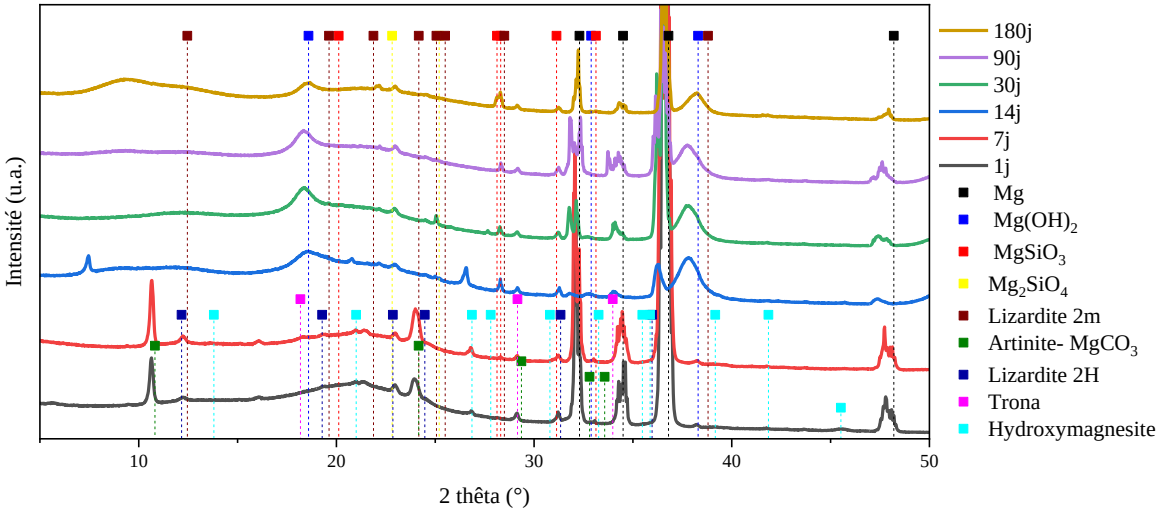


Figure 153 : Evolution des PC par DRX-IR de l'échantillon SP-11 au cours du temps avec un angle incident de 2°.

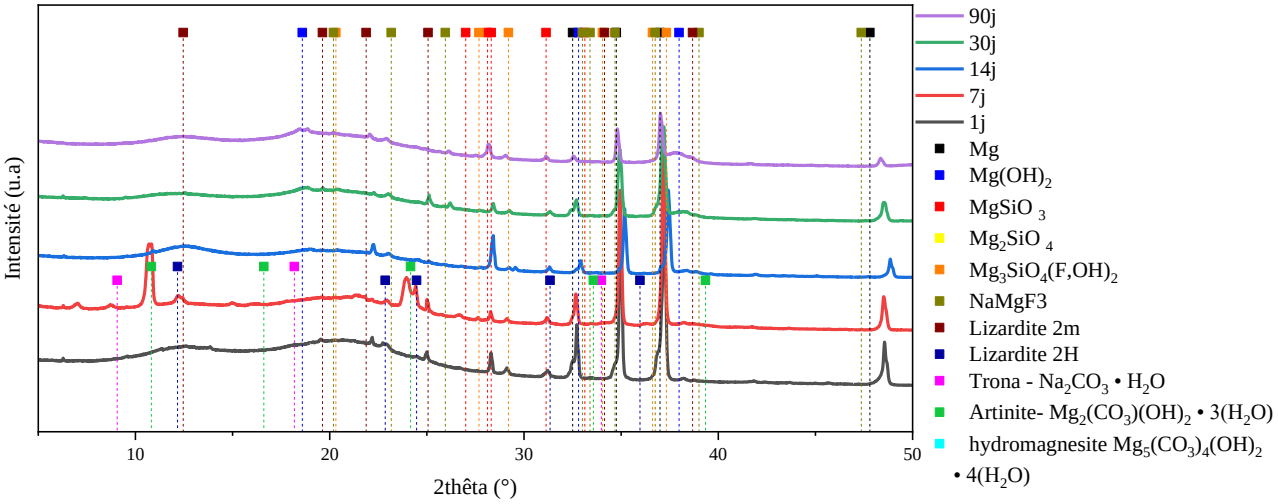


Figure 154 : Evolution des PC par DRX-IR de l'échantillon NaF-SP-11 au cours du temps avec un angle incident de 0.2°.

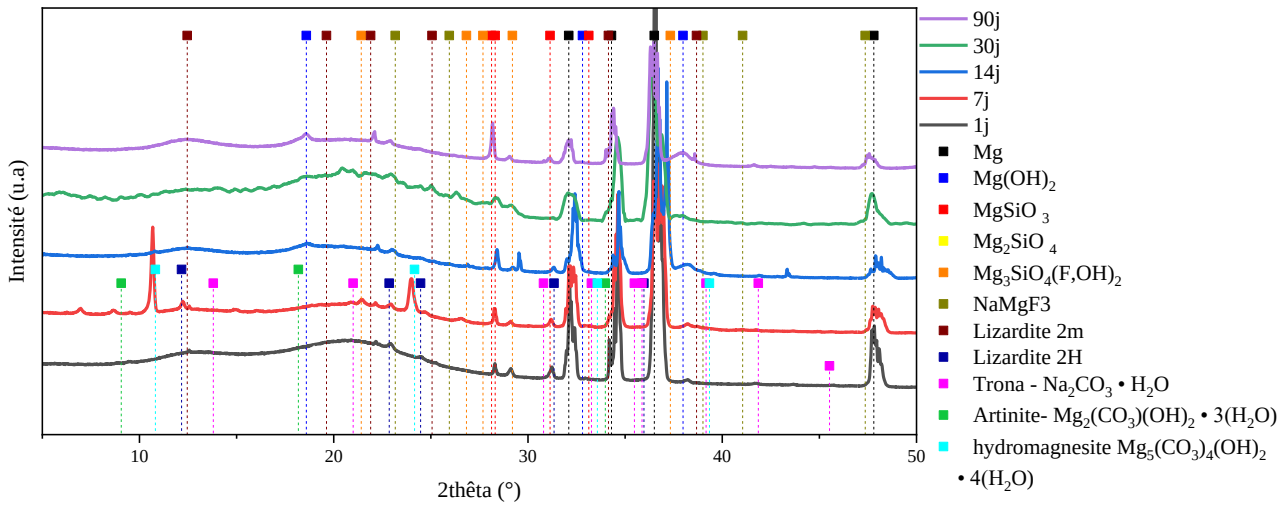


Figure 155 : Evolution des PC par DRX-IR de l'échantillon NaF-SP-11 au cours du temps avec un angle incident de 2°.

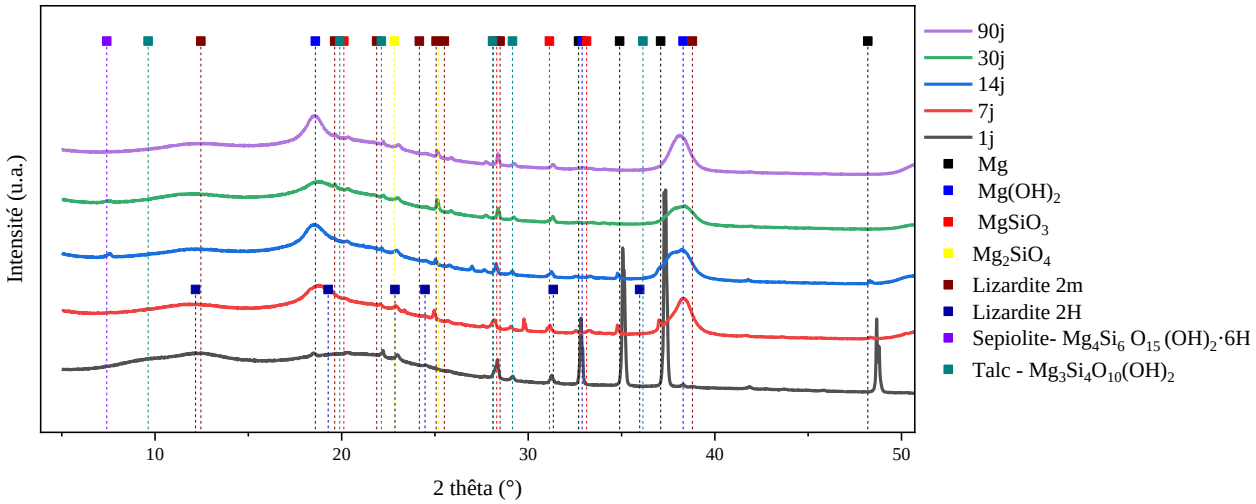


Figure 156 : Evolution des PC de corrosion par DRX-IR de l'échantillon SP-14 au cours du temps avec un angle incident de 0.2°.

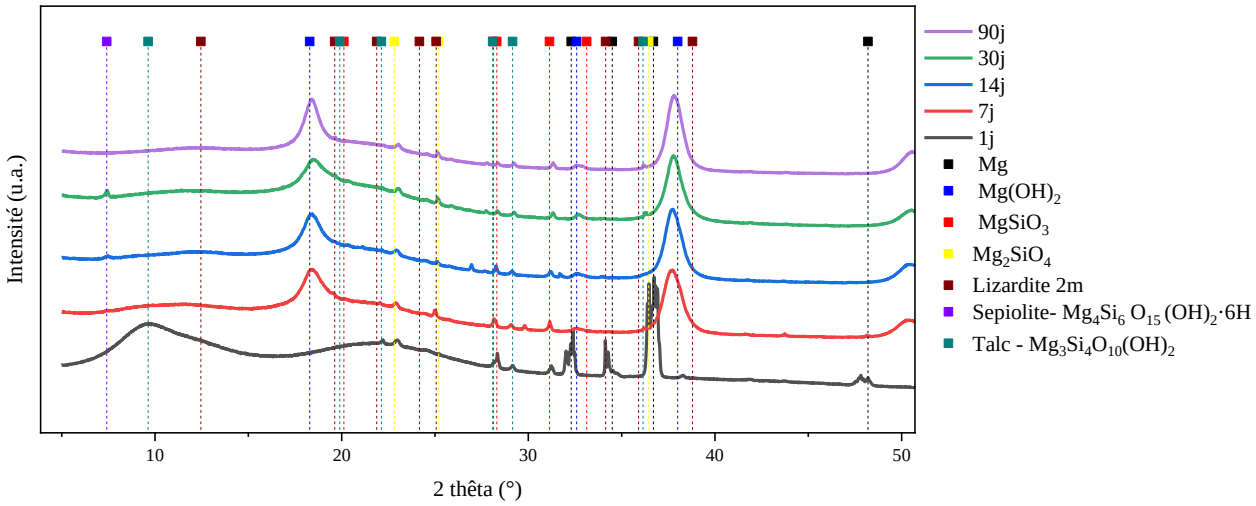


Figure 157 : Evolution des PC par DRX-IR de l'échantillon SP-14 au cours du temps avec un angle incident de 2°.

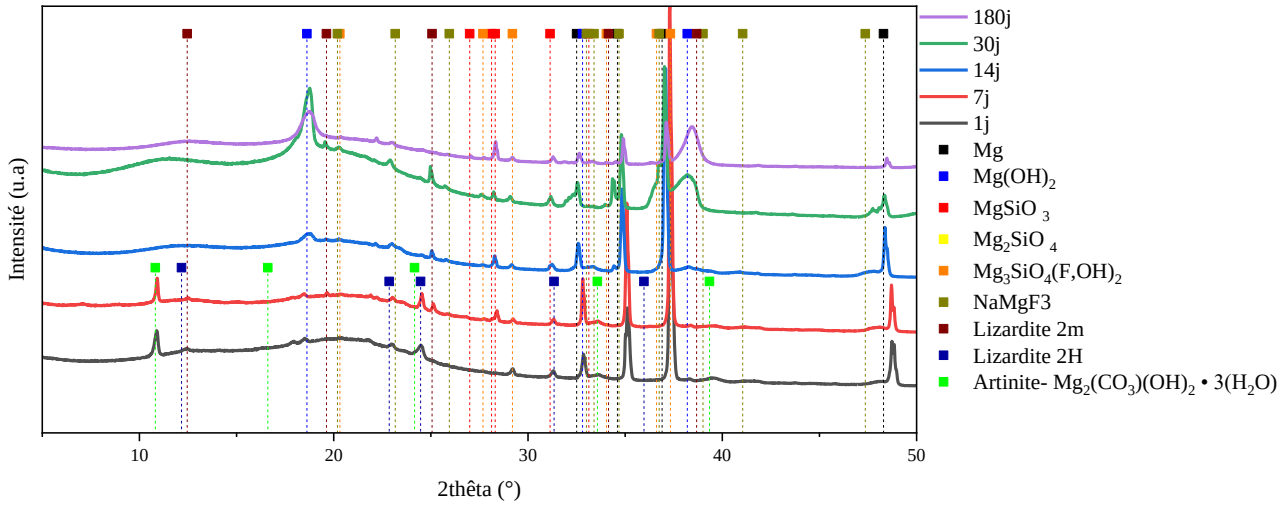


Figure 158 : Evolution des PC par DRX-IR de l'échantillon NaF-SP-14 au cours du temps avec un angle incident de 0.2°.

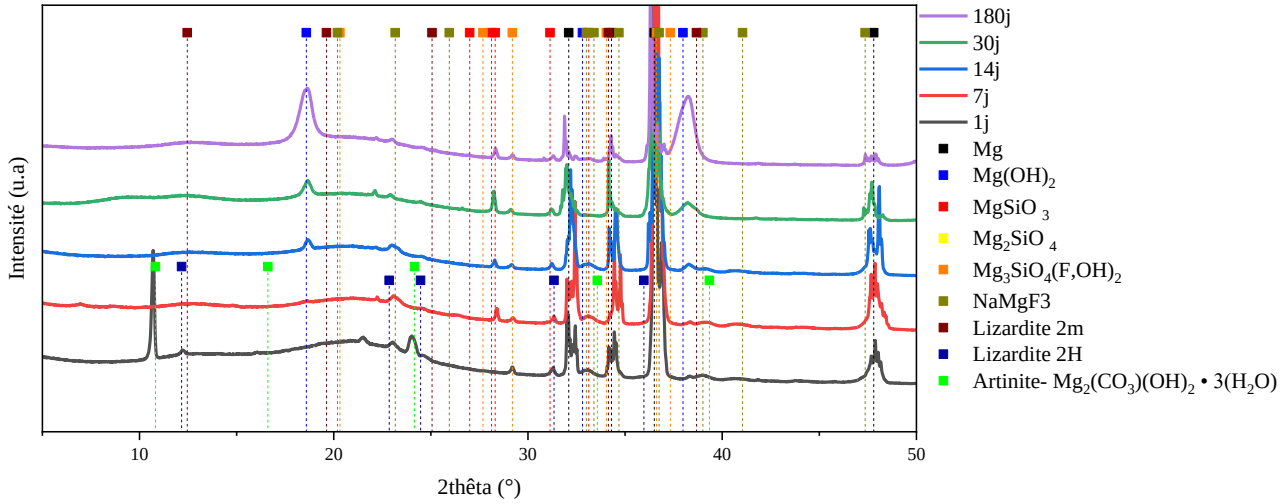


Figure 159 : Evolution des PC par DRX-IR de l'échantillon NaF-SP-14 au cours du temps avec un angle incident de 2°.

VII Taille des cristallites de $Mg(OH)_2$ de SP-11, NaF-SP-11, SP-14 et NaF-SP-14

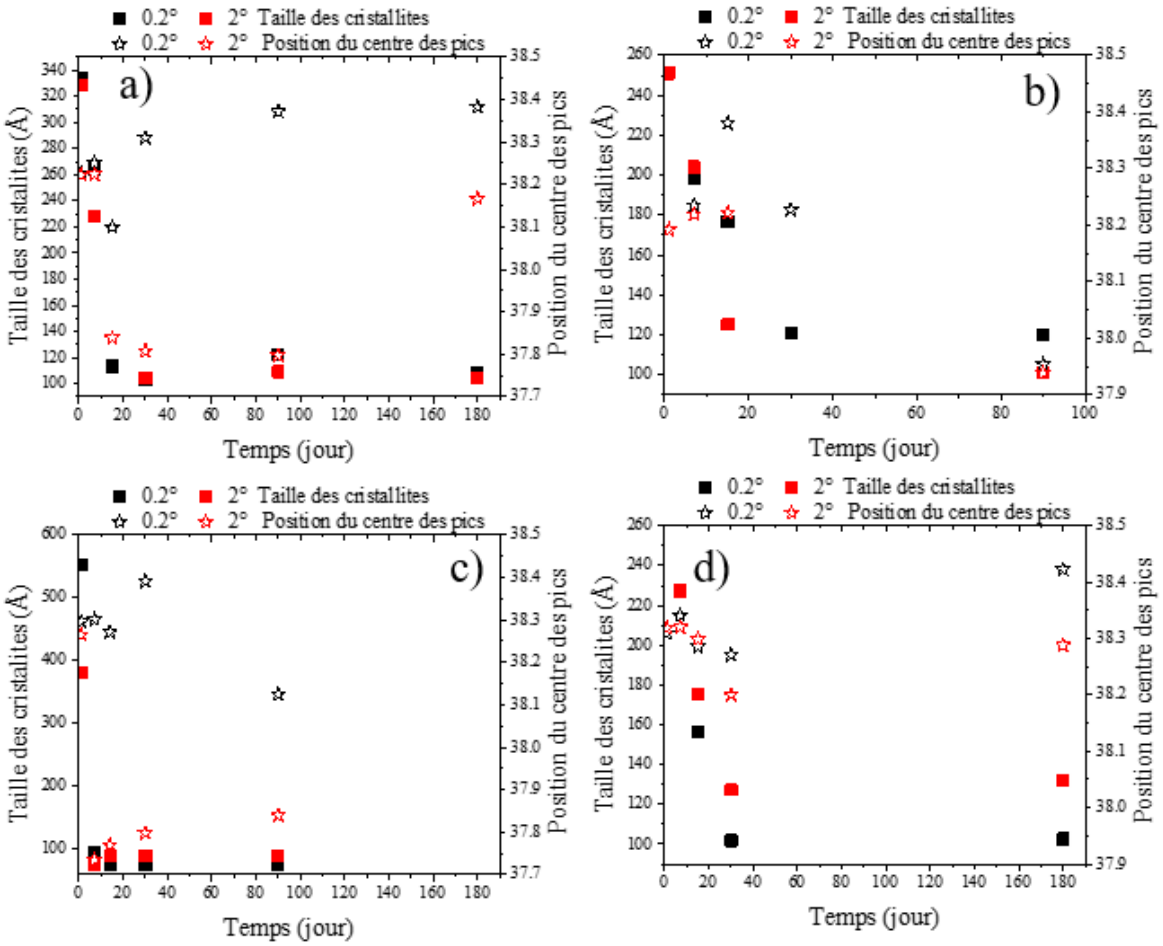


Figure 160 : Evolution de la taille des cristallites de Mg(OH)2 et de la position relative du pic (011) au cours du temps pour a) SP-11, b) NaF-SP-11, c) SP-14 et d) NaF-SP-14.

VIII Références des liaisons en FTIR-ATR

La Figure 161 présente les spectres FTIR-ATR de références utilisés pour cette étude. Le MgF_2, $MgCO_3$, NaF et $MgO\text{-}Mg(OH)_2$ (poudre de MgO hydratée) ont été analysés sur des produits commerciaux. Les courbes des silicates magnésiens ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ et $MgSiO_3$) ont été récupérés sur le site RRUFF (références respectives : R060006 et R040093).

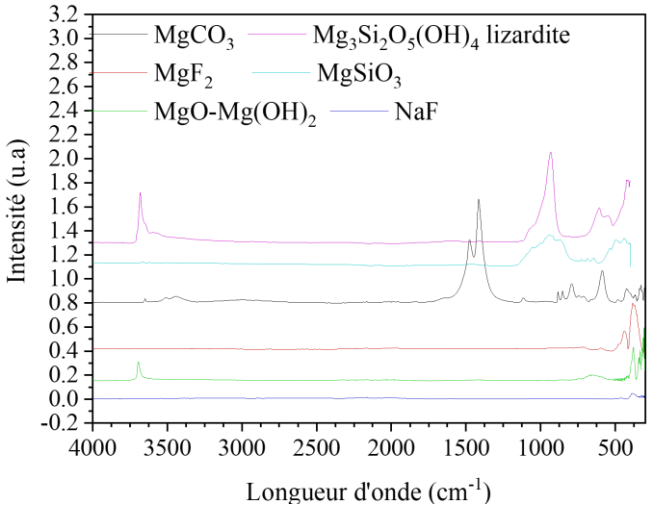


Figure 161 : Spectres FTIR-ATR de références de composés commerciaux de référence.

Le signal lié à la vibration Mg-O-H vaut 3696 cm^{-1} pour $MgO\text{-}Mg(OH)_2$ [175,182,225], 3683 (intense) cm^{-1} et 3645 cm^{-1} (faible) [181] pour $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ et 3645 cm^{-1} pour $MgCO_3$. Les pics compris entre 1400 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} sont liés au liaison C-O et C-H. Les signaux autour de 1100 cm^{-1}, 980-960 cm^{-1} et 900 cm^{-1} sont attribués aux vibrations ν_{as} Si-O, ν_s Si-OH et δ Si-OH. Tandis que les bandes comprises entre 500 et 600 cm^{-1} peuvent correspondre aux vibrations ν_s Mg–O [175,182,225] et finalement entre les signaux dans la plage 400 cm^{-1}-500 cm^{-1} à la liaison Mg-F [193].

IX Spectroscopies de SP-11, NaF-SP-11, SP-14 et NaF-SP-14

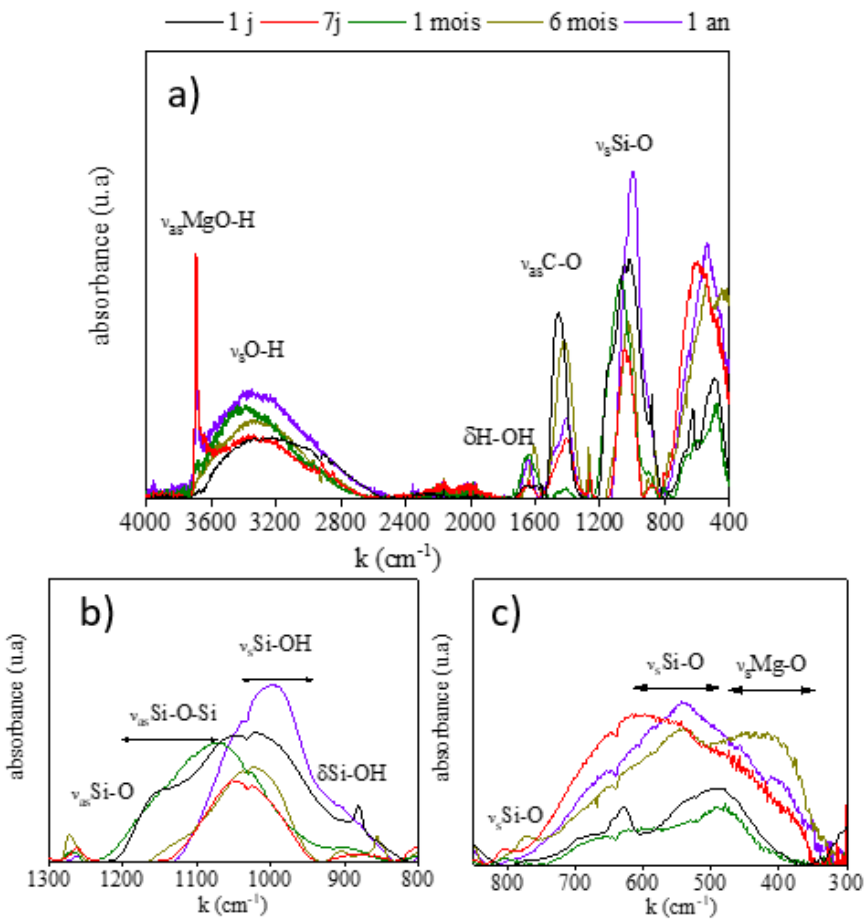


Figure 162 : a) Spectres FTIR-ATR des échantillons SP-11 au cours du temps et zooms associés aux différentes régions b) la région 1300-800 cm^{-1} et c) la région 800-300 cm^{-1}.

Spectres FTIR-ATR des échantillons SP-11 au cours du temps : a) la région des liaisons O-H entre 4000 et 3200 cm^{-1} , b) la région 1700-800 cm^{-1} et c) la région 800-350 cm^{-1}.

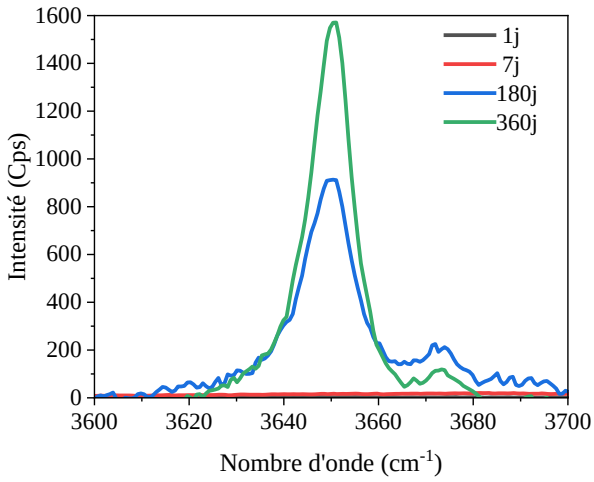


Figure 163 : Evolution du pic lié à la brucite par spectroscopie µ-Raman des échantillons SP-11.

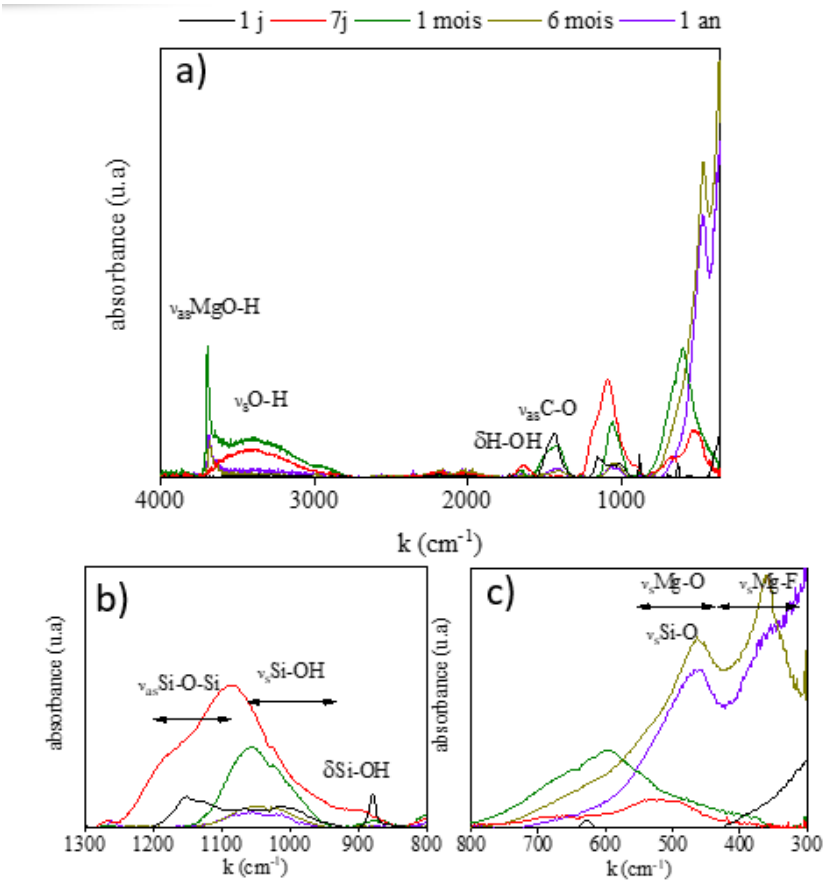


Figure 164 : a) Spectres FTIR-ATR des échantillons NaF-SP-11 au cours du temps et zooms associés aux différentes régions b) la région 1300-800 cm^{-1} et c) la région 800-300 cm^{-1}.

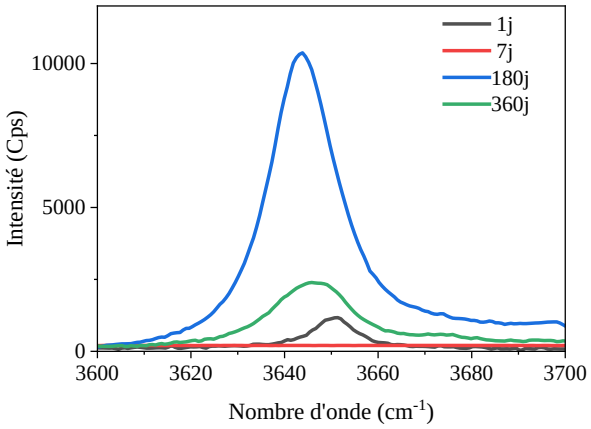


Figure 165 : Evolution du pic lié à la brucite par spectroscopie µ-Raman des échantillons NaF-SP-11.

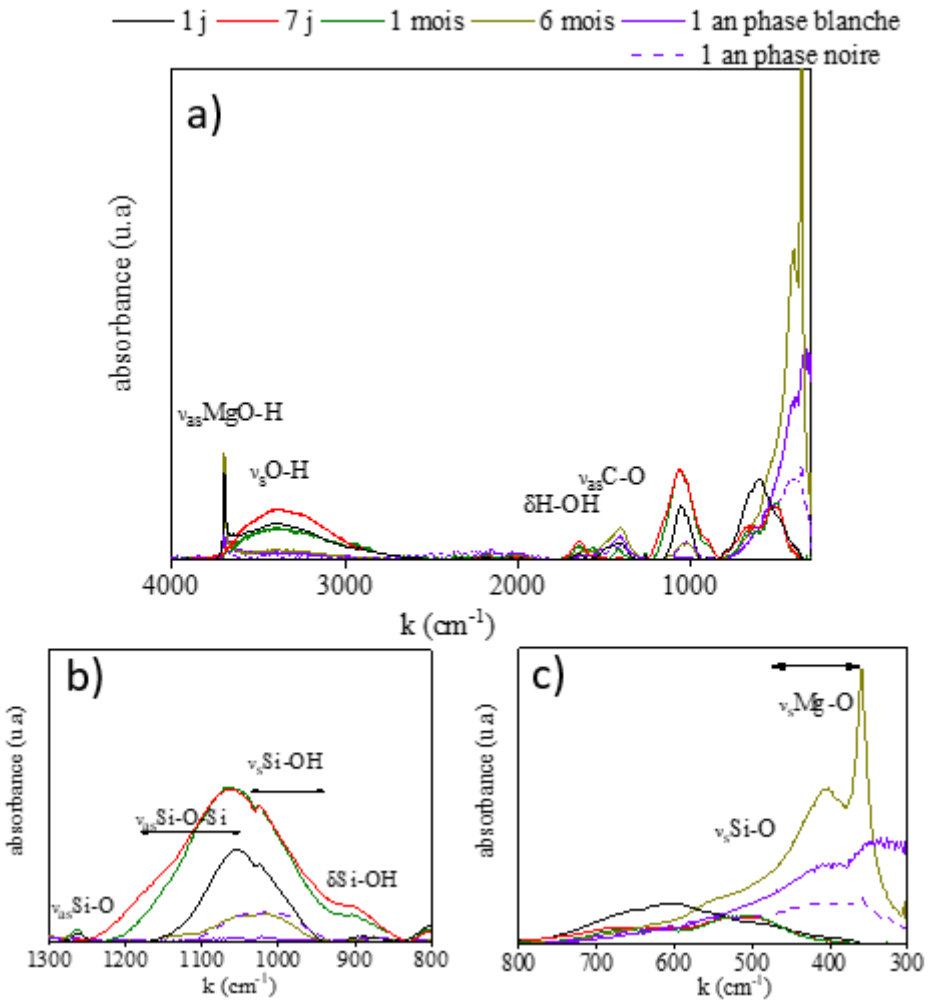


Figure 166 : a) Spectres FTIR-ATR des échantillons SP-14 au cours du temps et zooms associés aux différentes régions b) la région 1300-800 cm^{-1} et c) la région 800-300 cm^{-1}.

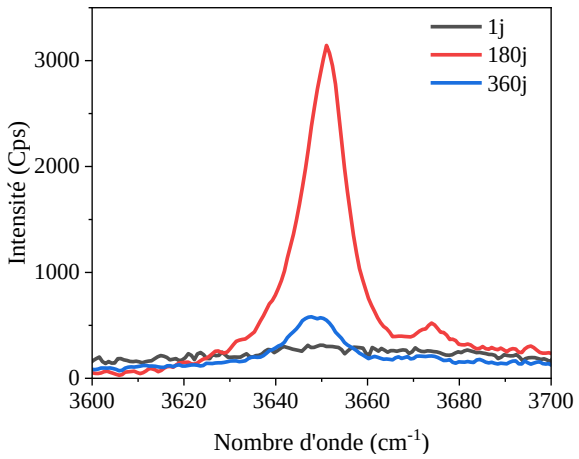


Figure 167 : Evolution du pic lié à la brucite par spectroscopie µ-Raman des échantillons SP-14.

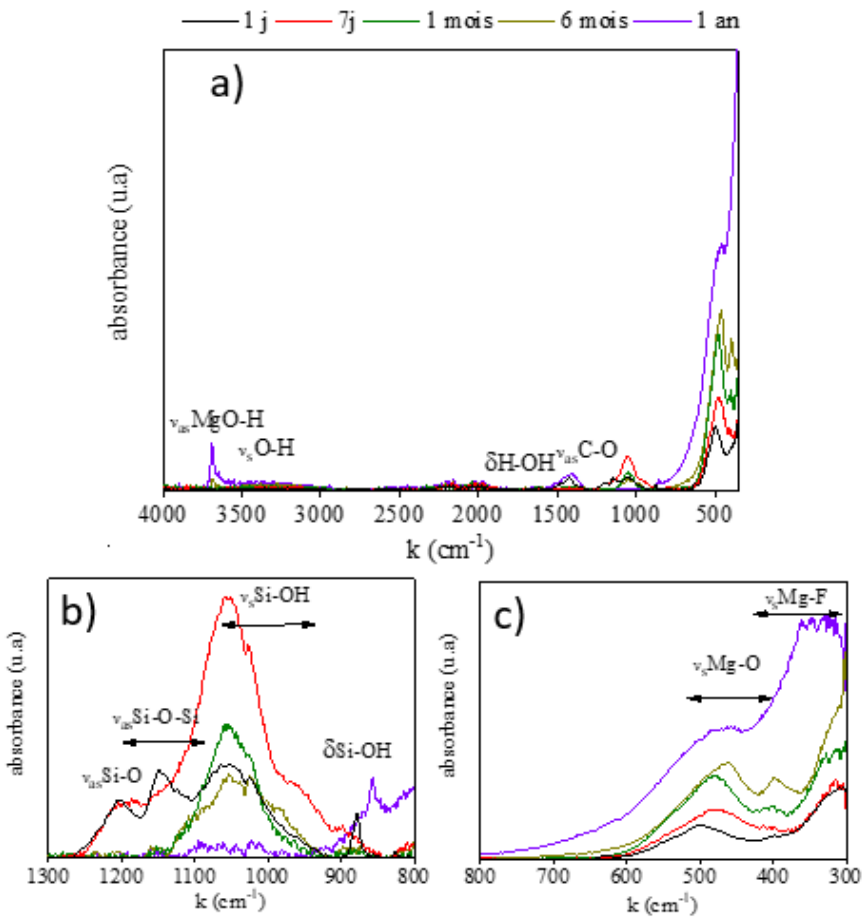


Figure 168 : a) Spectres FTIR-ATR des échantillons NaF-SP-14 au cours du temps et zooms associés aux différentes régions b) la région 1300-800 cm^{-1} et c) la région 800-300 cm^{-1}.

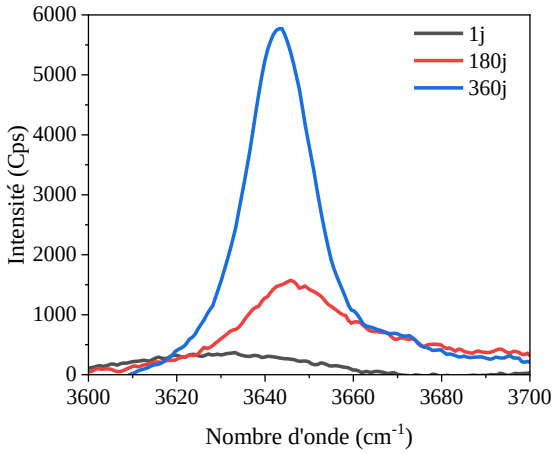


Figure 169 : Evolution du pic lié à la brucite par spectroscopie µ-Raman des échantillons NaF-SP-14.

X Analyse MEB-EDX des sections polis SP-11, NaF-SP-11, SP-14 et NaF-SP-14

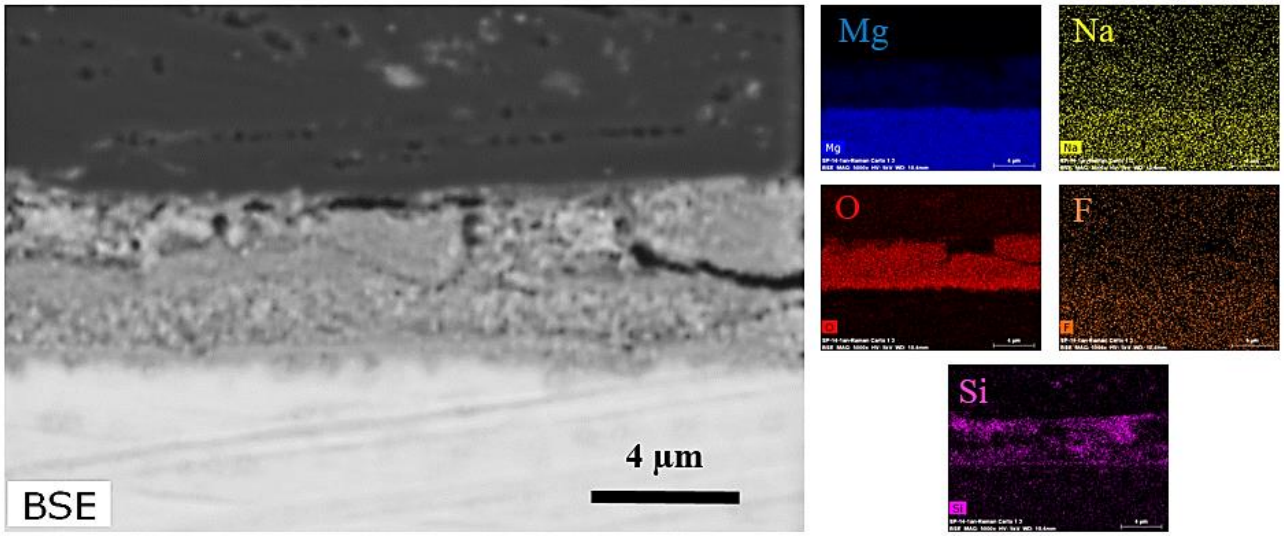


Figure 170 : Micrographies enregistrées d'une zone de la section polie de l'échantillon SP-14 corrodé pendant 1 an et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, Si, F et Na

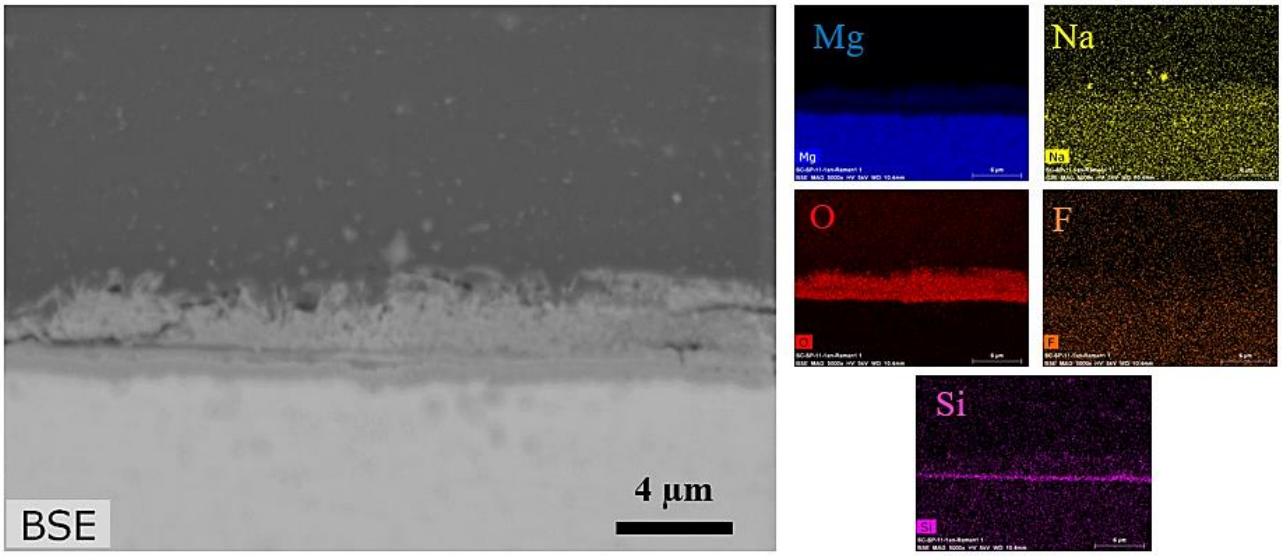


Figure 171 : Micrographies enregistrées d'une zone de la section polie de l'échantillon SP-11 corrodé pendant 1 an et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, Si, F et Na

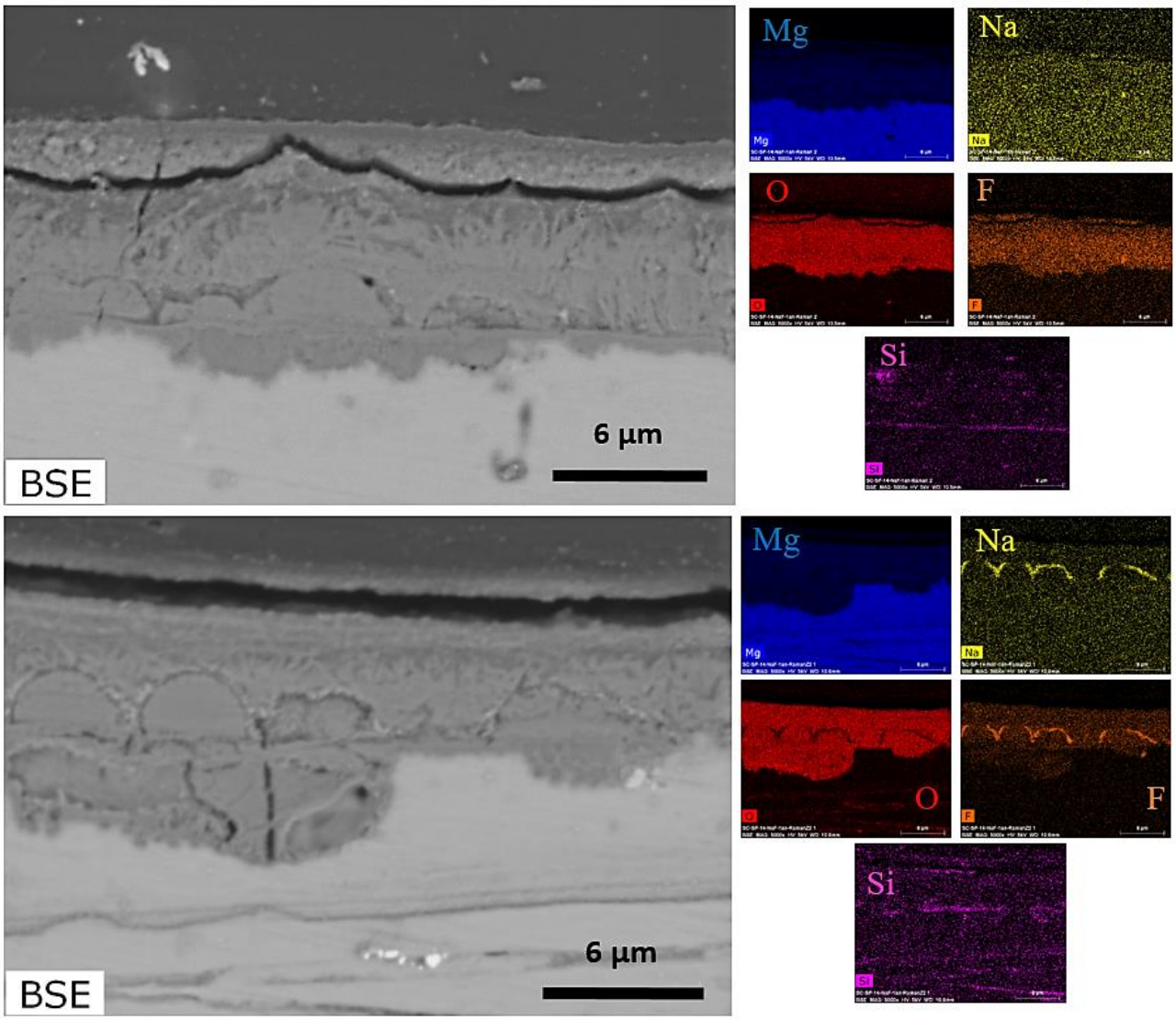


Figure 172 : Micrographies enregistrées de 2 zones de la section polie de l'échantillon NaF-SP-14 corrodé pendant 1 an et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, Si, F et Na

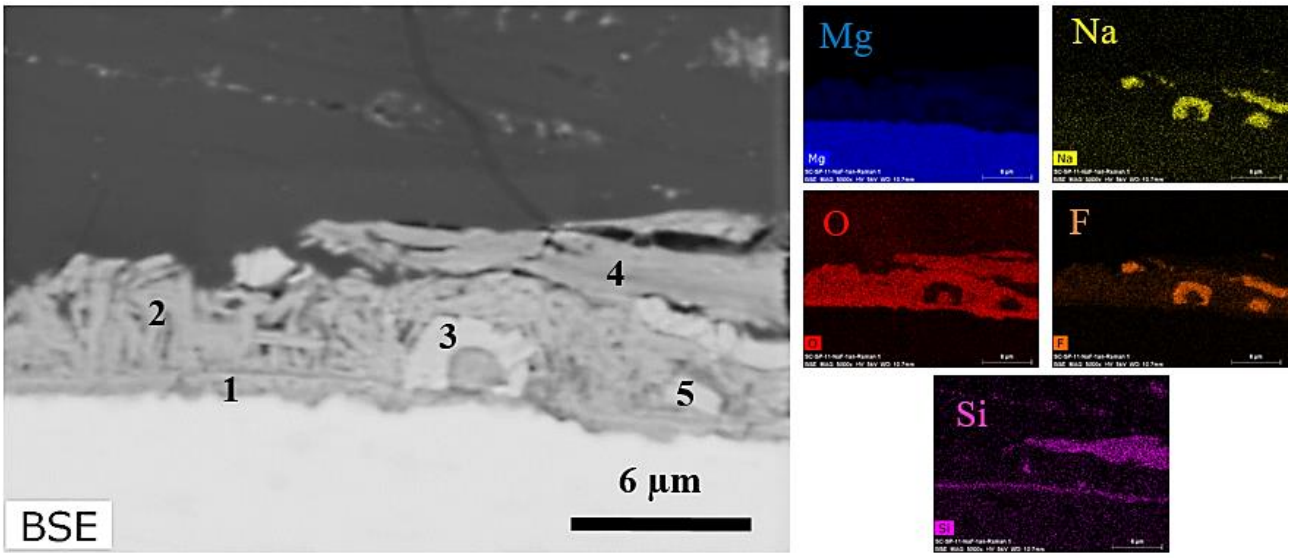
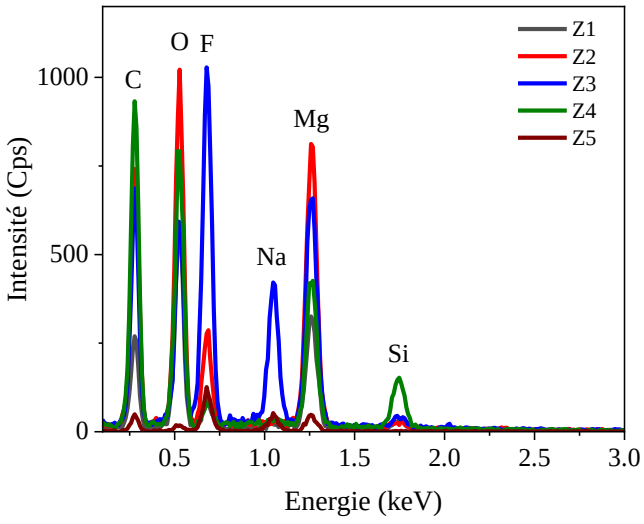


Figure 173 : Micrographies enregistrées d'une zone de la section polie de l'échantillon NaF-SP-11 corrodé pendant 1 an et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, Si, F et Na.

Une ligne située à l'interface MgZr/PC composé majoritairement de Mg, O et du Si en faible quantité.

- des feuillets perpendiculaires à la surface composés de Mg, O et F.
- un nodule entourée d'un couche de PC composés de Mg, Na, O et F.
- une couche supérieur dans laquelle sont présents Mg, Si et O.
- un bloc rectangulaire avec du Mg, Na et F.



- Figure 174 : Spectres EDX des différentes phases observées dans la zone analysée de l'échantillon 1 an NaF-SP-11 en système fermé.

Annexe 5 : Chapitre V

I Vitesses de dissolution des pics des substrats de MgZr enrobés dans GP et NaF-GP:

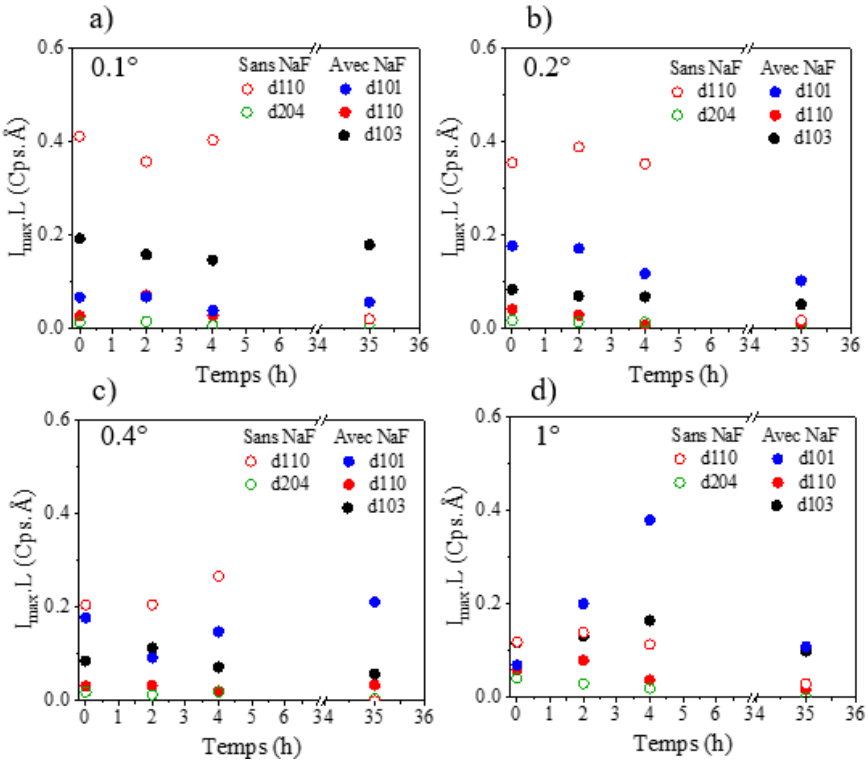


Figure 175 : Evolutions de I_{max}.L des pics à d_{110} et d_{204} pour GP-12.5 et à d_{101}, d_{110} et d_{103} pour NaF-GP-12.5 du Mg en commun au cours des premières heures de corrosion du MgZr à différents angles incidents a) 0.1°, b) 0.2° , c) 0.4° et d) 1°.

II Résine

La Figure ci-dessous présente le spectre Raman de la résine à 3 composants.

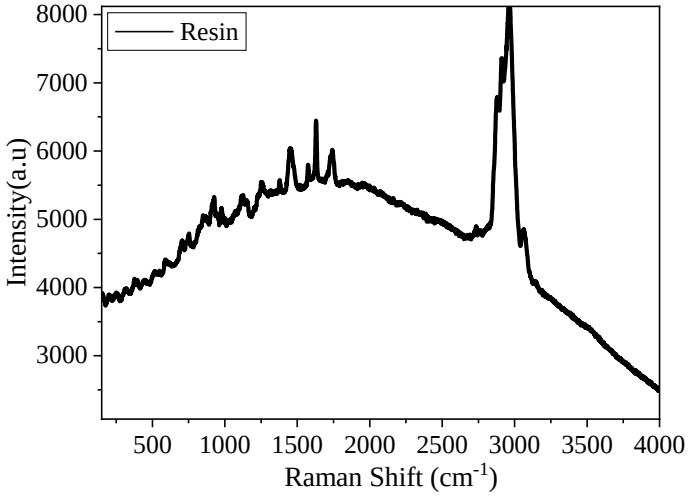


Figure 176 : Spectre Raman de la résine utilisée pour préparer les sections polies

III Cavité dans un géopolymère

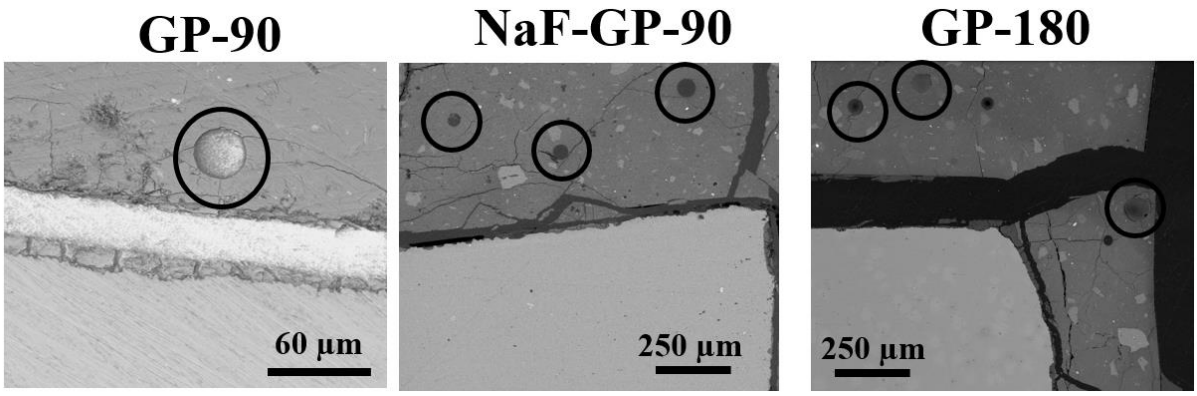


Figure 177 : Images MEB montrant la présence (rond noir) de cavité au sein du géopolymère de GP-90, NaF-GP-90 et GP-180.

IV Distribution du fluor au sein du NaF-GP

La Figure 178 présente les résultats d'analyse MEB-EDX d'un échantillon de NaF-GP.

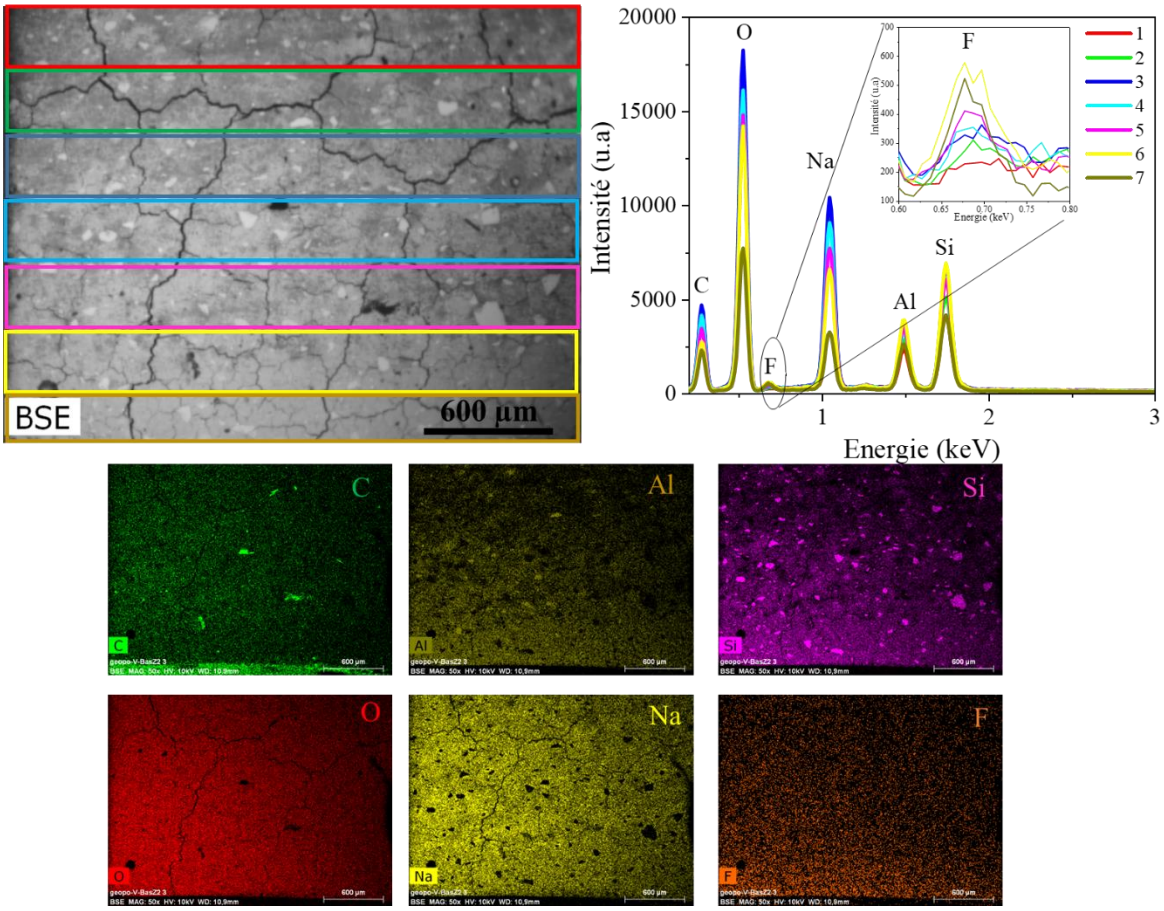


Figure 178 : Micrographie MEB, cartographies EDX d'une coupe transverse d'un géopolymère NaF-GP et spectres EDX correspondants, montrant un gradient de fluor au sein du géopolymère.

V Protocole des analyses d'images pour l'estimation de la porosité et la distribution de la taille des pores

La porosité et la distribution de la taille des pores des couches de PC ont été obtenues en utilisant le logiciel Fidji. Les images issues de chaque traitement sont présentées dans la figure ci-dessous. L'image 1 a été adoucie pour obtenir l'image 2. Puis, la fonction « trainable weka segmentation » a été utilisée pour seuiller l'image en 2 zones : une représentant les pores (trou) et la seconde le solide. Cela mène à l'image 3. Ensuite, un seuillage en noir et blanc a été effectué. Finalement, l'image 5 a été créée pour pouvoir mesurer la taille des particules via la fonction « analyse particles » qui permet d'avoir la taille des particules ici des disques.

Afin de réduire l'erreur induite par l'utilisateur ce protocole a été appliqué 4 fois par images et 2 images différentes ont été utilisées dans ces calculs pour avoir de meilleures statistiques.

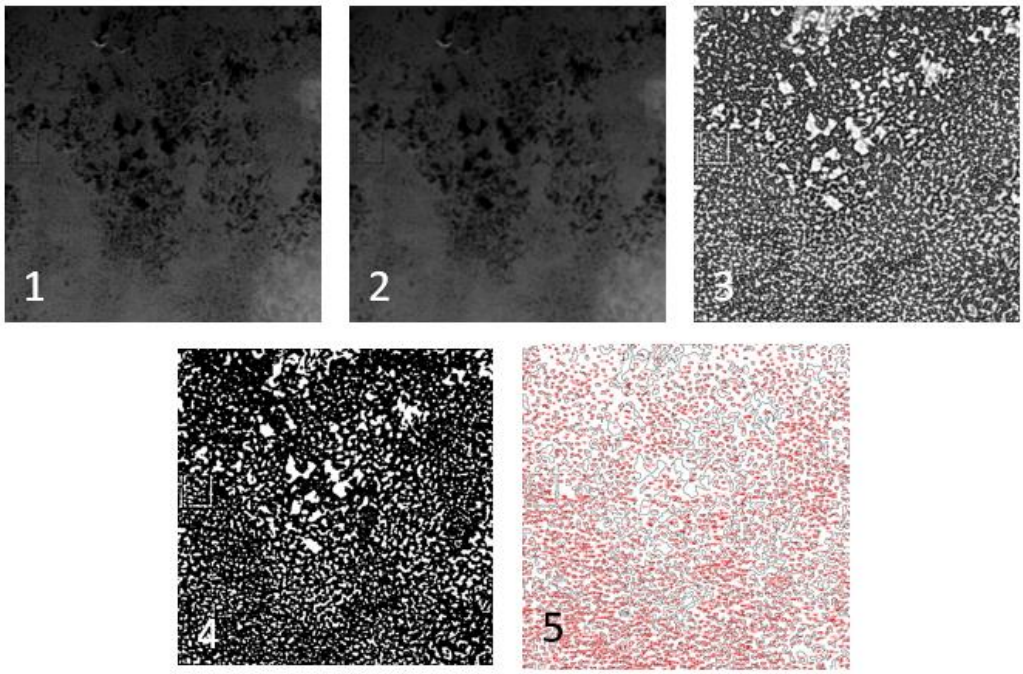


Figure 179 : Images obtenues lors des différentes étapes du traitement d'image utilisé pour analyser la porosité et la distribution de la taille des pores.

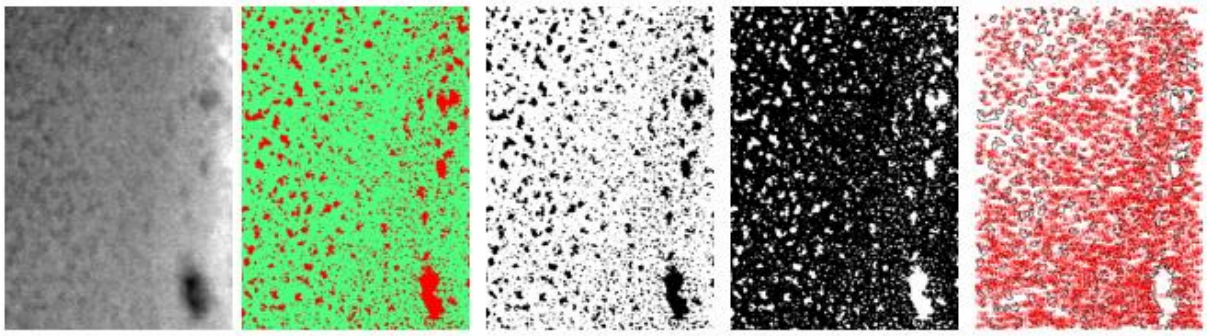


Figure 180 : Images obtenues lors des différentes étapes du traitement d'image du NaF-GP-120-A utilisé pour analyser la porosité et la distribution de la taille des pores.

La fonction "freqcount" du logiciel Origin Lab a été utilisée sur le jeu de données obtenues via l'analyse précédente. Les résultats sont présentés pour chaque zone dans la figure suivante. Les résultats sont présentés en fonction du rayon des pores en supposant que sur les images ils correspondent à des disques.

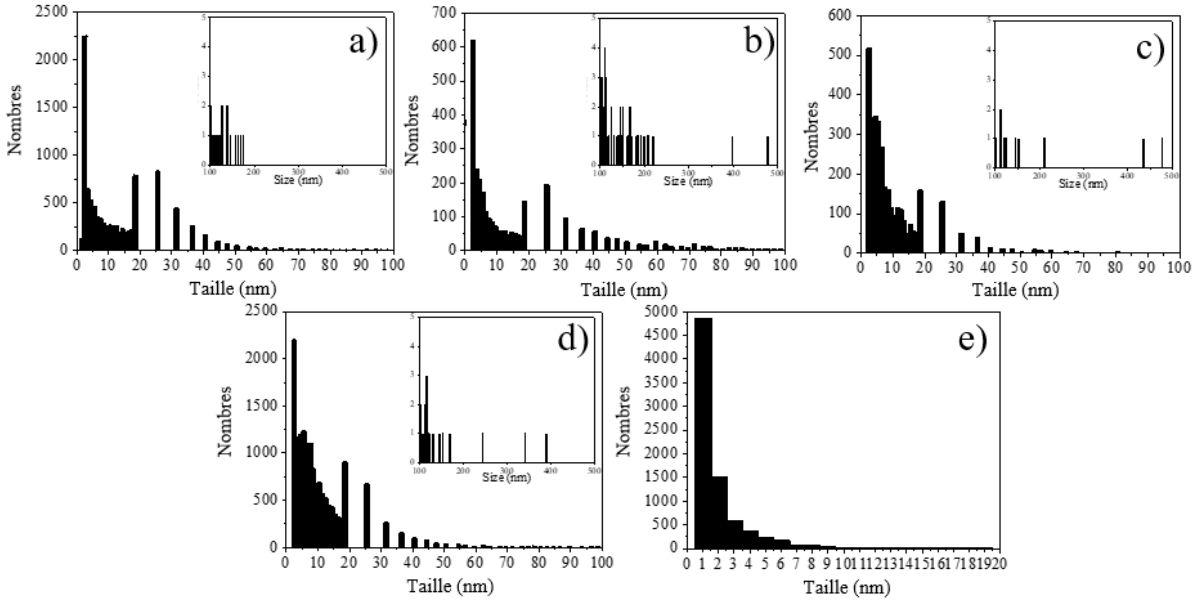


Figure 181 : Histogrammes représentant la distribution de tailles de disques représentant les pores des couches de PC de a) GP-90, b) GP-180 sur sa partie cristalline , c) GP-180 dans la zone poreuse, d) NaF-GP-90 and e) NaF-GP-120.

Puis la fonction « descstat » a été utilisée sur les données brutes pour avoir accès aux différentes statistiques des données. Ces résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 32 : Résumé des résultats obtenus par l'analyse statistique des données provenant du traitement des images.

	NaF-GP-90	NaF-GP-120	GP-90	GP-180 crist	GP-180-porous
N total	15346	7882	9874	2900	3311
Moyenne (nm)	10.40	1.75	13.63	18.17	10.04
Ecart type (nm)	11.51	1.744	18.71	27.45	16.65
> 95% Moyenne (nm)	10.22	1.71	13.26	17.17	9.47
< 95% Moyenne (nm)	10.58	1.787	14.00	19.17	10.61
Variance	133	3	350	753	277
SD times 2	23	4	37	55	33
SD times 3	35	5	56	82	50
Minimum (nm)	1.62	0.37	1.22	1.62	1.62
1er Quartile (Q1) (nm)	3.97	0.74	2.82	2.81	3.25
Mediane (nm)	7.29	1.16	8.47	7.61	5.85
3ème Quartile (Q3) (nm)	13.27	2.049	17.84	25.23	11.81
Maximum (nm)	388.84	18.96	822.63	476.73	477.40

VI Autres sites de l'échantillon NaF-GP-120-A analysés en TEM-EDX

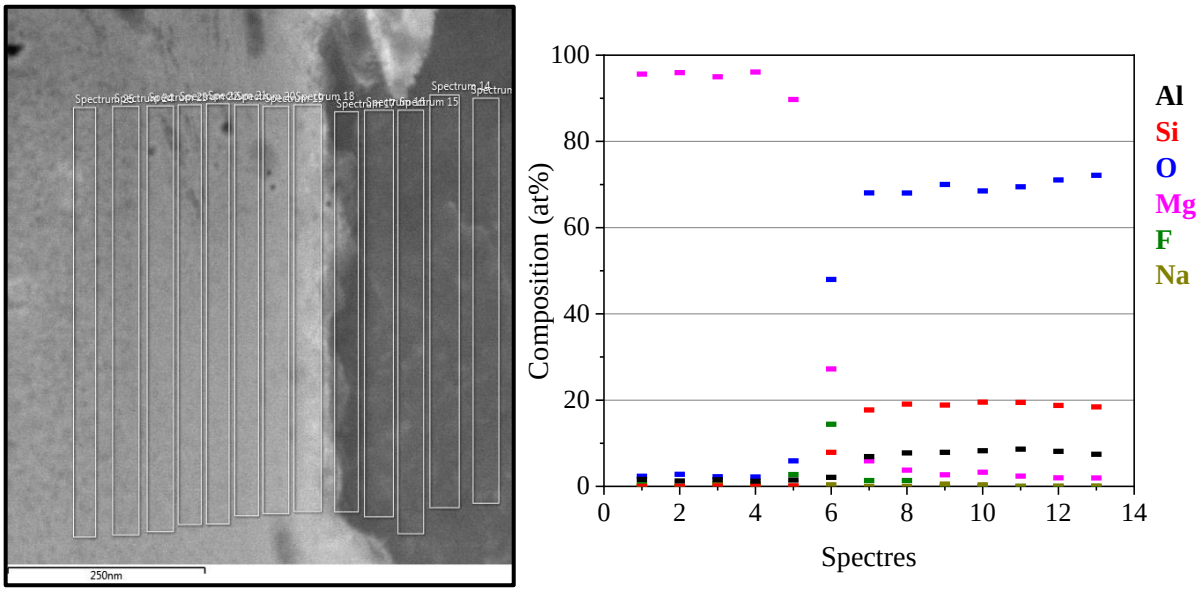


Figure 182 : Image prise en mode DF-STEM d'une 3ème interface entre le substrat de MgZr et la couche de PC de l'échantillon NaF-GP-120-A et profils élémentaires obtenus à partir des données EDX.

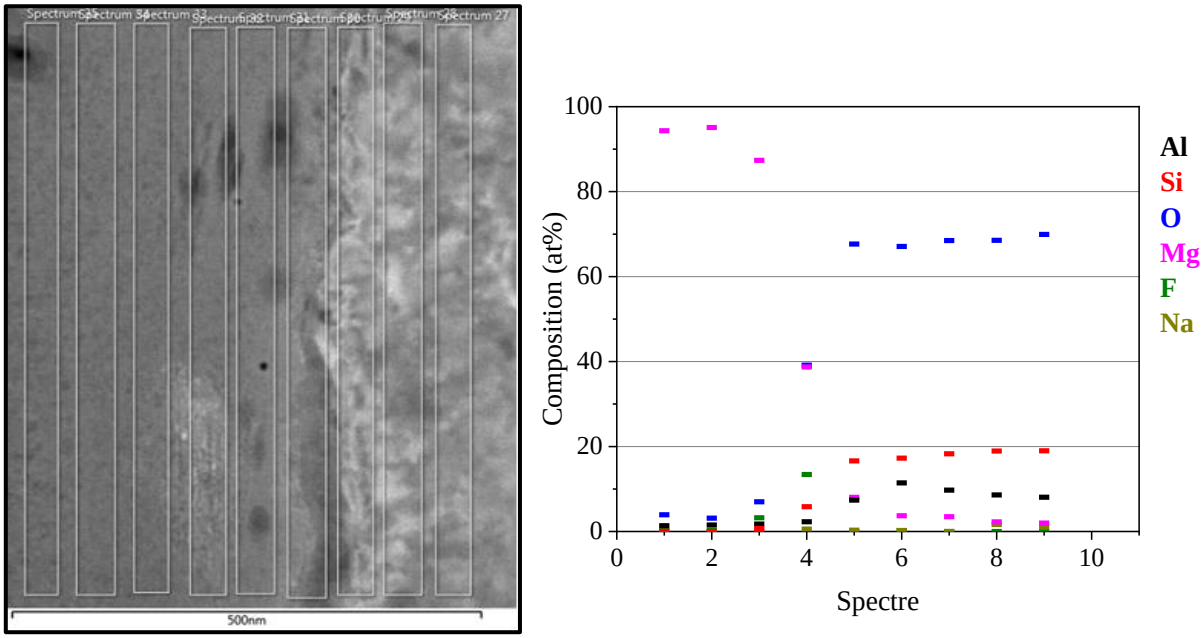


Figure 183 : Image prise en mode DF-STEM d'une 4ème interface entre le substrat de MgZr et la couche de PC de l'échantillon NaF-GP-120-A et profils élémentaires obtenus à partir des données EDX.

Références Bibliographiques

[1] A. Rooses, D. Lambertin, D. Chartier, F. Frizon, Galvanic corrosion of Mg-Zr fuel cladding and steel immobilized in Portland cement and geopolymer at early ages, J. Nucl. Mater. 435 (2013) 137–140. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.12.030.

[2] D. Lambertin, F. Frizon, F. Bart, Mg-Zr alloy behavior in basic solutions and immobilization in Portland cement and Na-geopolymer with sodium fluoride inhibitor, Surf. Coatings Technol. 206 (2012) 4567–4573. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.008.

[3] CNE2, Rapport d ’évaluation n ° 9, (2015).

[4] H.Y. Hsiao, H.C. Tsung, W.T. Tsai, Anodization of AZ91D magnesium alloy in silicate-containing electrolytes, Surf. Coatings Technol. 199 (2005) 127–134. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.010.

[5] J.Y. Wang, C.M. Liu, W.K. Chen, Y.M. Liu, M. Der Ger, Microstructure and corrosion resistance of anodized Mg-9 mass % Li-1 mass % Zn alloy, Mater. Trans. 49 (2008) 1355–1358. https://doi.org/10.2320/matertrans.MC200715.

[6] H. Wu, Y. Cheng, L. Li, Z. Chen, H. Wang, Z. Zhang, The anodization of ZK60 magnesium alloy in alkaline solution containing silicate and the corrosion properties of the anodized films, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 9387–9394. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.05.085.

[7] A. Rooses, P. Steins, A. Dannoux-Papin, D. Lambertin, A. Poulesquen, F. Frizon, Encapsulation of Mg-Zr alloy in metakaolin-based geopolymer, Appl. Clay Sci. 73 (2013) 86–92. https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.023.

[8] P. Steins, Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères, Ph. D. (2007). https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01083951.

[9] V. Benavent, Caractérisation de la porosité des géopolymères : évolution temporelle et étude de l ’eau confinée, 2016.

[10] D. BASTIEN, Réacteurs à uranium naturel-graphite-gaz, Tech. l’ingénieur. (1993) 11. https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/tiabn-b3180-version1.pdf (accessed February 6, 2019).

[11] M. Rendu, Filière uranium naturel graphite gaz, comportement dans les réacteurs de puissance des élements de combustibles SICRAL F1 à âme de graphite, 1987. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/18/090/18090857.pdf (accessed July 2, 2019).

[12] CEA, Le traitement des déchets d’assainissement-démantèlement, n.d. http://www.cea.fr/Documents/monographies/monographie-assainissement-demantelement-installations-nucleaires-chapitre4.pdf (accessed June 28, 2019).

[13] ANDRA, F9-3-01: Déchets de structure des combustibles UNGG, n.d. https://inventaire.andra.fr/classification-dechets/export/family/50386 (accessed July 3, 2019).

[14] ANDRA, DECIMAL DEscription phénoménologique de la Corrosion et son Impact sur la durabilité d’enrobés de déchets MAgnésiens dans des Liants hydrauliques, (2018). https://www.andra.fr/sites/default/files/2018-08/DECIMAL_Fiches Demantelement_web.pdf (accessed June 28, 2019).

[15] ANDRA, Inventaire national des matières et déchets radioactifs, n.d. https://inventaire.andra.fr/sites/default/files/documents/pdf/fr/inventaire_national-essentiels-2019.pdf (accessed June 28, 2019).

[16] ANDRA, Les installations et leur localisation de GIGEO, (n.d.). https://www.andra.fr/cigeo/les-installations-et-le-fonctionnement-du-centre/les-installations-et-leur-localisation (accessed June 28, 2019).

[17] ANDRA, Projet CIGEO, n.d. https://meusehautemarne.andra.fr/sites/meuse/files/2018-03/Brochure projet Cigéo.pdf (accessed June 28, 2019).

[18] CEA, Introduction au conditionnement des déchets nucléaires, n.d. http://www.cea.fr/Documents/monographies/Conditionnement-déchets-nucléaires-Introduction.pdf (accessed June 28, 2019).

[19] CEA, Les ciments comme matériaux de confinement, n.d. http://www.cea.fr/Documents/monographies/Conditionnement-déchets-nucléaires-conditionnement.pdf

(accessed June 28, 2019).

[20] C. Cau Dit Coumes, D. Lambertin, H. Lahalle, P. Antonucci, C. Cannes, S. Delpech, Selection of a mineral binder with potentialities for the stabilization/solidification of aluminum metal, J. Nucl. Mater. 453 (2014) 31–40. https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2014.06.032.

[21] C.M. Jantzen, W.E. Lee, M.I. Ojovan, Radioactive waste (RAW) conditioning, immobilization, and encapsulation processes and technologies: Overview and advances, in: Radioact. Waste Manag. Contam. Site Clean-Up Process. Technol. Int. Exp., Savannah River Site (S.C.), 2013: pp. 171–272. https://doi.org/10.1533/9780857097446.1.171.

[22] M.G. Blackford, J. V Hanna, K.J. Pike, E.R. Vance, D.S. Perera, Transmission electron microscopy and nuclear magnetic resonance studies of geopolymers for radioactive waste immobilization, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 1193–1199. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01532.x.

[23] D.S. Perera, M.G. Blackford, E.R. Vance, J. V Hanna, K.S. Finnie, C.L. Nicholson, Geopolymers for the Immobilization of Radioactive Waste, MRS Proc. 824 (2004) CC8.35. https://doi.org/10.1557/proc-824-cc8.35.

[24] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. Van Deventer, Geopolymer technology: The current state of the art, J. Mater. Sci. 42 (2007) 2917–2933. https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z.

[25] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, Int. J. Miner. Process. 59 (2000) 247–266. https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5.

[26] J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, A. Schwartzman, The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics, Miner. Eng. 12 (1999) 75–91.

[27] J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, L. Lorenzen, The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications, Miner. Eng. 10 (1997) 659–669.

[28] J. Davidovits, Geopolymers, J. Therm. Anal. 37 (1991) 1633–1656. https://doi.org/10.1007/bf01912193.

[29] M.R. Rowles, J. V Hanna, K.J. Pike, M.E. Smith, Applied Magnetic Resonance Study of the Bonding Character in Aluminosilicate Inorganic Polymers, Appl. Magn. Reson. 32 (2007) 663–689. https://doi.org/10.1007/s00723-007-0043-y.

[30] D. Lambertin, C. Boher, A. Dannoux-Papin, K. Galliez, A. Rooses, F. Frizon, Influence of gamma ray irradiation on metakaolin based sodium geopolymer, J. Nucl. Mater. 443 (2013) 311–315. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.06.044.

[31] D. Rodrigues, C. Cannes, N. Barré, D. Lambertin, S. Delpech, Role of fluoride ions on the uranium oxidation mechanism in highly alkaline solutions, Electrochim. Acta. 266 (2018) 384–394. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.046.

[32] C. Cannes, D. Rodrigues, N. Barré, D. Lambertin, S. Delpech, Reactivity of uranium in geopolymers, confinement matrices proposed to encapsulate MgZr waste, J. Nucl. Mater. 518 (2019) 370–379. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.024.

[33] J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry, Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 2309–2317. https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.027.

[34] A. Bourlon, Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers, n.d. https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00555812 (accessed June 19, 2019).

[35] P. Steins, A. Poulesquen, O. Diat, F. Frizon, † Cea, Structural Evolution during Geopolymerization from an Early Age to Consolidated Material, 28 (2012) 8510. https://doi.org/10.1021/la300868v.

[36] J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey, F. Separovic, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer, Modeling speciation in highly concentrated alkaline silicate solutions, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 8899–8908. https://doi.org/10.1021/ie050700i.

[37] J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer, Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers, Int. J. Miner. Process. 66 (2002) 121–143. https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00013-3.

[38] J.L. Provis, P.A. Walls, J.S.J. van Deventer, Geopolymerisation kinetics. 3. Effects of Cs and Sr salts, Chem. Eng. Sci. 63 (2008) 4480–4489. https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.06.008.

[39] P. Steins, A. Poulesquen, F. Frizon, O. Diat, J. Jestin, J. Causse, D. Lambertin, S. Rossignol, Effect of aging and

alkali activator on the porous structure of a geopolymer, J. Appl. Cryst. 47 (2014) 316–324. https://doi.org/10.1107/S160057671303197X.

[40] J. Melar, G. Renaudin, F. Leroux, A. Hardy-Dessources, J.-M. Nedelec, C. Taviot-Gueho, E. Petit, P. Steins, A. Poulesquen, F. Frizon, The Porous Network and its Interface inside Geopolymers as a Function of Alkali Cation and Aging, (2015). https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02340.

[41] H. Wang, H. Li, F. Yan, Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 268 (2005) 1–6. https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2005.01.016.

[42] P. Duxson, The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers, The University of Melbourne, 2006.

[43] V.F.. Barbosa, K.J.. MacKenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers, Int. J. Inorg. Mater. 2 (2000) 309–317. https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00041-6.

[44] M. Lahoti, P. Narang, K.H. Tan, E.-H. Yang, Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer, Ceram. Int. 43 (2017) 11433–11441. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.006.

[45] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 269 (2005) 47–58. https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2005.06.060.

[46] V. Benavent, F. Frizon, A. Poulesquen, Effect of composition and aging on the porous structure of metakaolin-based geopolymers, J. Appl. Cryst. 49 (2016) 2116–2128. https://doi.org/10.1107/S1600576716014618.

[47] C.F. Maitland, C.E. Buckley, B.H. Oconnor, P.D. Butler, R.D. Hart, Characterization of the pore structure of metakaolin-derived geopolymers by neutron scattering and electron microscopy, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 697–707. https://doi.org/10.1107/S0021889811021078.

[48] M. Lizcano, A. Gonzalez, S. Basu, K. Lozano, M. Radovic, Effects of water content and chemical composition on structural properties of alkaline activated metakaolin-based geopolymers, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 2169–2177. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05184.x.

[49] J. Xie, O. Kayali, Effect of initial water content and curing moisture conditions on the development of fly ash-based geopolymers in heat and ambient temperature, Constr. Build. Mater. 67 (2014) 20–28. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.047.

[50] J. Rouyer, V. Benavent, F. Frizon, A. Poulesquen, Influence of geopolymer formulation parameters on the elastic and porous properties over a one-year monitoring, Mater. Lett. 207 (2017) 121–124. https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2017.06.125.

[51] M. Cyr, R. Pouhet, Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer, Cem. Concr. Res. 88 (2016) 227–235. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.05.008.

[52] J. Melar, G. Renaudin, F. Leroux, A. Hardy-Dessources, J.-M.M. Nedelec, C. Taviot-Gueho, E. Petit, P. Steins, A. Poulesquen, F. Frizon, The Porous Network and its Interface inside Geopolymers as a Function of Alkali Cation and Aging, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 17619–17632. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02340.

[53] P. Bouniol, E. Bjergbakke, A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium, J. Nucl. Mater. 372 (2008) 1–15. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.10.004.

[54] F. Chupin, A. Dannoux-Papin, Y. Ngono Ravache, J.B. d'Espinose de Lacaillerie, Water content and porosity effect on hydrogen radiolytic yields of geopolymers, J. Nucl. Mater. 494 (2017) 138–146. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.005.

[55] F. Chupin, Caractérisation de l'effet des irradiations sur les géopolymères, Universités PIerre et Marie Curie, 2017.

[56] R. Van Nostrand, Scientific Encyclopedia, 8th ed., Springer, 1995.

[57] Barry L.Mordike, · H.E.F., Magnesium Technology Metallurgy, Design Data,Applications, Springer, 2006. https://doi.org/10.1145/3132847.3132886.

[58] Statista 2019, Primary magnesium production worldwide 2010-2017, (n.d.). https://www.statista.com/statistics/569515/primary-magnesium-production-worldwide/ (accessed January 28, 2019).

[59] S.N. Mathaudhu, A.A. Luo, N.R. Neelameggham, E.A. Nyberg, W.H. Sillekens, Essential Readings in

Magnesium Technology, 2014. https://doi.org/10.1002/9781118859803.

[60] R. Radha, D. Sreekanth, Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications-a review, J. Magnes. Alloy. (2017) 286–312. https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.08.003.

[61] W. Grochala, P.P. Edwards, Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen, (2004). https://doi.org/10.1021/cr030691s.

[62] M.O. Pekguleryuz, K.U. Kainer, A. Arslan Kaya, A.A. Kaya, Physical metallurgy of magnesium, Fundam. Magnes. Alloy Metall. (2013) 33–84. https://doi.org/10.1533/9780857097293.33.

[63] F. Bazile, Données numériques sur le magnésium et ses alliages, n.d. https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/tiamb-m453for-version1.pdf (accessed January 28, 2019).

[64] G. Song, Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys, Adv. Eng. Mater. 7 (2005) 563–586. https://doi.org/10.1002/adem.200500013.

[65] Y.C. Lee, A.K. Dahle, D.H. Stjohn, The role of solute in grain refinement of magnesium, Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 31 (2000) 2895–2906. https://doi.org/10.1007/BF02830349.

[66] J. Bernard, R. Caillat, R. Darras, Magnesium and related low alloys, 1959.

[67] J. Bernard, B. Boudouresques, L. Alfille, R. Klersy, Magnésium, aluminium et alliages. Emploi comme matériaux de structure, Paris-Saclay, 1958. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/38/063/38063267.pdf (accessed February 28, 2019).

[68] D. Pierre, F. Bosselet, M. Peronnet, J.C. Viala, J. Bouix, Chemical reactivity of iron base substrates with liquid Mg-Zr alloys, Acta Mater. 49 (2001) 653–662. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00346-3.

[69] R. Zeng, W. Zhou, E. Han, W. Ke, Effect of pH values on as-estruded magnesium alloy AM60, Acta Metall. Sin. 41 (2005) 307–311. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2009.10.059.

[70] J.H. Schaum, H.C. Burnett, Magnesium-rich side of the magnesium-zirconium constitution diagram, J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934). 49 (1952) 155. https://doi.org/10.6028/jres.049.017.

[71] Ma Qian, D.H. StJohn, M.T. Frost, Characteristic zirconium-rich coring structures in Mg-Zr alloys, Scr. Mater. 46 (2002) 649–654. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00046-5.

[72] W. Yu, H. He, C. Li, Q. Li, Z. Liu, B. Qin, Existing form and effect of zirconium in pure Mg, Mg-Yb, and Mg-Zn-Yb alloys, Rare Met. 28 (2009) 289–296. https://doi.org/10.1007/s12598-009-0057-8.

[73] H. Okamoto, Mg-Zr (Magnesium-Zirconium), J. Phase Equilibria. 23 (2002) 198–199. https://doi.org/10.1007/s11669-007-9060-7.

[74] R. Caillat, J. Hérenguel, M. Salesse, J. Stohr, Raisons du choix de l'alliage Mg-Zr pour le gainage des elements combustibles, J. Nucl. Mater. 8 (1963) 1–2. https://doi.org/10.1016/0022-3115(63)90002-3.

[75] Different types of corrosion, (n.d.). http://www.rolledalloys.com/technicalresources/blog/pitting-corrosion?blogID=9e7f7bf0-e670-4e25-a5fc-0f9cfd6eb7e3.

[76] Electromotive force series – About Corrosion, (n.d.). https://www.aboutcorrosion.com/2014/08/20/electromotive-force-series-emf/ (accessed December 7, 2020).

[77] J.-L. Crolet, G. Béranger, Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, (1998) 0–21. https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42371210-m150.pdf.

[78] Z. Shi, A. Atrens, An innovative specimen configuration for the study of Mg corrosion, Corros. Sci. 53 (2011) 226–246. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.016.

[79] A. Maltseva, V. Shkirskiy, G. Lefèvre, P. Volovitch, Effect of pH on Mg(OH) 2 film evolution on corroding Mg by in situ kinetic Raman mapping (KRM), Corros. Sci. 153 (2019) 272–282. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.024.

[80] N.N. Aung, W. Zhou, Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy, (2009). https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.018.

[81] R.B. Alvarez, H.J. Martin, M.F. Horstemeyer, M.Q. Chandler, N. Williams, P.T. Wang, A. Ruiz, Corrosion relationships as a function of time and surface roughness on a structural AE44 magnesium alloy, Corros. Sci. 52 (2010) 1635–1648. https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2010.01.018.

[82] G.L. Song, A. Atrens, Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys, Adv. Eng. Mater. (2000) 11–33.

[83] G.L. Makar, J. Kruger, Corrosion of Magnesium, Int. Mater. Rev. 38 (1993) 138–153. https://doi.org/10.1179/095066093790326320.

[84] V. Fournier, P. Marcus, I. Olefjord, Oxidation of magnesium, Surf. Interface Anal. 34 (2002) 494–497. https://doi.org/10.1002/sia.1346.

[85] J.H. Nordlien, K. Nisancioglu, S. Ono, N. Masuko, Morphology and Structure of Oxide Films Formed on MgAl Alloys by Exposure to Air and Water, J. Electrochem Soc. 143 (1996) 283. http://jes.ecsdl.org/content/143/8/2564.full.pdf (accessed January 31, 2019).

[86] K. Asami, S. Ono, Quantitative X-ray photoelectron spectroscopy characterization of magnesium oxidized in air, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 1408–1413. https://doi.org/10.1149/1.1393369.

[87] J.H. Nordlien, S. Ono, N. Masuko, K. Nis¸ancioĞlu, Morphology and Structure of Oxide Films Formed on Magnesium by Exposure to Air and Water, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 3320–3322. https://doi.org/10.1149/1.2049981.

[88] R. Lindström, L.-G.G. Johansson, G.E. Thompson, P. Skeldon, J.-E.E. Svensson, Corrosion of magnesium in humid air, Corros. Sci. 46 (2004) 1141–1158. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.09.010.

[89] M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L.G. Johansson, Review: Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion, Prog. Mater. Sci. 89 (2017) 92–193. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011.

[90] G.G. Perrault, The potential-pH diagram of the magnesium-water system, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 51 (1974) 107–119. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80298-6.

[91] D.A. Vermilyea, C.F. Kirk, Studies of Inhibition of Magnesium Corrosion, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1487. https://doi.org/10.1149/1.2411579.

[92] M. Taheri, R.C. Phillips, J.R. Kish, G.A. Botton, Analysis of the surface film formed on Mg by exposure to water using a FIB cross-section and STEM-EDS, Corros. Sci. 59 (2012) 222–228. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.001.

[93] M. Taheri, J.R. Kish, Nature of surface film formed on mg exposed to 1 M NaOH, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) 36–41. https://doi.org/10.1149/2.018302jes.

[94] J.D. Hanawalt, C.E. Nelson, Corrosion studies of magnesium and its alloys, Trans AIME. (1942). https://fr.scribd.com/document/78806236/JD-Hanawalt-Corrosion-studies-of-magnesium-and-its-alloys-1942 (accessed February 1, 2019).

[95] R. Tunold, H. Holtan, M.-B.H. Berge, A. Lasson, R. Steen-Hansen, The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions, Corros. Sci. 17 (1977). https://doi.org/10.1016/0010-938X(77)90059-2.

[96] M.E. Straumanis, B.K. Bhatia, Disintegration of Magnesium While Dissolving Anodically in Neutral and Acidic Solutions, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 357–360. https://doi.org/10.1149/1.2425763.

[97] G.R. Hoey, M. Cohen, Corrosion of Anodically and Cathodically in Aqueous Media Polarized Magnesium, J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 245–250. https://doi.org/10.1149/1.2428817.

[98] B.L. Roy Petty, A.W. Davidson, J. Kleinberg, W.E. Bennett, A.W. Davidson, J. Kleinberg, T. Jour-, Anodic Oxidation of Magnesium Metal 363 [Contribution from the The Anodic Oxidation of Magnesium Metal: Evidence for the Existence of Unipositive Magnesium1,2, UTC, 1953. https://pubs.acs.org/sharingguidelines (accessed February 1, 2019).

[99] G. Song, A. Atrens, D. St John, X. Wut, J. Nairn, The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulfate solutions, Corros. Sci. 39 (1981). https://ac.els-cdn.com/S0010938X97000905/1-s2.0-S0010938X97000905-main.pdf?_tid=e1a5a149-c2ad-4308-8027-8ae7f91db8fd&acdnat=1549031609_585b926f9c2eeaa9bfbc67ec041c6f08 (accessed February 1, 2019).

[100] A. Atrens, W. Dietzel, The Negative Difference Effect and Unipositive Mg+, Adv. Eng. Mater. 9 (2007) 292–297. https://doi.org/10.1002/adem.200600275.

[101] G. Song, A. Atrens, D. Stjohn, J. Nairn, Y. Lit, Y. Li, The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl, Corros. Sci. 39 (1997) 855–875. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(96)00172-2.

[102] E. Gulbrandsen, Anodic behavior of magnesium in bicarbonate/carbonate buffer solutions. Quasi-steady measurements, Electrochim. Acta. 37 (1992) 1403–1412. https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87014-Q.

[103] Y. Mizutani, S.J. Kim, R. Ichino, M. Okido, Anodizing of Mg alloys in alkaline solutions, Surf. Coatings

Technol. 169–170 (2003) 143–146. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00214-7.

[104] N. Hara, Y. Kobayashi, D. Kagaya, N. Akao, Formation and breakdown of surface films on magnesium and its alloys in aqueous solutions, (2006). https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.033.

[105] L.-J. Yang, Y.-H. Wei, L.-F. Hou, D. Zhang, Corrosion behaviour of die-cast AZ91D magnesium alloy in aqueous sulphate solutions, (2009). https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.020.

[106] E.N. El Sawy, H.A. El-Sayed, H.A. El Shayeb, Corrosion of Mg, AS31 and AZ91 alloys in nitrate solutions, J. Alloys Compd. 492 (2010) 69–76. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.091.

[107] A.-M. Lafront, W. Zhang, S. Jin, R. Tremblay, D. Dubé, E. Ghali, Pitting corrosion of AZ91D and AJ62x magnesium alloys in alkaline chloride medium using electrochemical techniques, Electrochim. Acta. 51 (2005) 489–501. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2005.05.013.

[108] J. Blanchet, Contribution à l'étude de la corrosion par piqûres du Magnésium et des ses alliages, CEA-R 2815. (1965). https://www.ipen.br/biblioteca/rel/R5726.pdf (accessed June 25, 2019).

[109] J.L. Robinson, P.F. King, Electrochemical Behavior of the Magnesium Anode, J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 36. https://doi.org/10.1149/1.2428007.

[110] H. Fukuda, Y. Matsumoto, Effects of Na2SiO3 on anodization of Mg–Al–Zn alloy in 3 M KOH solution, Corros. Sci. 46 (2004) 2135–2142. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.02.001.

[111] Q. Cai, L. Wang, B. Wei, Q. Liu, Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes, Surf. Coatings Technol. 200 (2006) 3727–3733. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.05.039.

[112] S. Yamaguchi, Protective films on magnesium observed by electron diffraction and microscopy, J. Appl. Phys. 25 (1954) 1437–1438. https://doi.org/10.1063/1.1721583.

[113] M. Abulsain, A. Berkani, F.. Bonilla, Y. Liu, M.. Arenas, P. Skeldon, G.. Thompson, P. Bailey, T.C.. Noakes, K. Shimizu, H. Habazaki, Anodic oxidation of Mg–Cu and Mg–Zn alloys, Electrochim. Acta. 49 (2004) 899–904. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.09.042.

[114] Simaranov, Marshakov, Mikhailovskii, The composition and protective properties of chromated conversion coatings on magnesium, Prot. Met. 28 (1992) 576.

[115] S. V. Oleynik, V.S. Rudnev, Y.A. Kuzenkov, T.P. Jarovaja, L.F. Trubetskaja, N.N. Degtiarenko, P.M. Nedozorov, The protective properties of coatings on a magnesium alloy formed by plasma electrolytic oxidation in silicate electrolytes, Int. J. Corros. Scale Inhib. 7 (2018) 78–86. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-1-7.

[116] L. Wang, L. Chen, Z. Yan, H. Wang, J. Peng, Effect of potassium fluoride on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation films formed on AZ31 magnesium alloy, J. Alloys Compd. 480 (2009) 469–474. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.01.102.

[117] F. El-Taib Heakal, A.M. Fekry, M.Z. Fatayerji, Influence of halides on the dissolution and passivation behavior of AZ91D magnesium alloy in aqueous solutions, Electrochim. Acta. 54 (2009) 1545–1557. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.055.

[118] F. El-Taib Heakal, N.S. Tantawy, O.S. Shehata, Impact of chloride and fluoride additions on surface reactivity and passivity of AM60 magnesium alloy in buffer solution, Corros. Sci. 64 (2012) 153–163. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.07.011.

[119] E. Gulbrandsen, J. Taftø, A. Olsen, The passive behaviour of Mg in alkaline fluoride solutions. Electrochemical and electron microscopical investigations, Corros. Sci. 34 (1993) 1423–1440. https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90238-C.

[120] P.. M. Bradford, B. Case, G. Dearnaley, J.. F. Turner, I.. S. Woolsey, Ion beam analysis of corrosion films on a high magnesium alloy (Magnox Al 80), Corros. Sci. 16 (1976) 747–766. https://doi.org/10.1016/0010-938X(76)90007-X.

[121] C. Duffy, H. Greenwood, Phase equilibria in the system MgO-MgF2-SiO2-H2O, Am. Mineral. 64 (1979) 1156–1174. http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.538.5659&rep=rep1&type=pdf (accessed June 26, 2019).

[122] E. Leitao, M. Barbosa, M.F. Da Silva, J.C. Soares, J.P. Muller, Electrochemical studies of magnesium implanted with high doses of light ions, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. 39 (1989) 559. https://ac.els-

cdn.com/0168583X89908471/1-s2.0-0168583X89908471-main.pdf?_tid=f9d3e11b-6bdd-434d-8a8d-5839ac993418&acdnat=1552658033_59e4ccc158c1413c41daa94fedacbdc4 (accessed March 15, 2019).

[123] S. Fukumoto, A. Yamamoto, Microstructure and corrosion resistance of Mg implanted with nitrogen ions.pdf, Mater. Trans. 42 (2001) 1232–1236. https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/42/7/42_7_1232/_pdf/-char/ja (accessed March 15, 2019).

[124] S. Akavipat, E.B. Hale, C.E. Habermann, P.L. Hagans, Effects of iron implantation on the aqueous corrosion of magnesium, Mater. Sci. Eng. 69 (1985) 311–316. https://doi.org/10.1016/0025-5416(85)90328-3.

[125] H. Reuther, M. Betzl, W. Matz, E. Richter, Alloying by high dose ion implantation of iron into magnesium and aluminium, 1998. https://link.springer.com/content/pdf/10.1023%2FA%3A1012648321780.pdf (accessed March 15, 2019).

[126] M.K. Lei, P. Li, H.G. Yang, X.M. Zhu, Wear and corrosion resistance of Al ion implanted AZ31 magnesium alloy, (2006). https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.091.

[127] M. Vilarigues, L.C. Alves, I.D. Nogueira, N. Franco, A.D. Sequeira, R.C. Da Silva, Characterisation of corrosion products in Cr implanted Mg surfaces, 2002. https://ac.els-cdn.com/S0257897202001937/1-s2.0-S0257897202001937-main.pdf?_tid=07ba0d7e-bb40-45a1-b8c6-5e5a29ae84ad&acdnat=1552667280_b4385d9f4afdcb5c541e754bdceb4976 (accessed March 15, 2019).

[128] A.K. Khan, Z. Yao, M.R. Daymond, R.A. Holt, Irradiation damage in commercial purity magnesium, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 272 (2012) 231–235. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.01.072.

[129] M.R. Da Silva, A.A. Melo, J.C. Soares, M.F. Da Silva, R. Vianden, Study of a Gold-implanted Magnesium Metastable System*, Mater. Sci. Eng. 90 (1987) 161–165. https://ac.els-cdn.com/0025541687902072/1-s2.0-0025541687902072-main.pdf?_tid=8ac02cee-ed0d-49e1-8aa1-7fc0835f5fc8&acdnat=1552646446_112bbc64cc66a710c7c89730bd147437 (accessed March 15, 2019).

[130] C. Künzel, Metakaolin based geopolymers to encapsulate nuclear waste, 2013.

[131] M. Cyr, P. Rivard, F. Labrecque, A. Daidié, High-Pressure Device for Fluid Extraction from Porous Materials: Application to Cement-Based Materials, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 2653–2658. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02525.x.

[132] J.A. Bearden, X-Ray Wavelengths and X-Ray Atomic Energy Levels, 31 (1967) 1–69. https://doi.org/10.6028/NBS.NSRDS.14.

[133] ESRF, Lumière pour la science, (n.d.). https://www.esrf.eu/fr/home/education/resources.html.

[134] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, Tech. l'ingénieur. (1996).

[135] G.H. Vineyard, Grazing-incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces, Phys. Rev. B. 26 (1982) 4146–4159. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4146.

[136] M. Singh, P. Manurung, I.M. Low, Depth profiling of near-surface information in a functionally graded alumina/aluminium titanate composite using grazing-incidence synchrotron radiation diffraction, Mater. Lett. 55 (2002) 344–349. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00390-7.

[137] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, X-ray interactions: Photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E = 50-30, 000 eV, Z = 1-92, At. Data Nucl. Data Tables. 54 (1993) 181–342. https://doi.org/10.1006/adnd.1993.1013.

[138] X-Ray Attenuation Length, (n.d.). http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html (accessed February 3, 2020).

[139] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, G. Zalczer, J.F. Bérar, Rietveld refinements performed on mesoporous ceria layers at grazing incidence, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 1205–1210. https://doi.org/10.1107/S0021889811042294.

[140] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, Tech. l'ingénieur. (2013).

[141] N.D. Klein, K.R. Hurley, ‖ Z Vivian Feng, C.L. Haynes, Dark Field Transmission Electron Microscopy as a Tool for Identifying Inorganic Nanoparticles in Biological Matrices, (2015). https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00124.

[142] C. John, G. Plummer, Caractérisation des polymères par microscopie électronique, n.d.

[143] P.D. Nellist, Scanning Transmission Electron Microscopy, in: P.W. Hawkes, J.C.H. Spence (Eds.), Springer Handb. Microsc., Springer International Publishing, Cham, 2019: p. 2. https://doi.org/10.1007/978-3-030-00069-1_2.

[144] A. Van der Lee, Grazing incidence specular reflectivity: Theory, experiment, and applications, Solid State Sci. 2 (2000) 257–278. https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)00119-9.

[145] C. Esling, H.J. Bunge, Texture et anisotropie des matériaux polycristallins - Définitions et techniques expérimentales, Tech. l'ingénieur. m3040 (2012).

[146] T. Baundin, Analyse EBSD - Principe et cartographies d'orientations, Tech. l'ingénieur. 33 (2010).

[147] Z. Pu, J.C. Outeiro, A.C. Batista, O.W. Dillon, D.A. Puleo, I.S. Jawahir, Enhanced surface integrity of AZ31B Mg alloy by cryogenic machining towards improved functional performance of machined components, Int. J. Mach. Tools Manuf. 56 (2012) 17–27. https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2011.12.006.

[148] G. Vander Voort, Solutions for Materials Preparation, Testing and Analysis Metallography of Magnesium and its Alloys, 2015. www.buehler.com (accessed September 29, 2020).

[149] N. Chandra, K. Ravi Acharya, P.C.E. Moody, Analysis and characterization of data from twinned crystals, Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr. 55 (1999) 1750–1758. https://doi.org/10.1107/S0907444999009968.

[150] A. Styczynski, C. Hartig, J. Bohlen, D. Letzig, Cold rolling textures in AZ31 wrought magnesium alloy, Scr. Mater. 50 (2004) 943–947. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.01.010.

[151] M. Nienaber, K.U. Kainer, D. Letzig, J. Bohlen, Processing Effects on the Formability of Extruded Flat Products of Magnesium Alloys, Front. Mater. 6 (2019) 253. https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00253.

[152] D.L. Atwell, M.R. Barnett, Extrusion limits of magnesium alloys, in: Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci., 2007: pp. 3032–3041. https://doi.org/10.1007/s11661-007-9323-2.

[153] A. Chapuis, Étude des mécanismes contrôlant la déformation du magnésium à chaud, 2010.

[154] Y. Huang, Z. Huang, Q.S. Xu, W. Zhou, The grinding force measure and analysis on the abrasive belt grinding to magnesium alloy, Key Eng. Mater. 353–358 (2007) 726–729. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.353-358.726.

[155] J.C. Outeiro, F. Rossi, G. Fromentin, G. Poulachon, G. Germain, A.C. Batista, Process mechanics and surface integrity induced by dry and cryogenic machining of AZ31B-O magnesium alloy, Procedia CIRP. 8 (2013) 487–492. https://doi.org/10.1016/j.procir.2013.06.138.

[156] Y. Miyashita, K. Kushihata, T. Kakiuchi, M. Kiyohara, Effect of processing layer on fatigue strength of extruded AZ61 magnesium alloy, Key Eng. Mater. 577–578 (2014) 429–432. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.577-578.429.

[157] Z. Wang, P.A. Lynch, S.R. Kada, N. Armstrong, E.B. Motlagh, J.A. Kimpton, M.R. Barnett, A high-resolution synchrotron-based diffraction technique for in situ characterization of deformation behaviour in magnesium alloys, J. Appl. Crystallogr. 51 (2018) 1082–1093. https://doi.org/10.1107/S1600576718007811.

[158] BUEHLER (c), A guide to materials preparation and analysis, 2007.

[159] G. Proust, C.N. Tomé, A. Jain, S.R. Agnew, Modeling the effect of twinning and detwinning during strain-path changes of magnesium alloy AZ31, Int. J. Plast. 25 (2009) 861–880. https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2008.05.005.

[160] S.R. Agnew, C.N. Tomé, D.W. Brown, T.M. Holden, S.C. Vogel, Study of slip mechanisms in a magnesium alloy by neutron diffraction and modeling, Scr. Mater. 48 (2003) 1003–1008. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00591-2.

[161] L. Jiang, J.J. Jonas, R.K. Mishra, A.A. Luo, A.K. Sachdev, S. Godet, Twinning and texture development in two Mg alloys subjected to loading along three different strain paths, Acta Mater. 55 (2007) 3899–3910. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.03.006.

[162] A.D. Murphy-Leonard, D.C. Pagan, A. Beaudoin, M.P. Miller, J.E. Allison, Quantification of cyclic twinning-detwinning behavior during low-cycle fatigue of pure magnesium using high energy X-ray diffraction, Int. J. Fatigue. 125 (2019) 314–323. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.04.011.

[163] O. Mackain, Modélisation du maclage à l'échelle atomique dans les métaux hexagonaux : germination et migration de disconnections dans le zirconium, le titane et le magnésium, 2017. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01591565.

[164] T. Ungár, Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening, Scr. Mater. 51 (2004) 777–781. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.05.007.

[165] G.L. Song, Corrosion of magnesium alloys, Woodhead, Cambridge, 2011. https://doi.org/10.1533/9780857091413.

[166] A. Bharti, R. Bhardwaj, A.K. Agrawal, N. Goyal, S. Gautam, Monochromatic X-Ray Induced Novel Synthesis of Plasmonic Nanostructure for Photovoltaic Application, Sci. Rep. 6 (2016) 1–6. https://doi.org/10.1038/srep22394.

[167] M. Urosevic, C. Rodriguez-Navarro, C. V. Putnis, C. Cardell, A. Putnis, E. Ruiz-Agudo, In situ nanoscale observations of the dissolution of {10Γ4} dolomite cleavage surfaces, Geochim. Cosmochim. Acta. 80 (2012) 1–13. https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.036.

[168] M. Pollet-Villard, D. Daval, P. Ackerer, G.D. Saldi, B. Wild, K.G. Knauss, B. Fritz, Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? A case study based on K-feldspar dissolution kinetics, Geochim. Cosmochim. Acta. 190 (2016) 294–308. https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.07.007.

[169] G.L. Song, The effect of texture on the corrosion behavior of AZ31 Mg alloy, Jom. 64 (2012) 671–679. https://doi.org/10.1007/s11837-012-0341-1.

[170] S. Wang, J. Wang, Effect of grain orientation on the corrosion behavior of polycrystalline Alloy 690, Corros. Sci. 85 (2014) 183–192. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.014.

[171] S.F.J. J.C. Galván, Native Air-Formed Oxide Film and its Effect on Magnesium Alloys Corrosion, 2010. https://doi.org/10.2174/1876503301003010080.

[172] Tinkercad | Créer des conceptions numériques 3D par CAO en ligne, (n.d.). https://www.tinkercad.com/ (accessed June 24, 2020).

[173] Y. Yang, F. Scenini, M. Curioni, A study on magnesium corrosion by real-time imaging and electrochemical methods: Relationship between local processes and hydrogen evolution, Electrochim. Acta. 198 (2016) 174–184. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.043.

[174] E.F. De Oliveira, Y. Hase, Infrared study and isotopic effect of magnesium hydroxide, Vib. Spectrosc. 25 (2001) 53–56. https://doi.org/10.1016/S0924-2031(00)00107-7.

[175] R.L. Frost, J.T. Kloprogge, Infrared emission spectroscopic study of brucite, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 55 (1999) 2195–2205. https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00016-5.

[176] S. Neelamraju, A. Bach, J.C. Schön, D. Fischer, M. Jansen, Experimental and theoretical study on Raman spectra of magnesium fluoride clusters and solids, J. Chem. Phys. 137 (2012) 1–11. https://doi.org/10.1063/1.4765700.

[177] P.H. Ribbe, Titanium, fluorine, and hydroxyl in the humite minerals, Am. Mineral. 64 (1979) 1027.

[178] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size, J. Appl. Crystallogr. 11 (1978) 102–113. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1107/s0021889878012844.

[179] F. El-Taib Heakal, A.M. Fekry, M.Z. Fatayerji, Influence of halides on the dissolution and passivation behavior of AZ91D magnesium alloy in aqueous solutions, Electrochim. Acta. 54 (2009) 1545–1557. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.055.

[180] M. Wei, J.H. Evans, L. Gréndahl, Synthesis and characterization of hydroxyapatite, ¯uoride-substituted hydroxyapatite and ¯uorapatite, J. Mater. Sci. Mater. Med. 14 (2003) 311–320. https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1022975730730.

[181] A.M. Hofmeister, J.E. Bowey, Quantitative infrared spectra of hydrosilicates and related minerals, Mon. Not. R. Astron. Soc. 367 (2006) 577–591. https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2006.09894.x.

[182] H.A. Prescott, Z.-J. Li, E. Kemnitz, J. Deutsch, H. Lieske, New magnesium oxide fluorides with hydroxy groups as catalysts for Michael additions, J. Mater. Chem. 15 (2005) 4616–4628. https://doi.org/10.1039/b510108e.

[183] J. Cronin, N. Collier, Corrosion and expansion of grouted Magnox, Mineral. Mag. 76 (2012) 2901–2909. https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.8.05.

[184] D. Chartier, B. Muzeau, L. Stefan, J. Sanchez-Canet, C. Monguillon, Magnesium alloys and graphite wastes

encapsulated in cementitious materials: Reduction of galvanic corrosion using alkali hydroxide activated blast furnace slag, MRS Adv. 1 (2016) 4095–4101. https://doi.org/10.1557/adv.2017.195.

[185] S. Ribet, S. Gin, Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media, J. Nucl. Mater. 324 (2004) 152–164. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.09.010.

[186] A. Michelin, E. Burger, D. Rebiscoul, D. Neff, F. Bruguier, E. Drouet, P. Dillmann, S. Gin, Silicate glass alteration enhanced by iron: Origin and long-term implications, Environ. Sci. Technol. 47 (2013) 750–756. https://doi.org/10.1021/es304057y.

[187] H. Aréna, N. Godon, D. Rébiscoul, R. Podor, E. Garcès, M. Cabie, J.P. Mestre, Impact of Zn, Mg, Ni and Co elements on glass alteration: Additive effects, J. Nucl. Mater. 470 (2016) 55–67. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.11.050.

[188] H. Aréna, N. Godon, D. Rébiscoul, P. Frugier, R. Podor, E. Garcès, M. Cabie, J.P. Mestre, Impact of iron and magnesium on glass alteration: Characterization of the secondary phases and determination of their solubility constants, Appl. Geochemistry. 82 (2017) 119–133. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.04.010.

[189] D. Rébiscoul, V. Tormos, N. Godon, J.P. Mestre, M. Cabie, G. Amiard, E. Foy, P. Frugier, S. Gin, Reactive transport processes occurring during nuclear glass alteration in presence of magnetite, Appl. Geochemistry. 58 (2015) 26–37. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.018.

[190] I. Sevonkaev, D. V. Goia, E. Matijević, Formation and structure of cubic particles of sodium magnesium fluoride (neighborite), J. Colloid Interface Sci. 317 (2008) 130–136. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.036.

[191] W.P. Hsu, Q. Zhong, E. Matijević, The formation of uniform colloidal particles of magnesium fluoride and sodium magnesium fluoride, J. Colloid Interface Sci. 181 (1996) 142–148. https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0365.

[192] A.A. Zuleta, E. Correa, J.G. Castaño, F. Echeverría, A. Baron-Wiecheć, P. Skeldon, G.E. Thompson, Study of the formation of alkaline electroless Ni-P coating on magnesium and AZ31B magnesium alloy, Surf. Coatings Technol. 321 (2017) 309–320. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.04.059.

[193] Y.Q. Xu, H.Z. Wang, Sodium Magnesium Fluoride Particles of Different Morphologies: Prepared by EDTA-assisted Hydrothermal Method, Wuji Cailiao Xuebao/Journal Inorg. Mater. 34 (2019) 933–937. https://doi.org/10.15541/jim20180530.

[194] A.B.D. Nandiyanto, F. Iskandar, T. Ogi, K. Okuyama, Nanometer to submicrometer magnesium fluoride particles with controllable morphology, Langmuir. 26 (2010) 12260–12266. https://doi.org/10.1021/la101194w.

[195] E. Gulbrandsen, J. Taftø, A. Olsen, The passive behaviour of Mg in alkaline fluoride solutions. Electrochemical and electron microscopical investigations, Corros. Sci. 34 (1993) 1423–1440. https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90238-C.

[196] M.D. Pereda, C. Alonso, L. Burgos-Asperilla, J.A. del Valle, O.A. Ruano, P. Perez, M.A. Fernández Lorenzo de Mele, Corrosion inhibition of powder metallurgy Mg by fluoride treatments, Acta Biomater. 6 (2010) 1772–1782. https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2009.11.004.

[197] R.R. Devi, I.M. Umlong, P.K. Raul, B. Das, S. Banerjee, L. Singh, Defluoridation of water using nano-magnesium oxide, J. Exp. Nanosci. 9 (2014) 512–524. https://doi.org/10.1080/17458080.2012.675522.

[198] H. Gao, Q. Li, F.N. Chen, Y. Dai, F. Luo, L.Q. Li, Study of the corrosion inhibition effect of sodium silicate on AZ91D magnesium alloy, Corros. Sci. 53 (2011) 1401–1407. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.008.

[199] J. Hu, D. Huang, G.L. Song, X. Guo, The synergistic inhibition effect of organic silicate and inorganic Zn salt on corrosion of Mg-10Gd-3Y magnesium alloy, Corros. Sci. 53 (2011) 4093–4101. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.017.

[200] E. Gulbrandsen, J. Taftø, A. Olsen, The passive behaviour of Mg in alkaline fluoride solutions. Electrochemical and electron microscopical investigations, Corros. Sci. 34 (1993) 1423–1440. https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90238-C.

[201] S. Ono, K. Asami, N. Masuko, Mechanism of chemical conversion coating film growth on magnesium and magnesium alloys, Mater. Trans. 42 (2001) 1225–1231. https://doi.org/10.2320/matertrans.42.1225.

[202] J. Xu, Q. Yang, M.S. Javed, Y. Gong, M.K. Aslam, C. Chen, The effects of NaF concentration on electrochemical and corrosion behavior of AZ31B magnesium alloy in a composite electrolyte, (2017). https://doi.org/10.1039/c6ra27263k.

[203] M.P. Brady, G. Rother, L.M. Anovitz, K.C. Littrell, K.A. Unocic, H.H. Elsentriecy, G.-L.L. Song, J.K. Thomson, N.C. Gallego, B. Davis, Film Breakdown and Nano-Porous Mg(OH) 2 Formation from Corrosion of Magnesium Alloys in Salt Solutions, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) C140–C149. https://doi.org/10.1149/2.0171504jes.

[204] P.S. Das, A. Dey, A. Kumar Mandal, N. Dey, A.K. Mukhopadhyay, Synthesis of Mg(OH) 2 micro/nano flowers at room temperature, J. Adv. Ceram. 2013 (n.d.) 173–179. https://doi.org/10.1007/s40145-013-0058-9.

[205] V.A. Phillips, H. Opperhauser, J.L. Kolbe, Relations Among Particle Size, Shape, and Surface Area of Mg(OH)2 and Its Calcination Product, J. Am. Ceram. Soc. 61 (1978) 75–81. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09235.x.

[206] O.S. Pokrovsky, J. Schott, A. Castillo, Kinetics of brucite dissolution at 25°C in the presence of organic and inorganic ligands and divalent metals, Geochim. Cosmochim. Acta. 69 (2005) 905–918. https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.08.011.

[207] E. Ghali, W. Dietzel, K.-U. Kainer, General and Localized Corrosion of Magnesium Alloys: A Critical Review, J. Mater. Eng. Perform. 13 (2004) 7–23. https://doi.org/10.1361/10599490417533.

[208] B.E. Hayden, E. Schweizer, R. Kötz, A.M. Bradshaw, The early stages of oxidation of magnesium single crystal surfaces, Surf. Sci. Lett. 111 (1981) A380. https://doi.org/10.1016/0167-2584(81)90209-7.

[209] S Thomas, R Thomas, A Zachariah, Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization, n.d. https://www.researchgate.net/profile/Raghvendra_Mishra3/contributions (accessed April 3, 2020).

[210] A. Suslu, K. Wu, H. Sahin, B. Chen, S. Yang, H. Cai, T. Aoki, S. Horzum, J. Kang, F.M. Peeters, S. Tongay, Unusual dimensionality effects and surface charge density in 2D Mg(OH)2, Sci. Rep. 6 (2016) 1–7. https://doi.org/10.1038/srep20525.

[211] C. Barros de Faria, Mécanismes électrochimiques de la corrosion des alliages de magnésium en milieu cimentaire, 2020.

[212] M. Taheri, M. Danaie, J.R. Kisha, TEM examination of the film formed on corroding Mg prior to breakdown, J. Electrochem. Soc. 161 (2014). https://doi.org/10.1149/2.017403jes.

[213] U. Dahmen, M.G. Kim, A.W. Searcy, Microstructural evolution during the decomposition of Mg(OH)2, Ultramicroscopy. 23 (1987) 365–370. https://doi.org/10.1016/0304-3991(87)90247-6.

[214] G.L. Song, K.A. Unocic, The anodic surface film and hydrogen evolution on Mg, Corros. Sci. 98 (2015) 758–765. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.047.

[215] J.H. Nordlien, S. Ono, N. Masuko, K. Nisancioglu, A tem investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium, Corros. Sci. 39 (1997) 1397–1414. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00037-1.

[216] S.H.H. Salleh, S. Thomas, J.A.A. Yuwono, K. Venkatesan, N. Birbilis, Enhanced hydrogen evolution on Mg (OH)2 covered Mg surfaces, Electrochim. Acta. 161 (2015) 144–152. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.079.

[217] C.F. Barros, B. Muzeau, R. Francois, C.F. Barros, B. Muzeau, R. Francois, C.F. Barros, B. Muzeau, R. François, V.L. Hostis, Corrosion behavior of Mg-Zr alloy in alkaline solutions and in Na- geopolymer To cite this version : HAL Id : cea-02394852 Corrosion behavior of Mg-Zr alloy in alkaline solutions and in Na-geopolymer, (2019).

[218] P. Dauphin-Ducharme, C. Kuss, D. Rossouw, N.A. Payne, L. Danis, G.A. Botton, J. Mauzeroll, Corrosion Product Formation Monitored Using the Feedback Mode of Scanning Electrochemical Microscopy with Carbon Microelectrodes, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) C677–C683. https://doi.org/10.1149/2.0701512jes.

[219] S. Gin, C. Guittonneau, N. Godon, D. Neff, D. Rebiscoul, M. Cabí, S. Mostefaoui, Nuclear glass durability: New insight into alteration layer properties, J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 18696–18706. https://doi.org/10.1021/jp205477q.

[220] A. Michelin, E. Burger, D. Rebiscoul, D. Neff, F. Bruguier, E. Drouet, P. Dillmann, S. Gin, Silicate glass alteration enhanced by iron: Origin and long-term implications, Environ. Sci. Technol. 47 (2013) 750–756. https://doi.org/10.1021/es304057y.

[221] E. Burger, D. Rebiscoul, F. Bruguier, M. Jublot, J.E. Lartigue, S. Gin, Impact of iron on nuclear glass alteration in geological repository conditions: A multiscale approach, Appl. Geochemistry. 31 (2013) 159–170. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.016.

[222] M.P. Brady, A. V. Ievlev, M. Fayek, D.N. Leonard, M.G. Frith, H.M. Meyer, A.J. Ramirez-Cuesta, L.L. Daemen, Y. Cheng, W. Guo, J.D. Poplawsky, O.S. Ovchinnikova, J. Thomson, L.M. Anovitz, G. Rother, D. Shin, G.L. Song, B. Davis, Rapid Diffusion and Nanosegregation of Hydrogen in Magnesium Alloys from Exposure to Water, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 38125–38134. https://doi.org/10.1021/acsami.7b10750.

[223] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Sol-Gel Sci. Phys. Chem. Sol-Gel Process. (2013) 1–908. https://doi.org/10.1016/C2009-0-22386-5.

[224] C. Monnin, J. Schott, Determination of the solubility products of sodium carbonate minerals and an application to trona deposition in Lake Magadi (Kenya), Geochim. Cosmochim. Acta. 48 (1984) 571–581. https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90285-0.

[225] H.S. Jung, J.K. Lee, J.Y. Kim, K.S. Hong, Crystallization behaviors of nanosized MgO particles from magnesium alkoxides, J. Colloid Interface Sci. 259 (2003) 127–132. https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00034-1.

Table des Figures

Figure 1 : Images des gaines de combustibles de G2 et G3 entreposées sur le site de Marcoule [12]. ..... - 16 -

Figure 2 : Image de gaines de MgZr issues du réacteur G2-G3 stockées dans une fosse au CEA Marcoule [14]. ..... - 16 -

Figure 3 : Schématisation du projet de stockage CIGEO [16]. ..... - 18 -

Figure 4 : Schéma d'un colis de stockage pour le stockage en couche géologique profonde [19]. ..... - 19 -

Figure 5 : Différents types de matrices et pH associé à leur solution porale [20]. ..... - 20 -

Figure 6 : Gaines en alliages MgZr immobilisées dans une matrice de géopolymère [14]. ..... - 20 -

Figure 7 : Images MEB de géopolymères synthétisés à partir de (a) métakaolin et (b) de cendres volantes [24]. ..... - 21 -

Figure 8 : Schématisation d'un réseau de géopolymère élaboré à partir d'une source alcaline au sodium [29]. ..... - 23 -

Figure 9 : Influence du rapport Al/Nal de 35 Na-géopolymères sur leur résistance en compression [44]. ..... - 26 -

Figure 10 : Micrographies de différents Na-Géopolymère (H_2O/Na_2O = 11) avec pour rapport Si/Al de a) 1.15, b) 1.40, c) 1.65 et d) 1.90 [45]. ..... - 27 -

Figure 11 : Influence du taux de Si/Al de 35 Na-géopolymères sur leur résistance en compression [44]. ..... - 27 -

Figure 12 : Effet de la variation du rapport H_2O/Na_2O sur le diamètre des pores calculé par la méthode BJH à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote [46]. ..... - 28 -

Figure 13 : Evolution du Na-Géopolymère (Si/Al = 2, Al/Na = 1 et H_2O/Na_2O = 13) sur 30 jours, par analyse d'adsorption/ désorption d'azote [35]. ..... - 30 -

Figure 14 : Evolutions des propriétés mécaniques de différents Na-Géopolymères au cours du temps (la flèche de gauche à droite 1, 3, 7, 14, 28, 90 et 180 jours) [50]. ..... - 31 -

Figure 15 : Evolutions des concentrations ioniques en fonction du temps d'une solution porale extraite de différents Na-Géopolymères (Si/Al = 1.8, Al/Na = 1) avec H_2O/Na_2O = 13 et 11.5 [46]. ..... - 32 -

Figure 16 : Evolutions du pH de deux solutions porales extraites d'un géopolymère (Si/Al = 1.8, Na/Al = 0.9, H2O/Na2O = 14.5) dans des conditions endogènes (20°C et 95 % HR) et au contact de l'air [51]. ..... - 33 -

Figure 17 : Rendements radiolytiques d'hydrogène obtenus avec des géopolymères de composition Si/Al = 2; M/Al = 1; H2O/M2O = 12 avec M= Na, K ou Cs. ..... - 34 -

Figure 18 : Distributions de la taille des pores d'un Na-Géopolymère (Si/Al = 1.8, Na/Al = 1, H_2O/Na_2O = 11) non-irradié (trait plein) et irradié (trait en pointillé) [30]. ..... - 35 -

Figure 19 : Production mondiale de Mg de 2010 à 2017 [58]. ..... - 36 -

Figure 20 : Consommation du Mg dans le monde en 2012 [59]. ..... - 36 -

Figure 21 : Schéma de la maille hexagonale compacte du Mg avec ses différents plans [62]. ..... - 37 -

Figure 22 : Diagramme de phase de l'alliage MgZr en fonction du taux de zirconium et de la température. La zone entourée en noir correspond à l'alliage de MgZr des gaines de la filière UNGG [73]. - 39 -

Figure 23 : Schématisation des différents types de corrosion du Mg [75]. - 39 -

Figure 24 : Diagramme de potentiels standards de plusieurs métaux adapté de [76]. - 41 -

Figure 25 : Schéma d'un germe amorçant une corrosion par piqûre [77]. - 42 -

Figure 26 : a) Image MEB d'une surface d'alliage de Mg AM60 (6 % Al et 0.27 % Mn) présentant une piqûre formée par corrosion dans une solution aqueuse avec 3.5 % de NaCl et b) schématisation des processus électrochimiques survenant lors de cette corrosion [69]. - 42 -

Figure 27 : Schéma de la propagation d'un filament induit par une corrosion filiforme [79]. - 42 -

Figure 28 : Image MEB d'une surface d'un alliage AE44 de Mg (MgAlMnCe) présentant une corrosion intergranulaire après immersion dans une solution aqueuse de 3.5 % molaire en NaCl [81]. - 43 -

Figure 29 : Effet sur la corrosion dans un alliage binaire de magnésium de différents éléments alliés dans une solution à 3% molaire en NaCl [83]. - 44 -

Figure 30 : (a) Diagramme montrant les composés à l'équilibre thermodynamique pouvant se former avec Mg^{2+} en fonction de la pression partielle en H_2O et CO_2. La croix représente l'air avec des niveaux ambiants de vapeur d'eau et de CO_2 et (b) diagramme de phases des produits stables ou métastables dans le système $Mg(OH)_2$-CO_2-H_2O [89]. . - 45 -

Figure 31 : Diagramme potentiel E-pH de Mg dans l'eau [90]. - 46 -

Figure 32 : Schéma de la structure de la bicouche du film de surface formée sur du magnésium après 48 h dans de l'eau pure [92]. - 47 -

Figure 33 : Surface de magnésium corrodée pendant 15 min dans une solution contenant 1000 ppm de NaCl à pH = 10.5. Les piqûres sont entourées en rouge [95]. - 49 -

Figure 34 : a) Evolution de la production d'hydrogène lors des premières heures de corrosion et b) densité de courant galvanique produit entre un alliage de MgZr couplé à de l'acier enrobés dans différentes matrices : OPC3, OPC2 et WPC1 des ciments de Portland et Na-GEO le géopolymère de composition Al/Si = 1.8, H_2O/Na_2O = 11.5, Na/Al = 1 avec l'ajout de 1.25 M de NaF dans la solution d'activation [1]. - 55 -

Figure 35 : Proposition d'un modèle de corrosion anodique du MgZr enrobé dans un géopolymère en présence de l'inhibiteur de corrosion [1]. - 55 -

Figure 36 : Evolutions de la production d'hydrogène dans différentes matrices d'enrobages [7]. - 56 -

Figure 37 : Diffractogramme du Métakaolin. - 59 -

Figure 38 : a) Image d'un géopolymère et de b) la cellule d'extraction de la solution porale. - 60 -

Figure 39 : Schématisation des échantillons découpés. - 62 -

Figure 40 : Images de 2 échantillons de MgZr de 20 x 10 mm², a) non poli et b) poli. - 63 -

Figure 41 : Profils de dommage et de concentration en Au dans un échantillon de magnésium irradié par de ions Au^+ en mode multi-énergies 12 – 7,5 – 3 MeV, respectivement aux fluences 0,55 – 0,55 - 1.4 $x10^{14}$ cm^{-2}. (Calcul SRIM 2013) .- 64 -

Figure 42: Trajectoire des ions calculée par le programme SRIM 2013. - 64 -

Figure 43 : Description des différents éléments constituants un synchrotron. Dans ce cas, il décrit le synchrotron de Grenoble : l'ESRF [133]. - 66 -

Figure 44 : Représentation de l'interaction entre le faisceau de rayons X et une maille cristalline. - 67 -

Figure 45 : Evolutions des profondeurs de pénétration des RX de 8 keV et 27 keV en fonction de l'angle incident θi- 68 -

Figure 46 : Schéma des différents constituants d'un diffractomètre [134]. - 69 -

Figure 47 : Comparaison des évolutions des profondeurs de pénétration des rayons X z en fonction de l'angle incident θi à 8 et 27 keV pour du magnésium. - 70 -

Figure 48 : Schématisation de l'intéraction des électrons avec la matière [140]. - 71 -

Figure 49 : Processus de fabrication d'une lame mince sous un faisceau d'ions réalisé au sein d'un MEB. - 73 -

Figure 50 : Schéma des différents modes d'analyse en MET traduit de l'anglais [141]. - 74 -

Figure 51 : Schéma du principe de l'analyse infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR. - 77 -

Figure 52 : Evolution de la profondeur sondée z par le rayon infrarouge en fonction de du nombre d'onde k. - 77 -

Figure 53 : Principe de la diffusion Raman. - 78 -

Figure 54 : Courbes de réfléctivités des rayons X des substrats de MgZr soumis à différents polissages finals. - 82 -

Figure 55 : Diffractogrammes centrés entre 63°et 65° de deux substrats de MgZr polis durant 15 min et 30 min avec une polisseuse vibrante. - 83 -

Figure 56 : a) Courbes de réfléctivités des rayons X de 8 substrats de MgZr polis durant 30 min avec une polisseuse vibrante. b) Image d'un substrat de MgZr non poli et poli. - 83 -

Figure 57 : Diffractogrammes obtenus par DRX-IR de 8 échantillons de MgZr polis selon le protocole retenu où Ri est égal au rapport de l'intensité des pics de diffraction des plans (100) et (101) ; $Ri = I_{(100)}/I_{(101)}$ (voir I.2.2.). - 84 -

Figure 58 : Cartographie AFM d'un échantillon de MgZr poli à différentes échelles a) 5 x 5 µm² b) 250 x 250 nm² et c) zone présentant des particules. Les valeurs de rugosité sont calculées à partir de b) : Ra : 0.54 nm, Rq :0.43 nm et Rmax : 3.5 nm. - 84 -

Figure 59 : (a) Image MEB de la surface d'un échantillon de MgZr poli, (b) image d'une zone contenant des particules de silice agglomérées et cartographies EDX du Mg et du Si associées et (c) diffractogramme d'un substrat de MgZr poli obtenu par DRX-IR. - 85 -

Figure 60 : Description schématique de la texture (orientation des grains) dans le MgZr de structure cristalline hexagonale (adaptée de [146]). - 86 -

Figure 61 : Schémas définissant la zone analysée par le faisceau des rayons X (rouge) pour deux angles incidents θi a) et b) avec w : largeur de la fente, l longueur de la fente, P(θi) la profondeur de pénétration et $L\theta i$ la longueur sondée- 87 -

Figure 62 : Diffractogramme de référence du Magnésium pur donnée par la fiche ICDD-JCPDS No. 01-082-9643. - 89 -

Figure 63 : Diffractogramme obtenu pas DRX d'un échantillon de MgZr non poli en rotation. ..... - 90 -

Figure 64 : a) Diffractogrammes DRX d'un substrat de MgZr de 5x10 mm² analysé suivant 3 positions. Zooms sur les pics b) 2.60 Å et c) 1.342 Å. ..... - 90 -

Figure 65 : Diffractogrammes DRX de 2 échantillons de même taille 10 x 10 x 3 mm^3 provenant du même barreau et analysés dans différentes positions. ..... - 91 -

Figure 66 : a) Diffractogrammes obtenues par a) DRX et DRX-IR à θi = 1° d'un substrat de MgZr de 10 x 10 x 3 mm^3 et b) zoom entre 3 Å et 2.2 Å. ..... - 93 -

Figure 67 : Diffractogrammes DRX-IR à θi =1° de a) 6 substrats de MgZr de tailles 5x10x3mm^3 et de b) 8 substrats de MgZr de tailles 20 x10 x3mm^3 analysés en position verticale. ..... - 94 -

Figure 68 : Diffractogrammes DRX-IR à 1° de 3 susbtrats de taille 20 x 10 x 3 mm^3, 10 x 10 x 3 mm^3 et 5 x 10 x 3 mm^3 analysés en position verticale. ..... - 96 -

Figure 69 : a) Schéma illustratif du changement de profondeur de pénétration P en fonction de l'angle incident et b) graphique montrant les différentes profondeurs de pénétration P(θi) à différentes énergies : 8 keV et 27 keV dans du MgZr en fonction de l'angle incident. ..... - 96 -

Figure 70 : Diffractogrammes d'un substrat de MgZr de 5 x 10 x 3mm^3 analysé avec une énergie de 27 kev (ESRF) à différents angles incidents : 0.1°, 0.2°, 0.4° et 1°. ..... - 97 -

Figure 71 : Zooms du diffractogramme du MgZr analysé à différents angles incidents a) sur le pic à 2.60 Å (d_{002}) et b) sur celui à 1.050 Å (d_{210}). ..... - 97 -

Figure 72 : Schéma de la maille hexagonale compact du magnésium avec ses différents plans [62]. ..... - 98 -

Figure 73 : Schémas du système complet utilisé pour l'analyse *in situ* du MgZr en solution porale a) porte-échantillon, b) deuxième cellule permettant de maintenir une atmosphère en gaz inerte et c) photographie de l'ensemble. ..... - 104 -

Figure 74 : Evolutions des diffractogrammes obtenus par DRX-IR *in situ* à différents angles incidents (0.1°, 0.2°, 0.4° et 1°) de substrats de MgZr en solution porales a) SP-12.5 et b) NaF-SP-12.5 à S/V = 1 cm^{-1}. ..... - 105 -

Figure 75 : Méthodologie d'évaluation de la cinétique de dissolution du MgZr. a) Exemple de fonction gaussienne ajustée sur le pic du Mg à d_{101} et b) évolution du produit de l'intensité maximale de la Gaussienne I_{max} et de sa largeur à mi-hauteur L en fonction de la durée de corrosion. ..... - 106 -

Figure 76 : Evolutions du produit I_{max}.L des pics à d_{101} et d_{103} du Mg en commun entre les échantillons SP-12.5 et NaF-SP-12.5 au cours des premières heures de corrosion du MgZr à différent angles incident a) 0.1°, b) 0.2° , c) 0.4° et d) 1°. ..... - 107 -

Figure 77 : a) Schéma du système expérimental complet de l'expérience 2, b) image d'une plaque avec plusieurs cellules et c) schéma d'une coupe transversale d'une cellule et de son réservoir de solution. ..... - 110 -

Figure 78 : Micrographies enregistrées au cours du temps par MEB-BSE à côté d'une zone indentée de la surface de l'échantillon SP-12.5 et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, Si, F, Na et C. ..... - 112 -

Figure 79 : a) Micrographie MEB de la surface de l'échantillon SP-12.5 à 360 j de corrosion et b) zoom associé des phases cristallines présentes en surface. ..... - 113 -

Figure 80 : a) Image de la lame FIB de l'échantillon SP-12.5 prise en DF-STEM, b) composition élémentaire de la couche de PC (rectangle bleu), c) image de diffraction électronique de la zone verte indexée comme la phase $Mg(OH)_2$, d) et e) cartographies de deux zones de la couche des PC. ..... - 114 -

Figure 81 : Evolutions des rapports $R = I_O/I_{Mg}$ et $R^* = I_O/(I_{Mg}+Isi)$ au cours des 360 jours de corrosion de l'échantillon SP-12.5..... - 115 -

Figure 82 : Micrographies enregistrées au cours du temps par MEB-BSE d'une zone indentée de la surface d'un échantillon NaF-SP-12.5 et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, Si, F, Na et C. - 116 -

Figure 83 : Micrographies MEB-BSE de l'échantillon NaF-SP-12.5 enregistrées à 360 j de a) une autre zone de l'échantillon, b) zoom associés aux phases cristallines formées et c) spectres EDX des différentes zones observées dans la zone indentée. ..... - 117 -

Figure 84 : Micrographies de la surface de l'échantillon NaF-SP-12.5 a) avec une inclinaison de 45° et b) zone de prélèvement de la lame FIB avec une inclinaison de 52°. ..... - 118 -

Figure 85 : a) Image de la lame FIB de l'échantillon NaF-SP-12.5 prise en DF-STEM, b) composition élémentaire de la couche de PC (rectangle noir), c) image de diffraction électronique de la zone verte indexée comme la phase $NaMgF_3$, d) et e) cartographies de deux zones de la couche des PC. ..... - 119 -

Figure 86 : Evolutions des rapport $R = (I_O + I_F) /I_{Mg}$, $R^* = I_O/(I_{Mg}+Isi)$ et and $R' = I_F/I_{Mg}$ au cours des 360 jours de corrosion de l'échantillon NaF-SP-12.5. ..... - 120 -

Figure 87 : Spectres FTIR-ATR de l'échantillon SP-12.5 et NaF-SP-12.5 à 1 an de corrosion associés à différentes régions : a) de 3750-3500 cm^{-1}, b) de 1300-850 cm^{-1} et c) de 800-300 cm^{-1}. ..... - 121 -

Figure 88 : Diffractogrammes de l'échantillon SP-12.5 caractérisé ex-situ par DRX-IR au cours du temps avec a) un angle incident de 0.2° et b) un angle incident de 2°. ..... - 122 -

Figure 89 : Zooms des diffractogrammes DRX-IR de la zone comprise entre 28° et 28.8 ° correspondant au pic de $MgSiO_3$ à a) 0.2°-SP et c) 2°-SP et d'une seconde zone comprise entre 37° et 39.5° correspondant au pic de la brucite à b) 0.2°-SP et d) 2°- SP. ..... - 123 -

Figure 90 : Diffractogrammes de l'échantillon NaF-SP-12.5 caractérisé ex-situ par DRX-IR au cours du temps avec a) un angle incident de 0.2° et b) un angle incident de 2°. ..... - 124 -

Figure 91 : Evolutions de a) la taille des cristallites de $Mg(OH)_2$ et b) de la position relative du pic à $2\theta_{011}$ au cours du temps pour SP-12.5 et NaF-SP-12.5. ..... - 126 -

Figure 92 : a) Spectres FTIR-ATR de l'échantillon SP-12.5 à différentes échéances de corrosion et zooms associés aux différentes régions : b) de 3720 à 3600 cm^{-1} avec une décomposition du pic attribué à la vibration asymétrique d'élongation de la liaison Mg-OH à 360 j, c) de 1300-850 cm^{-1} et d) de 800-300 cm^{-1}. ..... - 128 -

Figure 93 : a) Spectres FTIR-ATR de l'échantillon NaF-SP-12.5 à différentes échéances de corrosion et zooms associés à différentes régions : b) de 1300-850 cm^{-1} et c) de 800-300 cm^{-1}. ..... - 129 -

Figure 94 : Evolutions du pic A1g de la liaison O-H de la brucite des échantillons a) SP-12.5 et b) NaF-SP-12.5 analysés par spectroscopie µ-Raman. ..... - 130 -

Figure 95 : a) Micrographies enregistrées d'une zone de la section polie de l'échantillon SP-12.5 corrodé pendant 1 an, b) spectres EDX moyens des zones marquées par des rectangles de couleur sur la couche de PC et c) cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, F, Na et Si. ..... - 132 -

Figure 96 : a) Micrographies enregistrées d'une zone de la section polie de l'échantillon NaF-SP-12.5 corrodé pendant 1 an, b) spectres EDX moyens des zones marquées par des rectangles de couleurs sur la couche de PC et c) cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, F, Na et Si. ..... - 133 -

Figure 97 : Schéma bilan résumant les évolutions temporelles des couches de PC formées lors de la corrosion du MgZr dans SP et NaF-SP en système renouvelé. ..... - 134 -

Figure 98 : Schéma bilan résumant les évolutions temporelles possibles des couches de PC formées lors de la corrosion du MgZr dans a) SP et b) NaF-SP en système fermée. ..... - 136 -

Figure 99 : a) Image et b) schéma d'un substrat de MgZr enrobé de géopolymère et c) image de deux échantillons dans les cellules. ..... - 141 -

Figure 100 : Evolutions des diffractogrammes obtenus par DRX-IR *in situ* à différents angles incidents (θ_i = 0.1°,0.2°,0.4° et 1°) de substrats de MgZr enrobés dans différents géopolymères a) GP-12.5 et b) NaF-GP-12.5. . - 142 -

Figure 101 : Illustration de l'approche multi-échelle utilisée pour caractériser l'évolution de l'interface MgZr/géopolymère à long terme. ..... - 145 -

Figure 102 : Diffractogrammes obtenus par DRX-IR des échantillons a) GP-90 et b) GP-180 avec des angles incidents de 0.1°, 0.3°, 0.5° and 1°. Pour plus de clarté, l'abscisse est présentée en échelle logarithmique. ..... - 147 -

Figure 103 : Diffractogrammes obtenus par DRX-IR des échantillons a) NaF-GP-90 et b) NaF-GP-180 avec des angles incidents de 0.1°, 0.3°, 0.5° and 1°. Pour plus de clarté, l'abscisse est présentée en échelle logarithmique. ..... - 147 -

Figure 104 : Spectres µ-Raman de 2 zones de la couche des PC des échantillons a) GP-90, b) GP-180, c) NaF-GP-90....- 148 -

Figure 105 : Micrographies des sections polies enregistrées par MEB-BSE des échantillons a) GP-90, b) GP-180, c) NaF-GP-90, d) NaF-GP- 120-A et e) NaF-GP-120-B et leurs cartographies élémentaires EDX associées. ..... - 150 -

Figure 106 : Spectres locaux EDX au sein des GP des cartographies présentées ci-dessus des échantillons a) GP-90 et GP-180, b) NaF-GP-90, NaF-GP-120-A et NaF-GP-120-B. ..... - 152 -

Figure 107 : a) Images réalisées en mode HAADF-STEM autour de l'interface entre le substrat de MgZr et la couche de PC de l'échantillon GP-90, b) profils élémentaires obtenus à partir des données EDX, c) zoom de la zone rouge

marquée sur a) et d) zoom de la zone bleue marquée sur a. Les zones sombres correspondent aux trous tandis que les plus claires font partie du matériau solide..... - 154 -

Figure 108 : a) Images réalisées en mode HAADF-STEM autour de l'interface entre le substrat de MgZr et la couche de PC de l'échantillon GP-180, b) profils élémentaires obtenus à partir des données EDX, c) zoom de la zone rouge marquée sur a) et d) zoom de la zone bleue marquée sur a. Les zones sombres correspondent aux trous tandis que les plus claires font partie du matériau solide..... - 155 -

Figure 109 : a) Images réalisées en mode HAADF-STEM autour de l'interface entre le substrat de MgZr et la couche de PC de l'échantillon NaF-GP-90, b) profils élémentaires obtenus à partir des données EDX, c) zoom de la zone rouge marquée sur a) et d) zoom de la zone bleue marquée sur a. Les zones sombres correspondent aux trous tandis que les plus claires font partie du matériau solide..... - 157 -

Figure 110 : I-a) et II-a) Images réalisées en mode DF-STEM autour de l'interface entre le substrat de MgZr et la couche de PC de l'échantillon NaF-GP-120, I-b) et II-b) profils élémentaires obtenus à partir des données EDX des images I et II, c) zoom de la zone rouge marquée sur a). Les zones sombres correspondent aux trous tandis que les plus claires font partie du matériau solide. ..... - 159 -

Figure 111 : Schéma bilan résumant les évolutions temporelles des couches de PC formées lors de la corrosion du MgZr enrobé dans GP et NaF-GP. ..... - 162 -

Figure 112 : Illustration d'une expérience d'irradiation *in situ* d'un échantillon de MgZr recouvert d'une couche mince de géopolymère..... - 167 -

Figure 113 : Image du spin-coater utilisée lors de la préparation des couches minces. ..... - 168 -

Figure 114 : Description du principe du dépôt par spin-coating [223]. ..... - 168 -

Figure 115 : Micrographies obtenues par MEB de la surface des échantillons B1 et B2 pour les vitesses de 4000 rpm, C1 et C2 pour 3000 rpm et D1 pour 8000 rpm. ..... - 171 -

Figure 116 : Clichés MEB de l'échantillon B1 (gauche) et D1 (droite). ..... - 171 -

Figure 117 : Diffractogrammes à plusieurs angles incidents 1°, 2°, 3°, 4° et 5° de l'échantillon de MgZr présentant une couche mince de géopolymère de 3.3 µm (D9). ..... - 173 -

Figure 118 : Images des couches minces prises suite à leurs dépôts a) CM et b) NaF-CM..... - 174 -

Figure 119 : Diffractogrammes de l'échantillon CM caractérisé *ex situ* par DRX-IR au cours du temps avec a) un angle incident de 0.2° et b) un angle incident de 2° ..... - 175 -

Figure 120 : Zoom des diffractogrammes a) à 0.2° et b) à 2° d'un pic correspondant au Mg_2SiO_4 de l'échantillon CM à 180 jours de corrosion..... - 176 -

Figure 121 : Zoom du diffractogramme à 2° centré sur le pic de la brucite de l'échantillon CM..... - 176 -

Figure 122 : a) Micrographie enregistrée sur une zone de la section polie de l'échantillon CM corrodé pendant 180 jours, b) spectres EDX moyens des zones marquées par des rectangles de couleur sur la CM et c) cartographies EDX des éléments Mg, O, F, Al, Na et Si..... - 177 -

Figure 123 : Zoom sur les PC présent dans l'échantillon CM. ..... - 178 -

Figure 124 : Diffractogrammes de l'échantillon NaF-CM-12.5 caractérisé *ex situ* par DRX-IR au cours du temps avec a) un angle incident de 0.2° et b) un angle incident de 2° ..... - 179 -

Figure 125 : Zooms sur le diffractogramme à 2° des pics correspondant à MgF_2 et $NaMgF_3$ pour l'échantillon NaF-CM analysé à 180 jours. ..... - 180 -

Figure 126 : a) Micrographies enregistrées d'une zone de la section polie de l'échantillon NaF-CM-12.5 corrodé pendant 180 jours et b) spectres EDX moyens des zones marquées par des rectangles de couleur sur la CM. ..... - 181 -

Figure 127 : Schéma présentant une proposition de l'interconnection des proccessus survenant lors de l'évolution de l'alliage MgZr au sein d'un géopolymère. ..... - 186 -

Figure 128 : Diffractogrammes de DRX-IR en fonction de l'angle incident (0.1°, 0.2°, 0.4°, 1° et 2°) effectués avec une énergie de 27 keV à l'ESRF de deux échantillons de 5x10 irradiés à l'or. ..... - 191 -

Figure 129 : Evolutions des diffractogrammes obtenus par DRX-IR *in situ* à différents angles incidents (0.1°, 0.2°, 0.4° et 1°) de substrats de MgZr irradiés en solution porales a) SP-12.5 et b) NaF-SP-12.5 à S/V = 1 cm^{-1}. ..... - 193 -

Figure 130 : Evolution de l'Imax*L des pics en commun entre la solution 12.5-A et 12.5-S des susbstrats irradiés au cours de leurs premières heures de corrosion et à différent angles incident a) 0.1°, b) 0.2° , c) 0.4° et d) 1°. ..... - 194 -

Figure 131 : Evolutions de I_{max}.L des pics à d_{101} et d_{103} pour GP-12.5 et à d_{101} et d_{103} pour NaF-GP-12.5 du Mg en commun au cours des premières heures de corrosion du MgZr irradié à différents angles incidents a) 0.1°, b) 0.2° , c) 0.4° et d) 1°. ..... - 195 -

Figure 132 : Image du montage permettant la mise en résine d'un échantillon. ..... - 196 -

Figure 133 : Image d'une section polie de 2 échantillons de MgZr enrobés dans un géopolymère mis en résine. .... - 197 -

Figure 134 : Diffractogramme DRX d'une ailette issue d'une gaine réelle de MgZr. ..... - 199 -

Figure 135: Schéma de l'échantillon de MgZr sur le porte-échantillon avec ses 3 axes de déplacement. ..... - 200 -

Figure 136 : Intensité du faisceau direct en fonction de l'axe Y pour les échantillons en solution porales. ..... - 200 -

Figure 137 : Exemple d'un scan suivant l'axe z pour trouver l'interface MgZr/Géopolymère ..... - 201 -

Figure 138 : Graphiques montrant le double scan en θ et en z. ..... - 201 -

Figure 139 : Exemple d'un scan suivant l'axe y pour déterminer la position de plusieurs échantillons. ..... - 202 -

Figure 140 : Schéma d'un pore en contact avec le MgZr S : Surface du MgZr, V: Volume du pore. ..... - 203 -

Figure 141 : Evolutions du S/V local calculé en fonction du rayon du demi-pore du géopolymère en considérant le pore comme un cylindre ou une sphère. ..... - 203 -

Figure 142 : Spectres moyens EDX des cartographies présentées ci-dessus de la surface de l'échantillon SP-12.5. - 204 -

Figure 143 : Spectres moyens EDX des micrographies présentées ci-dessus de la surface de l'échantillon NaF-SP-12.5. - 204 -

Figure 144 : Micrographies enregistrées au cours du temps par MEB-BSE d'une zone indentée de la surface d'un échantillon SP-14 et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg,O,Si,F,Na et C. ..... - 205 -

Figure 145 : Spectres moyens EDX des micrographies présentées ci-dessus et évolution des rapports O/Mg et O/(Mg+Si) au cours des 180 jours de corrosion de l'échantillon SP-14. ..... - 206 -

Figure 146 : Micrographies enregistrées au cours du temps par MEB-BSE d'une zone indentée de la surface d'un échantillon NaF-SP-14 et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg,O,Si,F,Na et C. ..... - 207 -

Figure 147 : Spectres moyens EDX des micrographies présentées ci-dessus et évolution des rapports O/Mg, (O+F)/Mg, O/(Mg+Si) et F/Mg au cours des 180 jours de corrosion de l'échantillon NaF-SP-14..... - 208 -

Figure 148 : Micrographies enregistrées au cours du temps par MEB-BSE d'une zone indentée de la surface d'un échantillon SP-11 et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg,O,Si,F,Na et C. ..... - 209 -

Figure 149 : Spectres moyens EDX des micrographies présentées ci-dessus et évolution des rapports O/Mg et O/(Mg+Si) au cours des 180 jours de corrosion de l'échantillon SP-11. ..... - 210 -

Figure 150 : Micrographies enregistrées au cours du temps par MEB-BSE d'une zone indentée de la surface d'un échantillon NaF-SP-11 et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, Si, F, Na et C. .. - 211 -

Figure 151 : Spectres moyen EDX des micrographies présentées ci-dessus et évolution des rapports O/Mg, (O+F)/Mg, O/(Mg+Si) et F/Mg au cours des 180 jours de corrosion de l'échantillon NaF-SP-11..... - 212 -

Figure 152 : Evolution des PC par DRX-IR de l'échantillon SP-11 au cours du temps avec un angle incident de 0.2°- 214 -

Figure 153 : Evolution des PC par DRX-IR de l'échantillon SP-11 au cours du temps avec un angle incident de 2°- 214 -

Figure 154 : Evolution des PC par DRX-IR de l'échantillon NaF-SP-11 au cours du temps avec un angle incident de 0.2°..... - 214 -

Figure 155 : Evolution des PC par DRX-IR de l'échantillon NaF-SP-11 au cours du temps avec un angle incident de 2°.- 215 -

Figure 156 : Evolution des PC de corrosion par DRX-IR de l'échantillon SP-14 au cours du temps avec un angle incident de 0.2°. ..... - 215 -

Figure 157 : Evolution des PC par DRX-IR de l'échantillon SP-14 au cours du temps avec un angle incident de 2°- 215 -

Figure 158 : Evolution des PC par DRX-IR de l'échantillon NaF-SP-14 au cours du temps avec un angle incident de 0.2°..... - 216 -

Figure 159 : Evolution des PC par DRX-IR de l'échantillon NaF-SP-14 au cours du temps avec un angle incident de 2°.- 216 -

Figure 160 : Evolution de la taille des cristallites de Mg(OH)2 et de la position relative du pic (011) au cours du temps pour a) SP-11, b) NaF-SP-11, c) SP-14 et d) NaF-SP-14. ..... - 217 -

Figure 161 : Spectres FTIR-ATR de références de composés commerciaux de référence. ..... - 218 -

Figure 162 : a) Spectres FTIR-ATR des échantillons SP-11 au cours du temps et zooms associés aux différentes régions b) la région 1300-800 cm^{-1} et c) la région 800-300 cm^{-1}. ..... - 219 -

Figure 163 : Evolution du pic lié à la brucite par spectroscopie µ-Raman des échantillons SP-11. ..... - 219 -

Figure 164 : a) Spectres FTIR-ATR des échantillons NaF-SP-11 au cours du temps et zooms associés aux différentes régions b) la région 1300-800 cm^{-1} et c) la région 800-300 cm^{-1}. ..... - 220 -

Figure 165 : Evolution du pic lié à la brucite par spectroscopie µ-Raman des échantillons NaF-SP-11. ..... - 220 -

Figure 166 : a) Spectres FTIR-ATR des échantillons SP-14 au cours du temps et zooms associés aux différentes régions b) la région 1300-800 cm^{-1} et c) la région 800-300 cm^{-1}. ..... - 221 -

Figure 167 : Evolution du pic lié à la brucite par spectroscopie µ-Raman des échantillons SP-14. ..... - 221 -

Figure 168 : a) Spectres FTIR-ATR des échantillons NaF-SP-14 au cours du temps et zooms associés aux différentes régions b) la région 1300-800 cm^{-1} et c) la région 800-300 cm^{-1}. ..... - 222 -

Figure 169 : Evolution du pic lié à la brucite par spectroscopie µ-Raman des échantillons NaF-SP-14. ..... - 222 -

Figure 170 : Micrographies enregistrées d'une zone de la section polie de l'échantillon SP-14 corrodé pendant 1 an et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, Si, F et Na ..... - 223 -

Figure 171 : Micrographies enregistrées d'une zone de la section polie de l'échantillon SP-11 corrodé pendant 1 an et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, Si, F et Na ..... - 223 -

Figure 172 : Micrographies enregistrées de 2 zones de la section polie de l'échantillon NaF-SP-14 corrodé pendant 1 an et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, Si, F et Na ..... - 224 -

Figure 173 : Micrographies enregistrées d'une zone de la section polie de l'échantillon NaF-SP-11 corrodé pendant 1 an et cartographies élémentaires EDX correspondantes des éléments Mg, O, Si, F et Na. ..... - 225 -

Figure 174 : Spectres EDX des différentes phases observées dans la zone analysée de l'échantillon 1 an NaF-SP-11 en système fermé. ..... - 225 -

Figure 175 : Evolutions de I_{max}.L des pics à d_{110} et d_{204} pour GP-12.5 et à d_{101}, d_{110} et d_{103} pour NaF-GP-12.5 du Mg en commun au cours des premières heures de corrosion du MgZr à différents angles incidents a) 0.1°, b) 0.2° , c) 0.4° et d) 1°..... - 226 -

Figure 176 : Spectre Raman de la résine utilisée pour préparer les sections polies ..... - 227 -

Figure 177 : Images MEB montrant la présence (rond noir) de cavité au sein du géopolymère de GP-90, NaF-GP-90 et GP-180. ..... - 227 -

Figure 178 : Micrographie MEB, cartographies EDX d'une coupe transverse d'un géopolymère NaF-GP et spectres EDX correspondants, montrant un gradient de fluor au sein du géopolymère. ..... - 228 -

Figure 179 : Images obtenues lors des différentes étapes du traitement d'image utilisé pour analyser la porosité et la distribution de la taille des pores. ..... - 229 -

Figure 180 : Images obtenues lors des différentes étapes du traitement d'image du NaF-GP-120-A utilisé pour analyser la porosité et la distribution de la taille des pores. ..... - 230 -

Figure 181 : Histogrammes représentant la distribution de tailles de disques représentant les pores des couches de PC de a) GP-90, b) GP-180 sur sa partie cristalline , c) GP-180 dans la zone poreuse, d) NaF-GP-90 and e) NaF-GP-120.- 230 -

Figure 182 : Image prise en mode DF-STEM d'une 3ème interface entre le substrat de MgZr et la couche de PC de l'échantillon NaF-GP-120-A et profils élémentaires obtenus à partir des données EDX. ..... - 232 -

Figure 183 : Image prise en mode DF-STEM d'une 4ème interface entre le substrat de MgZr et la couche de PC de l'échantillon NaF-GP-120-A et profils élémentaires obtenus à partir des données EDX. ..... - 232 -

Table des Tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques des différents types de combustibles et de gaines MgZr utilisés dans la filière UNGG [10]. - 15 -

Tableau 2 : Classification des déchets radioactifs et des filières de gestions associées sélectionnées par la France [15]- 17 -

Tableau 3 : Liste des différents minéraux magnésiens utilisés dans la production de Mg dans le monde [57]. ..... - 36 -

Tableau 4 : Propriétés du Mg extraites de [63]. ..... - 37 -

Tableau 5 : Composés pouvant se former dans le système MgO-MgF_2-SiO_2-H_2O [121]..... - 50 -

Tableau 6 : Résumé des impacts des ions inhibiteurs de la corrosion du magnésium. ..... - 51 -

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des différentes expériences d'implantations ioniques (irradiation) du magnésium et de certains de ses alliages. ..... - 52 -

Tableau 8 : Vitesses de corrosion du MgZr enrobé dans une matrice Na-Géopolymère sans et avec NaF [7]..... - 56 -

Tableau 9: Récapitulatif des masses des produits utilisés pour préparer les géopolymères étudiés au cours de la thèse- 60 -

Tableau 10 : Tableau récapitulatif des différents pH et concentrations en Na, Si, F et Cl au sein des 6 solutions porales utilisées dans cette thèse. ..... - 61 -

Tableau 11 : Quantités d'impuretés présentent dans l'alliage MgZr (données fournies par la société Neyco)..... - 62 -

Tableau 12 : Références des différents protocoles testés lors de la dernière étape de polissage utilisée pour la préparation des substrats de MgZr. ..... - 82 -

Tableau 13 : Longueurs du faisceau L(θi), surfaces S(θi), profondeurs de pénétration P(θi) et volumes V(θi) analysés en fonction de l'angle incident θi par DRX et DRX-IR pour une largeur de fente l = 18 mm, une ouverture w = 0.2 mm et à 8 keV. ..... - 88 -

Tableau 14 : Surfaces S(1°), volumes V(1°) et nombre de grains analysés N(1°) par DRX-IR d'un substrat de MgZr en position verticale avec un angle incident de 1° soit L(1°) = 11.45 µm, P(1°) = 2.5 µm, l = 18 mm, w = 0.2 mm et à 8 keV. ..... - 95 -

Tableau 15 : Profondeur de pénétration P(θi), Surfaces S(θi), volumes V(θi) et nombre de grains analysés N(θi) par DRX-IR (ESRF) sur un substrat de MgZr en position verticale et à 27 keV. Avec l(faisceau) =0 .7 mm – w = 0.04 mm - R(grain) = 0.1 mm (données par Neyco) pour un échantillon de 5 x 10 x 3 mm^3 analysé en position verticale. ..... - 98 -

Tableau 16 : Différents types d'aberration de pics et leur possible explication [164] O visible en DRX, X visible en DRX-IR dans cette étude. ..... - 99 -

Tableau 17 : Vitesses de diminution des pics V associées aux vitesses de dissolution du MgZr déterminées à partir de la pente de I_{max}.L(t) des pics communs aux deux expériences de corrosion du MgZr en SP-12.5 et NaF-SP-12.5 correspondants aux distances d_{101} et d_{103} du Mg. ..... - 107 -

Tableau 18 : Récapitulatif des caractéristiques des essais de l'expérience 2. ..... - 109 -

Tableau 19 : Epaisseurs moyennes mesurées de la couche de PC des échantillons SP-14, SP-12.5, SP-11, NaF-SP-14, NaF-SP-12.5 et NaF-SP-11 corrodés pendant 360 jours en système fermé. ..... - 131 -

Tableau 20 : Vitesses de diminution V des pics d_{110} et d_{204} pour GP-12.5 et à d_{101}, d_{110} et d_{103} pour NaF-GP-12.5 du Mg en commun au cours des premières heures de corrosion du MgZr au sein des géopolymères associées aux vitesses de dissolution du MgZr ..... - 144 -

Tableau 21 : Epaisseurs moyennes des PC mesurées sur la totalité de la coupe transversale de chaque échantillon en section polie et vitesses moyennes de formation des PC. ..... - 151 -

Tableau 22 : Porosités et tailles de pores moyennes des PC obtenues par traitement d'image des micrographies HAADF-STEM des différents échantillons. Les résultats statistiques sont présentés en ANNEXE 5-V. ..... - 161 -

Tableau 23 : Images présentant la surface des échantillons. Signification du Nom : ex FNa10C' : F pour métakaolin flash, 10 pour la teneur en H_2O et C la vitesse de 4000 rpm. ..... - 169 -

Tableau 24 : Récapitulatif des dépôts de couches minces effectués avec différents métakaolins. ..... - 169 -

Tableau 25 : Références des échantillons utilisés dans cette étude. ..... - 170 -

Tableau 26 : Images de la tranche de l'échantillon D8 et mesures d'épaisseurs de la couche associée. ..... - 172 -

Tableau 27 : Images de la tranche de l'échantillon D9 et mesures d'épaisseurs de la couche associée. ..... - 172 -

Tableau 28 : Vitesses déterminées à partir de I_{max}.L(t) des pics communs aux deux expériences de corrosion du MgZr irradié en SP-12.5 et NaF-SP-12.5 correspondants aux distances d_{101} et d_{103} du Mg (si la vitesse < 0.01, il est admis qu'elle vaut 0). ..... - 194 -

Tableau 29 : Vitesses déterminées à partir de I_{max}.L(t) des pics communs aux deux expériences de corrosion du MgZr irradié en GP-12.5 et NaF-GP-12.5 correspondants aux distances d_{101} et d_{103} du Mg (si la vitesse < 0.01, il est admis qu'elle vaut 0). ..... - 195 -

Tableau 30 : Tableau de formulation d'un géopolymère cohérent avec les formulations utilisées dans la thèse de V. Benavent [9]. ..... - 198 -

Tableau 31 : Paramètres pour le calcul du S/V en fonction de la forme du demi-pore. ..... - 203 -

Tableau 32 : Résumé des résultats obtenus par l'analyse statistique des données provenant du traitement des images.....- 231 -

Résumé:

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la gestion des déchets nucléaires de Moyenne Activité à vie Longue en particulier celui des gaines d'assemblages de combustibles de la filière UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) en alliage de magnésium MgZr (0.5%m Zr). Actuellement, ce sont les géopolymères, qui sont retenus comme matrice d'immobilisation de ces gaines. Ces aluminosilicates nanoporeux sont de bons candidats puisque leur solution porale présente un pH élevé (12.5) permettant de réduire significativement la corrosion du MgZr. De plus, il est possible d'ajouter un inhibiteur de corrosion du MgZr comme le NaF lors de leur élaboration. L'objectif de cette thèse est de déterminer l'évolution dans le temps de la surface de l'alliage MgZr au sein de géopolymères en comprenant les processus sous-jacents à la formation des produits de corrosion et en caractérisant l'impact de la présence de l'inhibiteur de corrosion NaF. Pour atteindre cet objectif, trois systèmes expérimentaux modèles ont été utilisés pour étudier l'évolution de la surface de l'alliage MgZr corrodé (i) en solution porales, (ii) au sein de géopolymères et (iii) recouvert d'une couche mince de géopolymère. Lors de ces expériences, la surface de l'alliage a été caractérisée par diffraction des rayons X à incidence rasante, spectroscopies microRaman et infrarouge ainsi que par microscopies électroniques à balayage et en transmission couplées à de l'analyse élémentaire. Ces expériences ont permis de montrer que c'était la nature et la disponibilité des éléments en solution qui semblaient être les facteurs principaux régissant la formation et la nature des produits de corrosion durant la corrosion du MgZr. En effet, en l'absence de NaF, de la brucite et des silicates magnésiens ont pu être mis en évidence. Les silicates magnésiens précipitent soit dans la couche de produits de corrosion en solution porale soit au sein du géopolymère suite à la diffusion du Mg lors de la corrosion de l'alliage en son sein. En présence de NaF, des silicates magnésiens et de la brucite plus ou moins substituée $Mg(OH)_{2-x,}F_x$, suivant la quantité de NaF dans le milieu sont formés. Lorsque le NaF est présent en quantité importante du $NaMgF_3$ précipite. Cette substitution isomorphique de OH par F a pu être reliée à une diminution de la porosité au sein de la phase $Mg(OH)_{2-x,}F_x$. Ce résultat pourrait permettre d'expliquer l'effet passivant de cette phase en diminuant les propriétés de transfert de la solution au sein de la couche.

Mots-clés: MgZr, Géopolymère, Solution porale, Corrosion, Film passivant, Interfaces.

Abstract:

This study is dedicated to the understanding of the behavior of the intermediate level legacy nuclear waste in repository, and more specifically, of the MgZr alloy cladding coming from Natural Uranium Graphite Gas reactors, encapsulated into an inorganic geopolymer potentially selected as a conditioning matrix. These nanoporous aluminosilicates are good candidates since their poral solution presents high pH (12.5) which leads to a significant decrease of the Mg-Zr alloy corrosion. In addition, it is possible to add a corrosion inhibitor such as NaF in the poral solution during their preparation.The aim of PhD is to study the evolution over time of the MgZr alloy surface within geopolymer by understanding the processes underlying the formation of corrosion products and by characterizing the impact of the corrosion inhibitor NaF. To reach this goal, three experimental systems were used to study the evolution of the surface of the corroded MgZr alloy (i) in poral solution (PS), (ii) embedded in geopolymer and (iii) cover by a thin film of geopolymer. During these experiments, the surface of MgZr was characterized by grazing incidence-X ray diffraction, microRaman and infrared spectroscopies and by scanning and transmission electron microscopies coupled with elementary analysis. These experiments showed that the amount and the availability of dissolved species in poral solution such as silica and fluoride are the key parameters driving the nature and the amount of corrosion products formed. Indeed, without NaF, brucite and magnesium silicates were characterized. The precipitation of magnesium silicates occurs within the corrosion layer in poral solution and inside the geopolymer porosity probably due to the diffusion of dissolved magnesium. In presence of NaF, magnesium silicates and more or less substituted Brucite $Mg(OH)_{2-x,}F_x$ formed depending on the amount of NaF. When fluorine species in solution are in sufficient quantity, $NaMgF_3$ precipitates. The isomorphic substitution of OH by F can be related to a decrease of the porosity of $Mg(OH)_{2-x,}F_x$. This result may explain the passivating effect of this phase by reducing the transport of the poral solution through the corrosion products layer.

Keywords: MgZr, Geopolymer, Poral solution, Corrosion, Passive film, Interfaces