



**HAL**  
open science

# Les mécanismes réactionnels régissant les interactions verre-fer en solution aqueuse

Leila Galai

► **To cite this version:**

Leila Galai. Les mécanismes réactionnels régissant les interactions verre-fer en solution aqueuse. Matériaux. Université de La Rochelle, 2021. Français. NNT : 2021LAROS029 . tel-03710252

**HAL Id: tel-03710252**

**<https://theses.hal.science/tel-03710252>**

Submitted on 30 Jun 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.



ÉCOLE DOCTORALE  
*Euclide 618*

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement  
CEA DES/ISEC/DE2D/SEVT/LCLT

THÈSE

Présentée par :

Leila GALAI

Soutenue le 25 octobre 2021

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

Discipline : Chimie des matériaux

**Les mécanismes réactionnels régissant les interactions verre-fer  
en solution aqueuse**

---

JURY :

André AYRAL

Christian RUBY

Philippe DILLMANN

Christelle MARTIN

Michel SCHLEGEL

Pierre FRUGIER

Céline RÉMAZEILLES

Philippe REFAIT

Professeur, Université de Montpellier, Rapporteur

Professeur, Université de Lorraine, Rapporteur

Directeur de recherche CNRS, Université Paris-Saclay, Président du Jury

Docteur, Ingénieur R&D, Andra, Examinatrice

Docteur, Ingénieur chercheur, CEA Saclay, Examineur

Docteur, Ingénieur chercheur, CEA Marcoule, Encadrant

Maître de conférence, La Rochelle Université, Directrice de thèse

Professeur, La Rochelle Université, Directeur de thèse



## Remerciements

Ces trois dernières années (et demi) ont été très riches autant sur le plan professionnel que personnel et je suis reconnaissante pour toutes les personnes qui m'ont aidé durant ce parcours et contribué de près ou de loin à ce travail.

Tout d'abord, je remercie le CEA, pour avoir financé ce projet dans le cadre d'un sujet de thèse phare amont-aval au LCLT.

Je remercie sincèrement mon encadrant, Pierre Frugier. Merci pour la confiance que tu m'as accordée en m'acceptant comme candidate pour cette thèse. Merci de m'avoir encadré durant ces trois années et pour les blagues matinales pas toujours évidentes à comprendre !

Un grand merci à mon directeur de thèse, Philippe Refait, et à ma co-directrice de thèse, Céline Rémazeilles. Malgré les quelques 800 km qui séparaient Marcoule de La Rochelle, vous avez été présents et disponibles à tout moment. Votre confiance, votre expertise et votre soutien durant ces trois années et en particulier durant la rédaction ont été très précieux.

Mes remerciements vont également aux membres du jury pour avoir participé à ma soutenance de thèse. Philippe Dillman pour avoir tenu la présidence de ce jury, André Ayrat et Christian Ruby pour avoir rapporté mes travaux, Michel Schlegel et Christelle Martin pour avoir examiné mon travail. Merci pour ce beau moment lors de la soutenance et pour les échanges dynamiques et passionnés que nous avons eus !

Ce travail est le fruit de multiples collaborations et je tiens à remercier tous les chercheurs qui m'ont aidée et aiguillée. Merci à Loïc Marchetti, pour ta passion pour la recherche et pour ton sens de la rigueur. Travailler avec toi a été une vraie motivation pour toujours en apprendre plus et ma thèse ne serait certainement pas la même sans toi. Merci à Nicole Godon, pour nos discussions scientifiques enrichissantes et pour ton aide et ta gentillesse.

Une grande partie de mes résultats de thèse n'aurait pas vu le jour sans l'aide de plusieurs personnes du CEA, à Marcoule et à Saclay. Je tiens à remercier Frédéric Miserque pour les analyses XPS. Merci à Nicolas Massoni, Lionel Campayo et Emmanuelle Brackx pour la DRX. Merci à Marie Fénart et à Charlene Vallat pour le MEB, et Géraldine Parisot, Frédéric Bouyer et Véronique Testud pour les analyses ICP. Merci également à Primeverre pour la préparation des verres !

Ma thèse a été une belle expérience de vie, notamment grâce aux personnes que j'ai rencontré au CEA de Marcoule, et plus précisément au SEVT. Merci à vous de m'avoir si bien accueillie dès mon premier jour au labo. Je ne vais pas tous vous nommer (trop nombreux mais je vous aime quand même hein) mais vous vous reconnaîtrez et vous avez toute ma reconnaissance ! Je ne vous oublierai jamais ! Merci aux fervents défenseurs du mystère !! Et aux buveurs et buveuses de boissons en tout genre. On aura bien rigolé !! Merci pour la joie de vivre et pour les blagues en tout genre, aux matins joyeux, au bon café et aux bons gâteaux ! Merci pour les après-midis à la piscine et les apéros au bord du lac (ou bien est-ce une rivière ??) et bien sûr aux soirées estivales sous le coulommiers place St-Didier. C'était bien chouette ! Ça a été un vrai plaisir de me lever chaque matin pour faire ce beau trajet Avignon Marcoule avec les fameuses forêts de petits arbres aux couleurs changeantes au gré des saisons.

Pour finir, je dédie ce manuscrit, et cette réussite à ma famille (blood and non-blood related). Merci d'être ce que vous êtes, pleins de vies et d'histoires. Là encore je ne vous nommerai pas, car là aussi vous êtes nombreux. Vous êtes précieux et je vous aime.

Et pour finir vraiment, merci mama pour tout. Je ne serai certainement pas arrivée à terminer ce long parcours sans toi. J'espère que tu es fière de moi et j'espère que tu seras toujours contente de moi.



## Table des matières

<b><u>Introduction</u></b> .....	<b>1</b>
<b><u>Chapitre 1 : Etude Bibliographique</u></b> .....	<b>9</b>
<b>1. Altération des verres borosilicatés en solution aqueuse</b> .....	<b>10</b>
1.1. Structure du verre borosilicaté .....	10
1.2. Mécanismes et cinétiques d'altération des verres borosilicatés en solution aqueuse .....	11
1.2.1. Régime de vitesse initiale .....	11
1.2.2. Régime de chute de vitesse .....	13
1.2.3. Régime de vitesse résiduelle.....	14
<b>2. Corrosion des aciers non alliés</b> .....	<b>16</b>
2.1. Aciers non alliés envisagés .....	16
2.2. Conditions d'environnement du stockage .....	17
2.3. Aspects thermodynamiques de la corrosion des aciers .....	18
2.4. Aspects cinétiques de la corrosion des aciers .....	20
2.5. Interactions fer-argiles .....	21
<b>3. Etat des connaissances sur les interactions entre le verre nucléaire et l'acier du colis de stockage</b> .....	<b>23</b>
3.1. Sorption du Si sur les produits de corrosion.....	24
3.2. Précipitation des silicates de fer .....	25
3.2.1. Identification et caractérisation des silicates de fer .....	26
3.2.2. Mécanismes mettant en jeu les silicates de fer.....	29
<b>4. Bilan et démarche adoptée</b> .....	<b>31</b>
<b>Références</b> .....	<b>34</b>
<b><u>Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes</u></b> .....	<b>43</b>
<b>1. Protocole mis en place</b> .....	<b>44</b>
<b>2. Matériaux</b> .....	<b>45</b>
2.1. Le verre CJ1( <sup>10</sup> B).....	45
2.2. Le verre ISG( <sup>10</sup> B).....	45

## Table des matières

2.3. Le fer.....	46
<b>3. Expériences d'altération et analyses des solutions altérantes .....</b>	<b>46</b>
3.1. Préparation du tampon borate.....	46
3.2. Description des expériences d'altération.....	47
3.2.1. Système modèle simplifié .....	47
3.2.2. Système recombinaison.....	49
3.3. Analyse des solutions altérantes .....	51
3.3.1. Méthodes d'analyse.....	52
3.3.2. Exploitation des mesures de concentrations en solution .....	53
<b>4. Techniques de caractérisation des solides .....</b>	<b>54</b>
4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	55
4.2. Spectroscopie photo électronique X (XPS).....	55
4.3. Diffraction des rayons X (DRX) .....	56
4.4. Spectroscopie Raman .....	57
<b>Références .....</b>	<b>59</b>
<b><u>Chapitre 3</u> : Effet du Si dissous sur la corrosion du fer en milieu désaérées et légèrement alcalins.....</b>	<b>61</b>
A. Résumé de l'article "Effect of dissolved Si on the corrosion of iron in deaerated and slightly alkaline solutions (pH ≈ 8.1) at 50 °C".....	63
B. Effect of dissolved Si on the corrosion of iron in deaerated and slightly alkaline solutions (pH ≈ 8.1) at 50 °C.....	64
<b>1. Introduction.....</b>	<b>64</b>
<b>2. Materials and Methods.....</b>	<b>66</b>
2.1. Corrosion experiments .....	68
2.2. Solution analysis and data calculations.....	69
2.3. Solid-state characterization .....	69
2.3.1. SEM observations .....	69
2.3.2. XRD analysis .....	69
2.3.3. Raman spectroscopy.....	70
2.3.4. XPS analysis .....	70

<b>3. Results</b> .....	<b>71</b>
3.1. Solution analyses .....	71
3.2. SEM observations .....	72
3.2.1. Surface observation of FeSi-x iron powders .....	72
3.2.2. Cross-section observations of FeSi-x iron powders .....	73
3.2.3. Surface observations of FeSi-x filtered precipitates .....	74
3.3. X-ray diffraction and Raman spectroscopy .....	76
3.4. XPS analysis .....	78
3.4.1. Analysis of reference spectra .....	78
3.4.2. Fitting procedure applied to FeSi-x spectra.....	82
3.4.3. Chemical environment and oxidation state of Fe in FeSi-x samples .....	83
<b>4. Discussion</b> .....	<b>85</b>
4.1. Effect of dissolved Si on the nature of corrosion products .....	85
4.2. Effect of [Si] on iron corrosion .....	87
4.2.1. Mass balance calculations.....	88
4.2.2. Total amount of corroded iron .....	90
4.2.3. Distribution of Fe in corrosion products .....	91
<b>5. Conclusions</b> .....	<b>93</b>
<b>References</b> .....	<b>94</b>
<b><u>Chapitre 4</u> : Cinétiques de formation des silicates de fer au cours des expériences de corrosion</b> .....	<b>101</b>
A. <i>Résumé de l'article " Kinetic study of Fe silicates formation during iron corrosion in deaerated and alkaline Si-containing solutions at 50°C"</i> .....	102
B. <i>Article : Kinetic study of Fe silicates formation during iron corrosion in deaerated and alkaline Si-containing solutions at 50°C</i> .....	103
<b>1. Introduction</b> .....	<b>103</b>
<b>2. Materials and Methods</b> .....	<b>105</b>
2.1. Corrosion experiments .....	105
2.2. Periodic analyses of leaching solutions.....	106
<b>3. Results</b> .....	<b>107</b>
3.1. Time evolutions of pH, [Si], and $ncSi_t$ .....	107



## Table des matières

3.2. Time evolution of [Fe] .....	110
<b>4. Discussion.....</b>	<b>111</b>
4.1. Processes associated with Si consumption .....	111
4.2. Mechanism of Fe silicate growth from dissolved species .....	114
4.3. Kinetic modelling of Fe Silicate growth.....	117
4.3.1. Rate-limiting steps assumptions.....	118
4.3.2. Determination of associated rate laws .....	121
4.3.3. Comparison between kinetic models and experimental data .....	122
<b>5. Conclusions .....</b>	<b>128</b>
<b>References .....</b>	<b>129</b>
<b><u>Chapitre 5 : Cinétiques de formation des silicates de fer au cours des expériences de corrosion.....</u></b>	<b>135</b>
<b>1. Cinétiques d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B) en présence du fer .....</b>	<b>138</b>
1.1. Analyse de solution et cinétiques d'altération .....	138
1.2. Caractérisation du solide en fin d'expériences.....	143
1.2.1. Analyses MEB/EDS.....	143
1.2.2. Analyses DRX .....	150
1.2.3. Analyse XPS.....	153
1.3. Discussion .....	156
1.3.1. Comparaison des résultats des expériences simplifiées aux expériences recombinaées .	156
1.3.2. Altération du verre simple CJ1( <sup>10</sup> B) à rapport surfacique $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$ de 1 .....	163
1.3.3. Effet du rapport surfacique fer/verre sur le mécanismes d'altération du verre .....	164
1.4. Conclusions .....	166
<b>2. Cinétique d'altération du verre ISG(<sup>10</sup>B) en présence de fer.....</b>	<b>167</b>
2.1. Analyses de solutions et cinétiques d'altération.....	167
2.2. Caractérisations du solide en fin d'expériences .....	170
2.3. Discussion et comparaison des résultats obtenus pour le verre ISG( <sup>10</sup> B) et le verre CJ1( <sup>10</sup> B)	173
<b>3. Conclusions .....</b>	<b>175</b>
<b>Références .....</b>	<b>177</b>
<b><u>Conclusions et perspectives .....</u></b>	<b>181</b>





## **Introduction**

Depuis les années 80, la France a fait le choix du retraitement du combustible usé issu des 56 réacteurs nucléaires du parc français. Cette étape du cycle du combustible nucléaire conduit à la formation de nouveaux combustibles. Le procédé PUREX permet par extraction chimique de séparer les deux principales composantes du combustible irradié, uranium et plutonium, d'un résidu de produits de fission et d'actinides mineurs considéré comme des déchets. Bien que le volume de ces déchets radioactifs soit significativement réduit par le retraitement, plusieurs tonnes de déchets de haute activité (HA) restent à gérer.

Les déchets HA ne représentent que 0,2 % du volume total des déchets radioactifs produits en France, mais près de 95 % de leur radioactivité totale [1]. La gestion de ces déchets implique des échelles de temps très importantes, en raison des milliers d'années nécessaires à la décroissance de la radioactivité. C'est pourquoi les décisions prises aujourd'hui, auront des répercussions sur de nombreuses générations à venir. Devant un tel enjeu et la dimension éthique qu'il pose, une loi relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs, dite « loi Bataille » est voté en 1991 afin de « *prévenir ou de limiter les charges qui seront supportées par les générations futures* ».

A l'issue de cette loi, l'Andra, agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, est créée. Le choix d'un stockage en formation géologique profonde s'est imposé comme la solution de référence pour la gestion définitive des déchets HA. Plusieurs campagnes de prospections ont été menées afin de définir la formation géologique la plus favorable au stockage profond. En 1998, le site de Bure, dans la Meuse, est choisi pour la construction d'un laboratoire souterrain destiné à l'étude de la faisabilité d'un stockage profond afin de concevoir, à terme, le Centre Industriel de stockage GEOlogique, appelé Cigéo (Figure 1).

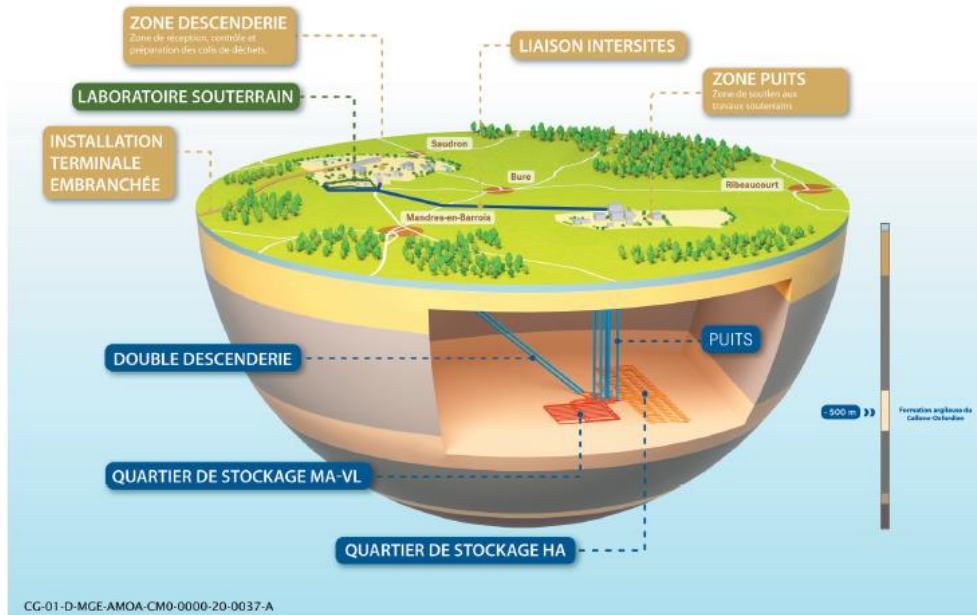


Figure 1. Représentation schématique du centre Cigéo (sous réserve de son autorisation de création) [2].

Le centre Cigéo devra conserver les déchets radioactifs et assurer leur confinement tout le temps nécessaire à la décroissance de leur activité radiologique, soit plusieurs milliers d'années. Ce projet repose sur un concept qui vise à limiter et retarder le relâchement des radionucléides dans l'environnement. Ce concept est composé de (Figure 2):

- Une matrice vitreuse dans laquelle les radioéléments sont incorporés. En plus de ses propriétés de résistance à l'altération, le verre a une structure amorphe lui permettant d'intégrer en son sein une large variété d'éléments chimiques.
- Un conteneur en acier inoxydable dans lequel le verre est coulé, le tout formant le colis primaire.
- Un conteneur de stockage en acier non allié dans lequel chaque colis primaire est placé et dont la fonction est de retarder l'arrivée de l'eau souterraine au contact du verre tant que sa température est supérieure à 50°C pour les déchets moyennement exothermiques (déchets HA0) ou à 70 °C pour les déchets fortement exothermiques (déchets HA1/HA2) [3]. On obtient ainsi le colis de stockage.
- Un chemisage, long tube en acier non allié inséré dans un tunnel creusé dans la roche, appelé « alvéole », dans lequel seront placés, un à un, les colis de stockage. Ce dispositif doit assurer la réversibilité du stockage, à savoir la récupération éventuelle des colis, durant la phase d'exploitation du site d'enfouissement.
- Un matériau de remplissage alcalin injecté entre le chemisage et la paroi de l'alvéole (en abrégé, MREA pour « matériau de remplissage de l'espace annulaire »).

## Introduction

- La formation géologique hôte constituant le dernier rempart avant la biosphère, et le plus robuste du fait de ses propriétés physiques et chimiques. C'est la formation géologique du Callovo- Oxfordien à Bure dans la Meuse qui a été retenue comme formation géologique hôte. Cette couche d'argilites, d'environ 100 mètres d'épaisseur, se trouve à 500 mètres de profondeur.

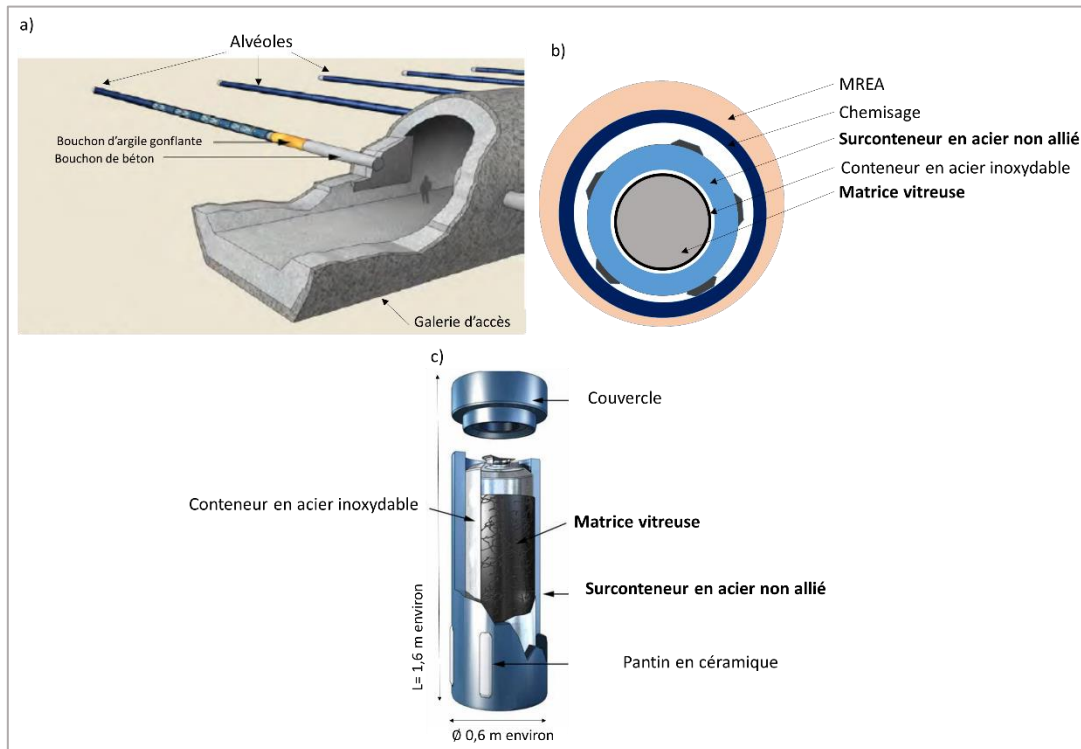


Figure 2. a) Galerie et alvéoles de déchets vitrifiés [4] ; b) Vue en coupe de l'alvéole de déchets vitrifiés [3] ; c) Schéma de principe du colis de stockage des déchets HA (dimension :  $\varnothing \approx 0,6$  m,  $L \approx 1,6$  m) [4].

Après la fermeture des alvéoles, l'argile entourant les colis de stockage se saturera progressivement en eau interstitielle. Après corrosion des barrières métalliques, l'eau arrivera au contact du verre, initiant sa dissolution et la libération des radionucléides qu'il renferme. Garantir la sûreté du stockage passe nécessairement par une compréhension des mécanismes régissant la corrosion des barrières métalliques ainsi que l'altération du verre en milieu aqueux. Ceci permettrait de prévoir l'évolution de ces deux matériaux dans le temps et d'évaluer la capacité de la matrice vitreuse à confiner les radioéléments le temps nécessaire à la décroissance de leur activité radiologique. De plus, la proximité entre le verre de confinement et l'acier du colis de stockage implique une interaction entre ces deux matériaux en solution aqueuse (Figure 2-c). Dès que le verre et l'acier s'altèrent dans un même milieu,

## Introduction

les produits de dégradation solubles de l'un peuvent atteindre l'autre et impacter de ce fait leurs cinétiques d'altération respectives.

Pour cette raison, plusieurs auteurs se sont intéressés à cette problématique, notamment à travers l'étude de l'effet de la corrosion du fer (ou acier) sur l'altération du verre en conditions de stockage [5-10]. Cet effet a été décrit comme augmentant l'altération du verre par la formation d'une phase silicatée riche en fer [9,10]. La plupart de ces travaux ont privilégié la mise en place d'expériences dites « intégrales » où verre, fer (ou acier), argile et eau interstitielle sont mis en jeu dans un même milieu [5-8]. Ces approches expérimentales visent à reproduire les interfaces attendues au sein de l'alvéole HA en conditions réelles du stockage afin de permettre une meilleure analogie avec le cas réel.

Néanmoins, dans les dispositifs expérimentaux choisis, l'altération simultanée du verre et du fer rend difficile l'identification des mécanismes prévalant à l'interface de chaque matériau. D'une part, la complexité des milieux d'altération pourrait empêcher une compréhension fine du rôle joué par chaque paramètre sur l'altération du verre. D'autre part, bien que la formation des silicates de fer ait été présentée comme jouant un rôle important dans les mécanismes d'altération du verre en présence de fer, ainsi que dans ceux de la corrosion du fer en présence d'argilite, des questionnements demeurent quant aux conditions et aux cinétiques de formation de ses phases.

L'objectif de ces travaux est donc d'apporter de nouveaux éléments de compréhension relatifs aux mécanismes réactionnels régissant les interactions entre le verre de confinement et l'acier du conteneur de stockage<sup>1</sup> en condition de stockage géologique. Cette étude se base sur la décomposition du système réel et complexe « verre-acier-solution altérante » en systèmes d'études modèles. Un premier système dit « simplifié », mettant en contact une poudre de fer et une solution enrichie en  $H_4SiO_4$ , permettra dans un premier temps l'étude de l'effet du silicium sur la corrosion du fer. Cette étude permettra également de dégager des nouvelles connaissances quant aux mécanismes de formation des silicates de fer au cours de ce phénomène de corrosion. Un système plus complexe sera ensuite expérimenté, plaçant d'abord le fer en interaction avec un verre simple à trois oxydes (verre CJ1), puis avec un verre plus complexe à six oxydes classiquement utilisé pour les études de comportement à long terme (verre ISG).

Ainsi, le **chapitre 1** permettra de fournir les éléments bibliographiques nécessaires à la compréhension des enjeux de la thèse et des objectifs poursuivis dans ces travaux. Un rappel

---

<sup>1</sup> Note : le conteneur en acier inoxydable de faible épaisseur n'est pas considéré comme ayant un effet barrière entre les déchets radioactifs et l'environnement [11]. Cependant, les espèces issues de sa dégradation, et notamment le fer, pourraient évidemment influencer l'altération de la matrice vitreuse.

## *Introduction*

des connaissances concernant les mécanismes d'altération des verres, de corrosion des aciers ainsi que des mécanismes intervenant lors de l'interaction entre ces deux matériaux y est présentée.

Le **chapitre 2** présentera les matériaux, les dispositifs expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

Les résultats des caractérisations permettant d'obtenir une description des produits de corrosion, notamment des silicates de fer, se formant à la suite des expériences de corrosion du fer en solution enrichie en  $H_4SiO_4$ , seront exposés dans le **chapitre 3**. Un bilan de matière y est dressé afin d'évaluer l'effet de la concentration en Si sur la corrosion du fer à l'issue des expériences.

Par la suite, le **chapitre 4** s'articulera autour de l'étude de la cinétique de formation des silicates de fer au cours des expériences de corrosion du fer en présence de  $H_4SiO_4$ . Un mécanisme réactionnel décrivant la formation de ces silicates sera proposé et permettra de construire un modèle cinétique rendant compte des données expérimentales collectées au cours de ces expériences.

Le **chapitre 5** présentera les résultats obtenus pour le système mettant en interaction le fer avec les verres CJ1 et ISG. En plus d'avoir permis de dissocier pour la première fois l'effet du fer de l'effet du pH, ces expériences ont également mis en évidence le lien entre le flux de fer arrivant au contact du verre et la cinétique d'altération des verres.



## Références

- [1] Andra, Projet Cigéo, Centre industriel de stockage réversible profond de déchets radioactifs en Meuse/Haute-Marne, Document 568F, DDP/DIDICOM/20-0002 (Mai 2020).
- [2] Dossier d'enquête publique préalable à la déclaration d'utilité publique au centre de stockage Cigéo, Pièce 0-Présentation non technique du centre de stockage Cigéo, Andra, (2021)
- [3] Andra, Dossier d'option de sûreté- Partie après fermeture, Document G-TE-D-NTE-AMOA-SR2-0000-15-0062/A (Avril 2016).
- [4] D. Crusset, Y. Linard, C. Martin, N. Michau, S. Necib, S. Schumacher, Synthèse et bilan des travaux du groupement de laboratoires Verre-Fer-Argiles 2006-2014, Rapport Andra (2015).
- [5] De Combarieu, M.L. Schlegel, D. Neff, E. Foy, D. Vantelon, P. Barboux, S. Gin, Glass–iron–clay interactions in a radioactive waste geological disposal: an integrated laboratory scale experiment. *Appl. Geochem.* 26 (2011) 65–79. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.004>.
- [6] M. L. Schlegel, C. Martin, F. Brucker, C. Bataillon, C. Blanc, M. Chorro, P. Jollivet, Alteration of nuclear glass in contact with iron and claystone at 90 °C under anoxic conditions: Characterization of the alteration products after two years of interaction, *Appl. Geochem.* 70 (2016) 27-42. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.04.009>.
- [7] C. Carriere, D. Neff, E. Foy, C. Martin, Y. Linard, N. Michau, J. Dynes, P. Dillmann, Influence of iron corrosion on nuclear glass alteration processes: nanoscale investigations of the iron-bearing phases, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 52 (sup1) (2017) 166-172. DOI:10.1080/1478422X.2017.1306962.
- [8] P. Dillmann, S. Gin, D. Neff, L. Gentaz, D. Rebiscoul, Effect of natural and synthetic iron corrosion products on silicate glass alteration processes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 172 (2016) 287-305. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.09.033>.
- [9] 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. Geochem.* 82 (2017) 119-133. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.04.010>.
- [10] M. Brossel, L. Marchetti, P. Jollivet, M. L. Schlegel, About the role of iron on glass alteration kinetics: implications for nuclear waste disposal, *J. Nuclear Mat.* (2021), submitted.
- [] Dossier 2005 – Andra research on the geological disposal of high-level long-lived radioactive waste – Results and perspectives, Report Series, Andra, Châtenay-Malabry (2005).





# Chapitre 1

## Etude Bibliographique

<b>1. Altération des verres borosilicatés en solution aqueuse</b> .....	<b>10</b>
1.1. Structure du verre borosilicaté .....	10
1.2. Mécanismes et cinétiques d'altération des verres borosilicatés en solution aqueuse .	11
1.2.1. Régime de vitesse initiale .....	11
1.2.2. Régime de chute de vitesse .....	13
1.2.3. Régime de vitesse résiduelle .....	14
<b>2. Corrosion des aciers non alliés</b> .....	<b>16</b>
2.1. Aciers non alliés envisagés .....	16
2.2. Conditions d'environnement du stockage.....	17
2.3. Aspects thermodynamiques de la corrosion des aciers.....	18
2.4. Aspects cinétiques de la corrosion des aciers.....	20
2.5. Interactions fer-argiles.....	21
<b>3. Etat des connaissances sur les interactions entre le verre nucléaire et l'acier du colis de stockage</b> .....	<b>23</b>
3.1. Sorption du Si sur les produits de corrosion .....	23
3.2. Précipitation des silicates de fer .....	25
3.2.1. Identification et caractérisation des silicates de fer .....	26
3.2.2. Mécanismes mettant en jeu les silicates de fer .....	29
<b>4. Bilan et démarche adoptée</b> .....	<b>31</b>
<b>Références</b> .....	<b>34</b>

Ce premier chapitre a pour objectif de fournir l'ensemble des informations nécessaires à la compréhension des objectifs poursuivis et de la démarche adoptée dans cette étude.

Dans cette optique, la première partie de ce chapitre présente une revue détaillée des phénoménologies et des mécanismes ayant lieu lors de l'altération du verre en solution aqueuse. Les aspects thermodynamiques et cinétiques liés à la corrosion de l'acier en général et du fer en particulier sont décrits dans la seconde partie. Le comportement de ce matériau en condition de stockage y est aussi présenté. La troisième partie propose une revue des travaux effectués sur l'étude de l'interaction verre-fer. Celle-ci est particulièrement développée afin de dégager les différentes phénoménologies observées dans les précédents travaux et discuter les conclusions qui y ont été proposées. A l'issue de cette partie, un bilan est présenté soulignant les limites des systèmes précédemment étudiés afin d'introduire la démarche proposée pour cette thèse.

### **1. Altération des verres borosilicatés en solution aqueuse**

Le verre est un matériau non cristallin qui conserve, à l'état solide, le désordre structural du liquide que l'on appelle « état vitreux » [1]. Ainsi, le verre ne présente pas d'ordre à longue distance détectable par diffraction des rayons X. En raison de sa structure amorphe, il permet d'incorporer, dans une matrice homogène, une large variété d'éléments chimiques, tels que les produits de fission et actinides mineurs issus du retraitement du combustible usé. Ce sont plus particulièrement les verres borosilicatés qui ont été choisis comme matrice de confinement de référence pour les déchets radioactifs dans plusieurs pays [2-5].

#### 1.1. Structure du verre borosilicaté

La structure du réseau vitreux est présentée comme un ensemble d'oxydes dont la distorsion des angles de liaison conduit à un arrangement non périodique et non symétrique des unités structurales, ce qui donne lieu à un réseau aléatoire [1] (Figure 1). Les atomes autres que l'oxygène présents dans le réseau vitreux peuvent être divisés en trois catégories principales. Les atomes pouvant former eux-mêmes le réseau et sont ainsi appelés « formateurs de réseau », tels que Si, Ge, B, As et P. Ceux pouvant entrer dans le réseau par substitution, mais incapables de former à eux seuls un réseau, sont appelés « éléments intermédiaires », comme Al et Zr. Ces deux catégories d'éléments forment des liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène. Chaque atome d'oxygène lié à deux atomes formateurs ou intermédiaires est appelé « oxygène pontant ». La dernière catégorie est celle des modificateurs de réseaux. Ces derniers se placent dans des sites interstitiels du réseau vitreux et leur incorporation conduit à une modification et à une transformation significative de la structure du verre. En effet, les modificateurs de réseaux, généralement des alcalins ou des alcalino-terreux, forment

avec les atomes d'oxygènes des liaisons à caractère ionique. Ainsi, leur incorporation dans le réseau transforme des oxygènes pontant en oxygènes non pontant et conduit à une dépolymérisation du réseau [1, 4-6,]. Cette différence de type de liaison dans le réseau vitreux est responsable du comportement complexe des verres à la lixiviation mais elle explique les faibles vitesses de lixiviation dans certaines gammes de compositions, raison pour laquelle le verre est un matériau de choix pour le confinement des déchets radioactifs [2].

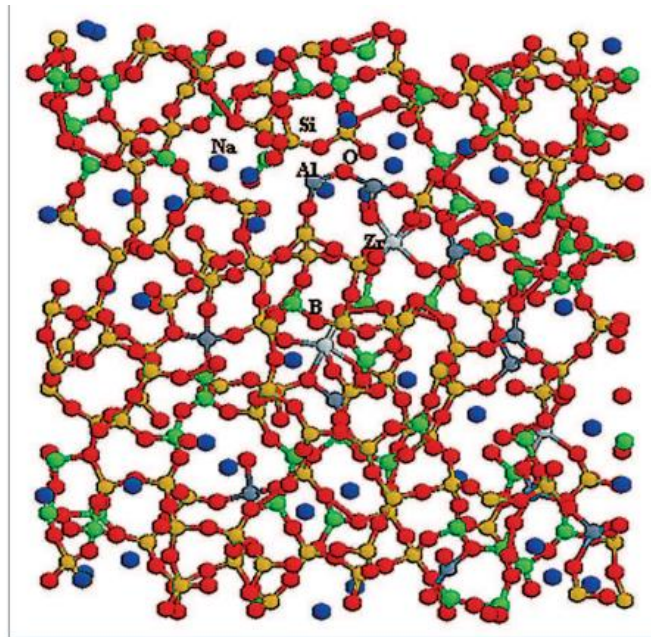


Figure 1. Tranche de 5 Å d'épaisseur d'un verre de 5 oxydes simulé. Si: or, O: rouge, B: vert, Na: bleu, Zr: gris clair, Al: gris foncé [7].

## 1.2. Mécanismes et cinétiques d'altération des verres borosilicatés en solution aqueuse

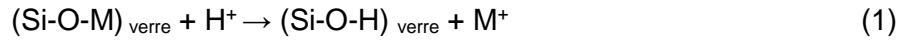
Quand l'eau souterraine arrive au contact du verre, celui-ci s'altère selon une cinétique schématiquement composée de trois étapes : une première phase durant laquelle la vitesse d'altération est maximale, suivi d'une phase caractérisée par une chute de la vitesse d'altération avant de laisser place à la dernière phase où la vitesse est dite résiduelle, car inférieure de plusieurs ordres de grandeur à la vitesse initiale. Ces trois phases sont généralement associées à différents mécanismes d'altération, à savoir l'interdiffusion, l'hydrolyse du réseau vitreux puis la formation d'une pellicule d'altération par recondensation et précipitation.

### 1.2.1. Régime de vitesse initiale

Le début de l'altération met en jeu deux mécanismes prédominants à tours de rôle : l'interdiffusion et l'hydrolyse.

## Chapitre 1

L'*interdiffusion* est le mécanisme qui prédomine aux premiers temps de l'altération. Il se déroule en trois temps. D'abord, il y a adsorption du proton à la surface du verre (hydratation), suivi de sa pénétration et de sa diffusion au sein du réseau vitreux. Ensuite, a lieu une réaction de type (1), qui conduit au passage en solution des alcalins (M) par diffusion au sein du réseau vitreux [4, 8-9].



Ce processus correspond à un échange ionique entre les ions  $\text{H}^+$  et/ou  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la solution aqueuse et les modificateurs du réseau vitreux [5] et s'accompagne par conséquent d'une augmentation de pH. Les échanges ioniques entre alcalins du verre et espèces protonées de la solution conduisent à la formation d'une couche de verre hydratée [10]. Plus cette zone de verre hydratée se développe, plus la diffusion des espèces dans cette couche est ralentie. En raison de l'augmentation de l'épaisseur, l'évolution du flux des espèces diffusantes est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée du temps ce qui nous amène à décrire la vitesse d'interdiffusion suivant une loi en  $1/\sqrt{t}$  [10-11].

Le mécanisme d'interdiffusion est ainsi rapidement masqué par l'hydrolyse du réseau vitreux, qui correspond à la rupture des liaisons Si-O-X selon l'équation (2) :



Il s'agit d'une attaque nucléophile des liaisons Si-O-X (X= Si, B, Zr, Al par exemple) par les groupements hydroxydes. Selon la nature et la force de ces liaisons, l'hydrolyse des différentes liaisons du réseau ne se fait pas à la même vitesse ; celle des liaisons les plus stables limite l'hydrolyse du matériau dans son ensemble. C'est notamment le cas des liaisons Si-O-Si, Si-O-Al et Si-O-Zr. En considérant un réseau vitreux comme majoritairement constitué de liaisons Si-O-Si, la rupture des liaisons pontantes entourant l'atome de silicium conduit à la libération de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . L'hydrolyse entraîne donc l'augmentation de l'activité de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  en solution tout en formant une pellicule d'altération contenant les éléments peu solubles du réseau vitreux (zirconium, aluminium) ainsi que du silicium.

Dans le modèle proposé par Grambow [12], la réaction de dissolution du verre est résumée par la réaction suivante (3):



La loi cinétique utilisée pour décrire cette réaction est dérivée de celle proposée par Aagard et Helgeson pour la dissolution des minéraux silicatés [13] et appliquée par Grambow dans le cas des verres nucléaires (4) :

$$r = k^+ (a_{H^+})^n e^{-Ea/RT} \left(1 - \frac{a_{H_4SiO_4}^{sol}}{a_{H_4SiO_4}^{sat}}\right) \quad (4)$$

Avec:

- $k^+$  : constante cinétique en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
- $a_{H^+}$  : l'activité en  $H^+$  en solution,
- $n$  : le coefficient de dépendance au pH de la réaction,
- $Ea$  : l'énergie d'activation en  $\text{J.mol}^{-1}$ ,
- $a_{H_4SiO_4}^{sol}$  et  $a_{H_4SiO_4}^{sat}$  : les activités de  $H_4SiO_4$  respectivement en solution et à saturation.
- $R$  = constante des gaz parfaits valant  $8,314 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$
- $T$  = température absolue en K

Cette loi suggère que l'altération d'un verre borosilicaté, si on l'assimile à de la silice amorphe  $SiO_2$ , peut être simplement exprimée avec un terme de dépendance au pH et à la température, et un terme d'écart à l'équilibre par rapport à l'espèce  $H_4SiO_4$  [9, 14, 4].

Tant que les conditions de saturation vis-à-vis de  $SiO_2$  ne sont pas encore atteintes et qu'il n'y a pas de rétroaction des espèces aqueuses sur la cinétique d'hydrolyse pouvant aboutir à la formation d'un gel passivant, le régime de vitesse initiale se maintient [15]. La vitesse initiale loin de la saturation dépend essentiellement du pH et de la température [11] et s'écrit alors :

$$r = k^+ (a_{H^+})^n e^{-Ea/RT} \quad (5)$$

La cinétique d'hydrolyse dépend également, mais dans une moindre mesure, des concentrations en solution de certains ions [16].

### 1.2.2. Régime de chute de vitesse

Le régime de chute de vitesse est un régime de vitesse transitoire intervenant après le régime de vitesse initiale d'altération. Selon la loi cinétique (4) proposée par Grambow, l'augmentation de l'activité en acide orthosilicique en solution est responsable du régime de chute de vitesse. Mais cette diminution d'affinité réactionnelle ne permet pas à elle seule d'expliquer ce régime. Le régime de chute de vitesse est dû à la formation d'un gel dense et passivant limitant le transport des espèces hydrogénées vers les fronts d'altération [8,17-18]. Lorsque les concentrations des espèces dissoutes résultant de l'altération du verre augmentent globalement dans la solution ou localement dans les porosités de la pellicule d'altération, il y a précipitation de nouvelles phases solides à la surface du gel ou au sein de ses porosités [8,19]. Ceci conduit à la densification du gel et à une fermeture de ses porosités [21]. Le réseau du gel continue à se réorganiser en condition de saturation [21] ce



qui contribue également à la modification de ses propriétés de transport et par conséquent à ses propriétés passivantes.

Selon les conditions d'altération ou la nature du verre, la formation d'un gel dense et passivant et par conséquent la chute de vitesse peuvent être retardées. La présence de certains cations en solution peut conduire à la formation de phases cristallisées à l'interface gel/solution [22-24]. La formation de certaines de ces phases, comme les silicates de fer, peut retarder la saturation de la solution vis-à-vis des pôles constituant le gel et entretenir l'altération du verre à une vitesse élevée [25-27]. Ces phases peuvent par ailleurs précipiter dans la porosité du gel et empêcher de ce fait sa maturation et sa densification ou « puiser » dans le silicium formant la structure du gel [20,27-28]. La formation de ces phases contribue également à l'altération en modifiant l'évolution du pH de la solution [23, 29].

### 1.2.3. Régime de vitesse résiduelle

Après la chute de vitesse, l'altération du verre atteint un régime dit de vitesse résiduelle. Suivant le contexte et les auteurs, le terme a deux sens différents, on distingue :

1. La vitesse **prédite** à long terme dans l'environnement **ouvert** du stockage géologique en interaction avec les matériaux d'environnement.
2. La vitesse **mesurée** au laboratoire sur des temps longs lors de l'altération en système **fermé**, généralement en eau initialement pure. Il s'agit, suivant les verres et les échéances de temps considérées, d'un **régime de vitesse** où la vitesse décroît continuellement ou se maintient à une valeur constante.

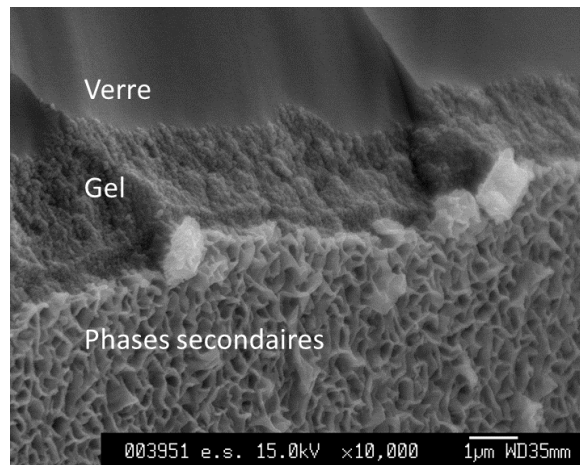
Dans la première acception, la vitesse d'altération peut prendre n'importe quelle valeur inférieure à la vitesse initiale et subir l'influence d'un grand nombre de mécanismes, dont l'évacuation des ions issus du verre par diffusion dans la solution et leur consommation par les matériaux de l'environnement. Dans la seconde acception, il s'agit des vitesses les plus faibles mesurées au laboratoire. Leur ordre de grandeur est de quelques nm/an, environ quatre ordres de grandeur inférieur à la vitesse initiale.

Dans ce chapitre, le terme de vitesse résiduelle désigne la seconde acception.

Deux principaux mécanismes semblent être à l'origine de ce régime de vitesse : la limitation de la diffusion à travers la couche passive formée (coefficients de diffusion apparents de l'ordre de  $10^{-21}$  à  $10^{-24}$  m<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup> [20]), et la précipitation de phases secondaires à la surface du gel (Figure 2) [9, 18, 30]. La formation de ces phases peut avoir, ou non, un effet conséquent sur l'altération du verre, selon les conditions expérimentales et la nature du verre [31]. Dans certaines conditions de pH, la formation de zéolithes par un processus de germination-

## Chapitre 1

croissance peut même conduire à des reprises d'altération [32]. Dans d'autres conditions de pH, il a été démontré que la précipitation de certains phyllosilicates permet l'atteinte du régime de vitesse résiduelle [31, 33].



*Figure 2. Image au microscope électronique à balayage d'une pastille du verre SON68<sup>1</sup>, altéré durant 111 jours en eau initialement pure et à 150 °C. Cette image en semi-profil permet de distinguer successivement la couche externe de phases secondaires précipitées à partir de la solution, le gel et le verre sain sous-jacent [32].*

En conclusion, l'altération du verre est un phénomène complexe faisant intervenir différents processus (Figure 3) qui peuvent se succéder ou avoir lieu simultanément.

---

<sup>1</sup> Le verre SON68 est le simulant inactif de référence du verre nucléaire français R7T7 et qui a été historiquement le plus étudié.

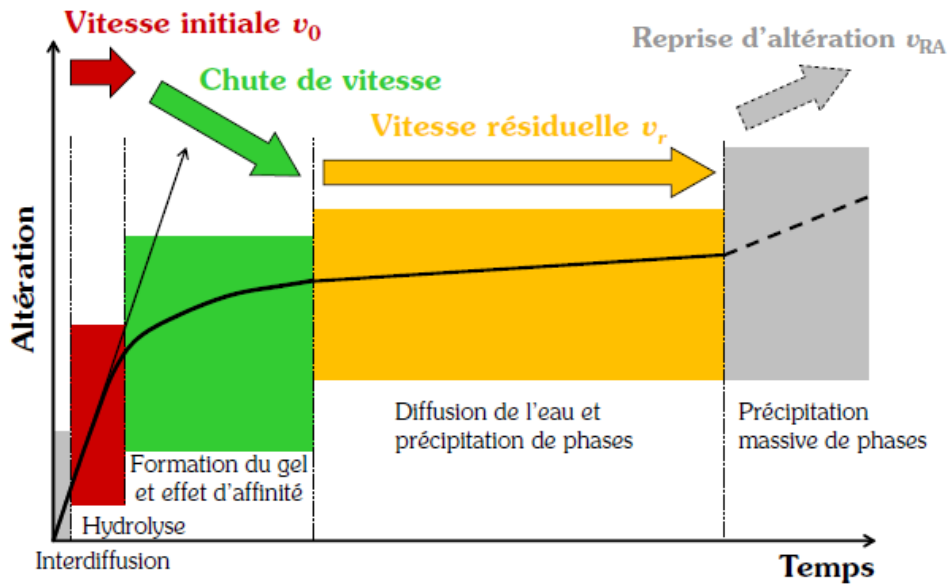


Figure 3. Représentation schématique des étapes cinétiques de l'altération d'un verre silicaté [5].

## 2. Corrosion des aciers non alliés

Le conteneur de stockage envisagé dans le concept du stockage des déchets HA doit empêcher l'arrivée de l'eau au contact du verre, tant que la température de celui-ci est supérieure à 50°C ou à 70°C selon l'exothermicité des déchets [34-35]. Pour assurer cette fonction, le matériau choisi doit résister à la corrosion pendant la durée nécessaire à la décroissance de la température du colis, une durée estimée par l'Andra à centaines d'années [34]. C'est l'acier non allié à bas carbone qui a été choisi comme matériau du conteneur de stockage [36]. Ce choix est principalement justifié par le mode de corrosion des aciers. En effet, la corrosion attendue devrait être généralisée, ce qui rend la modélisation et l'extrapolation sur le long terme plus simple et plus prédictible par rapport aux processus de corrosion localisées intervenant pour certains alliages passivables. En ce qui concerne le conteneur primaire où le verre sera coulé, il sera en acier inoxydable : l'Andra ne lui assigne aucune fonction de barrière [35].

### 2.1. Aciers non alliés envisagés

L'acier est un alliage de fer contenant moins de 2% de carbone. Un acier est dit non ou faiblement allié lorsque le pourcentage des éléments d'addition, autre que le carbone, ne dépasse pas 5% du mélange [37-38]. On désigne plus précisément par « acier non allié », un acier dont les teneurs en éléments d'alliage, à l'exception du carbone, sont inférieures à 1,65% pour le manganèse, à 0,50% pour le silicium, et à des valeurs plus faibles, toutes inférieures à 0,40% pour les autres éléments (norme NF EN 10.020).

Tableau 1. Composition chimique des aciers P285 NH et API 5L X65 en pourcentage massique [39-40].

	API 5L X65	P285 NH
<b>C</b>	0.041	0.15
<b>Si</b>	0.33	0.25
<b>Mn</b>	1.33	1.03
<b>Ni</b>	0.041	0.067
<b>P</b>	0.009	0.006
<b>S</b>	0.002	0.001
<b>Cr</b>	0.056	0.081
<b>Mo</b>	0.015	0.021
<b>Cu</b>	0.029	0.073
<b>Nb</b>	0.042	-
<b>Ti</b>	0.016	-
<b>V</b>	< 0.005	-
<b>Fe</b>	98.09	98.32

Le choix de la nuance des aciers utilisés pour la fabrication des conteneurs de stockage et du chemisage a fait l'objet de plusieurs études et semble s'être arrêté sur les aciers P285 NH et API 5L X65 comme matériaux de références utilisés respectivement pour le conteneur de stockage et le chemisage. Ces deux aciers ont été choisis en raison de leur bonne résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte, phénomène qui n'est pas écarté, à ce jour, sur le long terme. Le tableau 1 présente la composition de ces deux aciers [39-40].

## 2.2. Conditions d'environnement du stockage

Il est attendu que la période d'exploitation du stockage durant laquelle l'environnement est oxydant soit relativement courte eu égard aux échelles de temps concernées. Dès la fermeture des alvéoles, l'oxygène présent sera (plus ou moins) rapidement consommé et le milieu sera anoxique durant les milliers d'années qui suivront. Durant la période aérobie, des capots d'étanchéité seront placés à l'entrée de l'alvéole. De plus, depuis 2015, l'Andra prévoit l'injection d'un matériau de remplissage à base cimentaire entre la paroi des alvéoles et le chemisage. Ce matériau de remplissage de l'espace annulaire (MREA) doit neutraliser la perturbation acide transitoire générée par l'oxydation des pyrites de l'argilite afin d'éviter une corrosion très rapide du chemisage de l'alvéole. Ainsi la conception du stockage devrait limiter l'entrée d'O<sub>2</sub> afin de favoriser une corrosion des conteneurs de stockage essentiellement en milieu anoxique. Après saturation de l'argilite du Callovo-Oxfordien, la composition et le pH de la solution porale seront variables au cours du temps. Plusieurs solutions type sont étudiées

## Chapitre 1

par l'Andra, dont la composition devrait refléter la nature de l'eau porale provenant de la roche et traversant le MREA à différents termes.

En ce qui concerne la température, elle sera inférieure à 90°C [41]. La mise en place des colis de stockage dans les alvéoles induira d'abord une augmentation de la température dans la partie utile de l'alvéole jusqu'à 90°C, puis, la décroissance de la chaleur émise par le colis induira une diminution des températures jusqu'aux températures géothermales (22°C). Le pH, quant à lui sera contrôlé par le milieu entre la valeur imposée sur le long terme par l'eau porale du Cox (pH 7) et celle imposée de façon transitoire par le MREA (pH  $\geq 10,7$  à 20°C, variable selon la composition proposée pour le MREA).

La température, le pH et les conditions d'oxydoréduction sont des paramètres importants car ils peuvent non seulement influencer les cinétiques mais aussi la stabilité des produits de corrosion susceptibles d'être formés. Par ailleurs, ces paramètres peuvent varier pendant la durée de la corrosion métallique en raison de l'effet des produits de corrosion, du pH et du changement de l'état redox induit par la corrosion métallique [42].

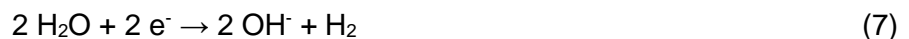
### 2.3. Aspects thermodynamiques de la corrosion des aciers

La corrosion est un phénomène électrochimique impliquant deux demi-réactions, la réaction anodique qui libère des électrons et la réaction cathodique qui consomme ces mêmes électrons. Dans les conditions d'anoxie du stockage, les deux principaux couples d'oxydo-réduction en présence sont H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> et Fe<sup>2+</sup>/Fe. Ainsi, en condition de stockage, la corrosion du fer est entretenue par la réaction de réduction de l'eau.

Le fer s'oxyde selon la réaction anodique suivante :



En milieu neutre ou basique, l'eau se réduit selon la réaction cathodique suivante :



La réaction d'oxydoréduction résultante est la suivante :



Les potentiels d'équilibre des couples redox H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> et Fe<sup>2+</sup>/Fe, exprimés par la relation de Nernst, s'écrivent :

$$E_{\text{eq}}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{RT}{nF} \log(a(\text{Fe}^{2+})) \quad (9)$$

$$E_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) + \frac{RT}{nF} \log(P(\text{H}_2) a(\text{OH}^-)^2) \quad (10)$$

## Chapitre 1

Avec :

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V / ESH}$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V / ESH}$$

$a(\text{Fe}^{2+})$ ,  $a(\text{OH}^-)$  = activités des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$

$P(\text{H}_2)$  = Pression partielle de  $\text{H}_2$

Connaissant les données thermodynamiques des espèces électro-actives en présence, il est possible de tracer un diagramme d'équilibre potentiel-pH, aussi appelé diagramme de Pourbaix. La prévision thermodynamique du comportement du fer au contact d'une solution aqueuse désoxygénée est déduite de la superposition des diagrammes E-pH de l'eau et du fer. Le diagramme de Pourbaix est tracé, dans le cas particulier où l'activité de l'ion dissous est égale à  $10^{-6}$ , à l'aide du logiciel Chess, en utilisant la base de données ThermochimieV9 [43]. Les espèces dissoutes considérées sont :  $\text{FeOH}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ .

Le diagramme obtenu est présenté à la Figure 4.

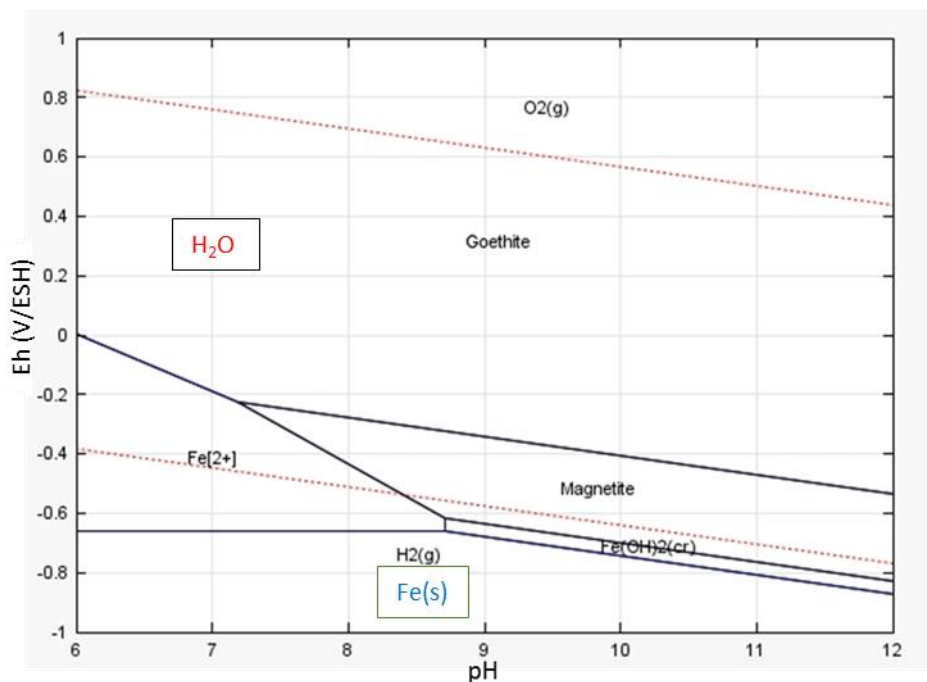


Figure 4. Diagramme de Pourbaix du fer à 50°C avec  $[\text{Fe}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les pointillés en rouge délimitent le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

Cette superposition montre que le potentiel d'équilibre du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  est à tout pH supérieur à celui du couple  $\text{Fe}(\text{ox})/\text{Fe}$  dans lequel le composé  $\text{Fe}(\text{ox})$  est, selon la valeur du pH et du potentiel,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2$  ou  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  (magnétite). Le fer n'est pas thermodynamiquement

## Chapitre 1

stable en milieu aqueux et réagit spontanément avec l'eau, ce qui conduit à la corrosion, à tout pH, même en absence d'oxygène.

Lorsque le métal se corrode dans l'eau en condition anoxique, pour des pH supérieurs à 8,5 et pour la concentration de  $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>, la magnétite se forme. Cet oxyde peut dans certains cas recouvrir progressivement la surface du fer en l'isolant de la solution. On parle de « passivation » lorsqu'il se forme à la surface du métal une couche d'oxyde parfaitement couvrante et qui isole totalement la surface du fer de la solution, conduisant à une diminution de plusieurs ordres de grandeurs de la vitesse de corrosion. Dans d'autres cas, l'oxyde formé est inhomogène ou perméable aux espèces oxydantes. La couche peut aussi ne pas adhérer à la surface du métal et s'en détacher.

La corrosion peut alors se poursuivre avec une chute de vitesse moins marquée. On parle alors simplement de couche « protectrice ».

Si les diagrammes E-pH sont une aide précieuse à la compréhension des phénomènes de corrosion, ils ne permettent ni d'estimer la vitesse de corrosion d'un métal au contact d'une solution, ni de prédire la morphologie, localisée ou uniforme, de l'attaque du métal. De plus, ces diagrammes ne prennent pas en compte les cinétiques de formations des différentes phases et ne tiennent compte que des phases les plus stables thermodynamiquement.

Enfin, dans un milieu carbonaté et silicaté contenant également les sulfates, des sulfures et des chlorures comme le milieu du stockage géologique, des produits de corrosion autres que ceux évoqués dans ce paragraphe sont susceptibles de se former. La nature de ces produits de corrosion, leurs conditions de formation et leurs effets sur la cinétique de corrosion des aciers sont présentés ultérieurement.

### 2.4. Aspects cinétiques de la corrosion des aciers

Une des raisons du choix de l'acier comme matériau du conteneur de stockage est sa tendance à subir le plus communément une corrosion généralisée. Une corrosion est dite généralisée lorsque l'environnement a un effet homogène sur toute la surface du métal, et qu'aucun site réactionnel n'est localisé. Le calcul de vitesse de dissolution du conteneur de stockage est donc basé sur une corrosion généralisée de l'acier en conditions anoxiques, estimée par l'Andra à quelques micromètres par an. A cette vitesse de corrosion, l'intégrité du conteneur de stockage est censée être assurée durant toute la période de décroissance thermique.

Des essais menés par Bataillon et al. [44] sur l'acier X38 ont été effectués en eau synthétique représentative du fluide poral du Callovo-Oxfordien et en conditions réductrices. Ces essais ont permis un suivi corrosimétrique de l'acier par spectrométrie d'impédance électrochimique.

## Chapitre 1

Cette méthode permet de mesurer la résistance au transfert de charges, qui est inversement proportionnelle à la densité du courant de corrosion. Plus cette résistance est élevée plus la densité de courant de corrosion est faible donc moins la corrosion est importante. Le résultat de ces travaux a montré que cette densité de courant diminuait et devenait quasi-stationnaire avec le temps. Dans les conditions appliquées, la vitesse de corrosion a diminué considérablement au bout d'une centaine d'heures. Ce phénomène est attribué à la formation d'une couche de produits de corrosion à l'interface métal/argile.

Parmi d'autres modèles, un modèle cinétique décrivant la corrosion du fer et la croissance d'une couche d'oxyde de type spinelle à sa surface en conditions anoxiques a été proposé par Bataillon et al. en 2010 [42]. Un mécanisme réactionnel décrivant la formation de cette couche y est présenté en détail. Selon ce mécanisme, la vitesse de corrosion du fer serait limitée par la diffusion à l'état solide des lacunes d'oxygène au travers de la couche d'oxyde formée.

Plus cette couche est épaisse plus les flux sont faibles et plus la densité du courant de corrosion est faible.

En conclusion, le mécanisme proposé permet de rendre compte de l'origine cinétique du ralentissement de vitesse observé pour les aciers du conteneur de stockage.

### 2.5. Interactions fer/argile

Afin de comprendre les interactions entre les aciers prévus en contexte de stockage géologique et les argiles présents dans la couche du COx, plusieurs études ont été effectuées. Certaines de ces études avaient pour objectif d'étudier la corrosion des aciers, alors que d'autres se sont plutôt intéressées au comportement des argiles en présence de fer. L'acier a été mis en contact avec l'argilite du Callovo-Oxfordien saturée en eau porale [45-47], au contact d'une eau carbonatée [48-49] ou encore dans une solution saline [50]. Dans d'autres expériences, le fer et une phase argileuse spécifique, la kaolinite, ont été mis en contact [51-52] afin de spécifier certains mécanismes à l'origine de l'interaction entre le fer et un minéral argileux.

Dans toutes les expériences menées au contact de l'argilite du COx dans une eau saturée, la surface de l'acier caractérisée à l'issue des expériences est recouverte d'une couche complexe de produits de corrosion. Cette couche est essentiellement composée de magnétite recouverte d'une couche de silicate de fer [51-53] elle-même recouverte d'une couche de sidérite calcifiée. La Figure 5 schématise en coupe la structure stratifiée des produits de corrosion dans le cas d'un échantillon de fer corrodé [54].

Cette couche de produits de corrosion semble agir comme une barrière protectrice à l'origine de l'établissement de régimes de corrosion très lents. En effet, un suivi cinétique a été effectué



par Martin et al. [47] et a permis de mettre en évidence une diminution de la vitesse de corrosion, estimée à 3  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Dans ces conditions et bien que la vitesse de corrosion du fer est décrite comme plus importante en milieu argilite qu'en eau pure [53], la formation d'une couche de produits de corrosion protectrice conduit à l'observation d'une chute de vitesse [51] (Cf. le mécanisme proposé par Bataillon et al. 2010 [42]).

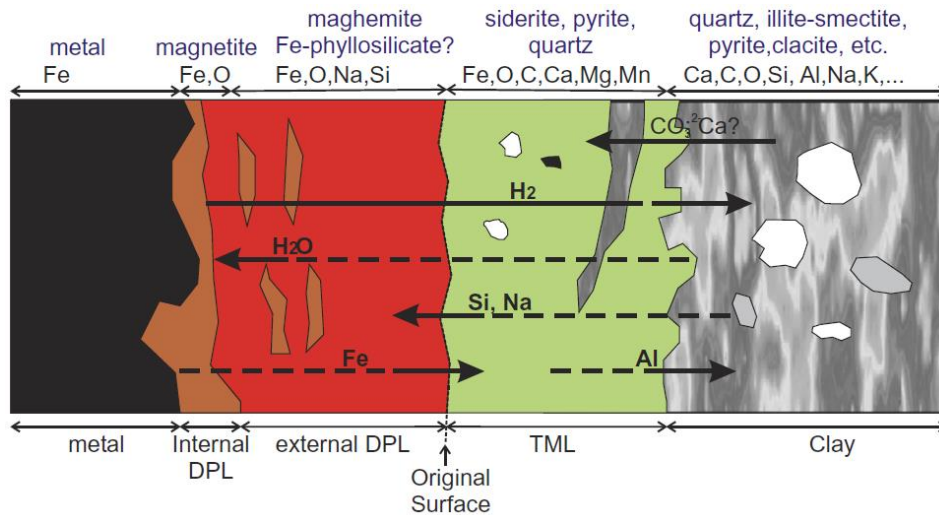


Figure 5. Représentation schématique des transferts d'éléments à l'interface corrodée métal/argilite. Les éléments principaux (en noir) et les principales phases minérales (en bleu) sont indiqués en haut du schéma. Les différentes parties morphologiques sont indiquées en bas [54].

Afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la corrosion des aciers dans les conditions expérimentales d'intérêt, des expériences où la corrosion du fer est activée par polarisation anodique ont été réalisées. Ces expériences ont conduit à la formation de couches de produits de corrosion hétérogènes à la surface du métal [47, 49]. Cette hétérogénéité, qui découle probablement de celle de l'argilite, est souvent associée à des phénomènes de corrosion localisée car elle favorise la persistance d'effets galvaniques [49]. De nombreuses phases sont en effet susceptibles de se former suite à des variations mêmes légères des concentrations en carbonate, en sulfure, ou du pH, à l'interface métal/milieu : chukanovite, sidérite, magnétite et mackinawite notamment [48,49]. Certaines phases sont des conducteurs électroniques (magnétite, mackinawite) et c'est leur présence au sein d'une couche hétérogène qui peut favoriser des couplages galvaniques. Un faciès hétérogène et des taux de corrosion plus élevés ont aussi été observés lors d'expériences de corrosion libre du fer en milieu argilite [45,49]. Dans un cas [45], les conditions opératoires étaient instables et une fluctuation importante de la température était observée. Les taux de corrosion plus importants ont été aussi expliqués par un couplage galvanique induit par l'hétérogénéité du faciès de corrosion.

Une fois l'acier du conteneur de stockage corrodé, l'eau arrivera au contact du verre et des interactions verre-acier interviendront. La section 3 ci-dessous présente ainsi l'état des connaissances sur ces interactions.

### 3. Etat des connaissances sur les interactions entre le verre nucléaire et l'acier du colis de stockage

La corrosion des conteneurs en acier conduit principalement à la production d'ions  $Fe^{2+}$  d'où découle la formation de phases (produits de corrosion) solides et de différents ions complexes. L'eau arrivant au contact du verre sera par conséquent chargée en éléments issus de la corrosion des aciers du conteneur, notamment des cations  $Fe^{2+}$ . L'étude de l'altération du verre en contexte de stockage géologique n'a de sens que si on tient compte des différents éléments présents dans son champ proche, car potentiellement capables d'influencer son altération. C'est pour cette raison que l'effet du fer sur l'altération du verre a fait l'objet de plusieurs études, et ce, selon différentes approches.

Certaines études, se voulant plutôt représentatives des interfaces attendues en condition de stockage, ont eu recours à des expériences dites « intégrales » qui mettent en commun verre, fer métal (ou acier) et argilite (*De Combarieu et al. 2011* [55], *Burger et al. 2013* [26], *Schlegel et al. 2016* [56], *Carrière 2017* [57]). D'autres expériences ont privilégié le système verre/fer métal en différentes solutions (*Mc Vay et al. 1983* [58], *Kim et al. 1997* [59]) ou dans une solution simulant l'eau du Cox (*Dillmann et al. 2016* [60], *De Echave et al. 2019* [61]). D'autres ont préféré la mise en présence de verre et de produits de corrosion du fer, comme la magnétite (*Inagaki et al. 1996* [62], *Godon et al. 2013* [63], *Rébiscoul et al. 2013* [64], *Rébiscoul et al. 2015* [28], *Neill et al. 2017* [65]) ou la sidérite  $FeCO_3$  (*Michelin et al. 2013* [26]). Enfin, une autre approche a été d'apporter les ions  $Fe^{2+}$  en solution, afin de s'affranchir cette fois d'un flux de  $Fe^{2+}$  inconnu car dépendant de la cinétique de corrosion du fer (*Pan et al. 2003* [66], *Aréna 2016* [67] et *Brosset 2017* [68]).

Dans tous les travaux précédemment cités, l'effet du fer sur l'altération du verre a été quasi unanimement décrit comme augmentant l'altération du verre [69]. Deux principaux mécanismes ont été rapportés comme étant à l'origine de cette augmentation : la sorption du Si sur les produits de corrosion du fer et la précipitation des silicates de fer. Le mécanisme d'intégration du fer dans le gel a également été décrit, mais il est difficile à distinguer d'une simple formation de silicates de fer dans la porosité du gel.

#### 3.1. Sorption du Si sur les produits de corrosion

Les travaux de Philippini [70] se sont consacrés à l'étude de la sorption du Si sur la magnétite ainsi que sur d'autres produits de corrosion. En présence de ces composés, le silicium se fixe

sur les sites de surface de ces derniers. La capacité de sorption dépend du nombre de ces sites de surface [70-71] et varie donc selon la nature et la quantité du produit de corrosion. Par ailleurs, Inagaki [62] constate que l'augmentation de l'altération est favorisée en milieu oxydant. Il explique cette augmentation par la transformation en milieu oxydant d'une partie de la magnétite en maghémite ce qui favorise la sorption du Si car le nombre de sites de sorption a augmenté. Mais quelle que soit la quantité des sites de surface disponibles, ceux-ci sont finis et l'effet de sorption est limité, et donc n'influence l'altération du verre que sur une période limitée.

Godon et al. [63] démontrent que la seule sorption du Si sur les produits de corrosion ne suffit pas à expliquer l'augmentation de l'altération du verre en leur présence. C'est ce que l'on peut constater sur la Figure 6 qui présente l'évolution de la concentration en bore en solution en fonction du temps pour des expériences d'altération du verre SON68 dans l'eau du Cox au contact de magnétite (G+M et G+2M) et sans magnétite (Blank).

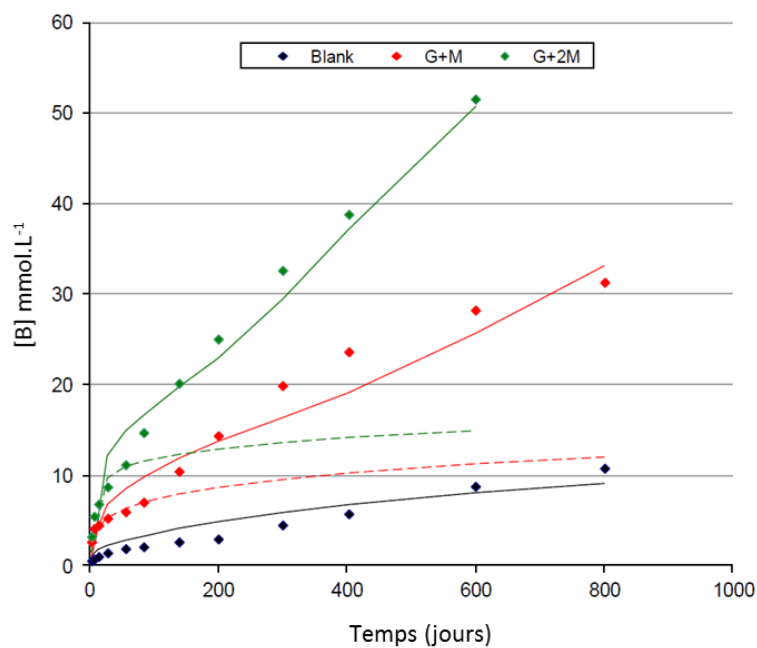


Figure 6. Comparaison entre expériences et modélisations de l'effet de la magnétite sur l'altération du verre SON68 à une température de 50°C et au pH 6,7 [63].

Les courbes en pointillés correspondent à une modélisation ne tenant compte que de la sorption du Si sur la magnétite en appliquant le modèle de sorption de Philippini [70] et les courbes en ligne continue sont les résultats d'une modélisation faisant l'hypothèse de la formation des silicates de fer. Les points expérimentaux semblent vraisemblablement mieux correspondre à cette deuxième hypothèse. Un deuxième mécanisme est alors suggéré, celui de la précipitation des silicates de fer.

### 3.2. Précipitation des silicates de fer

L'influence du fer sur la cinétique d'altération du verre a souvent été décrite par la précipitation de silicates de fer. La littérature fait état de plusieurs études ayant constaté leur présence ; McVay [58] décèle en 1983 la présence d'un composé amorphe contenant principalement du silicium et du fer, après 28 jours d'altération à 90°C. La précipitation des silicates a été décrite comme contrôlant l'altération du verre et imposant des cinétiques d'altération élevées [23, 25-27, 58, 60, 66]. Pour les expériences où un suivi cinétique a été effectué, cette augmentation de l'altération apparaît par des relâchements plus importants d'éléments traceurs en solution [23, 28, 63, 66, 68]. Quant aux expériences intégrales, l'augmentation de l'altération du verre en présence de fer a souvent été identifiée par l'analyse des épaisseurs de couches d'altération, qui apparaissent plus importantes en présence de fer [25, 27, 55, 57, 60], et par la détection de phases silicatées riches en fer en solution ou à la surface du gel d'altération comme le montre la Figure 7 [23].

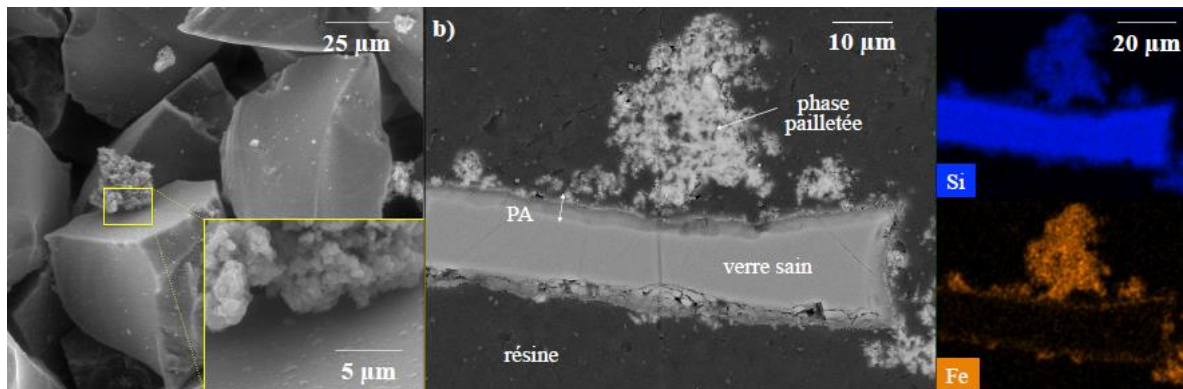


Figure 7. Observations de la surface (MEBE) et cartographies EDX sur sections polies (MEB) de grains de verre altéré issus des expériences d'altération du verre ISG en solution  $FeCl_2$  [23].

Quand des expériences de référence sans fer n'étaient pas effectuées, certains auteurs ont mis en évidence ces vitesses d'altération élevées par comparaison aux données de la littérature. De Combarieu présente la cinétique d'altération du verre SON68 qu'il étudie (qu'il estime égale à  $1 \text{ g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$  à  $90^\circ\text{C}$ ) comme étant 5000 fois supérieure à la vitesse résiduelle d'altération du même verre en eau initialement pure à  $90^\circ\text{C}$ , obtenue par Frugier et al. (2005) [72] ( $2.10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ). Dans le cas des expériences intégrales de Carrière, les vitesses d'altération estimées sont supérieures aux vitesses d'altération résiduelles du même verre en eau du Cox rapportées dans la littérature : elles sont estimées entre  $0,015$  et  $0,044 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  contre  $3,8.10^{-5}$  et  $6.10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  à  $50^\circ\text{C}$  dans l'eau du COx [5, 73]. Ceci amène donc les deux auteurs à affirmer que les vitesses résiduelles ne sont jamais atteintes dans les systèmes

étudiés car les conditions de saturation en silicium ne sont jamais atteintes pendant la durée de leur expérience, ce qui empêche la passivation du verre.

### 3.2.1. Identification et caractérisation des silicates de fer

Les silicates de fer ont été identifiées à la fois dans les expériences d'altération de verres en présence de fer, mais aussi lors des expériences de corrosion de fer en présence d'argile et des expériences d'altération des argiles en présence de fer. Dans tous les cas, ces phases ont été caractérisées comme appartenant principalement à deux familles de minéraux argileux : la famille des smectites [23, 54, 55, 57, 60, 68, 74, 75, 76] et la famille des serpentines [77-78, 51, 53, 55, 56, 74, 60]. Ces deux phases se différencient par l'empilement des couches tétraédrique et octaédrique lors de la formation du feuillet argileux. Les smectites sont de type TOT, c'est-à-dire composés de deux couches tétraédriques (T) entourant une couche octaédrique (O). Les serpentines sont de type TO, c'est-à-dire qu'elles sont composées d'un empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Figure 8).

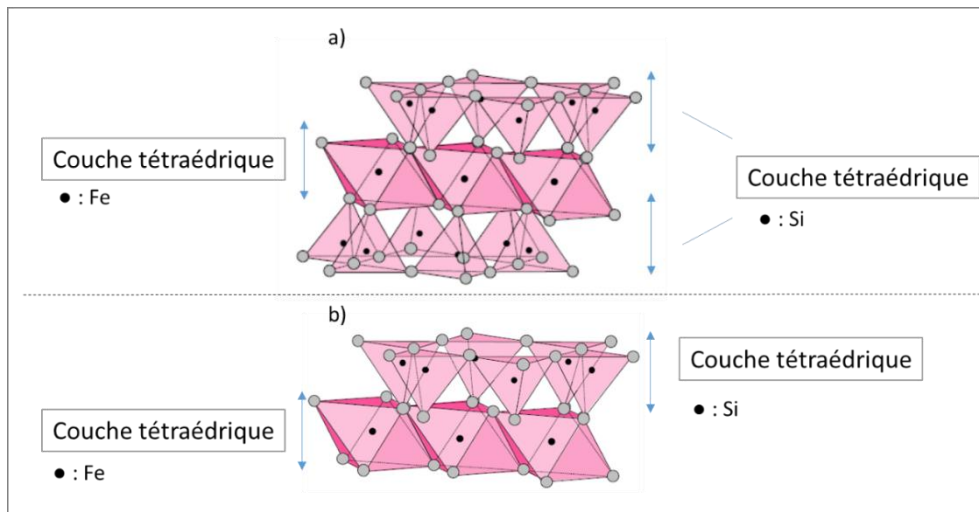


Figure 8. Mise en évidence de l'empilement des couches TOT (a) et TO (b) au sein d'un minéral argileux.

Cette différence d'empilement engendre une différence dans la taille des feuillets des smectites et des serpentines qui apparaît par une différence de la position de la réflexion 001 détectée par diffraction des rayons X. Pour une smectite, la  $d_{001}$  sera située au-delà de 10 Å, alors qu'elle sera située autour de 7 Å pour une serpentine [79]. Le taux d'occupation des sites octaédriques dépend de la taille et de la valence des atomes s'y trouvant. Dans les travaux précédemment cités, des smectites di ou tri-octaédriques ont été identifiées. En présence de fer, les sites octaédriques d'une smectite seront principalement occupés par

## Chapitre 1

trois fers divalents ( $\text{Fe}^{2+}$ ) pour une smectite trioctaédrique ou bien par deux fers trivalents ( $\text{Fe}^{3+}$ ) pour une smectite dioctaédrique. Les smectites dioctaédriques et trioctaédriques peuvent se distinguer des smectites trioctaédriques à l'aide de la réflexion  $d_{060}$ . Celle-ci est située entre 1,48 Å et 1,50 Å, pour une smectite dioctaédrique et au-delà de 1,52 Å pour une smectite trioctaédrique<sup>2</sup> [80]. Les serpentines sont des minéraux argileux n'existant que sous la forme trioctaédrique [79, 81].

En raison de leur grande diversité structurale, les minéraux argileux sont difficiles à identifier et quantifier. Bien que la diffraction des rayons X soit la technique standard pour l'identification de ces minéraux [82], des couplages avec d'autres techniques de caractérisations sont souvent nécessaires pour permettre une identification fiable de ces phases. Dans les systèmes étudiés, l'identification par DRX peut en effet s'avérer difficile en raison de la présence de ces phases mélangées à d'autres produits de corrosion et donc difficile à séparer.

Des techniques plus poussées ont donc été utilisées dans la littérature. Les techniques de microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) permettent une mesure directe des distances inter-réticulaires [51,74,76], et permettent aussi d'accéder à la structure locale du minéral par diffraction électronique (SAED) [51, 60, 75]. Des techniques de spectroscopie des rayons X d'absorption (XANES) ou de transmission (STXM) ont également été utilisées [51,54-55,57,60,75-76]. Le tableau 2 regroupe certaines des études où des smectites et des serpentines ont été mises en évidence. Les conditions opératoires, les techniques utilisées, les noms et formules de demi-maille des silicates formés ainsi que les valeurs des distances 001 et 060 (si mentionnées) y sont reportés.

---

<sup>2</sup> Une exception existe pour la nontronite, une smectite dioctaédrique dont la  $d_{060}$  est située à 1,52 Å [80].

Tableau 2. Caractéristiques de quelques silicates de fer issus de la littérature.

Auteurs	Conditions opératoires	Techniques utilisés	Nom du minéral Formule de demi-maille Famille du minéral	$d_{001}$ Å	$d_{060}$ Å
Combarieu, 2007 [53]	Fer/ argilite 90° C	DRX	Serpentine	~7	-
Schlegel, 2008 [54]	Fer/ argile 90° C	DRX XANES	Nontronite (Si, Fe <sup>3+</sup> ) <sub>4</sub> (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Smectite dioctaédrique et Stevensite (Si) <sub>4</sub> (Fe <sup>2+</sup> , □) <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Na <sub>x</sub> Smectite trioctaédrique ou Saponite (Si, Fe <sup>3+</sup> ) <sub>4</sub> (Fe <sup>2+</sup> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Na <sub>x</sub> Smectite trioctaédrique	-	-
Rivard, 2013 [51]	Fer/ kaolinite 90° C	DRX HRTEM SAED	Berthierine (Si, Al) <sub>2</sub> (Fe <sup>2+</sup> Al) <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Serpentine	7.15	-
Lotz, 2020 [74]	Acier/ solution synthétique du Cox /bentonite 120 °C	HRTEM	Serpentine	7.3	-
Combarieu, 2011 [55]	Verre <b>SON68</b> / fer/ argile Anoxie 90°C	DRX μXANES	Berthierine (Si, Al) <sub>2</sub> (Fe <sup>2+</sup> Al) <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Serpentine	~7	-
			Nontronite (Si, Al) <sub>4</sub> (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Smectite dioctaédrique	-	-
Dillman, 2016 [60]	Verre <b>SON68</b> / fer et produits de corrosion/ Eau du Cox	STXM HRMET	Greenalite (Si) <sub>2</sub> (Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> ) <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Serpentine et Nontronite (Si, Al) <sub>4</sub> (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Smectite dioctaédrique	-	-
Carrière, 2017 [57]	Micro-conteneur en acier contenant du verre <b>SON68</b> / argilite 50°C	STXM		-	-
Carrière, 2019 [75]	Mélange homogène de verre <b>SON68</b> et de fer/ argilite 50°C	STXM SAED	(Nontronite) (Si, Al) <sub>4</sub> (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Smectite dioctaédrique	-	-
Carrière, 2021 [76]	Verre <b>SON68</b> au contact d'une lame de fer avec des PC anciens/ argilite 50°C	HRMET		-	10,4
Aréna, 2017 [23]	Verre <b>ISG</b> / solution FeCl <sub>2</sub> 50°C	DRX	(Si <sub>3.8</sub> , Al <sub>0.2</sub> ) (Fe <sub>2.8</sub> Al <sub>0.2</sub> ) O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> [Na, Ca] <sub>0.1</sub> Smectite trioctaédrique	> 10	1.54
Brossel 2017 [68]	Verre <b>CJ1</b> / solution FeCl <sub>2</sub> 50°C	DRX	(Si <sub>3.86</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.14</sub> ) (Fe <sup>2+</sup> <sub>2.99</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.01</sub> ) O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Na <sub>0.13</sub> Smectite trioctaédrique	-	1.54

### 3.2.2. Mécanismes mettant en jeu les silicates de fer

Trois principaux mécanismes sont cités dans la littérature comme étant à l'origine des augmentations de cinétique d'altération observées :

1. Effet « pompe à Silicium » : la consommation du silicium présent en solution retarde la saturation de la solution en Si et, de ce fait, retarde la formation d'un gel dense et passivant nécessaire à la chute de vitesse : entretien du mécanisme d'hydrolyse sur une période plus longue [25-28, 57].
2. Déstabilisation du gel : l'incorporation du fer dans la couche d'altération du verre et la formation des silicates de fer dans ses porosités [55, 26-28, 23] entraînent une déstabilisation de ce dernier en consommant son silicium de structure l'empêchant ainsi de mûrir et de devenir passivant [20]. Le gel formé est non protecteur et un retard dans l'instauration du régime de chute de vitesse est observé [55].
3. Effet pH : dans les expériences paramétriques, le suivi du pH en solution pendant l'expérience a été possible [68, 23, 66]. Lors des expériences effectuées en présence de  $\text{FeCl}_2$ , le pH se stabilise à une valeur voisine de 6 alors que pour celles réalisées en eau pure, il se stabilise autour de 9. Outre la diminution du pH induite par la solution de  $\text{FeCl}_2$ , la formation des silicates de fer conduit également à une diminution du pH [23], pour lequel le mécanisme d'interdiffusion est favorisé [22].

Malgré un maintien de vitesses d'altération significativement plus importantes qu'en absence de fer, un régime de chute de vitesse est observé dans plusieurs études [66, 56, 23, 68]. Dans les expériences paramétriques des travaux de thèse d'Aréna [67,23] et de Brossel [68], un ralentissement de la vitesse d'altération s'établit après 150 jours d'altération. Il est corrélé avec une diminution de la consommation du fer et une stabilisation du pH à une valeur de 6,2 (Figure 9). Aréna justifie cette constatation par deux hypothèses. La première est la formation d'une barrière diffusive imposée par la présence d'un gel stratifié. En effet, en laissant tout le fer en solution se consommer entre chaque ajout de  $\text{FeCl}_2$ , un gel stratifié se forme : la migration du fer dans le gel et la précipitation des silicates de fer entraîne la formation d'un gel appauvri, puis, lorsque tout le fer en solution est consommé, les conditions de saturation par rapport au Si se rétablissent et la formation d'un gel dense est favorisée. La deuxième hypothèse justifiant la chute de vitesse observée est la dépendance de la précipitation des silicates de fer au pH. En effet, en dessous de pH de 6,2, la formation des silicates de fer ne serait plus possible thermodynamiquement : le pH deviendrait trop bas pour que ces composés puissent se former. Ainsi, il n'y aurait plus de formation de silicates de fer et la consommation du fer en solution s'arrêterait.



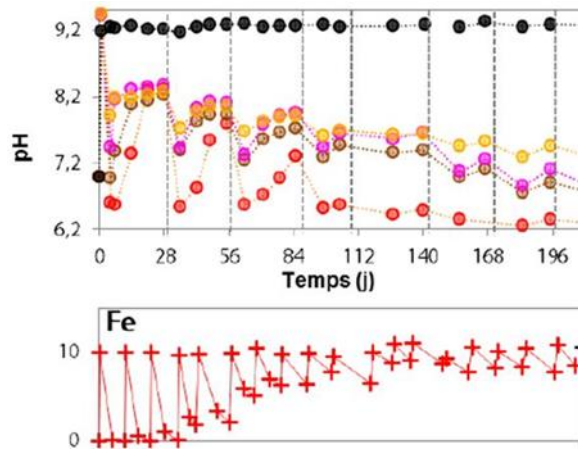


Figure 9. Variations de pH (points rouges pour le fer) et de [Fe] (mmol. L<sup>-1</sup>) en fonction du temps issus de la thèse de Aréna [67].

De son côté, Brossel propose une interprétation différente de la chute de vitesse observée. La première hypothèse proposée par Aréna de la formation d'un gel stratifié n'est pas soutenue dans le cas des expériences de Brossel, car hormis une erreur de manipulation, le fer n'est jamais totalement consommé dans son expérience. L'hypothèse de la dépendance au pH n'est pas non plus soutenue.

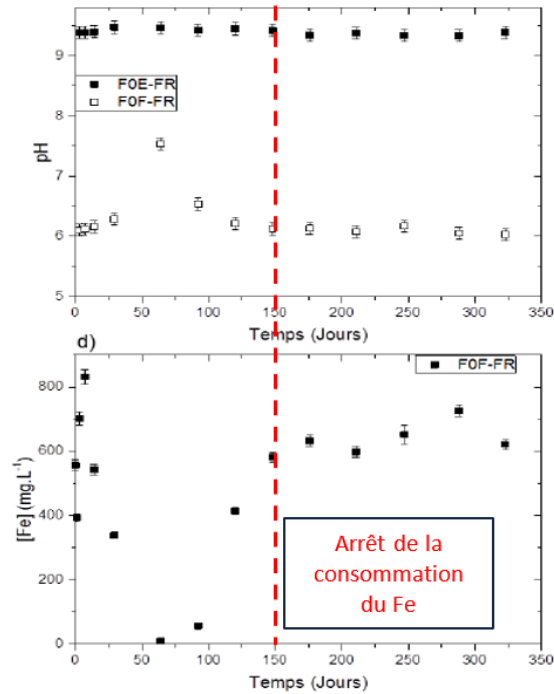


Figure 10. Variations de pH et de [Fe] en fonction du temps issues de la thèse de Brossel [68].

## Chapitre 1

Comme le montre la Figure 10, le pH est à une valeur de 6,2 dès les premiers instants de l'altération. La nature des silicates de fer étant la même pour les deux expériences, la diminution de la consommation du fer observée dans les expériences de Brossel n'est pas due à un pH non favorable à la formation des silicates de fer comme proposée par Aréna sinon aucune consommation du fer n'aurait été possible.

L'hypothèse souvent avancée d'un contrôle cinétique dû à la précipitation des silicates de fer est alors réfutée par Brossel. Cette hypothèse suggérant que la consommation du fer pilote l'altération n'est pas vérifiée dans son système. En effet, si c'est le cas, tant que du fer est disponible, la formation de la phase silicatée devrait empêcher l'atteinte de la saturation et retarderait donc la formation de la couche passivante. Cependant, dans les expériences de Brossel, bien que le système soit en permanence réalimenté en fer, une chute de vitesse est observée après 150 jours d'altération. Brossel propose que le mécanisme limitant soit donc l'hydrolyse du réseau vitreux et la diffusion des espèces au travers de la pellicule d'altération. Ainsi, la formation des silicates de fer a eu pour effet de retarder l'instauration du régime de vitesse résiduelle via les trois mécanismes cités, mais ne l'a pas empêché. Un gel suffisamment passivant s'est formé conduisant au régime de chute de vitesse observé. Ainsi, les quantités plus importantes de verre altéré en présence de fer sont dues aux valeurs acides du pH en solution. A un pH plus acide, le phénomène d'interdiffusion est favorisé et l'altération par ce mécanisme est donc plus importante que celle induite par la présence du fer [22].

En conclusion, pour Aréna, la consommation du silicium par précipitation de silicates de fer est le principal moteur de l'altération dans ses conditions expérimentales (effets 1 et 2). Pour Brossel, c'est l'établissement d'un pH acide favorisant l'hydrolyse du réseau vitreux et la diffusion des espèces au travers de la pellicule d'altération qui est le mécanisme prépondérant dans ses conditions expérimentales (effet 3).

Ainsi, que ce soit via les expériences intégrales ou paramétriques, l'effet du fer apparaît comme conduisant à la formation de silicates de fer. Mais, bien que les quantités de verre altéré soient plus importantes en présence de fer, qu'il soit sous forme métallique ou sous forme ionique en solution, la plupart des expériences issues des travaux évoqués ci-dessus ne montrent pas un entretien de l'altération du verre à son régime de vitesse initiale. La formation de ces phases semble retarder la formation d'un gel protecteur mais ne l'empêche pas.

### **4. Bilan et démarche adoptée**

Les différents travaux réalisés pour la compréhension de l'effet du fer sur les cinétiques et les mécanismes d'altération du verre ont permis de dégager plusieurs tendances générales. Les

## Chapitre 1

cinétiques d'altération élevées observées en présence de fer seraient dues à la formation des silicates de fer qui retarde la formation d'un gel dense et retarde ainsi l'établissement du régime de chute de vitesse. Mais si l'hypothèse d'un contrôle cinétique de la vitesse par la formation de ces silicates a longtemps été avancée dans la littérature, d'autres résultats dans des systèmes simplifiés ont montré la prédominance d'effets indirects via le pH de la solution.

L'étude des différents travaux issus de la littérature a permis de montrer les différentes approches expérimentales choisies pour traiter le sujet.

Les travaux dit « intégraux », mettant en jeu une source de fer, le verre SON68, l'argile et l'eau porale, ont l'avantage de se rapprocher des configurations attendues en conditions réelles de stockage, et de ce fait permettent un meilleur rapprochement avec le cas réel. Cependant, la complexité physico-chimique des systèmes étudiés rend difficile la compréhension des mécanismes régissant l'interaction entre le verre et l'acier dans le système. Les géométries adoptées pour ces expériences rendent difficiles le suivi de l'altération du verre via des analyses de solution. Sans cela, une mesure univoque des vitesses d'altération du verre ne peut pas se faire et seule une estimation via les épaisseurs de couches altérées peut être effectuée. D'autre part, bien que l'objectif de ces expériences soit d'estimer l'effet du fer sur l'altération du verre, la réalisation d'expériences de référence sans fer où toutes les autres conditions sont identiques s'est avérée difficile à mener. Seules des comparaisons avec des résultats de la littérature pour les mêmes verres sont effectuées, et souvent les conditions expérimentales ne sont pas identiques.

Contrairement aux expériences intégrales, les expériences paramétriques sont loin d'être représentatives du stockage. Le choix d'un verre simplifié et sa mise en contact uniquement avec du fer dissous ne permet certainement pas d'appréhender un effet possible de l'argillite ou de l'eau du CO<sub>x</sub>. En revanche, ces systèmes simplifiés permettent de dissocier l'effet de chacun de ces paramètres et de localiser l'effet du fer. Ces expériences ont permis d'affiner la compréhension de certains mécanismes mis en jeu entre le verre et le fer, mais le pH n'étant pas identique entre la référence (pH 9) et l'expérience en solution de FeCl<sub>2</sub> (pH 6), la dissociation de l'effet du fer d'un effet pur de pH sur l'altération du verre n'a pas encore été possible.

Par ailleurs, en raison des enjeux du stockage et de la démonstration de sûreté, les études menées sur les interactions verre-fer se sont penchées en priorité sur l'effet du fer et de ses produits de corrosion sur la durabilité du verre. Quand l'eau arrivera au contact du verre, il est prévu que le conteneur soit corrodé, mais la subsistance de fer métallique n'est pas écartée, notamment dans le cas d'une rupture mécanique de l'étanchéité du conteneur. Il est donc envisageable que les produits dégradations solubles provenant du verre atteignent la surface

## Chapitre 1

du fer et impactent sa cinétique de corrosion. Et c'est à travers cet aspect que notre étude s'inscrit dans la continuité des nombreux travaux menés sur les interactions verre-fer, en nous intéressant également à la rétroaction des espèces issus du verre, et en occurrence le Si, sur la corrosion du fer.

Ainsi, cette thèse a pour objectif d'apporter de nouveaux éléments de compréhension des mécanismes régissant l'interaction entre le verre de conditionnement et l'acier du conteneur de stockage, en présence d'eau.

La démarche adoptée dans cette thèse est donc basée sur la décomposition du système réel et complexe « verre-acier-solution altérante » en systèmes d'études modèles. Une première série d'expériences mettant en contact de la poudre de fer et une solution enrichie en acide orthosilicique ( $H_4SiO_4$ ) est d'abord effectuée. Ces expériences du système dit « simplifié » permettent d'étudier l'effet du silicium sur la corrosion du fer, le Si étant à la fois (i) le principal constituant du verre et (ii) connu pour former des silicates de fer en présence de ce dernier.

Par la suite, une complexification progressive du système est effectuée. D'abord en présence d'un verre simplifié à 3 oxydes (verre CJ1), ensuite en présence d'un verre complexifié à 6 oxydes (verre ISG)<sup>3</sup>. Ces expériences du système dit « recombinaison » permettront de vérifier si les mécanismes déduits du système simplifié sont transposables à un système plus complexe. Cette démarche expérimentale implique des conditions physico-chimiques identiques dans l'ensemble des expériences, pour pouvoir comparer les différents systèmes, simples et recombinaison. Le pH est à ce titre un paramètre primordial.

---

<sup>3</sup> L'effet du fer présent dans le verre ne sera pas étudié.

## Références

- [1] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux. Masson, Paris (1982).
- [2] Hem, J. D, and W. H. Cropper, Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials, Chemistry of Iron in Natural Water, Geological Survey Water-Supply Paper (1962).
- [3] J.C. Cunnane, High-Level Waste Borosilicate Glass: a Compendium of Corrosion Characteristics, Vol.2, United States Department of Energy, Office of Waste Management (1994).
- [4] I.W. Donald, Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts, radioactive, toxic, and hazardous wastes, Wiley, UK (2010).
- [5] I. Ribet, N. Godon, Altération par l'eau des verres borosilicatés-Exemple des verres nucléaires, In : Techniques de l'ingénieur. Référence COR450 V1 Paris, Techniques de l'ingénieur (2014).
- [6] H. Scholze, Glass, Nature, Structure and Properties, Springer –Verlag, New York (1991).
- [7] T. Advocat, J.M. Delaye, S. Peujet, O. Pinet, X. Deschanel, Formulation, structure et propriétés des verres nucléaires, dans « Les verres, un conditionnement des déchets pour la longue durée », Monographies DEN, CEA Paris (2008).
- [8] C. Jégou, S. Gin, F. Larché, Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate, J. Nucl. Mater. 280 (2000) 216-229. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00039-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00039-8).
- [9] E.Y. Vernaz, J.L., Dussossoy Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass, Appl. Geochem. 7 (1992) 13-22. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(09\)80060-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(09)80060-7).
- [10] C. Jégou, Mise en évidence des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieu aqueux. Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique. Doctorat, Université des Sciences et Techniques du Languedoc (1998).
- [11] M. I. Ojovan, A. Pankov, W. E. Lee, The ion exchange phase in corrosion of nuclear waste glasses, J. Nucl. Mater. 358 (2006) 57–68. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.06.016>.
- [12] B. Grambow, A general rate equation for nuclear waste glass corrosion, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 44 (1984) 15-27. <https://doi.org/10.1557/PROC-44-15>.
- [13] P. Aagaard, H.C. Helgeson, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. Am. J. Sci. 282 (1982) 237-285.
- [14] T. Advocat, J.L. Crovisier, B. Fritz, E. Vernaz, Thermokinetic Model of Borosilicate Glass Dissolution: Contextual Affinity. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.176 (1989) 241-248.
- [15] S. Gin, C. Jégou, P. Frugier, Y. Minet, Theoretical consideration on the application of the Aagaard-Helgeson rate law to the dissolution of silicate minerals and glasses, Chem. Geol. 255 (2008) 14-24 <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.05.004>.

- [16] P. Jollivet, S. Gin, S. Schumacher, Forward dissolution rate of silicate glasses of nuclear interest in clay-equilibrated groundwater, *Chem. Geol.* 330–331 (2012) 207–217. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.012>.
- [17] D. Rebiscoul, F. Rieutord, F. Ne, P. Frugier, R. Cubitt, S. Gin, Water penetration mechanisms in nuclear glasses by X-ray and neutron reflectometry, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 2221–2230. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2007.03.002>.
- [18] P. Frugier, S. Gin, Y. Minet, T. Chave, B. Bonin, N. Godon, J.-E. Lartigue, P. Jollivet, A. Ayrat, L. De Windt, G. Santarini, SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model, *J. Nucl. Mater.* 380 (2008) 8–21. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.044>.
- [19] P. Jollivet, F. Angeli, C. Cailleteau, F. Devreux, P. Frugier, S. Gin, Investigation of gel porosity clogging during glass leaching, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 4952–4958. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2008.07.023>.
- [20] C. Cailleteau, F. Angeli, F. Devreux, S. Gin, J. Jestin, P. Jollivet, O. Spalla, Insight into silicate-glass corrosion mechanisms, *Nat. Mater.* 7 (2008) 978–983. <https://doi.org/10.1038/nmat2301>.
- [21] M. Collin, *Géochimie en milieu nanoporeux : Application aux verres nucléaires*. Doctorat, Université de Montpellier (2018).
- [22] S. Gin, J.P. Mestre, SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. *J. Nucl. Mater.* 295 (2001) 83–96. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00434-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00434-2).
- [23] 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. Geochem.* 82 (2017) 119–133. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.04.010>.
- [24] T. Chave, P. Frugier, S. Gin, A. Ayrat, Glass-water interphase reactivity with calcium rich solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75 (2011) 4125–4139. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.05.005>.
- [25] 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>.
- [26] A. Michelin, E. Burger, E.R. Leroy, E. Foy, Effect of iron metal and siderite on the durability of simulated archeological glassy material, *Corros. Sci.* 76 (2013) 403–414. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.014>.
- [27] 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. Geochem.* 31 (2013) 159–170. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.016>.
- [28] 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. Geochem.* 58 (2015) 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.018>.

- [29] S. Gin, P. Jollivet, J.P Mestre, M. Jullien, C. Pozo, SON 68 nuclear glass alteration mechanisms on contact with clay media, *Appl. Geochem.* 16 (2001) 861-881. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00068-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00068-8).
- [30] S. Gin, P. Frugier, SON68 Glass Dissolution Kinetics at High Reaction Progress: Experimental Evidence of the Residual Rate, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 757 (2002). <https://doi.org/10.1557/PROC-757-II5.9>.
- [31] Y. Inagaki, A. Shinkai, K. Idemitsu, T. Arima, H. Yoshikawa, M. Yui, Aqueous alteration of Japanese simulated waste glass P0798: Effects of alteration-phase formation on alteration rate and cesium retention, *J. Nucl. Mater.* 354 (2006) 171-184. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.04.002>.
- [32] M. Fournier, Etude des mécanismes à l'origine des reprises d'altération. Modélisation et évaluation de l'impact sur les verres de confinement., Université de Montpellier (2015).
- [33] S. Gin, P. Frugier, P. Jollivet, F. Bruguier, E. Curti, New Insight into the Residual Rate of Borosilicate Glasses: Effect of S/V and Glass Composition, *Int. J. Appl. Glass Sci.* (2013) 371–382. <https://doi.org/10.1111/ijag.12048>.
- [34] Andra, Dossier d'option de sûreté- Partie après fermeture, Document G-TE-D-NTE-AMOA-SR2-0000-15-0062/A (Avril 2016).
- [35] Dossier 2005 – Andra research on the geological disposal of high-level long-lived radioactive waste – Results and perspectives, Report Series, Andra, Châtenay-Malabry (2005).
- [36] D. Feron, C. Richet, B. Bonin, Corrosion et altération des matériaux du nucléaire. CEA Saclay, Groupe Moniteur, E-den, Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, (2010). <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-01153155>.
- [37] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie du minerai au matériau*, Dunod Paris (2002).
- [38] *Technique de l'Ingénieur, La fabrication et la dénomination des aciers, Construction et travaux publics | Techniques du bâtiment : l'enveloppe du bâtiment, Technique de l'Ingénieur*, 2004.
- [39] M. Robineau, Risques de corrosion associés à une interface hétérogène acier/matériau de remplissage/argilites : couplages galvaniques, cinétique et évolution dans le temps. Thèse de l'Université de la Rochelle (2018).
- [40] N. Bulidon, Etude de la fissuration assistée par l'environnement des aciers peu alliés en situation de stockage géologique des déchets radioactifs. Université de Lyon (2019).
- [41] D. Crusset, Y. Linard, C. Martin, N. Michau, S. Necib, S. Schumacher, Synthèse et bilan des travaux du groupement de laboratoires Verre-Fer-Argiles 2006-2014, Rapport Andra (2015).
- [42] C. Bataillon, F. Bouchon, C. Chainais-Hillairet, C. Desgranges, E. Hoarau, F. Martin, S. Perrin, M. Tupin, J. Talandier, Corrosion modelling of iron based alloy in nuclear waste repository, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4451-4467. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.087>.

- [43] Giffaut, E., Grive, M., Blanc, P., Vieillard, P., Colas, E., Gailhanou, H., Gaboreau, S., Marty, N., Made, B., Duro, L., 2014. Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. *Appl. Geochem* 49, (2014) 225-236. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.007>
- [44] C. Bataillon, C. Musy, M. Roy, Corrosion des surconteneurs de déchets, cas d'un surconteneur en acier faiblement allié. *J. Phys. IV France* 11 (2001) 267-274. <https://doi.org/10.1051/jp4:2001127>.
- [45] M. L. Schlegel, S. Necib, S. Daumas, M. Labat, C. Blanc, E. Foy, Y. Linard, Corrosion at the carbon steel-clay borehole water interface under anoxic alkaline and fluctuating temperature conditions, *Corros. Sci.* 136 (2018) 70-90. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.052>.
- [46] M. L. Schlegel, C. Bataillon, C. Blanc, D. Prêt, E. Foy, Anodic Activation of Iron Corrosion in Clay Media under Water-Saturated Conditions at 90 °C: Characterization of the Corrosion Interface. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1503-1508. <https://doi.org/10.1021/es9021987>.
- [47] F.A. Martin, C. Bataillon, M.L. Schlegel, Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: an integrated experiment, *J. Nucl. Mater.* 279 (2008) 80-90. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.021>.
- [48] A. Romaine, R. Sabot, M. Jeannin, S. Necib, Ph. Refait, Electrochemical synthesis and characterization of corrosion products on carbon steel under argillite layers in carbonated media at 80 °C, *Electrochim. Acta* 114 (2013) 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.163>.
- [49] A. Romaine, M. Jeannin, R. Sabot, S. Necib, Ph. Refait, Corrosion processes of carbon steel in argillite: galvanic effects associated with the heterogeneity of the corrosion product layer, *Electrochim. Acta* 182 (2015) 1019–1028. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.010>.
- [50] F. Bourdelle, L. Truche, I. Pignatelli, R. Mosser-Ruck, C. Lorgeoux, C. Roszypal, N. Michau, Iron–clay interactions under hydrothermal conditions: Impact of specific surface area of metallic iron on reaction pathway. *Chem. Geol.* 381 (2014) 194–205. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.013>.
- [51] C. Rivard, M. Pelletier, N. Michau, A. Razafitianamaharavo, I. Bihannic, M. Abdelmoula, J. Ghanbaja, F. Villiéras, Berthierine-like mineral formation and stability during the interaction of kaolinite with metallic iron at 90 °C under anoxic and oxic conditions, *Am. Mineral.* 98 (2013) 163–180. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4073>.
- [52] C. Rivard, E. Montargès-Pelletier, D. Vantelon, M. Pelletier, C. Karunakaran, L. J. Michot, F. Villieras, N. Michau, Combination of multi-scale and multi-edge X-ray spectroscopy for investigating the products obtained from the interaction between kaolinite and metallic iron in anoxic conditions at 90 °C, *Phys. Chem. Miner.* 40 (2013) 115–132. <https://doi.org/10.1007/s00269-012-0552-6>.
- [53] G. de Combarieu, P. Barboux, Y. Minet, Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: from experiments to thermodynamic/ kinetic modelling. *Phys. Chem. Earth. A/B/C/* 32 (2007) 346-358. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2006.04.019>.



- [54] M. L. Schlegel, C. Bataillon, K. Benhamida, C. Blanc, D. Menut, J.-L. Lacour., Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron-clay interface: a microscopic- scale study. *Appl. Geochem.* 23 (2008) 2619-2633. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.05.019>.
- [55] De Combarieu, M.L. Schlegel, D. Neff, E. Foy, D. Vantelon, P. Barboux, S. Gin, Glass–iron–clay interactions in a radioactive waste geological disposal: an integrated laboratory scale experiment. *Appl. Geochem.* 26 (2011) 65–79. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.004>.
- [56] M. L. Schlegel, C. Martin, F. Brucker, C. Bataillon, C. Blanc, M. Chorro, P. Jollivet, Alteration of nuclear glass in contact with iron and claystone at 90 °C under anoxic conditions: Characterization of the alteration products after two years of interaction, *Appl. Geochem.* 70 (2016) 27-42. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.04.009>.
- [57] C. Carrière, D. Neff, E. Foy, C. Martin, Y. Linard, N. Michau, J. Dynes, P. Dillmann, Influence of iron corrosion on nuclear glass alteration processes: nanoscale investigations of the iron-bearing phases, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 52 (sup1) (2017) 166-172. DOI:10.1080/1478422X.2017.1306962.
- [58] G. L. McVay, C. Q. Buckwalter, Effect of Iron on Waste-Glass Leaching, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 170-174. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10010.x>.
- [59] S. S. Kim, J.G. Lee, I.K. Choi, G.H. Lee, K.S. Chun, Effects of Metals, Metal Oxides and Metal Hydroxide on the Leaching of Simulated Nuclear Waste Glass. *Radiochim. Acta* 79 (1997) 199-205. <https://doi.org/10.1524/ract.1997.79.3.199>.
- [60] P. Dillmann, S. Gin, D. Neff, L. Gentaz, D. Rebiscoul, Effect of natural and synthetic iron corrosion products on silicate glass alteration processes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 172 (2016) 287-305. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.09.033>.
- [61] T. De Echave, M. Tribet, S. Gin, C. Jégou, Influence of iron on the alteration of the SON68 nuclear glass in the Callovo-Oxfordian groundwater, *Appl. Geochem.* 100 (2019) 268–278. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.007>.
- [62] Y. Inagaki, A. Ogata, H. Furuya, Kazuya Idemitsu, T. Banba, T. Maeda, Effects of redox condition on waste glass corrosion in the presence of magnetite, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 412 (1995) 257–264. <https://doi.org/10.1557/PROC-412-257>.
- [63] N. Godon, S. Gin, D. Rebiscoul, P. Frugier, SON68 Glass Alteration Enhanced by Magnetite, *Procedia Earth Planet. Sci.* 7 (2013) 300-303. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.039>.
- [64] D. Rébiscoul, E. Burger, F. Bruguier, N. Godon, J.-L. Chouchan, J.-P. Mestre, P. Frugier, J.-E. Lartigue, S. Gin, Glass-Iron-Clay interactions in a radioactive waste geological disposal: a multiscale approach, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1518 (2013) 185-190. <https://doi.org/10.1557/opl.2013.67>.
- [65] L. Neill, S. Gin, T. Ducasse, T. De Echave, M. Fournier, P. Jollivet, A. Gourgiotis, N. A. Wall, Various effects of magnetite on international simple glass (ISG) dissolution: implications for the long-term durability of nuclear glasses, *npj Mater. Degrad.* 1 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41529-017-0001-6>.

- [66] Y.M. Pan, V. Jain, O. Pensado, Degradation of high-level waste glass under simulated repository conditions, *J. Non-Cryst. Solids* 319 (2003) 74-88. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01955-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01955-5)
- [67] H. Aréna, Effets cumulatifs et compétitifs des éléments chimiques sur l'altération des verres nucléaires, *Chimie et Physico-chimie des matériaux*, Thèse de l'Université de Montpellier (2016).
- [68] M. Brossel, Compréhension des mécanismes d'intégration du fer dans la couche d'altération du verre nucléaire - impact sur ses propriétés de transport et sa stabilité. Thèse de l'Université Paris-Saclay (2017).
- [69] X. Guo, S. Gin, G. S. Frankel, Review of corrosion interactions between different materials relevant to disposal of high-level nuclear waste, *npj Mater. Degrad.* 4 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41529-020-00140-7>.
- [70] V. Philippini, A. Naveau, H. Catalette, S. Leclercq, Sorption of silicon on magnetite and other corrosion products of iron, *J. Nucl. Mater.* 348 (2006) 60-69. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.09.002>.
- [71] B. Grambow, H. U. Zwicky, G. Bart, I. K. Bjorner, L. O. Werme, Modeling of the effect of iron corrosion products on nuclear waste glass performance. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management X*. J. K. Bates and W. B. Seefeldt. Pittsburgh, PA, USA, *Mater. Res. Soc.* 84: (1987) 471-481. <https://doi.org/10.1557/PROC-84-471>.
- [72] P. Frugier, C. Martin, I. Ribet, T. Advocat, S. Gin, The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ, *J. Nucl. Mater.* 346 (2005) 194-207. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.06.023>.
- [73] T. Advocat, J.L. Dussossoy, V. Petit Jean, Vitrification des déchets radioactifs. In : *Techniques de l'ingénieur. Référence BN3664 V1 Paris : Techniques de l'ingénieur* (2008).
- [74] H. Lotz, C. Carrière, C. Bataillon, E. Gardes, I. Monnet, E. Foy, M. L. Schlegel, J. J. Dynes, D. Neff, F. Mercier-Bion, P. Dillmann, Investigation of steel corrosion in MX80 bentonite at 120°C. *Mater. Corros.* (2020) 120-130. <https://doi.org/10.1002/maco.202011777>.
- [75] C. Carrière, P. Dillmann, E. Foy, D. Neff, J.J. Dynes, Y. Linard, N. Michau, C. Martin, Use of nanoprobe to identify iron-silicates in a glass/iron/argillite system in deep geological disposal, *Corros. Sci.* 158 (2019) 108104. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108104>
- [76] C. Carrière, P. Dillmann, S. Gin, D. Neff, L. Gentaz, F. Bruguier, I. Monnet, E. Gardes, M. Saheb, E. Foy, N. Nuns, A. Delanoë, J.J. Dynes, N. Michau, C. Martin, The fate of Si and Fe while nuclear glass alters with steel and clay, *npj Mater. Degrad.* 5 (2021) <https://doi.org/10.1038/s41529-021-00160-x>.
- [77] S. Lantenois, B. Lanson, F. Muller, A. Bauer, M. Jullien, A. Plançon, Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. Smectite destabilization, *Clays Clay Miner.* 53 (2005) <https://doi.org/10.1346/CCMN.2005.0530606>.
- [78] B. Lanson; S. Lantenois; Peter A. van Aken; Andreas Bauer; Alain Plançon, Experimental investigation of smectite interaction with metal iron at 80 °C: Structural characterization of newly formed Fe-rich phyllosilicates, *Am. Mineral.* 97 (2012) <https://doi.org/10.2138/am.2012.4062>.

## *Chapitre 1*

[79] F. Bergaya, G. Lagaly, General Introduction: Clays, clay minerals, and clay science, in: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), Handbook of Clay Science – 2nd edition – Part A: Fundamentals, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 1-21.

[80] K. Emmerich, Full Characterization of smectites, in: F. Bergaya and G. Lagaly (Eds.), Handbook of Clay Science – 2nd edition – Part B: Techniques and Applications, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 381-404.

[81] M. F. Brigatti, E. Galan, B.K.G. Theng, Structure and mineralogy of Clay Minerals, in: F. Bergaya and G. Lagaly (Eds.), Handbook of Clay Science – 2nd edition – Part A: Fundamentals, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 21-83.

[82] J. Srondon, Identification and quantitative analysis of clay minerals, in: F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly (Eds.), Handbook of Clay Science, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 765-787.





## Chapitre 2

### Matériaux et Méthodes

<b>1. Protocole mis en place .....</b>	<b>44</b>
<b>2. Matériaux .....</b>	<b>45</b>
2.1. Le verre CJ1( <sup>10</sup> B) .....	45
2.2. Le verre ISG( <sup>10</sup> B) .....	46
2.3. Le fer .....	47
<b>3. Expériences d'altération et analyses des solutions altérantes.....</b>	<b>47</b>
3.1. Préparation du tampon borate.....	47
3.2. Description des expériences d'altération .....	48
3.2.1. Système modèle simplifié .....	48
3.2.2. Système recombinaison .....	50
3.3. Analyse des solutions altérantes.....	52
3.3.1. Méthodes d'analyse.....	52
3.3.2. Exploitation des mesures de concentrations en solution.....	54
<b>4. Techniques de caractérisation des solides .....</b>	<b>55</b>
4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	55
4.2. Spectroscopie photo électronique X (XPS) .....	56
4.3. Diffraction des rayons X (DRX) .....	57
4.4. Spectroscopie Raman.....	58
<b>Références.....</b>	<b>59</b>

## Chapitre 2

L'objectif de ce travail de thèse est d'apporter de nouveaux éléments à la compréhension des mécanismes régissant l'interaction entre le verre de conditionnement et l'acier du colis de stockage, en solution aqueuse.

La stratégie scientifique proposée comporte deux types d'expériences :

1. Expériences du système modèle simplifié.
2. Expériences du système recombinaison.

La description de ces expériences ainsi que les techniques utilisées pour la caractérisation de l'évolution physico-chimique des matériaux étudiés et des solutions altérantes sont présentées dans ce chapitre.

### 1. Protocole mis en place

La démarche expérimentale proposée dans ces travaux nécessite des conditions physico-chimiques identiques dans l'ensemble des expériences, afin de permettre la comparaison entre les différents systèmes, simples et recombinaison (Figure 1). Les objectifs et le déroulé des expériences menées dans chaque système sont détaillés dans le paragraphe 3. Toutes les expériences sont menées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon (Jacomex). La valeur moyenne de la pression partielle d'oxygène ( $P(O_2)$ ) résiduelle régnant au sein de la boîte à gants est d'environ  $2 \cdot 10^{-6}$  bar. Les expériences de cette étude ont toutes été réalisées à une température de 50 °C et à pH tamponné afin de contrôler ce paramètre dans nos expériences. Le choix du tampon a été un exercice délicat. Après de premiers essais non concluants en présence de tampon ammoniacal  $NH_4Cl / NH_3$ , le choix s'est porté sur le tampon borate  $H_3BO_3 / NaOH$  : ce tampon n'apporte dans le milieu que des éléments intrinsèquement relâchés par l'altération du verre (B et Na) et évite ainsi l'apport d'éléments extrinsèques dans le système, susceptibles d'intervenir dans des réactions chimiques parasites qui peuvent fausser les comparaisons. Pour les expériences dans lesquelles du verre est mis en œuvre, le choix du tampon borate nécessite l'élaboration d'un verre dopé au  $^{10}B$ . Ainsi les petites quantités de bore provenant du verre peuvent être distinguées des grandes quantités de bore dues au tampon. Le tampon borate, du fait d'un  $pK_a$  proche de 9, est utilisé pour tamponner les solutions à un pH entre 8 et 10. En dehors de cette plage, la capacité du tampon est faible.

Nous avons donc fait choisir de tamponner l'ensemble des expériences de cette étude un pH  $\approx 8,2 \pm 0,1$  et effectuées à une température de 50°C. Cette valeur de pH est celle observée à l'issue d'une expérience préalable de corrosion du fer dans l'eau pure également menée à 50°C.

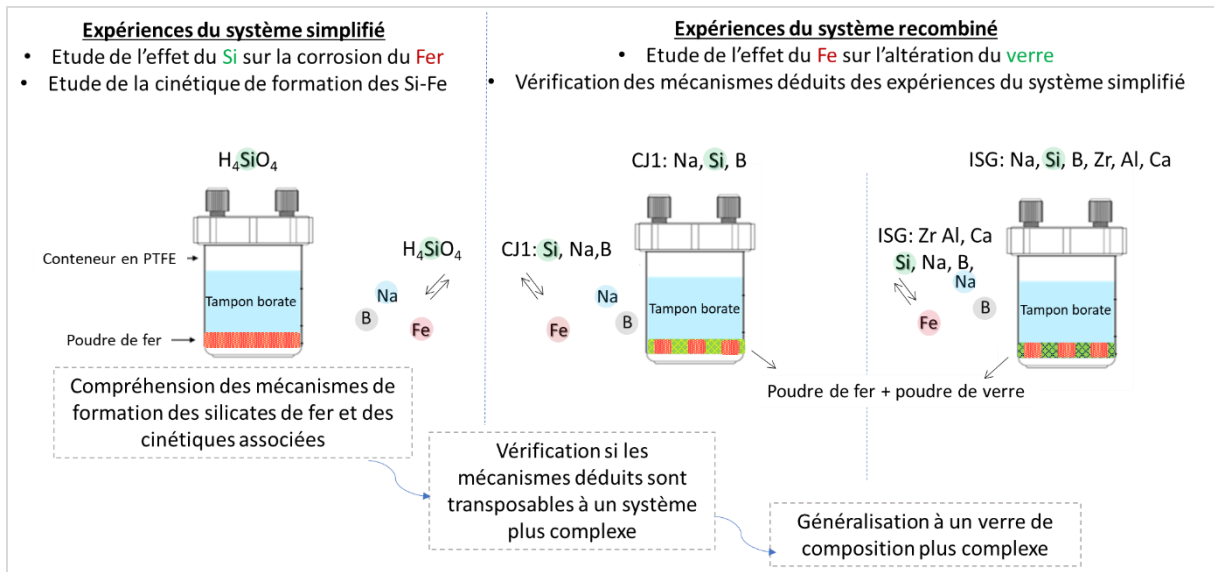


Figure 1. Présentation schématique de la démarche expérimentale adoptée dans ces travaux.

## 2. Matériaux

### 2.1. Le verre CJ1(<sup>10</sup>B)

La première partie des expériences du système recombéné porte sur le verre CJ1(<sup>10</sup>B). Ce verre est composé de trois oxydes  $SiO_2$ - $B_2O_3$ - $Na_2O$  dont les rapports élémentaires sont les mêmes que ceux du verre SON68, simulant inactif du verre nucléaire français R7T7. Les expériences en présence de ce verre ont pour objectif de conclure sur l'effet du fer sur l'altération du verre et de vérifier si les mécanismes déduits des systèmes simples sont transposables à un système recombéné. La composition de ce verre permet de garantir les mêmes conditions physico-chimiques avec les expériences du système simplifié, notamment au regard des éléments impliqués en solution (Si, Na, B). Mais il est aussi important de rappeler que la cinétique d'altération de ce verre est très différente et non représentative du verre SON68.

Ce verre est élaboré par fusion d'un mélange de poudres de  $SiO_2$ ,  $Na_2CO_3$  et  $H_3BO_3$  dopé au <sup>10</sup>B (Sigma Aldrich, 426156, lot MKBZ1497V, pureté isotopique : 99,73%) dans un creuset en platine rhodié à 1400°C pendant une durée de 4 heures. Le verre est ensuite versé dans un creuset en graphite préchauffé et recuit pendant une heure à 590 °C. La phase de recuit permet d'obtenir un barreau de verre dans lequel les contraintes résiduelles sont relaxées.

Le verre est broyé puis tamisée afin d'obtenir une fraction granulométrique de 20 à 40 μm. Les poudres ainsi obtenues sont ensuite lavées à l'acétone puis un second lavage est réalisé à l'éthanol absolu dans un bain à ultrasons afin d'éliminer les particules les plus fines. La surface



## Chapitre 2

spécifique de cette poudre a été mesurées par adsorption-désorption de Kr selon la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) [1]. Elle est égale à  $(12.7 \pm 0.6) \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

La composition chimique du verre (tableau 1) est analysée par ICP-AES pour les éléments Na et Si et par ICP-MS pour l'élément B afin de pouvoir quantifier le pourcentage massique en  $^{10}\text{B}$  et en  $^{11}\text{B}$ . Les analyses sont effectuées après dissolution de 10 mg de poudre de verre dans 100 ml d'un mélange de HCl,  $\text{HNO}_3$  et HF.

### 2.2. Le verre ISG( $^{10}\text{B}$ )

Les expériences en présence du verre ISG( $^{10}\text{B}$ ) permettent de vérifier si les mécanismes déduits des expériences sur le verre CJ1( $^{10}\text{B}$ ) sont généralisables à des verres de compositions plus complexes et dont la cinétique d'altération est similaire à celle du verre SON68 qui est un verre à 30 oxydes [2]. Le verre ISG, pour International Simple Glass, est un verre à six oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{ZrO}_2$  dont les rapports élémentaires sont proches de ceux du verre SON68 (Tableau 1). Il a été choisi par la communauté internationale comme verre de référence afin de faciliter la comparaison des résultats des différents groupes de recherche à travers le monde. Comme le verre CJ1( $^{10}\text{B}$ ), le verre ISG( $^{10}\text{B}$ ) est élaboré par fusion d'un mélange de poudres de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{H}_3\text{BO}_3$  dopé au  $^{10}\text{B}$  (*Sigma Aldrich*, réf : 426156, lot MBBB2630V, pureté isotopique : 99,73%). La surface spécifique de cette poudre a aussi été mesurées par adsorption-désorption de Kr. Elle est égale à  $(12.3 \pm 0.6) \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

La composition chimique du verre (tableau 1) est déterminée par ICP-AES pour tous les éléments chimiques (hors oxygène). L'analyse du  $^{10}\text{B}$  et du  $^{11}\text{B}$  pour ce verre n'a pas été effectuée. La mise en solution de la poudre du verre ISG est effectuée par minéralisation acide en système fermé (par micro-onde) de 50 mg de poudre.

Tableau 1. Composition chimique des verres CJ1( $^{10}\text{B}$ ) et ISG( $^{10}\text{B}$ ) en pourcentages massiques élémentaires analysés par ICP-AES et ICP-MS. La composition du verre SON68 est issue de la thèse de De Combarieu [3] et seuls les éléments communs au verre ISG sont présentés.

	Si	Na	$^{10}\text{B}$	$^{11}\text{B}$	Al	Ca	Zr
<b>CJ1(<math>^{10}\text{B}</math>)</b>	27,8	9,3	6	0,085			
<b>ISG(<math>^{10}\text{B}</math>)</b>	24,4	7,1	4,5		3,5	3,2	2,5
<b>SON68</b>	21,25	7,3	4,35		2,6	2,9	1,9

## Chapitre 2

Il est à noter ici que pour des raisons d'approvisionnement en acide borique dopé en  $^{10}\text{B}$ , seules 2 expériences en présence de verre ISG( $^{10}\text{B}$ ) ont été réalisées, contre six expériences en présence du verre CJ1( $^{10}\text{B}$ ).

### 2.3. Le fer

Les expériences de cette étude sont menées en présence d'une poudre de fer pur. La poudre de fer, fournie par Goodfellow (*FE006020*), présente une pureté de 99 % et une granulométrie de 60  $\mu\text{m}$ . Elle développe une surface spécifique de  $(5.7 \pm 0.3 \times 10^{-2}) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Le choix d'utiliser du fer en forme de poudre résulte d'une première série d'expériences de corrosion réalisée sur des plaques de fer développant une surface de 30  $\text{cm}^2$ , qui n'a pas donné de résultats convaincants en raison d'une trop faible réactivité de la surface du métal.

## 3. Expériences d'altération et analyses des solutions altérantes

### 3.1. Préparation du tampon borate

La composition chimique du tampon borate utilisé est la suivante :

- $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 0,7 \text{ mol. L}^{-1}$ .
- $[\text{NaOH}] = 0,2 \text{ mol. L}^{-1}$ .

Après ajout des réactifs, la solution préparée est mise en étuve à 50°C et agitée pendant quelques heures jusqu'à dissolution totale des réactifs. Une première mesure du pH est effectuée à 50°C. Par la suite, cette solution est introduite en boîte à gants où elle est désaérée sous bullage d'argon pendant 12 h afin d'éliminer l'oxygène dissous. Après désaération, la solution est stockée en étuve à l'intérieur de la boîte à gants. Le pH de cette solution à 50°C est égal à  $8,1 \pm 0,1$ , identique à celui mesuré avant la phase de bullage.

L'hydroxyde de sodium utilisé fourni par VWR, est pur à 99 % et se présente sous forme de pastille. Un broyage rapide de ces pastilles est réalisé pour faciliter la dissolution. L'acide borique utilisé pour les expériences du système simplifié est également fourni par VWR et est pur à 99,9 %. Pour les expériences du système recombinaison dans lesquelles du verre est mis en œuvre, ce dernier a été dopé au  $^{10}\text{B}$  et la solution tampon dopée au  $^{11}\text{B}$  afin de pouvoir suivre l'altération du verre en présence du tampon. L'acide borique dopé au  $^{11}\text{B}$  utilisé pour l'élaboration du tampon des expériences recombinaison est fourni par Sigma Aldrich (*réf : 426148*). Deux lots de ce produit ont été utilisés (*lot MKCH3788, pureté isotopique : 99,4% et lot MKBZ3254V, pureté isotopique : 100%*) aboutissant à une pureté isotopique moyenne de 99,6 %.

### 3.2. Description des expériences d'altération

Pour rappel, l'ensemble des expériences sont menées à 50°C dans des réacteurs en polymère fluoré (PFA) (Saville) et en conditions anoxiques en boîte à gants remplie d'Ar (Jacomex). La valeur moyenne de la pression partielle résiduelle d'O<sub>2</sub> régnant dans la boîte à gants est d'environ  $2 \times 10^{-6}$  bar.

#### 3.2.1. Système modèle simplifié

L'objectif des expériences du système modèle simplifié est de permettre une compréhension mécanistique des phénomènes ayant lieu entre le fer et le silicium. L'effet du Si sur la corrosion du fer y est étudié (Chapitre 3) et un mécanisme réactionnel de formation des silicates est proposé à l'issue de ces expériences (Chapitre 4).

La première série d'expériences est menée en présence d'une poudre de fer pur, dans une solution enrichie en H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> à un pH tamponné à  $\approx 8,1$ . Cinq concentrations différentes en H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sont testées, afin d'étudier l'effet de la concentration en Si sur la corrosion du fer et sur la vitesse de formation des silicates de fer<sup>1</sup>. Deux expériences complémentaires ont été réalisées à pH 7,5 et pH 10 en utilisant également un tampon borate qui possède un bon pouvoir tampon entre pH 7 et pH 10, afin d'étendre l'étude à d'autres conditions de pH. Les expériences de référence sans Si pour ces deux pH n'ont pas été réalisées pour des questions de temps.

Les conditions expérimentales sont précisées dans le tableau 2.

Tableau 2. Tableau récapitulatif des expériences du système simplifié.

Nom de l'expérience	[Si] en mg. L <sup>-1</sup>	Masse de fer (g)	Surface de fer (cm <sup>2</sup> )	Volume des solutions (ml)	pH	Durée (heures)
<b>FeSi-0</b>	1,5 ± 0,2	0,48	273 ± 16	98,36 ± 0,02	8,13 ± 0,05	720
<b>FeSi-10</b>	11,5 ± 0,2	0,42	239 ± 14	98,64 ± 0,02	8,12 ± 0,05	699
<b>FeSi-20</b>	21,5 ± 0,8	0,49	279 ± 17	99,04 ± 0,02	8,15 ± 0,05	720
<b>FeSi-70</b>	72,7 ± 1,2	0,49	279 ± 17	96,02 ± 0,02	8,17 ± 0,05	720
<b>FeSi-100</b>	109,2 ± 2,0	0,49	279 ± 17	96,61 ± 0,02	8,14 ± 0,05	699

<sup>1</sup> À titre indicatif, notons que la concentration en Si dans l'eau synthétique du COx à 25 °C est de 5 mg.L<sup>-1</sup> [4] et qu'on reste en dessous de la saturation de la silice amorphe à ce pH et à cette température pour l'ensemble des expériences réalisées.

<b>FeSi-pH 7,5</b>	93,1 ± 1,0	0,7	399 ± 83	100,8 ± 0,2	7,50 ± 0,05	651
<b>FeSi-pH 10</b>	66,1 ± 3,4	0,5	285 ± 82	99,3 ± 0,2	10,09 ± 0,05	651

### Préparation et lancement des expériences

- Les solutions de  $H_4SiO_4$  sont préalablement préparées par dissolution d'une poudre de silice amorphe  $SiO_2$  (Merck, réf : 1.15111.1000) dans la solution de tampon borate. Après dissolution totale du réactif, un millilitre de chacune des solutions est prélevé, filtré (seuil de coupure : 10 kDa) avant d'être analysé par spectroscopie UV afin de mesurer la concentration en Si dans chacune des solutions préparées. Les solutions ainsi préparées sont ensuite stockées dans une étuve à 50°C en attendant le début des expériences.
- La poudre de fer, puis la solution altérante sont introduites dans le réacteur. Ce dernier est pesé avant et après l'ajout de la poudre de fer et après l'ajout de la solution afin que les quantités des réactifs initiaux mis en présence soient connues avec exactitude. Deux petits trous sont ménagés dans le couvercle du réacteur dans le but de maintenir l'équilibre entre l'atmosphère du réacteur et celle de la boîte à gant. Le réacteur est ensuite fermé avec soin et la solution est placée à l'étuve marquant le temps  $t = 0$ .

### Déroulement des prélèvements

A chaque échéance, un prélèvement d'environ 1,5 mL de solution est effectué à l'aide d'une seringue de 2.5 ml.

Les deux premiers prélèvements se font à  $t = 2h$  et  $t = 7h$ , le troisième se fait à  $t = 24h$ .

- Par la suite, un prélèvement est effectué chaque 48h. Chaque échantillon est filtré dans une cellule d'ultrafiltration ayant un seuil de coupure de 10 kDa ; le Kilo Dalton est souvent utilisé pour indiquer le seuil de coupure d'une membrane séparant de très petites molécules. Dans notre cas toutes les molécules dont la masse moléculaire est supérieur à 10 000 sont retenues à 100%. Le filtrat récupéré est ensuite divisé en deux ; une partie est acidifiée puis gardée pour les analyses par ICP et une autre partie est directement analysée par spectroscopie UV afin de calculer la quantité de silicium consommée entre chaque prélèvement. Un ajout est effectué afin de maintenir la concentration en solution constante à sa valeur initiale. Cet ajout est effectué en utilisant une solution de  $H_4SiO_4$  concentrée ( $[Si] = 220 \text{ mg. L}^{-1}$ ) afin d'éviter des variations de volumes trop importantes au cours de l'expérience.

### Arrêt des expériences

## Chapitre 2

- Au bout des 30 jours d'altération, les expériences sont arrêtées.
- La solution altérante est filtrée à chaud sur Büchner à l'aide d'un filtre en acétate de cellulose (seuil de coupure : 0,45  $\mu\text{m}$ ). Chaque résidu solide obtenu est lavé à l'eau désoxygénée à trois reprises afin d'éliminer les résidus de solution altérante.
- La poudre de fer est récupérée par la suite à l'aide d'un aimant, et lavée à l'eau désoxygénée à trois reprises.
- Les résidus solides et la poudre de fer récupérée sont séchés à l'atmosphère de la boîte à gants puis stockés jusqu'à la phase de caractérisation du solide dont ils feront l'objet.

### 3.2.2. Système recombinaison

Le système recombinaison comporte deux séries d'expériences : les expériences en présence du verre CJ1(<sup>10</sup>B) et celles effectuées en présence du verre ISG(<sup>10</sup>B) (Chapitre 5).

#### - Expériences en présence de CJ1(<sup>10</sup>B)

Ces expériences sont menées à trois différents rapports surfaciques fer/verre,  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$ , et deux rapports  $S_{\text{verre}}/V$  différents, le  $S_{\text{verre}}/V$  étant un paramètre permettant de décrire le rapport entre la surface de verre et le volume de la solution. Les expériences effectuées aux différents rapports  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$  ont permis d'étudier l'effet de la surface de fer sur l'altération du verre. Ces expériences sont menées à un  $S_{\text{verre}}/V$  de 50  $\text{cm}^{-1}$ . Une expérience de référence sans verre, à un rapport  $S_{\text{fer}}/V$  de 50  $\text{cm}^{-1}$  est également réalisé. Deux expériences supplémentaires, une référence sans fer et une expérience à rapport  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$  de 1 sont menées à  $S_{\text{verre}}/V = 200 \text{ cm}^{-1}$ . A ce  $S_{\text{verre}}/V$ , le régime de chute de vitesse est plus rapidement atteint qu'à 50  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui permet donc de réduire la durée des expériences. Toutefois, à un  $S_{\text{verre}}/V$  de 200  $\text{cm}^{-1}$ , les quantités de verre nécessaires sont plus importantes qu'à un  $S_{\text{verre}}/V$  de 50  $\text{cm}^{-1}$ . La quantité du verre CJ1(<sup>10</sup>B) élaborée étant limitée, les expériences nécessitant la plus grande quantité de verre se sont déroulées à un  $S_{\text{verre}}/V$  de 50  $\text{cm}^{-1}$ .

Etant menées dans des conditions physico-chimiques identiques à celle des expériences simplifiées, les résultats mécanistiques ainsi que le modèle de formation des silicates de fer proposé issus des expériences simplifiées pourra être utilisé pour les expériences du verre CJ1(<sup>10</sup>B).

#### - Expériences en présence de ISG(<sup>10</sup>B)

Les expériences en présence du verre ISG(<sup>10</sup>B) sont menées à un  $S_{\text{verre}}/V$  de 50  $\text{cm}^{-1}$  et un rapport  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$  de 1. Ces expériences ont pour objectif d'extrapoler la compréhension obtenue à un système plus complexe se rapprochant du cas réel.

## Chapitre 2

Le tableau 3 résume les conditions expérimentales mises en œuvre dans le cadre des expériences du système recombinaison. Les expériences sont nommées suivant le formalisme « A-x-Fe-y » où A est le nom du verre étudié, x le rapport  $S_{\text{verre}}/V$  et y le rapport  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$ . Dans les expériences de référence sans source de fer, « Fe » est remplacé par « blanc » et y n'apparaît pas. L'expérience de référence sans verre est appelée Fe-50-blanc, 50 faisant référence cette fois-ci au rapport  $S_{\text{Fe}}/V$  (dans le tableau 3, la valeur mesurée est de  $51,6 \text{ cm}^{-1}$ ).

Tableau 3. Tableau récapitulatif des expériences du système recombinaison.

	Désigné par	Masse de verre (g)	$S_{\text{verre}}/V$	$S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$	pH initial	Durée
<b>CJ1(<sup>10</sup>B) - Fer</b>	CJ1( <sup>10</sup> B)-50-blanc	4,33	54,9	-	8,3	159
	CJ1( <sup>10</sup> B)-50-Fe-1	4,36	54,4	0,3	8,3	159
	CJ1( <sup>10</sup> B)-50-Fe-4	4,36	53,5	3,6	8,3	152
	CJ1( <sup>10</sup> B)-50-Fe-16	4,40	55,2	15,4	8,3	152
	CJ1( <sup>10</sup> B)-200-blanc	11,04	193,2	-	8,3	104
	CJ1( <sup>10</sup> B)-200-Fe-1	10,97	143,9	1,00	8,3	104
<b>ISG(<sup>10</sup>B) - Fer</b>	ISG( <sup>10</sup> B)-50-blanc	2,99	48,6	-	8,3	100
	ISG( <sup>10</sup> B)-50-Fe-1	2,95	44,9	1,00	8,3	100
	Désigné par	Masse de fer	$S_{\text{Fe}}/V$	$S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$	pH initial	Durée
<b>Référence Fe</b>	Fe-50-blanc	9,14	51,6	N.A.	8,3	159

### Préparation et lancement des expériences

- Le tampon borate dopé au <sup>11</sup>B est préalablement préparé comme décrit dans la section 3.1 avec de l'acide borique dopé au <sup>11</sup>B. La solution ainsi préparée est ensuite stockée dans une étuve à 50°C.
- La poudre de verre, la poudre de fer puis la solution altérante sont introduites une à une dans le réacteur. Ce dernier est pesé avant et après l'ajout des poudres et le rajout de la solution afin que les quantités de réactifs mises en présence soient connues avec exactitude. Le réacteur est ensuite fermé avec soin et la solution est introduite dans l'étuve marquant le  $t = 0$ . De la même manière que pour les expériences simplifiées, deux petits trous ont été percés dans les couvercles des réacteurs afin de maintenir l'atmosphère du réacteur en équilibre avec celle de la boîte à gants.

## Chapitre 2

### Déroulement des prélèvements

- Les deux premiers prélèvements se font à  $t = 2$  jours et  $t = 5$  jours, le troisième se fait à  $t = 7$  jours.
- Par la suite, un prélèvement par semaine est effectué pendant le premier mois, puis un prélèvement par 14 jours le reste de la durée des expériences. Chaque échantillon prélevé est filtré (seuil de coupure : 10 kDa), acidifié puis gardé pour les analyses par ICP.

### Arrêt des expériences

- A la fin des expériences, les solutions altérantes sont filtrées à chaud sur Büchner à l'aide d'un filtre en acétate de cellulose (seuil de coupure : 0,45  $\mu\text{m}$ ). Chaque résidu solide obtenu est lavé à l'eau désoxygénée à trois reprises afin d'éliminer des résidus de la solution altérante.
- Les mélanges de poudres de verre et de fer sont rincés à l'eau désoxygénée et séchés à l'atmosphère de la boîte à gants.
- Une fois secs, les grains de fer sont récupérés du mélange à l'aide d'un aimant, afin de séparer les deux poudres.
- Les résidus solides, les poudres de fer et de verre, sont ensuite stockés en boîte à gants jusqu'à la phase de caractérisation du solide dont ils feront l'objet.

#### 3.3. Analyse des solutions altérantes

Les analyses élémentaires effectuées dans cette étude permettent la détermination des cinétiques d'altération du verre, de formation des silicates de fer, et de corrosion du fer.

##### 3.3.1. Méthodes d'analyse

- Méthodes spectrométriques par plasma à couplage inductif : ICP-OES et ICP-MS

Ces méthodes d'analyse font appel à un plasma de gaz rare induit par couplage haute fréquence comme moyen d'ionisation des atomes présents dans l'échantillon à analyser. La température élevée du plasma (de l'ordre de 6000 à 8000 K) permet une bonne ionisation de l'échantillon introduit dans le plasma sous forme d'un aérosol liquide.

En ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry), l'analyse est basée sur la détection des photons émis lors de la désexcitation des électrons dans un spectromètre optique. Les longueurs d'ondes des différentes raies émises sont spécifiques de l'élément, et l'intensité de ces raies est proportionnelle à la concentration de l'élément en solution. L'ICP-OES est donc une méthode multi-élémentaire, et est surtout employée pour effectuer des analyses quantitatives.

## Chapitre 2

La méthode ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) est basée sur l'analyse par spectrométrie de masse des ions générés par le plasma. Ces ions sont séparés dans le spectromètre en fonction de leur rapport masse sur charge, ce qui permet, entre autres, de différencier différents isotopes du même élément.

Que ce soit pour les expériences du système simplifié ou pour celles du système recombiné, la quasi-totalité des analyses a été effectuée par ICP-OES. Seules les analyses des isotopes  $^{10}\text{B}$  et  $^{11}\text{B}$  issus des expériences au verre dopé ont été effectuées par ICP-MS.

Les analyses des échantillons issus des expériences du système simplifié ont été réalisées au sein du laboratoire sur un appareil type ICAP 6300 Duo de la marque Thermo Scientific, alors que celles des échantillons issus des expériences du système recombiné ont été réalisées par l'entreprise Filab pour les analyses par ICP-OES sur un appareil type ICAP 6300 Duo de la marque Thermo Scientific et par le laboratoire LMAT pour les analyses du bore par ICP-MS sur un appareil ICAP Q de la marque Thermo Scientific.

### - Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible a été utilisée pour le suivi de l'évolution de la concentration en silicium pour les expériences du système simplifié. L'analyse est basée sur la mesure de l'absorbance d'un échantillon soumis à un rayonnement monochromatique appartenant au domaine de l'UV-visible. La longueur d'onde de ce rayonnement est fixée à la valeur pour laquelle l'absorption est maximale pour la molécule d'intérêt. La concentration de l'échantillon est ensuite déterminée par simple application de la loi de Beer-Lambert.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

- A l'absorbance d'une solution analysée
- $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire propre à l'entité chimique en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- l la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré en cm
- et C la concentration de l'entité chimique en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

L'appareil utilisé est un modèle CARY 50 Scan de la marque VARIAN. Différents kits de dosage colorimétrique sont disponibles selon l'élément analysé ; ils permettent la formation de complexes colorés absorbant dans le domaine du visible. Pour le silicium, la préparation de l'échantillon a été réalisée à l'aide d'un kit de dosage « Merck Spectroquant Test Silicates » basé sur la formation d'un hétéropolyacide jaune par réaction des ions silicates et des ions molybdates dans une solution sulfurique. Par la suite, ce composé est réduit en bleu de silicomolybdenium qui est dosé par photométrie à une longueur d'onde de 820 nm.



3.3.2. Exploitation des mesures de concentrations en solution

- Expériences du système modèle simplifié

Comme décrit dans la partie 3.2.1, un prélèvement est effectué à chaque échéance afin de mesurer la concentration en Si [Si] en solution. Ensuite, la quantité estimée de Si consommé entre deux échéances est ajoutée afin de ramener la concentration en Si en solution à sa valeur cible et compenser le volume extrait.

La quantité de Si consommée entre deux prélèvements successifs, le second correspondant au  $j^{\text{ème}}$  échantillon de solution, a été calculée selon l'équation suivante:

$$n_c(\text{Si})^{[j-1,j]} = [\text{Si}]_{j-1}^a V_{j-1}^a - [\text{Si}]_j^b V_j^b$$

où,  $n_c(\text{Si})^{[j-1,j]}$  est la quantité de Si consommée entre le  $j-1^{\text{ème}}$  et le  $j^{\text{ème}}$  prélèvement,  $[\text{Si}]_{j-1}^a$  et  $V_{j-1}^a$  sont respectivement la concentration en Si et le volume de la solution après le  $j-1^{\text{ème}}$  rajout et  $[\text{Si}]_j^b$  et  $V_j^b$  sont respectivement la concentration en Si et le volume de la solution avant le  $j^{\text{ème}}$  prélèvement.

La quantité totale de silicium consommée à l'instant  $t$  (correspondant au  $k^{\text{ème}}$  prélèvement) est calculée en sommant les quantités de silicium consommées entre deux échéances selon l'équation suivante:

$$n_c(\text{Si})^t = \sum_{j=1}^k n_c(\text{Si})^{[j-1,j]}$$

- Expériences du système recombéné

La mesure des concentrations des éléments constitutifs du verre en solution permet le calcul de la perte de masse normalisée  $NL(i)$  associée à un élément  $i$ . Cette grandeur, exprimée en  $\text{g.m}^{-2}$ , correspond à la masse de verre altéré par unité de surface et est calculée à partir de la concentration de l'élément  $i$  en solution selon l'équation suivante.

$$NL(i) = \frac{[i]_t}{\left(\frac{s}{v}\right)_t \frac{\%m_i}{100}}$$

Où  $[i]_t$  est la concentration en solution de l'élément  $i$  à l'instant  $t$  (correspondant au  $j^{\text{ème}}$  prélèvement),  $\%m_i$  est le pourcentage massique de l'élément  $i$  dans la composition du verre et  $\left(\frac{s}{v}\right)_t$  le rapport surface de verre sur volume de solution calculé à chaque échéance.

## Chapitre 2

La vitesse d'altération du verre est calculée à partir de la dérivée par rapport au temps de la perte de masse normalisée associée au bore, élément considéré comme traceur de l'altération et classiquement choisi pour le calcul de la vitesse moyenne d'altération du verre.

$$v = \frac{d(NL(B))}{dt}$$

La concentration en bore en solution est également utilisée pour le calcul de la fraction de verre altéré,  $f_v^{alt}$ , selon l'équation suivante :

$$f_v^{alt} = \frac{[B]_t V_t^S + \sum_{j=1}^{t-1} [B]_j V_j^{PE}}{m_v \frac{\% m_B}{100}}$$

Où  $[B]_t$  et  $V_t^S$  sont respectivement la concentration en bore (mg. L<sup>-1</sup>) et le volume de la solution (cm<sup>3</sup>) à l'instant  $t$ ,  $m_v$  la masse de verre introduite (g) dans l'expérience et  $\% m_B$  le pourcentage massique de bore dans le verre. Ce calcul tient également compte de la quantité de bore présente dans les prélèvements en sommant de  $j = 1$  (correspondant au 1<sup>er</sup> prélèvement) à  $t - 1$  (correspondant au  $j$ -1<sup>ème</sup> prélèvement) le produit de la concentration en bore au  $j$ <sup>ème</sup> prélèvement  $[B]_j$  et du volume du prélèvement  $V_j^{PE}$ .

### 4. Techniques de caractérisation des solides

A la fin de chaque expérience, les solides formés en solution ou à la surface des matériaux initiaux ont été étudiés au moyen de plusieurs techniques de caractérisation afin de les identifier et de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de leur formation. Ces caractérisations ont été menées sur les poudres de fer, les poudres de verre, et sur les phases formées en solution. Ces échantillons sont récupérés sous forme de résidus solides issus de la filtration de la solution et déposés à la surface d'un filtre (Cf 3.2).

#### 4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses par MEB ont permis, d'une part, d'étudier la morphologie et la microstructure des produits de corrosion formés à la surface des poudres de verre et de fer altérées, et celles des phases formées en solution. Elles ont permis d'autre part de réaliser des analyses semi-quantitatives de la composition des échantillons observés.

Les analyses MEB ont été réalisées à l'aide d'un appareil à effet de champ Zeiss de type Merlin équipé d'un système d'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) EDEN Instruments de type EDAX. Le système d'analyse EDX a été utilisé avec une tension d'accélération de 15 keV. Dans ces conditions, le volume de la poire d'interaction du faisceau

## Chapitre 2

d'électrons avec l'échantillon est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$ . Seuls les produits de corrosion dont l'épaisseur dépasse  $1 \mu\text{m}$  ont été analysés avec cette technique.

### - Préparation des échantillons

Deux types d'observation ont été réalisés par MEB ; des observations directes et des observations en coupe transverse polie.

Les observations directes ne nécessitent pas de mise en forme particulière. Les observations en coupe transverse polie ont été réalisées sur les échantillons de poudre (poudre de fer et poudre de verre) mais pas sur les résidus filtrés. Elles ont permis la mesure des épaisseurs des couches d'altération présentes à la surface des poudres de verre et de fer analysées. Les poudres ont d'abord été enrésinées dans une résine époxy fluide puis, après séchage de la résine, les sections ont été polies à l'aide d'une polisseuse automatique Struers Abramin. Pour les poudres de verre, le polissage a été réalisé à l'aide de draps en carbure de silicium, grains 800, 1200 et 2400, suivi d'un polissage final en utilisant successivement deux suspensions diamantées, la première d'une granulométrie de  $9 \mu\text{m}$  et la deuxième d'une granulométrie de  $1 \mu\text{m}$ . Pour les poudres de fer, le polissage a été réalisé à l'aide de draps en carbure de silicium, grains 800 et 2000 suivi d'un polissage final en utilisant successivement deux suspensions diamantées, la première d'une granulométrie de  $9 \mu\text{m}$  et la deuxième d'une granulométrie de  $1 \mu\text{m}$ .

Afin de rendre les surfaces observées conductrices et éviter les effets d'accumulation de charge, un dépôt de carbone d'épaisseur nanométrique a été déposé par pulvérisation sous-vide sur la surface des échantillons.

### 4.2. Spectroscopie photo électronique X (XPS)

La spectroscopie photo électronique X est basée sur la détermination de l'énergie de liaison des électrons des niveaux de cœur des atomes émis par effet photoélectrique, à la suite de l'irradiation par un rayonnement X. L'ionisation des atomes sous l'effet de cette irradiation d'énergie  $h\nu$  conduit à l'émission des électrons des orbitales atomiques de cœur avec une énergie cinétique  $E_c$ . L'énergie de liaison des électrons de cœur est donc déduite à partir de la différence entre l'énergie des photons X incidents et l'énergie cinétique d'émission.

Les énergies de liaison des électrons de cœur sont caractéristiques des éléments chimiques, et variables selon la nature de la liaison chimique et le degré d'oxydation. En effet, lors d'une liaison chimique, un gain ou une perte d'électrons, les niveaux d'énergies des électrons de valence subissent des modifications dues au recouvrement des orbitales atomiques ou au changement de l'état de valence. Ces modifications atteignent les électrons des niveaux de cœur et engendrent de ce fait des variations des énergies de liaison correspondantes. Ainsi,

## Chapitre 2

une faible variation de l'énergie de liaison peut être caractéristique de la liaison chimique engagée par cet atome ou de son degré d'oxydation. Par ailleurs, l'XPS est une technique d'analyse d'extrême surface. Avec un libre parcours moyen inélastique des photoélectrons dans un solide de l'ordre de quelques nm, la profondeur analysée par XPS ne dépasse pas 10 nm, pour un angle d'émission des photoélectrons de 90° par rapport à la surface de l'échantillon.

L'appareil utilisé pour les analyses est un spectromètre VG Escalab 250 XI de la marque thermo Fisher Scientific. La source des rayons X incidents est la raie  $K\alpha$  de l'aluminium d'une énergie de 1486,7 eV. Pour les échantillons non conducteurs, un compensateur de charge (flood gun) a été utilisé.

Le traitement des données associés aux analyses XPS sera détaillé dans le chapitre 3.

### 4.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Le principe de cette technique de caractérisation est d'irradier un échantillon avec un faisceau de rayons X. Lorsque ce rayonnement pénètre dans la matière, il y a interférence des ondes cohérentes diffusées par les atomes. Cette onde diffractée dépend des structures géométriques de l'arrangement des atomes de l'échantillon. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives sont ainsi données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$$

Avec,

- $n$  un nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction,
- $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement X (nm),
- $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire associée aux plans réticulaires hkl (nm),
- $\theta_{hkl}$  l'angle de diffraction associé (degrés).

Les diffractogrammes obtenus sont exprimés en fonction du double de l'angle de diffraction ( $2\theta$ ) ou de la distance inter-réticulaire  $d$  (en Å). Par la suite, l'identification des phases présentes dans un échantillon a été effectuée grâce à la base de données J.C.P.D.S. (Joint Committee for Powder Diffraction Standard).

Les analyses DRX ont été notamment menées afin de caractériser la nature des phyllosilicates formés. En effet, certaines familles de minéraux présentent des pics de diffraction dont les positions sont caractéristiques. C'est le cas de la famille des minéraux argileux qui sont étudiés dans ces travaux ; le pic 001 est généralement utilisé pour identifier la famille du minéral argileux (smectites, kaolinite...) alors que le pic 006 est utilisé afin de déterminer le caractère di ou tri octaédrique du minéral analysé.

## Chapitre 2

L'appareil utilisé pour l'analyse des échantillons issus des expériences simplifiées est un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance. Les diffractogrammes ont été acquis en mode  $\theta/2\theta$  sur une plage angulaire de  $3^\circ$  à  $85^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une anode en Cu. Plus de détails concernant cette analyse sont donnés dans le chapitre 3.

Pour les échantillons issus des expériences recombinaisons, l'appareil utilisé est un diffractomètre Philips X'Pert. Les diffractogrammes ont été acquis en mode  $\theta/2\theta$  sur une plage angulaire de  $2^\circ$  à  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une anode en molybdène permettant d'éviter les effets de fluorescence du fer. L'ensemble des diffractogrammes acquis a été analysé à l'aide du logiciel DIFFRAC'EVA (fourni par la société Bruker).

### 4.4. Spectroscopie Raman

Cette méthode est basée sur l'analyse des photons diffusés par un échantillon soumis à un rayonnement monochromatique dont la fréquence est supérieure à la fréquence de vibration des liaisons moléculaires. La majeure partie de cette lumière subit une diffusion élastique, c'est-à-dire de même fréquence que le rayonnement excitateur. Une autre part de cette lumière est diffusée à une fréquence différente de celle du faisceau incident. Cette diffusion inélastique est appelée diffusion Raman et est due à l'interaction entre le faisceau incident et les états vibrationnels de la molécule. Ainsi, la mesure des fréquences de ces vibrations permet d'accéder à la composition chimique du matériau et à sa structure cristalline, généralement à l'aide de spectres Raman acquis sur des composés de référence issus de la littérature.

Dans cette étude, les analyses Raman ont été utilisées dans l'objectif de caractériser la nature des phyllosilicates formés. La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation qui ne nécessite qu'une faible quantité de matière et dont l'acquisition des données ne demande que quelques minutes.

Les analyses en micro-spectroscopie Raman ont été réalisées avec un spectromètre Jobin Yvon Haute Résolution (HR LabRAM) équipé d'un microscope (Olympus BX41), d'un objectif x50 longue focale et piloté par le logiciel LabSpec. La puissance du laser a été atténuée pour éviter la transformation par chauffage des phases minérales thermosensibles et les spectres ont été enregistrés à une résolution de  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ . Les échantillons ont été étudiés avec une longueur d'onde d'excitation de  $632,82 \text{ nm}$ . Afin de trouver le meilleur compromis entre limiter l'intensité de la fluorescence sur les spectres et optimiser le rapport signal/bruit, le temps d'acquisition a pu varier entre 30 s et 120 s.

## Références

- [1] J. H. De Boer, The BET-Method, in: D. H. Everett, R. H. Ottewill (Eds.), Surface Area Determination, Butterworth & Co. Ltd., London, 1970, pp. 7-24.
- [2] S. Gin, X. Beaudoux, F. Angéli, C. Jégou, N. Godon, Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 2559-2570. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.024>.
- [3] G. De Combarieu, Altération du verre de confinement de déchets type R7T7 en condition de stockage géologique. Thèse de l'Université Paris XI-Orsay (2007).
- [4] H. Gailhanou, C. Lerouge, M. Debure, S. Gaboreau, E.C. Gaucher, S. Grangeon, J.-M. Grenèche, M. Kars, B. Madé, N.C.M. Marty, F. Warmont, C. Tournassat, Effects of a thermal perturbation on mineralogy and pore water composition in a clay-rock: An experimental and modeling study, *Geochim. Cosmochim. Acta* 197 (2017) 193-214. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.004>.



## Chapitre 3

### **Effet du Si dissous sur la corrosion du fer en milieu désaéré et légèrement alcalin**

A. <i>Résumé de l'article "Effect of dissolved Si on the corrosion of iron in deaerated and slightly alkaline solutions (pH ≈ 8.1) at 50 °C"</i> .....	63
B. <i>Effect of dissolved Si on the corrosion of iron in deaerated and slightly alkaline solutions (pH ≈ 8.1) at 50 °C</i> .....	64
<b>1. Introduction</b> .....	<b>64</b>
<b>2. Materials and Methods</b> .....	<b>66</b>
2.1. Corrosion experiments.....	66
2.2. Solution analysis and data calculations.....	68
2.3. Solid-state characterization.....	69
2.3.1. SEM observations .....	69
2.3.2. XRD analysis.....	69
2.3.3. Raman spectroscopy.....	70
2.3.4. XPS analysis .....	70
<b>3. Results</b> .....	<b>71</b>
3.1. Solution analyses.....	71
3.2. SEM observations.....	72
3.2.1. Surface observation of FeSi-x iron powders .....	72
3.2.2. Cross-section observations of FeSi-x iron powders .....	73
3.2.3. Surface observations of FeSi-x filtered precipitates .....	74
3.3. X-ray diffraction and Raman spectroscopy.....	76
3.4. XPS analysis.....	78
3.4.1. Analysis of reference spectra.....	78
3.4.2. Fitting procedure applied to FeSi-x spectra.....	82



Chapitre 3

3.4.3. Chemical environment and oxidation state of Fe in FeSi-x samples.....	83
<b>4. Discussion.....</b>	<b>85</b>
4.1. Effect of dissolved Si on the nature of corrosion products.....	85
4.2. Effect of [Si] on iron corrosion.....	87
4.2.1. Mass balance calculations.....	88
4.2.2. Total amount of corroded iron.....	90
4.2.3. Distribution of Fe in corrosion products.....	92
<b>5. Conclusions.....</b>	<b>93</b>
<b>References.....</b>	<b>94</b>

A. Résumé de l'article "Effect of dissolved Si on the corrosion of iron in deaerated and slightly alkaline solutions (pH ≈ 8.1) at 50 °C"

La corrosion du fer dans des solutions tamponnées, désaérées et légèrement alcalines a été étudiée pour différentes concentrations de Si sur une période d'environ 30 jours. Grâce au couplage de plusieurs techniques de caractérisation (SEM, DRX, spectroscopie Raman et XPS) et des analyses de solutions, cette étude a permis de mieux comprendre l'effet du Si dissous sur la corrosion du fer en milieu désaéré et légèrement alcalin à 50 °C. La corrosion du fer dans ce milieu a conduit à la formation d'une couche constituée d'un mélange d'oxydes de fer (principalement de type spinelle) et de silicates de fer (identifiés comme une smectite trioctaédrique) à la surface du métal, mais aussi à la précipitation de ces mêmes produits de corrosion en solution et à la libération de cations Fe. Des calculs de bilan de matière ont été effectués et ont montré qu'une augmentation de [Si] favorisait la formation de silicates de fer au détriment des oxydes de Fe, mais sans conduire à une augmentation de la quantité de fer corrodé. De plus, nos résultats suggèrent que la présence d'une smectite trioctaédrique riche en fer dans la couche de produits de corrosion en surface du fer augmente son caractère protecteur, en accord avec les travaux de Martin *et al.* [1, 2] et Crusset *et al.* [3].

Néanmoins, ces premières tendances ont été observées ici pour une durée d'essai relativement courte (environ 30 jours d'immersion), et nécessiteraient d'être vérifiées par une étude cinétique couvrant des temps d'exposition beaucoup plus longs.

### Références

- [1] F.A. Martin, C. Bataillon, M.L. Schlegel, Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: an integrated experiment, *J. Nucl. Mater.* 279 (2008) 80-90. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.021>.
- [2] F. A. Martin, S. Perrin, M. Fenart, M.L. Schlegel, C. Bataillon, On corrosion of carbon steels in Callovo-Oxfordian clay: complementary EIS, gravimetric and structural study providing insights on long term behaviour in French geological disposal conditions, *Corr. Eng. Sci. Technol.* 49 (2014) 460–466. <https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000181>.
- [3] D. Crusset, Y. Linard, C. Martin, N. Michau, S. Necib, S. Schumacher, Synthèse et bilan des travaux du groupement de laboratoires Verre-Fer-Argiles 2006-2014, Rapport Andra (2015).

B. Article : Effect of dissolved Si on the corrosion of iron in deaerated and slightly alkaline solutions (pH  $\approx$  8.1) at 50 °C

L. Galai<sup>a</sup>, L. Marchetti<sup>b,\*</sup>, F. Miserque<sup>c</sup>, P. Frugier<sup>a</sup>, N. Godon<sup>a</sup>, E. Brackx<sup>b</sup>, C. Remazeilles<sup>d</sup>, P. Refait<sup>d</sup>

<sup>a</sup> CEA, DES, ISEC, DE2D, Univ Montpellier, Marcoule, France

<sup>b</sup> CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, France

<sup>c</sup> Université Paris-Saclay, CEA, Service de Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement, 91191, Gif-sur-Yvette, France

<sup>d</sup> LASIE, UMR CNRS 7356, La Rochelle Université, 17042 La Rochelle, France

\* Corresponding author. Full postal address: CEA Marcoule – DES/ISEC/DMRC/SPTC/LDCI, Bât. 166 – BP 17171 – F-30207 Bagnols sur Cèze CEDEX; e-mail address: loic.marchetti@cea.fr

## Abstract

Corrosion of iron in deaerated and slightly alkaline buffered solutions was investigated for different Si concentrations ([Si] varying from  $\approx 0$  to  $\approx 110$  mg L<sup>-1</sup>) over a  $\approx 30$  days period. In this environment, iron corrosion led to the formation of a layer consisting of a mixture of Fe oxides and Fe silicates on the metal surface, but also to the precipitation of the same compounds in the medium and to the release of Fe cations. An increase in [Si] promoted the formation of Fe silicates at the expense of Fe oxides, but without causing an enhancement of iron corrosion.

## Keywords

Iron (A), SEM (B), XPS (B), XRD (B), Alkaline corrosion (C).

## 1. Introduction

In France, the creation of a geological disposal for high level nuclear waste (HLW) is managed by Andra, the French national radioactive waste management agency. This project, called Cigeo, aims to guarantee the confinement of radioactive waste as long as their radiological activity has not decreased to an acceptable level. The vitrified radioactive waste is placed in a stainless steel container itself placed in a carbon steel over-pack and disposed at 500 m underground in the Callovo-Oxfordian (Cox) claystone [1]. A few years ago now, a specific cement grout has been added to the Cigeo concept as a filling material to fill the gap between the claystone and the carbon steel casing where the over-pack will be placed [2]. This cement

### Chapitre 3

grout's role is to maintain an alkaline environment around the metal barriers to neutralize the acidity due to the oxidation of the sulphur species present in the Cox claystone [2]. After the closure of the repository, the clay surrounding the waste packages will be progressively re-saturated by pore water leading to the corrosion of the steel barriers under anoxic conditions. Subsequently, pore water will finally be in contact with the glass, initiating its dissolution and the release of the radionuclides.

To understand the long-term behaviour of metallic containers, the corrosion of iron and carbon steel under conditions simulating those of geological disposal has undergone several studies [3-21]. Most of these works have favoured the study of complex systems where iron (or carbon steel), clay and pore water were mixed together in the same experiment [3-4, 8-10, 13, 17-21]. This approach allowed a good understanding of the phenomena involved. At present, it seems rather clear that under the geochemical conditions of the repository, the corrosion of carbon steel should lead to the formation of a corrosion product layer, composed of an inner magnetite layer (*i.e.* close to the metal) and an outer layer formed by Fe silicates and/or Fe carbonates [3-4, 9-10, 13, 17-19, 21]. The corrosion rate is expected to decrease over time due to the formation of this corrosion product layer on the metal surface [4, 9], and more specifically to the formation of the inner oxide layer [9, 17, 22]. The alteration of glass in the repository conditions has also been the subject of several studies [23-29]. In particular, the effect of iron on glass alteration has been studied and has been described as increasing glass alteration, particularly through the precipitation of an iron-rich phyllosilicate phase [24, 28-29]. Studies on glass-iron interactions have exclusively focused on the effect of iron and its corrosion products on the durability of glass. However, the feedback effect of species produced by glass alteration on the corrosion processes of steel has not been investigated yet. Since the glass alteration leads to the release of Si cations in the medium, investigating the effect of dissolved Si on iron corrosion could improve our understanding of the iron-glass interaction.

In this context, we have chosen to mimic a simplification approach that was adopted in glass corrosion studies [24, 25]. This approach is based on the decomposition of the real and complex system into simplified model systems. Therefore, this work investigates the corrosion of iron in slightly alkaline buffered solutions containing different concentrations of dissolved Si ([Si]). As the pH in the repository conditions will evolve between that of the cement grout ( $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} \approx 10.7$ ) [2] and that of the Cox pore water ( $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} \approx 7.2$ ) [30], the pH of the experiments was set at an intermediate value using borate buffer solution ( $\text{pH}_{50^\circ\text{C}} \approx 8.1$ ). Borate was chosen as boron is one of the main components of most glass materials. Moreover, borate does not induce the formation of specific compounds, conversely to carbonate that can lead to siderite  $\text{FeCO}_3$  or chukanovite  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  in anoxic conditions

[e.g. 11,12]. However, borate buffered solutions are well known to favour the passivation of iron [e.g. 31-34]. The passive films formed in borate solutions are described as mainly constituted of a spinel oxide, similar to magnetite and maghemite [e.g. 31-33] but this oxide forms in most cases an inner layer covered with an outer layer of Fe(III) oxyhydroxide(s) [34]. This aspect of the problem was carefully taken into account but in our experimental conditions, the surface of the iron powder grains used for the study did not passivate, which validated the methodology.

At the end of experiments, the solid corrosion products were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Solution analyses were also carried out to determine the amounts of Fe cations released and Si consumed. From all of these data, mass balance calculations were performed to estimate the amount of iron corroded as a function of [Si], and therefore assess the impact of dissolved Si on the corrosion of iron. A new method for the identification by XPS of iron chemical state in mixed silicate and oxide compounds is also proposed in this paper.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Corrosion experiments

The corrosion experiments were carried out on an iron powder (Goodfellow, 99% in purity) with a particle size of 60  $\mu\text{m}$ . This methodology allows having a very large iron surface in contact with the solution. The specific surface area ( $s$ ) of this powder was measured by Kr adsorption-desorption according to the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method [35]. It was equal to  $(5.7 \pm 0.3) \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Note that all measurement uncertainties presented in this paper are given for a confidence level of 68%. Preliminary experiments were achieved with rectangular large steel coupons. The reactivity of the metal surface proved insufficient for our purpose, which may be attributed to the passivating effect of borate ions [31-34].

This iron powder was corroded during about 30 days in Si-containing solutions, undersaturated with respect to amorphous silica. Five experiments (Table 1) were performed at different [Si] concentrations, which were kept approximately constant throughout the experiments thanks to periodic Si additions. These experiments are designated hereafter according to the formalism FeSi-x where x refers to the target [Si] concentration (in  $\text{mg L}^{-1}$ ). All the experiments were conducted at 50 °C in fluoropolymer (PFA) reactors (Saville) and under anoxic conditions in Ar filled glove box (Jacomex). The average value of the  $\text{O}_2$  residual partial pressure prevailing in the glove box was about  $2 \times 10^{-6}$  bar. During all the experiments, the pH was kept constant at a value of  $\approx 8.1$  at 50 °C (Table 1) *via* the use of a borate buffer solution.

### Chapitre 3

This buffer is prepared by mixing 0.7 M boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , VWR) and 0.2 M sodium hydroxide (NaOH, VWR) in ultrapure water (18.2 M $\Omega$  cm). The Si-containing solutions were then prepared by dissolving the appropriate amount of amorphous silica powder ( $\text{SiO}_2$ , Merck) in the borate buffer solution. For the FeSi-0 experiment, note that no  $\text{SiO}_2$  were dissolved in the buffer solution. A small amount of Si due to impurities is nevertheless observed in the FeSi-0 experiment (Table 1). To accelerate the dissolution of  $\text{SiO}_2$ , the solutions were placed in an oven at 90 °C and stirred for a few hours until its complete dissolution. The solutions were then set inside the glovebox and purged with Ar gas for at least 8 hours. Once deaerated, the solutions were stored in an oven at 50 °C inside the glove box. The pH and [Si] of each solution were checked before the beginning of the corrosion experiments. The iron powder then the solutions were introduced in the reactors. The reactors were closed to limit evaporation, but two small holes were drilled in the reactor covers to keep the reactor atmosphere in equilibrium with that of the glove box. The reactors were finally set into the oven, marking the start of the experiments.

Solution samples ( $\approx 1.5$  mL) were taken after 3 h, 7 h, 24 h and then at  $\approx 48$  h intervals until the end of the experiments. These samples were ultra-filtered (cut-off threshold: 10 kDa) then split in two parts. One part was acidified by  $\text{HNO}_3$  0.5 M addition and then kept for analyses of Si and Fe at the end of the experiments. The other part was directly analysed by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometry in order to determine the amount of Si consumed between two samplings (see subsection 2.2 for details). To keep [Si] at its target value, a concentrated Si-containing solution ([Si] = 220 mg L $^{-1}$ ) was added when necessary. Furthermore, the solution volume of each experiment was also keep close to its initial value by adding appropriate amount of borate buffer solution. Note that the pH of the solutions was measured at 50 °C before each sampling.

*Table 1. Measured experimental condition values of the five corrosion experiments;  $m_i$  and  $V_i$  refer respectively to the initial mass of iron and solution volume whereas [Si] and the pH (at 50 °C) correspond to average values throughout the experiment duration.*

Experiment	[Si] (mg L $^{-1}$ )	$m_i$ (g)	$V_i$ (mL)	pH	duration (hours)
<b>FeSi-0</b>	1.5 $\pm$ 0.2	0.48 $\pm$ 0.02	100.62 $\pm$ 0.02	8.13 $\pm$ 0.05	720
<b>FeSi-10</b>	11.5 $\pm$ 0.2	0.42 $\pm$ 0.01	98.64 $\pm$ 0.02	8.12 $\pm$ 0.05	699
<b>FeSi-20</b>	21.5 $\pm$ 0.8	0.49 $\pm$ 0.01	99.04 $\pm$ 0.02	8.15 $\pm$ 0.05	720
<b>FeSi-70</b>	72.7 $\pm$ 1.2	0.49 $\pm$ 0.01	96.02 $\pm$ 0.02	8.17 $\pm$ 0.05	720
<b>FeSi-100</b>	109 $\pm$ 2	0.49 $\pm$ 0.01	96.61 $\pm$ 0.02	8.14 $\pm$ 0.05	699

After  $\approx 30$  days of testing, the experiments were dismantled to collect two kinds of solid samples for further characterizations (Figure 1). The visual observation of the solutions clearly revealed the presence of small precipitates in suspension for all the experiments, except for the FeSi-100 where the leachate seems clearer than that of other experiments. The leaching solutions were therefore filtered by vacuum filtration through a cellulose acetate filter (cut-off threshold:  $0.45 \mu\text{m}$ , Sartorius). During this filtration step, care was taken to keep the iron powder at the bottom of the reactor (where it has settled) to minimize the amount of iron particles carried away with the solution. The small precipitates present in suspension were accumulated on the filter, forming a very thin layer. The iron powders were then collected using a magnet. All the solid samples were finally rinsed three times with deaerated water and dried at room temperature under the glove box atmosphere. The two kinds of solid samples collected from experiments, *i.e.* iron powder samples and precipitates settled on cellulose acetate filter samples, were stored in the glovebox until their characterization.

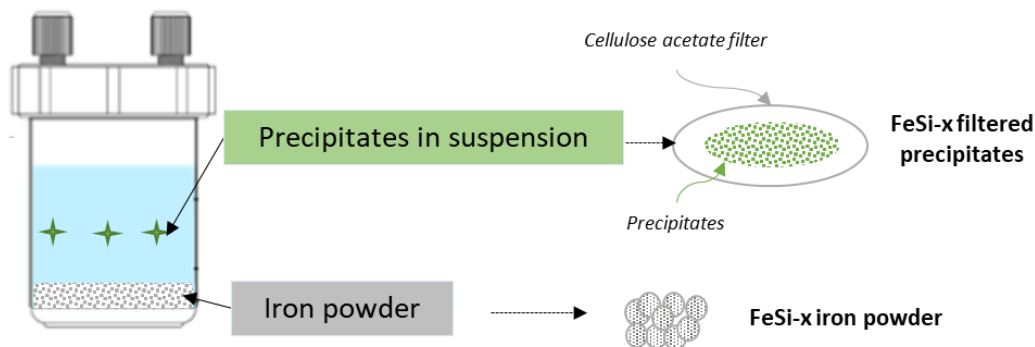


Figure 1. Sketch of the two kinds of solid samples collected after corrosion tests: the precipitates settled on a cellulose acetate filter and the corroded iron powder.

## 2.2. Solution analysis and data calculations

The pH was measured at  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  with a Methrom 827 pH lab calibrated using NIST 7 and NIST 9 buffers. At the end of corrosion tests, the aqueous concentrations of Fe ( $[\text{Fe}]$ ) and Si ( $[\text{Si}]$ ) were analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) using an ICAP 6300 Duo spectrometer from Thermo Scientific™ for FeSi-0, FeSi-20 FeSi-70 experiments, and by UV-Vis spectrophotometry for FeSi-10 and FeSi-100 experiments. ICP-OES analyses were not possible for FeSi-10 and FeSi-100 experiments for technical reasons, but the consistency of UV-Vis and ICP-OES was verified. The UV-Vis analyses were performed using a Varian Cary® 50 Scan spectrophotometer. The measurements of  $[\text{Fe}]$  were carried out using the Merck Spectroquant® Iron Test kit. All Fe ions were reduced to the +II oxidation state by ascorbic acid and reacted with 1,10-phenanthroline to form a complex with an

## Chapitre 3

absorbance measured at 500 nm. The [Si] were measured using the Merck Spectroquant® Silicate Test kit (more details on this colorimetric method are given elsewhere [36]). Note that periodical analyses of [Si] during corrosion tests were also performed with this method.

As described in subsection 2.1, solution samples were taken at various time intervals in order to measure [Si]. Then, the amount of Si consumed between two successive samplings, the second corresponding to the  $j^{\text{th}}$  sample of solution was calculated using Eq. (1):

$$n_c(\text{Si})^{[j-1,j]} = [\text{Si}]_{j-1}^a \times V_{j-1}^a - [\text{Si}]_j^b \times V_j^b \quad (1),$$

where  $n_c(\text{Si})^{[j-1,j]}$  is the amount of Si consumed between the  $(j-1)^{\text{th}}$  and  $j^{\text{th}}$  sampling,  $[\text{Si}]_{j-1}^a$  and  $V_{j-1}^a$  are respectively the Si concentration and the volume of solution after the  $(j-1)^{\text{th}}$  solution adding, and  $[\text{Si}]_j^b$  and  $V_j^b$  are respectively the Si concentration and the volume of solution before the  $j^{\text{th}}$  sampling. Note that for  $j = 1$ ,  $[\text{Si}]_0^a$  and  $V_0^a$  correspond respectively to the initial concentration and solution volume of the experiment under consideration.

The total amount of Si consumed at the end of the experiment (corresponding to the final sampling  $k$ ),  $n_c(\text{Si})^{\text{tot}}$ , is then calculated according to Eq. (2):

$$n_c(\text{Si})^{\text{tot}} = \sum_{j=1}^k n_c(\text{Si})^{[j-1,j]} \quad (2).$$

### 2.3. Solid-state characterization

#### 2.3.1. SEM observations

The SEM observations were performed using a Zeiss Merlin microscope equipped with a field emission gun (FEG). This microscope is also equipped with an energy dispersive spectrometer (EDS) from EDEN Instruments.

Surface and cross-section observations were performed using an acceleration voltage of 5 kV or 15 kV, depending on the sample. A thin carbon coating was sputtered by vacuum spraying on the sample surfaces for conduction purpose. Surface observations were performed on all the samples whereas cross-section observations were only carried out on the FeSi-x iron powders. For the latter, the powders were first embedded in a resin and then polished using SiC papers firstly, then with 9  $\mu\text{m}$  and finally with 1  $\mu\text{m}$  diamond suspensions. The EDS analyses (operated at 15 kV) have been performed on the FeSi-x filtered precipitates only.

#### 2.3.2. XRD analysis

X-ray diffraction data were recorded using a D8 Advance diffractometer (Bruker AXS) equipped with a Cu anode ( $K_{\alpha 1} = 1.54060 \text{ \AA}$ ) operating at 40 kV and 40 mA. The acquisitions were performed in the  $\theta/2\theta$  mode, for  $2\theta$  values ranging from  $3^\circ$  to  $85^\circ$  with a  $0.017^\circ$  step



## Chapitre 3

size at a scanning speed of  $0.02\text{ }^{\circ}\text{min}^{-1}$ . The diffraction patterns were treated using EVA software (Bruker).

Only FeSi-x filtered precipitates were analysed by XRD. The samples were set on a Si low background sample holder.

### 2.3.3. Raman spectroscopy

Micro-Raman spectroscopy analysis of FeSi-x filtered precipitates was carried out with a Jobin Yvon High Resolution (HR LabRAM) spectrometer equipped with a microscope (Olympus BX41), a  $\times 50$  objective (long focal lens) and a Peltier-based cooled charge coupled device detector. The samples were analyzed with an excitation wavelength of 632.82 nm. The spot under the  $\times 50$  objective had a diameter of  $\approx 3\text{ }\mu\text{m}$ . Spectra were recorded with the LabSpec software at a resolution of  $0.2\text{ cm}^{-1}$ . The laser power was lowered down to 0.6 mW in order to prevent the transformation of heat-sensitive mineral phases.

### 2.3.4. XPS analysis

#### 2.3.4.1 Data acquisition

XPS analysis was carried out with an Escalab 250 XI (Thermo Fisher Scientific Inc.) using a monochromatic Al K $\alpha$  source (1486.7 eV). The X-ray spot diameter was  $\approx 900\text{ }\mu\text{m}$ . For the non-conductive samples, the analysis was carried out using a charge compensation flood gun. The pass energy for high-resolution spectra reported in the following was 20 eV. To minimize surface oxidation, the samples were transferred in a vacuum vessel then placed in a glovebox connected to the spectrometer before the transfer into the analysis chamber under an inert atmosphere. The data processing was performed using Avantage software (Thermo Fisher Scientific Inc.). The C-1s signal for adventitious carbon was used to correct the charge effect. The C-C/C-H component of C-1s spectra was fixed at 285.0 eV. The background from each spectrum was subtracted using a Shirley-type background.

The Fe-2p core levels spectra were investigated to characterize the chemical state of Fe in solid samples, *i.e.* its oxidation number and its chemical environment (*i.e.* if Fe is incorporated in oxide or silicate phases in the present case). The spectral analysis of the Fe-2p core levels is particularly complex, which is due (i) to multiplet splitting and (ii) to the appearance of satellite peaks adding to the primary structure of the spectrum [37, 38]. Therefore, the identification of the chemical state of Fe requires an appropriate curve fitting procedure based on reference spectra collected from suitable reference compounds. The reference compounds used in this work are introduced in the next subsection.

#### 2.3.4.2. Reference compounds

For the interpretation of the Fe-2p spectra recorded on FeSi-x solid samples, five reference compounds have been analysed. Metallic iron was used to obtain a reference spectrum for the Fe(0) state. As oxidized Fe is expected to be mainly at the +II or +III state and incorporated in silicate and/or oxide or oxyhydroxide phases [3, 7, 10, 13, 20, 31-34], wüstite (FeO), goethite ( $\alpha$ -FeOOH), fayalite (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), and a homemade Fe(III) silicate were chosen as reference compounds corresponding respectively to Fe(II) and Fe(III) in oxide environment, and to Fe(II) and Fe(III) in silicate environment. The homemade Fe(III) silicate originated from H. Arena thesis work [Are16] and was previously characterized by M. Brossel [Bro17]. It is called “silicate HA” in the following.

The sheet of metallic iron was 99.999% pure and was supplied by Goodfellow. The native oxide film was removed by *in situ* Ar<sup>+</sup> sputtering prior to spectra acquisition. The FeO and  $\alpha$ -FeOOH powders were > 99% pure and were supplied by Sigma Aldrich. The  $\alpha$ -FeOOH powder was characterized by XRD and matched with JCPDS file #04-015-2898 of goethite (not shown). To ensure that Fe-2p spectra recorded on the FeO powder are only characteristic of Fe(II) in oxide environment, the powder has been introduced in the spectrometer and in-situ ionic erosion was made before spectra acquisition. The fayalite sample was a natural mineral supplied by Alfa Aesar. It was cleaved in the glovebox connected to the spectrometer under inert atmosphere before its introduction in the spectrometer so that fresh and clean faces were analysed. The silicate HA is a homemade Fe(III) phyllosilicate. The oxidation state of Fe in this silicate has been previously verified by X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) [39].

### 3. Results

#### 3.1. Solution analyses

For all the corrosion tests, periodic solution analyses have shown that pH and [Si] were maintained close to their target values for the duration of the experiments (Table 1). These analyses have also shown that [Fe] increases during the first days of the tests before stabilizing at an approximately constant value (called  $\overline{[Fe]}$  thereafter) until the end of the experiments. Note that the time dependant evolutions of [Si], [Fe] and pH are not shown in this paper because they will be published in another article [40]. However, the values of  $\overline{[Fe]}$ , which is defined as the average of [Fe] values measured from  $t \approx 1$  day until the end of each experiment, are given in Table 2.

The total amount of Si consumed at the end of each experiment ( $n_c(\text{Si})^{tot}$ ) has been calculated according to Eq. (2) and is also given in Table 2. It can be seen that the higher [Si], the higher  $n_c(\text{Si})^{tot}$ . From [Fe] measurements, the amount of Fe released in solution at the end of corrosion experiments  $n_r(\text{Fe})$  were determined. It was calculated from the product of the final

solution volume by  $\overline{[Fe]}$ , without omitting all Fe cations losses due to sampling. It can be observed that  $n_r(Fe)$ , like  $\overline{[Fe]}$ , decreases with increasing  $[Si]$ .

Table 2. Values of  $\overline{[Fe]}$ , and total amounts of Si consumed and Fe released after  $\approx 30$  days of corrosion. The values of  $n_c(Si)^{tot}$  and  $n_r(Fe)$  are normalized to the initial surface area of Fe introduced at the start of each experiment ( $S_i$ ) for comparison purpose.

	$\overline{[Fe]}$ (mol L <sup>-1</sup> )	$n_c(Si)^{tot}/S_i$ (mol cm <sup>-2</sup> )	$n_r(Fe)/S_i$ (mol cm <sup>-2</sup> )
<b>FeSi-0</b>	$(3.1 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	— <sup>a</sup>	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-7}$
<b>FeSi-10</b>	$(2.2 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$(2.3 \pm 0.6) \times 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-7}$
<b>FeSi-20</b>	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$(4.4 \pm 0.7) \times 10^{-7}$	$(6.0 \pm 0.1) \times 10^{-8}$
<b>FeSi-70</b>	$(0.51 \pm 0.08) \times 10^{-4}$	$(8.9 \pm 0.2) \times 10^{-7}$	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^{-8}$
<b>FeSi-100</b>	$(0.30 \pm 0.03) \times 10^{-4}$	$(9.7 \pm 0.5) \times 10^{-7}$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-8}$

<sup>a</sup> No significant consumption of Si could be measured during FeSi-0 experiment.

### 3.2. SEM observations

#### 3.2.1. Surface observation of FeSi-x iron powders

Secondary electrons (SE) SEM images performed on as received and corroded iron powders are shown in Figure 2. The as received iron powder appears to have a smooth and bare surface, in comparison with powders from corrosion experiments where the presence of a surface layer is evidenced. This layer seems to be continuous, at least for powders from FeSi-20, FeSi-70 and FeSi-100 experiments. It also appears to have been ripped off in some places (*cf.* Figure 2-b and 2-e for examples), which could be the consequence of sample manipulations.

An interlaced needle-like microstructure is observed on the surface of the powder collected from FeSi-0 experiment. It seems different from the morphology observed at the other samples surface. In fact, equiaxed particles are observed at the surface of the iron powders collected from FeSi-10, FeSi-20, FeSi-70 and FeSi-100 experiments. The abundance and size of these particles seem to increase with  $[Si]$ . In order to estimate the thickness of the observed layer, cross-section observations were conducted on the iron powders.

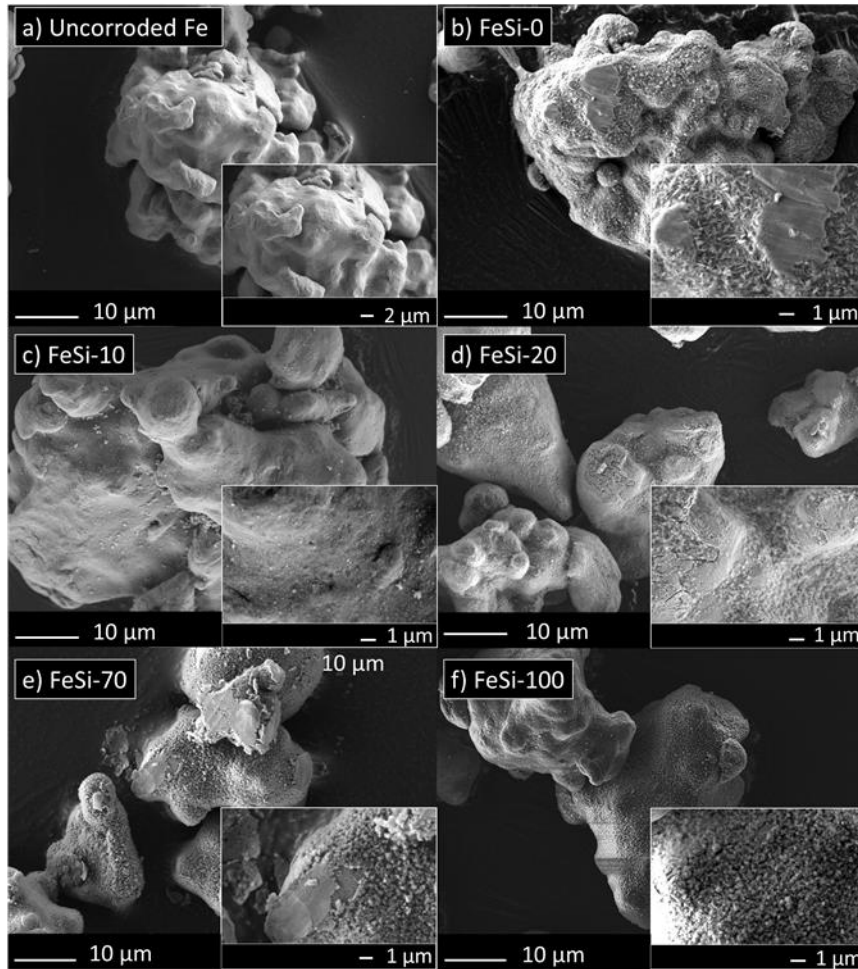


Figure 2. SE SEM images (1) performed on as received (a) and corroded iron powders from FeSi-0 (b), FeSi-10 (c), FeSi-20 (d), FeSi-70 (e), and (f) FeSi-100 experiments. Insets correspond to images at higher magnifications.

### 3.2.2. Cross-section observations of FeSi-x iron powders

The backscattering electrons (BSE) SEM cross-section images of as received and corroded iron powders are shown in Figure 3. No oxide layer is observable on the surface of as received iron which is consistent with surface observations (Figure 2). For all the corroded samples, the images show the presence of a corrosion product layer that is clearly revealed due to a different Z-contrast compared to the underlying metal. The absence of Z-contrast variation through this layer shows that it is a single, non-layered layer, even though the presence of a very thin (nanometric) layer in contact (for instance) with the metal surface cannot be discarded. For each corroded sample, the average thickness of this corrosion layer was estimated by measuring the thickness over 40 random powder grains. This procedure was carried out after noticing an important variability in the thickness of the corrosion layers from one powder grain to another in the same experiment. The layer present on the surface of the iron powder from the FeSi-0 experiment has an average thickness of  $(283 \pm 44)$  nm. Elemental analysis reveals

the presence of Fe and O, indicating that this layer is mainly composed of iron oxide(s), whose needle-like microstructure observed in Figure 3-a seems to be characteristic. The layer formed during FeSi-10 experiment is clearly thinner (average value of  $92 \pm 11$  nm) than that formed during FeSi-0 experiment. However, the thickness of the corrosion product layer increases significantly with [Si] from FeSi-10 to FeSi-100 experiments. Indeed, the average values of this thickness are ( $193 \pm 15$ ) nm, ( $322 \pm 20$ ) nm, and ( $440 \pm 33$ ) nm for FeSi-20, FeSi-70 and FeSi-100 experiments, respectively. For FeSi-10, FeSi-20, FeSi-70 and FeSi-100 experiments, EDS analysis indicates the presence of Si in addition to Fe and O in the corrosion layer, which suggests the presence of a Fe silicate phase.

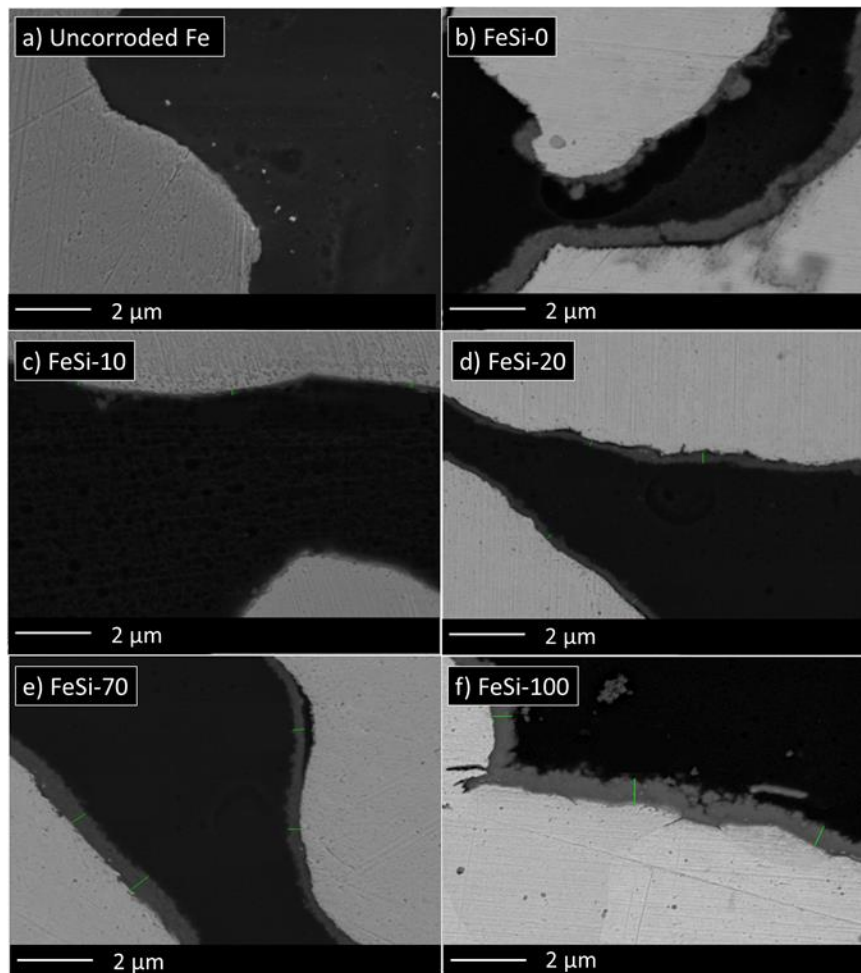


Figure 3. BSE SEM cross-section images performed on as received (a) and corroded iron powders from FeSi-0 (b), FeSi-10 (c), FeSi-20 (d), FeSi-70 (e), and (f) FeSi-100 experiments.

### 3.2.3. Surface observations of FeSi-x filtered precipitates

The SEM surface observations carried out on the precipitates filtered from the leaching solutions are summarised in Figure 4. During drying, the deposit from FeSi-10 and FeSi-70

experiments have shrunk, which explains the cracks observed on the images (*cf.* Figure 4-b and 4-d). The FeSi-0 filtered precipitates exhibits a “petal-like” microstructure, whereas precipitates from FeSi-10, FeSi-20, FeSi-70 and FeSi-100 experiments were made of equiaxed nanoparticles. However, for the FeSi-100 sample (Figure 4-e), only a small fraction of the filter is covered by these equiaxed particles. Most of the filter surface is covered by iron powder and SiO<sub>2</sub> grains (confirmed by EDS analysis). Iron powder was probably brought during the filtration step and insufficient rinsing of the sample could explain the presence of SiO<sub>2</sub>. For FeSi-10 to FeSi-100 experiments, note that equiaxed nanoparticles were also observed on the surface of iron powders (*cf.* Figure 2). This may indicate that the same phases are formed on the iron powder surface and in solution. When focusing on these nanoparticles through high magnification observations (see insets in Figure 4), the particle size seems to decrease from FeSi-10 to FeSi-70 precipitates. Nevertheless, the nanoparticles from the FeSi-100 precipitates do not follow the same trend and seem as big as those of the FeSi-10 sample. Moreover, the amount of nanoparticles formed in solution during the FeSi-100 experiment seems clearly smaller than that formed in the other experiments, as evidenced by visual observations of the low coverage ratio of the FeSi-100 filter.

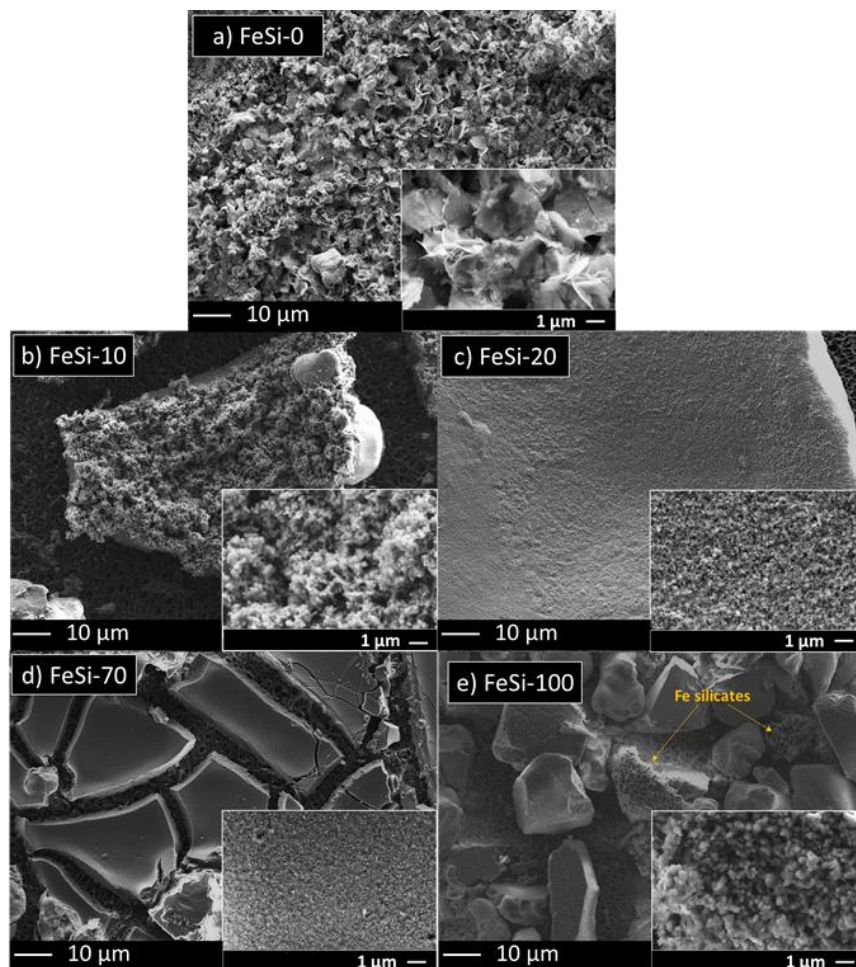


Figure 4. Secondary electrons SEM images performed on a) FeSi-0, b) FeSi-10, c) FeSi-20, d) FeSi-70 and e) FeSi-100 filtered precipitates (insets correspond to images at higher magnifications).

Semi-quantitative EDS analyses were carried out on the precipitates from FeSi-10, FeSi-20, FeSi-70 and FeSi-100 experiments. For each sample, five measures on five different spots have been done. For the FeSi-100 sample the analysis was focused on the equiaxed particles. The mean values of the atomic percentage obtained for O, Na, Si, and Fe are given in Table 3. The presence of Na in small proportion in these precipitates is consistent with (i) its presence in solution as a buffer component and (ii) the fact that it can be incorporated within Fe silicate phases as an interlayer cation [41].

Table 3. EDS analyses performed on FeSi-10, FeSi-20, FeSi-70, and FeSi-100 filtered precipitates. Analyses are focused on equiaxed particles.

Composition (at.%)				
Element	FeSi-10	FeSi-20	FeSi-70	FeSi-100
O	70.8	61.5	60.4	62.3
Na	2.1	4.8	7.6	3.5
Si	13.3	16.8	17.3	18.6
Fe	13.9	17	14.6	15.7

### 3.3. X-ray diffraction and Raman spectroscopy

XRD patterns and Raman spectra performed on FeSi-x filtered precipitates are presented in Figure 5. For the FeSi-70 and the FeSi-100 samples, the amount of precipitates deposited on the filter was insufficient to allow a conclusive analysis by XRD. The cellulose acetate filter has also been analysed alone in order to identify its contributions to XRD patterns.

All the XRD patterns performed on precipitates (Figure 5-a) show reflections of  $\alpha$ -Fe (JCPDS #06-0696). This is consistent with SEM observations showing that some iron grains are always taken away during the filtration procedure. This allowed  $\alpha$ -Fe to be used as an internal standard to correct the  $2\theta$  shift due to sample positioning. For the FeSi-0 filtered precipitates, the presence of magnetite is suggested by a weak peak observed at an interplanar distance ( $d$ ) of 2.51 Å (JCPDS #019-0629) and is confirmed by the intense band at 674  $\text{cm}^{-1}$  observed on the FeSi-0 Raman spectrum [42] (Figure 5-b).

The XRD pattern recorded on FeSi-20 precipitates exhibits an intense contribution peaking at roughly 10 Å that corresponds to the main contribution of the filter. A shoulder is also observed toward higher  $d$  values (at  $\approx 12.7$  Å, *cf.* inset in Figure 5-a), suggesting the presence of a peak characteristic of the precipitates which overlaps with the main contribution of the filter. This peak also seems to be observed on the FeSi-10 XRD pattern. The value of  $\approx 12.7$  Å can

correspond to the 001 reflection of a smectite (TOT phyllosilicate) [43-44]. This is confirmed by the observation of a weak peak at 1.53 Å on FeSi-10 and FeSi-20 patterns, which is typical of the 060 reflection of smectites [43]. Moreover, considering a  $d_{001}$  value of  $\approx 12.7$  Å, the asymmetric peak observed at 2.57 Å on both FeSi-10 and FeSi-20 patterns correspond to the 005 reflection. Nevertheless, this last peak is rather broad, which could suggest an overlapping with the main Fe oxide peak (at 2.51 Å) evidenced on the FeSi-0 XRD pattern. This indicates that the precipitates from FeSi-10 and FeSi-20 experiments are a mixture of Fe oxides and silicates.

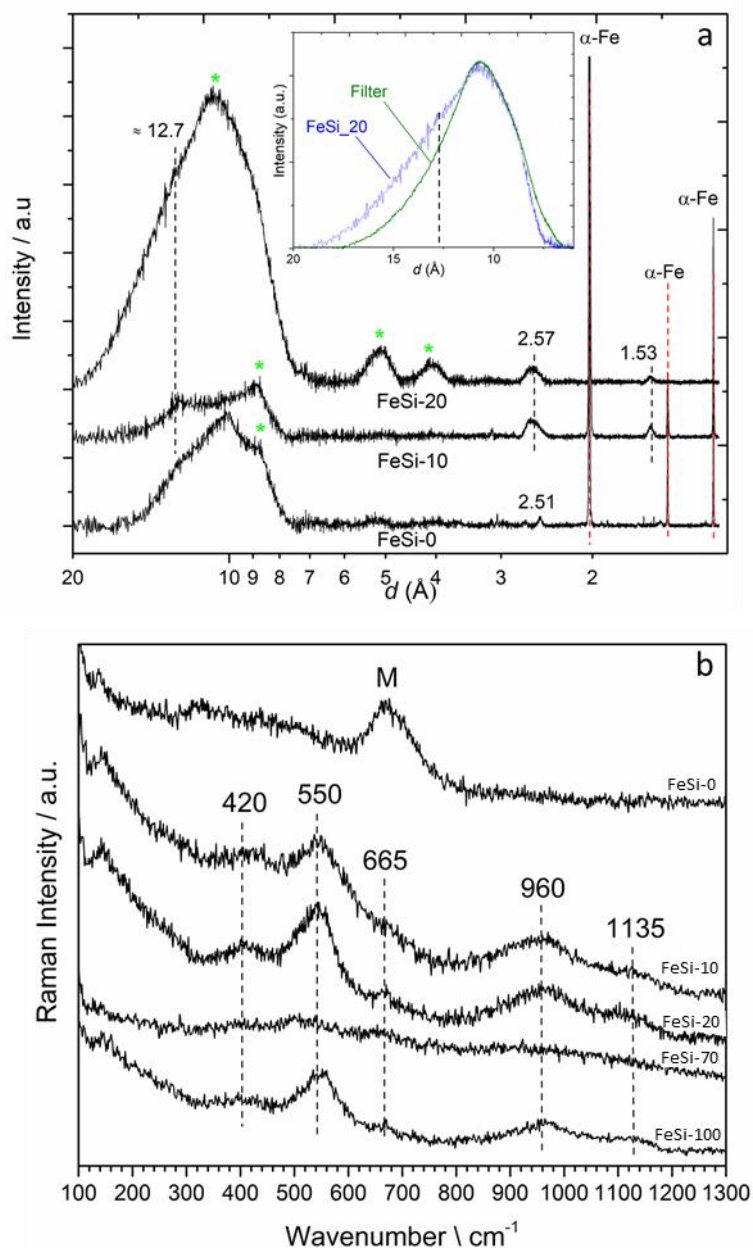


Figure 5. XRD patterns (a) and Raman spectra (b) recorded on FeSi-x filtered precipitates. The peaks marked by green stars on XRD patterns correspond to the contributions of the cellulose acetate filter. The notation M on Raman spectra refers to magnetite.



In addition, one can notice that a  $d_{060}$  value of 1.53 Å suggests the presence of a trioctahedral smectite. Indeed, dioctahedral can be distinguished from trioctahedral smectites from the 060 reflection [43]. This reflection appears in the 1.48-1.50 Å range for dioctahedral smectites and in the 1.52-1.54 Å range for trioctahedral ones because the  $d_{060}$  is sensitive to the size of cations occupying octahedral sites [45]. Considering the elements present in FeSi-10 and FeSi-20 precipitates (Fe, Si, Na and O, *cf.* Table 3), this type of site can only be occupied by Fe, mainly at the +II oxidation state because of the trioctahedral structure [45]. Then, the general formula of the trioctahedral smectite identified here can be written as [43-44]:



Except for the FeSi-70 spectrum which is inconclusive, all the Raman spectra recorded on FeSi-10, FeSi-20 and FeSi-100 precipitates exhibit the same five bands at 420, 550, 665, 960 and 1135  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 5-b). Even if we have not been able to attribute these bands to the associated phases, their recurrence suggest the presence of the same solid phases in FeSi-10 to FeSi-100 precipitates.

#### 3.4. XPS analysis

As evidenced by EDS, XRD and Raman analyses, Fe is expected to be incorporated in silicate and/or oxide phases in solid samples from FeSi-x experiments. The aim of the XPS analysis performed in this work is to determine (i) the proportions of Fe incorporated in oxides and silicates, and (ii) the associated oxidation states, in all the solid samples investigated. For this, the Fe-2p core level spectra recorded from FeSi-x samples require a suitable curve fitting procedure based on reference data. The Fe-2p spectra recorded on reference compounds (see subsection 2.3.4.2 for details) are investigated in the next subsection. Based on this spectral analysis, a fitting procedure is then proposed to identify the chemical states of Fe in the samples from corrosion experiments.

##### 3.4.1. Analysis of reference spectra

Figure 6 shows the Fe-2p spectra from wüstite (FeO), fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) and the silicate HA. The Fe-2p spectral analysis reported in the following is limited to the Fe-2p<sub>3/2</sub> peak, which is the most intense component of the spectrum and the best documented in the literature [37, 38, 42]. The spectral characteristics of the 2p<sub>3/2</sub> core level from Fe(II) and Fe(III) in various compounds were deeply studied [37, 38, 46]. The most recent fitting procedures used a multiplet structure and several satellite peaks [37, 38]. These works are an excellent starting point, but they cannot be transposed directly to our study because core level fittings depend on the energy resolution which can be achieved with specific spectrometer and

analysis procedure [47]. As described by Grosvenor *et al.* [37], the  $2p_{3/2}$  components of spectra reported in Figure 6 were mainly fitted using the most intense multiplet peaks predicted from Gupta and Sen (GS) calculations (*i.e.* 3 and 4 peaks for Fe(II) and Fe(III), respectively). The full width at half maximum (FWHM) of these peaks ranges from 2.0 eV to 2.5 eV depending on the sample. The FWHM values strongly depend on acquisition conditions and thus cannot be compared to those reported in [37]. To fill the rest of the envelope, a single satellite peak was possibly added at higher binding energy (BE) than the multiplet structure. This satellite has a larger FWHM (ranging from 3.4 eV to 3.9 eV depending on the sample) than the individual multiplet peaks, as is generally the case in the literature [37, 38]. A Lorentzian (30%) – Gaussian (70%) profile was applied to each peak used in  $2p_{3/2}$  core level fittings reported in Figure 5. The main fitting parameters associated to these fits are summarized in Table 4.

The Fe- $2p_{3/2}$  spectrum of wüstite (FeO) is well fitted with the procedure described above (Figure 6-a). The BE of the peak 1 characteristic of Fe(II) multiplet is found at 708.7 eV (Table 4), which is in good agreement with data reported in [37, 38] for FeO. Moreover, the contributions of peaks 1, 2 and 3 represent 39%, 42% and 19% of the total area of the multiplet structure, respectively. The associated spectral component separations ( $\Delta E$ ) are equal to 1.6 and 1.9 eV. These values are close enough to those reported for FeO [37, 38], but also to those predicted from GS calculations (Table 4). A broad satellite peak which partially overlaps with the multiplet structure is also observed in Figure 6-a, as reported for Fe(II) compounds [37]. The Fe- $2p_{3/2}$  spectrum of fayalite ( $Fe_2SiO_4$ ) exhibits similar features (Figure 6-b). This is confirmed by the associated spectral fitting parameters given in Table 4. Except a shift toward higher BE values, all the other parameters are close to those (i) obtained from FeO and (ii) predicted from GS calculations for Fe(II) compound.

The spectra collected for the two Fe(III) reference compounds also show similar trends (*cf.* Figure 6-c and 6-d). In both cases, a weak satellite peak is observed, which does not overlap the multiplet structure. This is in agreement with previous works on Fe(III) compounds, particularly in the case of Fe(III) oxides and oxyhydroxides [37]. The spectral parameters used to fit the Fe- $2p_{3/2}$  multiplet structure of goethite (Table 4) are generally in good agreement with those published in previous works [37, 38]. They are also very close to those predicted from GS calculations for the contributions of each peak to the total area of the multiplet structure (Table 4). The differences between experimental and GS calculated  $\Delta E$  values are more significant. This result is not explained yet, but the same trend was observed previously by Grosvenor *et al.* [37] for goethite, but also for other Fe(III) compounds. The Fe- $2p_{3/2}$  spectrum collected from the silicate HA shares the same spectral characteristics, but it is shifted toward higher BE values (Table 4).

The data collected in this study regarding the Fe-2p<sub>3/2</sub> spectral characteristics of Fe(II) and Fe(III) in silicate environment cannot be compared to literature because no Fe silicate spectra have been published to the authors' knowledge. However, the results reported in Figure 6 and Table 4 show that 2p<sub>3/2</sub> core levels from Fe(II) oxide and silicate share quite similar shape characteristics, but the spectrum envelope is shifted toward higher BE for the silicate compound. These findings are also valid for studied Fe(III) compounds. It should also be noted that this shift between oxide and silicate environment has already been observed for other elements (ZrO<sub>2</sub> vs. ZrSiO<sub>4</sub> [48] and UO<sub>2</sub> vs. USiO<sub>4</sub> [49]). This is illustrated in Figure 7 which highlights the BE shift due to the Fe oxidation state and chemical environment.

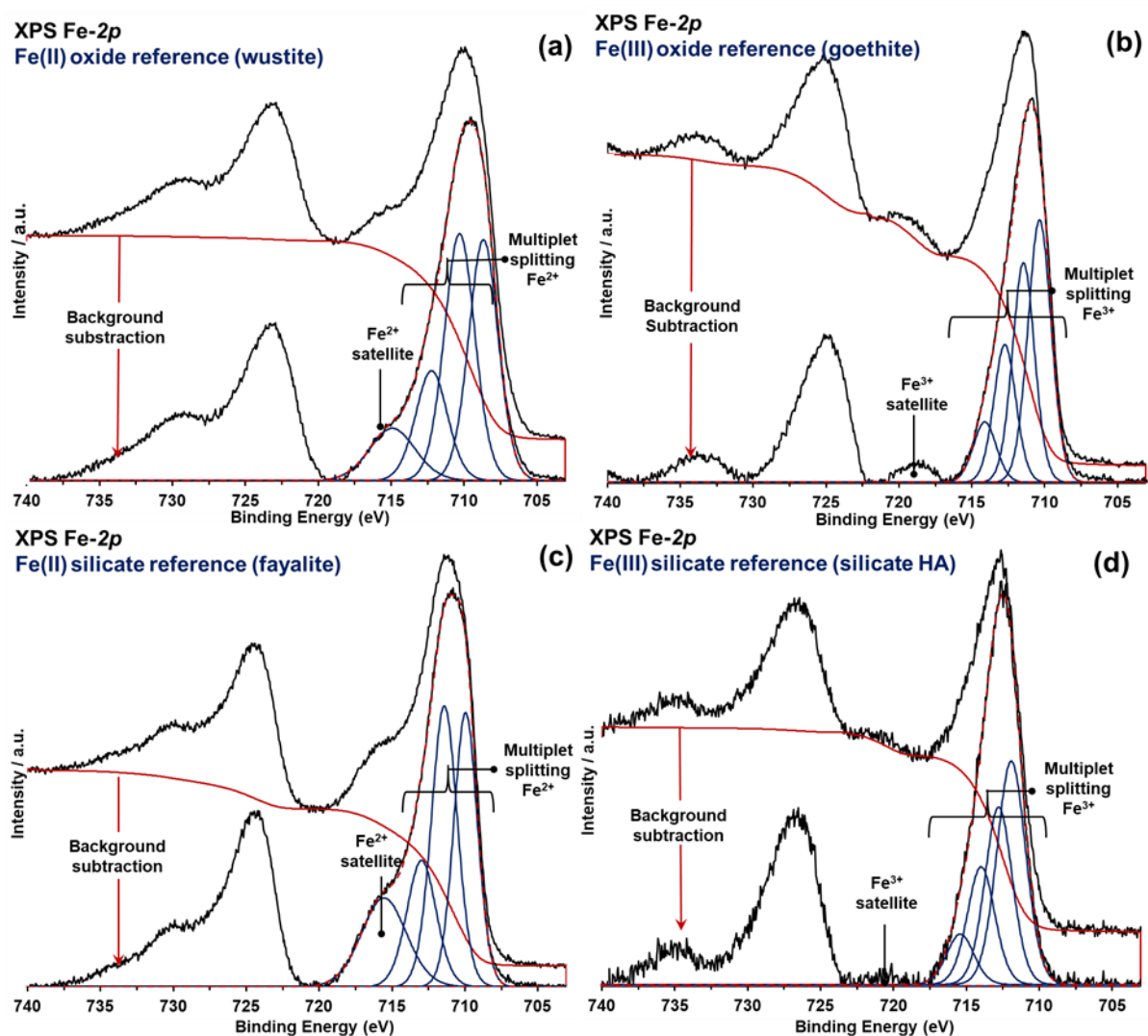


Figure 6. Curve fitted Fe-2p spectra of Fe(II) and Fe(III) reference compounds: a) wüstite (FeO), b) fayalite (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), c) goethite ( $\alpha$ -FeOOH) and d) silicate HA.

### Chapitre 3

Table 4. Fe-2p3/2 spectral fitting parameters associated to fittings reported in Figure 5: binding energy (BE), contribution of each multiplet peak to the total area of the multiplet structure (C<sub>MS</sub>) and spectral component separation ( $\Delta E$ ). The values determined for C<sub>MS</sub> and  $\Delta E$  were compared with those resulting from Gupta and Sen (GS) calculation reported by Grosvenor [37].

		BE (eV)	C <sub>MS</sub> (%)	GS C <sub>MS</sub> (%)	$\Delta E_{(\text{peakn}-\text{peakn}-1)}$ (eV)	GS $\Delta E_{(\text{peakn}-\text{peakn}-1)}$ (eV)
<b>Wustite</b> <b>(FeO)</b>	Fe(II) peak 1 <sup>a</sup>	708.7 ± 0.3	39%	36.10%		
	Fe(II) peak 2	710.3 ± 0.3	42%	46.40%	1.6 ± 0.3	1.4
	Fe(II) peak 3	712.2 ± 0.3	19%	17.50%	1.9 ± 0.3	1.6
	Fe(II) sat.	714.9 ± 0.3				
<b>Fayalite</b> <b>(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)</b>	Fe(II) peak 1	710.0 ± 0.3	37%	36.10%		
	Fe(II) peak 2	711.4 ± 0.3	42%	46.40%	1.4 ± 0.3	1.4
	Fe(II) peak 3	713.0 ± 0.3	21%	17.50%	1.6 ± 0.3	1.6
	Fe(II) sat.	715.6 ± 0.3				
<b>Goethite</b> <b>(<math>\alpha</math>-FeOOH)</b>	Fe(III) peak 1	710.5 ± 0.3	40%	39.90%		
	Fe(III) peak 2	711.5 ± 0.3	31%	30.40%	1.0 ± 0.3	1.6
	Fe(III) peak 3	712.8 ± 0.3	20%	19.60%	1.3 ± 0.3	1.3
	Fe(III) peak 4	714.2 ± 0.3	9%	10.10%	1.4 ± 0.3	0.6
<b>Silicate</b> <b>HA</b>	Fe(III) peak 1	711.9 ± 0.3	40%	39.90%		
	Fe(III) peak 2	712.8 ± 0.3	31%	30.40%	0.9 ± 0.3	1.6
	Fe(III) peak 3	714.0 ± 0.3	20%	19.60%	1.2 ± 0.3	1.3
	Fe(III) peak 4	715.4 ± 0.3	9%	10.10%	1.4 ± 0.3	0.6

<sup>a</sup> Peak 1 represents the multiplet peak with the lowest BE for all compounds, whereas peak 3 and peak 4 represent the multiplet peak with the highest BE for Fe(II) and Fe(III) compounds respectively.

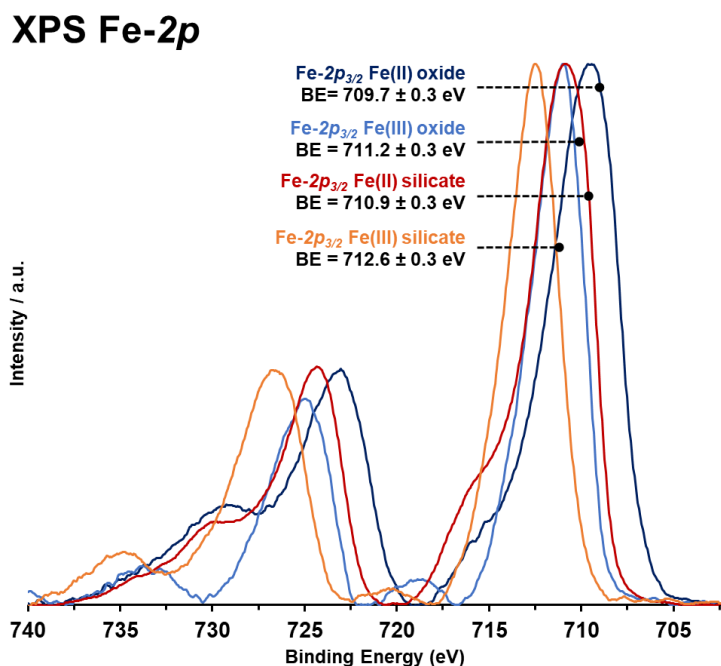


Figure 7. Comparison of the Fe-2p spectral envelopes obtained for the four Fe(II) and Fe(III) reference compounds. The BE given here correspond to the maximum intensity of the 2p<sub>3/2</sub> component.

#### 3.4.2. Fitting procedure applied to FeSi-x spectra

Determining the proportions of Fe(II) and Fe(III) incorporated in oxides and silicates in FeSi-x samples from the entire spectral analysis reported previously would imply to fit FeSi-x 2p<sub>3/2</sub> spectra with 17 components (including that of metallic Fe). A simpler approach was adopted in the following. The FeSi-x 2p<sub>3/2</sub> spectra were fitted using a non linear least square fitting (NLLSF) procedure based on five reference components only, *i.e.* the four spectral envelopes characteristic of Fe(II) and Fe(III) in oxide and silicate environments (Figure 7) plus another one which is characteristic of Fe(0). The Fe(0) reference spectrum acquired in this study is not shown because its characteristics are very similar to those published elsewhere [38,50]. One can wonder if FeO and  $\alpha$ -FeOOH were suitable candidates to collect reference spectra of Fe(II) and Fe(III) in oxide environment for this study. We think so, because the works reported in [37] and [38] have shown that there are only small differences between the Fe-2p<sub>3/2</sub> spectra of Fe(III) oxides and oxyhydroxides, and this also seems to be the case for FeO and Fe(II) in magnetite [37]. Moreover, considering only one component per oxidation state and per chemical environment seems to be a reasonable approximation to evaluate the composition of a complex mixture while limiting the risks of overfitting.

The fitting parameters have been constrained appropriately for the consistency of this procedure. The BE value of each contribution was allowed to vary by  $\pm 0.3$  eV to compensate a possible deviation associated with the correction of charge effect. The intensity of each

contribution has been allowed to vary freely to determine the relative atomic proportion of Fe in the five chemical states investigated.

#### 3.4.3. Chemical environment and oxidation state of Fe in FeSi-x samples

The Fe-2p<sub>3/2</sub> core level spectra recorded on samples from FeSi-0, FeSi-10 and Fe-Si-100 experiments are compared in Figure 8 to illustrate the effects of [Si] on the chemical state of Fe in solid corrosion products. For all the experiments, the proportion of Fe(II) and Fe(III) in oxides and silicates deduced from the fitting procedure are summarized in Table 5. It can be remarked in Figure 8 and Table 5 that a weak Fe(0) contribution (few at.%) is almost always detected. In the case of corroded powder, this contribution seems to be due to large variations in the corrosion layer thickness from one powder grain to another and to partial spalling of the corrosion layer both evidenced by SEM (Figure 3). In the case of filtered precipitates, the Fe(0) contribution is more likely due to the few iron grains that have been accidentally washed away during filtration.

For the FeSi-0 experiment, the surface of the corroded powder as well as the filtered precipitates are composed of mixed Fe(II) and Fe(III) oxides (Figure 8-a and 8-b). However, Fe is mainly at the +III state (66 at.%, see Table 5) in the oxide formed at the iron powder surface and mainly at the +II state in precipitates (97 at.% of Fe).

For FeSi-10, FeSi-20, FeSi-70, and FeSi-100 experiments, a mixture of Fe oxides and Fe silicates is always detected, both in the corrosion product layer at the powder surface and in filtered precipitates (*cf.* Table 5 and Figure 8-c to 8-f). In these samples, the fraction of Fe within silicates increases with [Si]: from 7 at.% to 85 at.% for FeSi-10 to FeSi-100 iron powders, and from 78 at.% to 96 at.% for FeSi-10 to FeSi-100 filtered precipitates. In the corrosion product layer covering the iron particles, Fe is thus mainly incorporated in oxides for FeSi-10 and FeSi-20 experiments and in silicates for FeSi-70 and FeSi-100 experiments. However, in the filtered precipitates from all these experiments, Fe is mainly found in silicates (almost completely in the case of FeSi-70 and FeSi-100 experiments). When focusing on the Fe(II) and Fe(III) proportions (Table 5), Fe(III) appears to be the main oxidation state in both oxide and silicate phases formed at the iron powder surface. This is also the case for precipitates formed in FeSi-10 and FeSi-20 experiments. On the contrary, Fe seems to be mainly at the +II oxidation state in the precipitates collected from FeSi-70 and FeSi-100 experiments. Nevertheless, Fe cations were expected to be mainly at the +II state in silicates from FeSi-10 and FeSi-20 precipitates because of their octahedral structure evidenced by XRD (see subsection 3.3). This inconsistency between XPS and XRD results is not clearly understood yet. It may reflect an overestimation of the amount of Fe(III) by XPS, despite the precautions

taken to minimize the surface oxidation of the samples during the analysis (see subsection 2.3.4 for details).

Even though the amounts of Fe (III) were overestimated by XPS, the results reported in Table 5 show that the proportion of Fe(II) in filtered precipitates is generally greater than in the corrosion product layer formed at the iron powder surface.

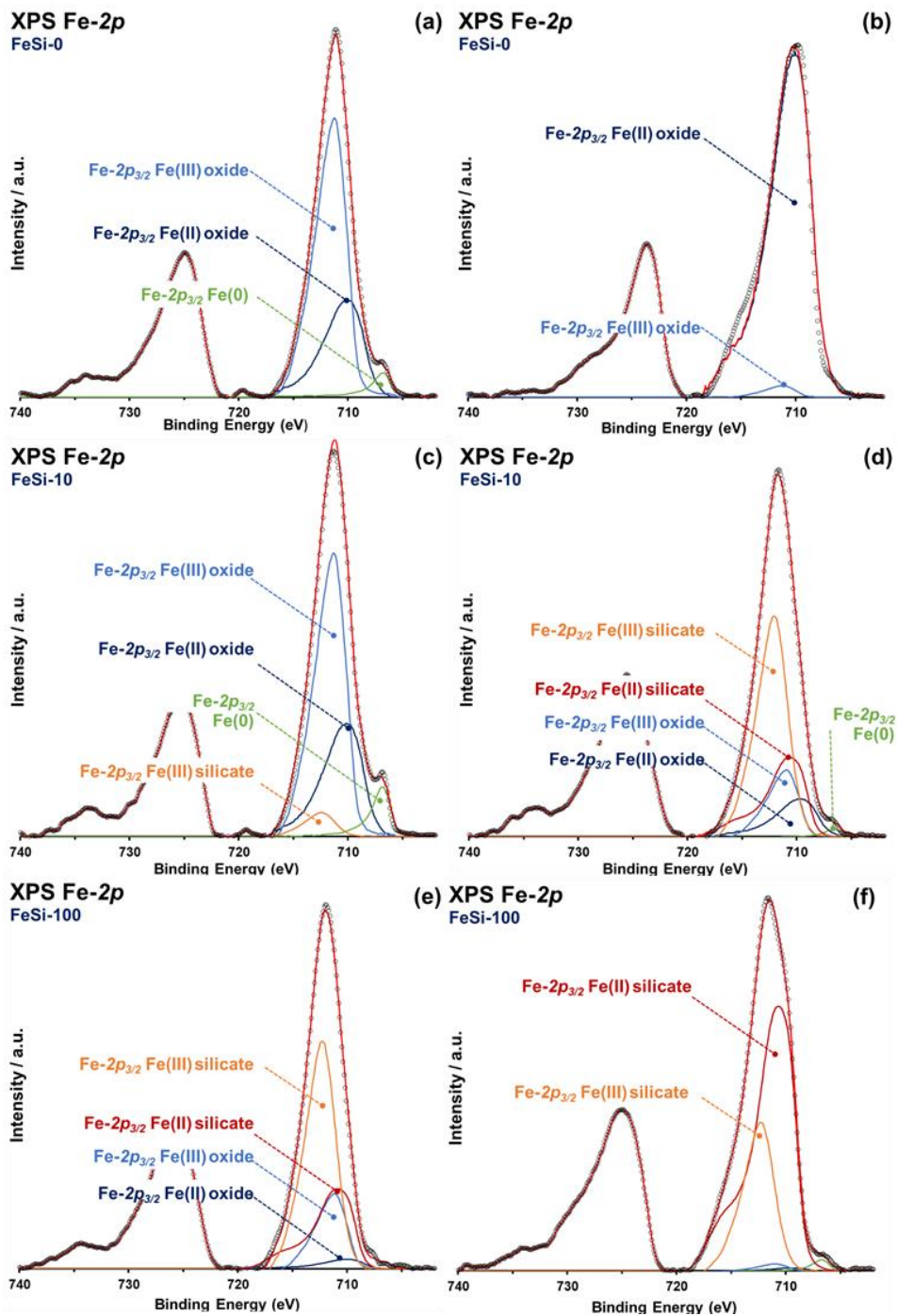


Figure 8. Curve fitted Fe-2p<sub>3/2</sub> spectra collected on FeSi-0 iron powder (a) and filtered precipitates (b), FeSi-10 iron powder (c) and filtered precipitates (d) and FeSi-100 iron powder (e) and filtered precipitates (f).

Table 5. Repartition (in at. % of Fe) of Fe(II) and Fe(III) in oxide and silicate phases present at the surface of iron powder and in filtered precipitates from FeSi-x experiments. The complement to 100 % corresponds to the Fe(0) contribution.

	Iron powder samples				Filtered precipitates samples			
	Oxide		Silicate		Oxide		Silicate	
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)
<b>FeSi-0</b>	28	66	0	0	97	3	0	0
<b>FeSi-10</b>	28	55	0	7	9	11	25	53
<b>FeSi-20</b>	46	36	5	13	4	7	32	57
<b>FeSi-70</b>	6	21	18	55	1	1	77	18
<b>FeSi-100</b>	2	13	28	57	1	1	67	29

#### 4. Discussion

##### 4.1. Effect of dissolved Si on the nature of corrosion products

The results presented in section 3 reveal several trends relating to the effect of dissolved Si on the corrosion of iron after  $\approx 30$  days of immersion in deaerated and slightly alkaline media ( $\text{pH} \approx 8.1$ ) at  $50^\circ\text{C}$ . Whatever  $[\text{Si}]$ , the corrosion of iron under these experimental conditions leads (i) to the formation of a corrosion product layer on the metal surface, (ii) to the precipitation of corrosion products in suspension in the medium and (iii) to the release of Fe cations in solution.

In the absence of Si in solution (or when it is only present as an impurity at low concentration), an oxide layer is formed on the surface of the powder grains which seems to cover the whole surface of the grains. Its average thickness is  $\approx 280$  nm and is thus much larger than that of a passive film (a few nm). This shows that the surface of the iron particles did not passivate in the considered experimental conditions. The formation of a Fe(II)-based precipitate in suspension confirms that dissolved Fe(II) species were released in solution at a rate higher than that expected from a passive metal. This 280 nm thick layer could however, like the passive film forming in slightly alkaline borate solutions [31-34], mainly consist of a spinel type Fe oxide ( $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ ) intermediate between magnetite ( $\delta = 0$ ) and maghemite ( $\delta = 1/3$ ) [51]. This assumption is consistent with the proportions of Fe(II) and Fe(III) estimated by XPS from the FeSi-0 powder sample (Table 5). The XRD and Raman analyses carried out on FeSi-0 precipitate showed that it also included a spinel type Fe oxide. The proportion of Fe(II) in this precipitate is nevertheless too high for it to consist of  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  only (Table 5). This could be



### Chapitre 3

explained by the presence of  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , the formation of this hydroxide possibly playing the role of an intermediate step in the formation of the spinel type oxide [53].

When  $[\text{Si}]$  in the solution is significant, the solid corrosion products always consist of a mixture of Fe oxides and Fe silicates. These phases are present both within the layer covering the iron powder grains and as precipitates in suspension. With the exception of  $[\text{Si}]$ , the experimental conditions are similar in all FeSi-x experiments (including FeSi-0). It is therefore believed that the same type of Fe oxides (*i.e.* mainly spinel type oxide) are formed in all of these experiments, whether on the iron powder surface or by precipitation in solution. This is generally consistent with the proportions of Fe(II) and Fe(III) reported in Table 5, but also with literature data [3, 9-10, 13, 20]. However, the presence of Fe oxyhydroxides in the corrosion layer or in precipitates cannot be ruled out. Indeed, goethite has already been observed in iron corrosion products formed in Si-containing media, under experimental conditions quite similar to those investigated here [3, 5]. Regarding Fe silicates, Raman analysis shows that the same type of silicate was formed in all the precipitates in suspension, which was identified as a trioctahedral smectite from XRD analysis (see subsection 3.3). This is in agreement with the findings of previous studies involving Fe-Si interactions under quite similar experimental conditions [3, 9, 24-25]. According to the XPS results (Table 5), this smectite is probably a Fe(II) and Fe(III) mixed silicate, which is also consistent with previous works [3, 9, 25]. Its general formula can be written as  $\text{Na}^{+}_{z-y}\text{IV}[\text{Si}_{4-z}\text{Fe}^{3+}_z]\text{VI}[\text{Fe}^{2+}_{3-y}\text{Fe}^{3+}_y]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , taking into account the elemental composition of the precipitates (Table 3). The Fe silicates incorporated in the corrosion product layer formed on the surface of the iron powder have not been characterized as much. Based on previous works [3, 9, 24-25], it is nevertheless believed to be the same type of trioctahedral smectite, but with a higher Fe(II)/Fe(III) ratio than in the case of silicates precipitating in solution (Table 5).

It can also be seen from Table 5 that the proportion of Fe(III) in filtered precipitates is generally lower than in the corrosion layer formed at the iron powder surface, where the preferential formation of ferric phases is expected. Indeed, ferric cations produced by iron oxidation are mainly incorporated in the corrosion product layer because of their low solubility in slightly alkaline media [53]. On the other hand, Fe(II)-based phases are more likely to be formed in solution because the release of Fe(II) cations is favoured [51].

The thickness of the corrosion product layer formed on the iron powder surface in Si-containing experiments varies between 90 nm and 440 nm approximately, depending on  $[\text{Si}]$ . The layers formed in this work are therefore clearly thinner than those observed in previous studies involving Fe-Si interactions [3-4, 8, 20-21] (a few hundred nanometres *vs.* several micrometres). This difference is likely due to a lower test temperature and shorter test durations

in the present case. Moreover, the layers observed here are made of a non-layered mixture of Fe oxides and Fe silicates whereas the formation of a bilayer structure (with an inner layer of Fe oxide and an outer layer of Fe silicate) is generally reported in the literature [3, 7-9, 20, 21]. This other difference could be due to the thinness of the layers formed in this study, or to the presence of Si dissolved in solution from the start of the experiments. Indeed, when iron corrosion experiments are performed in the presence of clay, the clay dissolution kinetics (and therefore Si release) are not instantaneous [52], which could give time for Fe oxides to grow prior to silicate formation. In our study, the presence of dissolved Si in significant amount from the start of the experiments may have promoted the simultaneous formation of oxides and silicates.

Figure 9 summarizes this discussion through a schematic representation of iron corrosion at 50°C in deaerated and slightly alkaline media, with or without dissolved Si. Qualitatively, the main effect of the dissolved Si species is to modify the nature of the solid corrosion products of iron by promoting the formation of Fe silicates. One can wonder about the impact of this phenomenon on the extent of iron corrosion. The next subsection deals with the effect of [Si] on the corrosion of iron from a quantitative point of view.

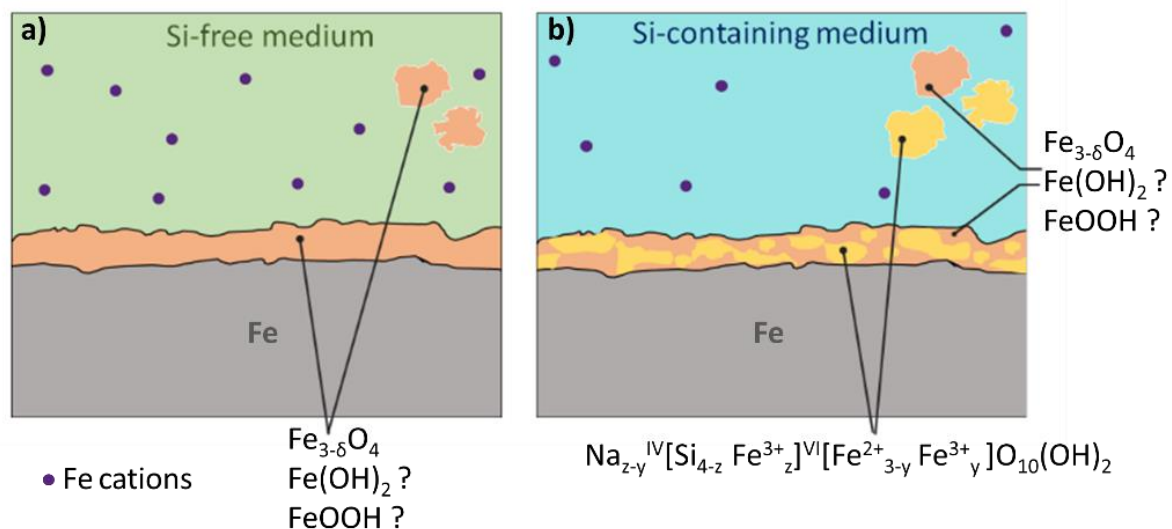


Figure 9. Schematic representation of iron corrosion in deaerated and slightly alkaline media at 50 °C: a) Si-free medium and b) Si-containing medium.

#### 4.2. Effect of [Si] on iron corrosion

Mass balance calculations were performed to evaluate (i) the total amount of iron corroded at the end of each FeSi-x experiment and (ii) the distribution of oxidized iron in the various corrosion products. For these calculations, it was considered that oxidized iron is distributed

### Chapitre 3

between Fe cations released in solution, Fe oxides and Fe silicates, the latter two formed on the iron powder surface and as precipitates in solution.

#### 4.2.1. Mass balance calculations

Several assumptions were necessary to perform the mass balance calculations, in particular concerning the chemical formulas of the oxide and silicate considered. It was assumed that Fe oxides formed in this study can be properly simulated by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Note that it was checked that using goethite or maghemite instead of magnetite hardly affects the results of mass balance calculations. The Fe silicate formed during FeSi-x experiments has been identified as a trioctahedral smectite whose general formula can be written  $\text{Na}^{+z-y}\text{IV}[\text{Si}_{4-z}\text{Fe}^{3+}_z]\text{VI}[\text{Fe}^{2+}_{3-y}\text{Fe}^{3+}_y]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Several values of the Fe/Si atomic ratio in this smectite ( $r_{\text{Fe/Si}}^{\text{sil}}$ ) can be estimated from EDS and XPS analyses performed on precipitates. On the one hand, the Fe/Si atomic ratio deduced from EDS analysis (Table 3) includes Fe incorporated in both silicates and oxides ( $r_{\text{Fe/Si}}^{\text{tot}}$ ). On the other hand, the fraction of this amount of Fe which is incorporated in silicate ( $x_{\text{Fe}}^{\text{sil}}$ ) can be deduced from XPS results reported in Table 5. Then,  $r_{\text{Fe/Si}}^{\text{sil}}$  can be determined according to Eq. (3):

$$r_{\text{Fe/Si}}^{\text{sil}} = x_{\text{Fe}}^{\text{sil}} \times r_{\text{Fe/Si}}^{\text{tot}} \quad (3).$$

This ratio was calculated for FeSi-10 to FeSi-100 precipitates. Its average value is  $0.85 \pm 0.02$ , which is in good agreement with the composition of Fe silicates formed under similar experimental conditions [25]. This value was assumed to be representative of all silicates formed in this study for calculation purposes. To completely determine a chemical formula for the trioctahedral smectite formed in this work, one must also know its Na content or Fe(III)/Fe(II) ratio. These two data are not known precisely. As discussed previously, the Fe(III)/Fe(II) ratio determined by XPS is probably overestimated (*cf.* subsection 3.4.3). It seems that this is also the case for Na contents determined by EDS because of the presence of NaOH in large amount in the buffer solution (*cf.* subsection 2.1). However, it is well known that cations incorporated in the octahedral sheet of trioctahedral smectites are mainly in the +II oxidation state [44,45,54]. It was therefore assumed that the octahedral sites are only occupied by Fe(II) for calculation purposes (*i.e.*  $y = 0$ ). The chemical formula of the trioctahedral smectite used for mass balance calculations is then  $\text{Na}^{+0.2}\text{IV}[\text{Si}_{3.8}\text{Fe}^{3+}_{0.2}]\text{VI}[\text{Fe}^{2+}_3]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

The first step of mass balance calculations was the estimation of the amount of Fe in oxides and silicates constituting the corrosion product layer (CL) formed on the iron powder surface,  $n_{\text{ox}}(\text{Fe})^{\text{CL}}$  and  $n_{\text{sil}}(\text{Fe})^{\text{CL}}$  respectively. Assuming that the iron surface area at the end of experiments can be approximated by the initial surface  $S_i$ , the volume of the corrosion layer  $V_{\text{CL}}$  can be estimated according to Eq. (4):

$$V_{CL} = (1 - \tau) \times L_{CL} \times S_i \quad (4).$$

where  $\tau$  and  $L_{CL}$  are respectively the porosity and the average thickness of CL. On the other hand,  $V_{CL}$  is also the sum of the volumes of oxide and silicate constituting CL. This leads to Eq. (5):

$$(1 - \tau) \times L_{CL} \times S_i = \frac{n_{ox}(Fe)^{CL}}{v_{Fe}^{ox}} \times \frac{M_{ox}}{\rho_{ox}} + \frac{n_{sil}(Fe)^{CL}}{v_{Fe}^{sil}} \times \frac{M_{sil}}{\rho_{sil}} \quad (5),$$

in which  $v_{Fe}^{ox}$ ,  $M_{ox}$  and  $\rho_{ox}$ , and  $v_{Fe}^{sil}$ ,  $M_{sil}$  and  $\rho_{sil}$  are the stoichiometric coefficient of Fe, the molar mass and the density of magnetite and trioctahedral smectite, respectively. In Eq. (5), both  $n_{ox}(Fe)^{CL}$  and  $n_{sil}(Fe)^{CL}$  are unknown. However, for a mixture  $\varphi$  of oxide and silicate, these two values are linked by Eq. (6):

$$x_{Fe}^{sil,\varphi} = \frac{n_{sil}(Fe)^\varphi}{n_{ox}(Fe)^\varphi + n_{sil}(Fe)^\varphi} \quad (6).$$

Consequently, solving the system formed by Eqs. (5) and (6) for  $\varphi = CL$  allowed us to determine  $n_{ox}(Fe)^{CL}$  and  $n_{sil}(Fe)^{CL}$ .

The second step aimed to estimate the amount of Fe in oxides and silicates in the precipitates present in suspension (P),  $n_{ox}(Fe)^P$  and  $n_{sil}(Fe)^P$  respectively. The amount of silicate in precipitates can be deduced from the subtraction of the amount of silicate in CL from the total amount of silicate formed during the experiment. Accordingly,  $n_{sil}(Fe)^P$  can be estimated from Eq. (7):

$$\frac{n_{sil}(Fe)^P}{v_{Fe}^{sil}} = \frac{n_c(Si)^{tot}}{v_{Si}^{sil}} - \frac{n_{sil}(Fe)^{CL}}{v_{Fe}^{sil}} \quad (7),$$

where  $n_c(Si)^{tot}$  is given by Eq. (2) and  $v_{Si}^{sil}$  is the stoichiometric coefficient of Si in the trioctahedral smectite. The value of  $n_{ox}(Fe)^P$  can therefore be deduced from Eq. (6) for  $\varphi = P$ .

These calculations were applied to each FeSi-x experiment. For this, we used  $L_{CL}$  values estimated from SEM observations (*cf.* subsection 3.2.2) and  $x_{Fe}^{sil,\varphi}$  values which can be deduced from XPS results reported in Table 5. This implies to assume that XPS results, which relate to a  $\approx 10$  nm thick surface layer, can be generalized to the whole corrosion layer formed on the iron powder surface. This hypothesis appears reasonable in the present case since the corrosion layer is made of a non-layered mixture of Fe oxides and Fe silicates. The density of magnetite was taken equal to  $5.2 \text{ g cm}^{-3}$ . The density of smectites varies between  $2.5 \text{ g cm}^{-3}$  and  $2.7 \text{ g cm}^{-3}$  at low and high Fe contents respectively [55], so that an average value of  $2.6 \text{ g cm}^{-3}$  was used for the calculations.

#### 4.2.2. Total amount of corroded iron

The total amount of iron corroded at the end of each FeSi-x experiment  $n_{cor}(Fe)^{tot}$  was defined as the sum of  $n_r(Fe)$  (cf. subsection 3.1),  $n_{ox}(Fe)^{CL}$ ,  $n_{ox}(Fe)^P$ ,  $n_{sil}(Fe)^{CL}$  and  $n_{sil}(Fe)^P$ . The values of  $n_{cor}(Fe)^{tot}$  are plotted against [Si] in Figure 10. Three porosities of the corrosion layer were investigated:  $\tau = 0$  is the reference case as SEM cross-section observations did not reveal any porosity (cf. Figure 3);  $\tau = 0.2$  corresponds to a relatively low porosity which would not have been detected by SEM; and  $\tau = 0.5$ , which is clearly overestimated according to SEM images reported in Figure 3, but gives the trend associated with the effect of an increase in  $\tau$  on the evolution of  $n_{cor}(Fe)^{tot}$  with [Si]. It should also be noted that  $n_{cor}(Fe)^{tot}$  calculated for FeSi-0 experiment is necessarily underestimated. Indeed, the method for mass balance calculations presented previously requires knowing  $n_c(Si)^{tot}$  to determine  $n_{sil}(Fe)^P$  then  $n_{ox}(Fe)^P$  (cf. Eqs. (7) and (6)). As no consumption of Si was measured in the case of FeSi-0 experiment (cf. Table 2),  $n_{ox}(Fe)^P$  could not be estimated although the FeSi-0 precipitates consist of oxides (cf. Table 5).

Figure 10 shows that the amount of iron corroded after  $\approx 30$  days of testing in deaerated and slightly alkaline media (pH  $\approx 8.1$ ) at 50 °C is lower when [Si] in solution is significant, compared to the reference test which did not contain dissolved Si except as impurities. However, the value of  $n_{cor}(Fe)^{tot}$  no longer seems to decrease significantly when [Si] increases from  $\approx 10$  mg L<sup>-1</sup> to  $\approx 110$  mg L<sup>-1</sup>. These two findings appear clearly for  $\tau = 0$  and  $\tau = 0.2$ , but would have to be qualified if the porosity of the corrosion layer reached a value as high as  $\tau = 0.5$ . Anyway, our results suggest that the presence of a Fe-rich trioctahedral smectite within the corrosion layer formed at the iron surface improves (for  $\tau = 0$  and  $\tau = 0.2$ ), or at least does not degrade (for  $\tau = 0.5$ ), its protective properties. This conclusion is consistent with the work of Martin *et al.* [9, 21], who studied the kinetics of iron and low alloyed steels corrosion in the presence of Cox claystone under a slow synthetic pore water flow rate (deaerated solution, 90 °C, pH = 7.6, up to 40 months exposure [21]). Note that Si concentration in Cox pore water is around 20 mg L<sup>-1</sup> [56], therefore in the same orders of magnitude as the concentrations studied here. These authors observed that the corrosion rate continuously decreased in the presence of clay, which was attributed, at least partially, to the formation of a phyllosilicate layer acting as a diffusion barrier [21]. In addition, these phyllosilicates have been identified as Fe-rich smectites [3, 9], as is the case in our study. Other authors also studied iron/clay interactions and thus obtained information about iron corrosion in the presence of clay (deaerated solutions, 90 °C, Cox clay [10] or kaolinite [13], durations ranging from 1 to 6 [10] or 9 [13] months) and came to the opposite conclusion [10, 13]. In anoxic conditions, these authors reported a faster iron corrosion in the presence of clay, which was attributed to the formation

of Fe silicates at the expense of magnetite [10, 13]. Rivard *et al.* [13] actually studied the transformation of clay associated with the corrosion process of the metal. They nevertheless noticed that the reaction rate decreased sharply after one month, which they attributed to the precipitation of Fe-rich end-products inhibiting further iron corrosion and/or kaolinite dissolution. It is interesting to note that these two last studies are based on batch experiments without pH control. In both cases, the pH reached  $\approx 9$  after one month of testing and the same types of Fe silicate are formed. They have been identified as belonging to the serpentine group [10, 13], although the formation of chlorite was not excluded one case [10]. The discrepancies between these two sets of results (ours and those of Martin *et al.* [9, 21] on the one hand, and those reported in [10] and [13] on the other hand) could be explain by the effect of pH and temperature on the nature of the Fe silicates formed, which would not have the same protective ability with respect to iron corrosion.

However, it must be kept in mind that unlike the works mentioned above [9-10, 13, 21], our study is not a kinetic study since only one relatively short test duration was investigated. Even if our results are generally consistent with the literature, the effect of [Si] on the corrosion kinetics of iron in deaerated and slightly alkaline media at 50 °C should also be studied. This seems necessary to assess whether the first trends observed here are confirmed for much longer exposure times.

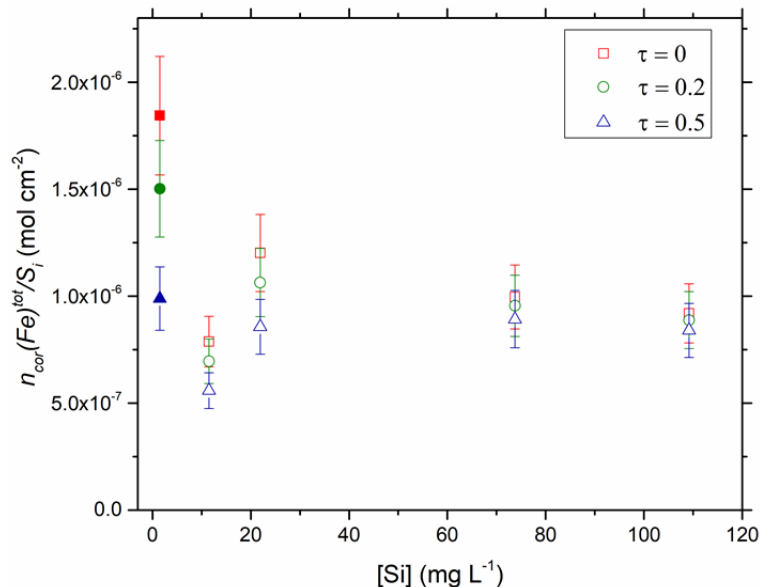


Figure 10. Evolution of  $n_{cor}(Fe)^{tot}$  as a function of [Si] (for different values of  $\tau$ ) after  $\approx 30$  days of corrosion in deaerated and slightly alkaline media ( $pH \approx 8.1$ ) at 50 °C. Values of  $n_{cor}(Fe)^{tot}$  are normalized to  $S_i$  for comparison purpose. Values plotted in solid symbols are underestimated (see subsection 4.2.2 for details).

4.2.3. Distribution of Fe in corrosion products

The value of [Si] also has a significant impact on the distribution of oxidized Fe between the different corrosion products. The evolution of the amounts of Fe released in solution and incorporated in oxides and silicates is plotted in Figure 11 as a function of [Si]. Only the case corresponding to  $\tau = 0$  is shown in Figure 10, because the porosity of the corrosion layer does not drastically modify the observed trends. Figure 11 shows that dissolved Fe cations represent only a small fraction of  $n_{cor}(Fe)^{tot}$  (less than 14 at.%), which indicates that oxidized Fe is mainly retained in solid phases. Besides,  $n_r(Fe)$  drastically decreases when [Si] increases, which is correlated with an increase in the amount of Fe in silicates. The same trend is observed for Fe oxides. For significant [Si] but less than 22 mg L<sup>-1</sup>, more than 60 at.% of oxidized Fe is present within oxides. While at the highest [Si] investigated, oxidized Fe is mainly incorporated into silicates ( $\approx 84$  at.%). These results therefore show that an increase in [Si] promotes the formation of silicates at the expense of oxides, but without causing an increase in the amount of corroded iron.

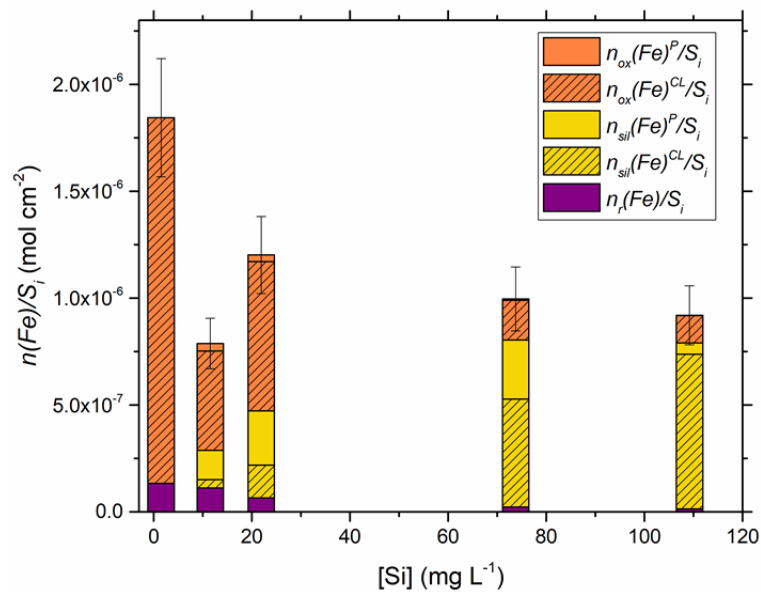


Figure 11. Evolution of the amounts of Fe released in solution and incorporated in oxides and silicates as a function of [Si] (for  $\tau = 0$ ). Values are normalized to  $S_i$  for comparison purpose.

Figure 11 also gives the distribution of oxidized Fe within the solid corrosion products, depending on whether they formed on the iron powder surface or precipitated in solution. Whatever [Si] (since it is significant), more than 93 at.% of Fe incorporated in oxides was found within the corrosion product layer. In the case of Fe silicates, the effect of [Si] is much more noticeable. For [Si]  $\approx 10$  mg L<sup>-1</sup>, the Fe silicates precipitating in solution contain nearly 80 at.% of Fe incorporated in silicates. The proportion of silicate precipitating in solution then

continuously decreases with increasing [Si], in favour of their formation within the corrosion product layer (which contains  $\approx 93$  at.% of Fe incorporated in silicates for  $[\text{Si}] \approx 110 \text{ mg L}^{-1}$ ). Mass balance calculations therefore suggest that the formation of Fe silicates is the result of two competing nucleation-growth mechanisms, each of them prevailing for different [Si]. At high [Si], nucleation on the iron powder surface seems to be favoured. The growth of Fe silicates would therefore be more likely to occur on the iron surface. This could hinder the release of Fe cations in solution, explaining the strong decrease in [Fe] observed when [Si] increases (*cf.* Table 2). At low [Si], the nucleation of silicates on the iron surface seems to be partially inhibited. This could allow [Fe] to increase, which would promote the nucleation and growth of Fe silicates in solution.

More generally, Figure 11 shows that the distribution of Fe within corrosion products changes with [Si]. Performing a robust kinetic study of iron corrosion in the type of media investigated here would therefore require considering all species incorporating oxidized Fe. This could be achieved as in this study (*i.e. via* the coupling of several characterization techniques) but for several exposure times, or by *in situ* monitoring of  $\text{H}_2$  production, which has proved to be a precise probe for measuring the iron corrosion kinetics under quite similar experimental conditions [57].

## 5. Conclusions

Thanks to the coupling between solid-state characterizations (SEM, DRX, Raman spectroscopy and XPS) and solution analyses, this study gave new understandings about the effect of dissolved Si on iron corrosion in deaerated and slightly alkaline media at  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Corrosion of iron in this type of environment led to the formation of a layer consisting of a mixture of Fe oxides (mainly spinel type) and Fe silicates (identified as a trioctahedral smectite) on the metal surface, but also to the precipitation of the same corrosion products in suspension in the medium and to the release of Fe cations. Mass balance calculations were carried out, which showed that an increase in [Si] promoted the formation of Fe silicates at the expense of Fe oxides, but without causing an increase in the amount of corroded iron. Moreover, our results suggest that the presence of a Fe-rich trioctahedral smectite within the corrosion layer formed at the iron surface improves its protective ability. However, these first trends were observed here for a relatively short test duration ( $\approx 30$  days of immersion), and should be verified through a kinetic study covering much longer exposure times.

Regarding the formation of Fe silicates, it has been shown that it occurred mainly by precipitation in solution at low [Si] but preferentially at the iron surface at high [Si]. This change in the formation mechanism appears to be related to the concentration of Fe cations in solution.



Further investigations of the formation kinetics of Fe silicates in this type of media are necessary to deepen our understanding of these processes.

### References

- [1] Dossier 2005 – Andra research on the geological disposal of high-level long-lived radioactive waste – Results and perspectives, Report Series, ANDRA, Châtenay-Malabry, 2005.
- [2] M. Robineau, R. Sabot, M. Jeannin, V. Deydier, D. Crusset, P. Refait, Mechanisms of localized corrosion of carbon steel associated with magnetite/mackinawite layers in a cement grout, *Mater. Corros.* 72 (2021) 194-210. <https://doi.org/10.1002/maco.202011696>.
- [3] M. L. Schlegel, C. Bataillon, K. Benhamida, C. Blanc, D. Menut, J.-L. Lacour, Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron-clay interface: a microscopic- scale study. *Appl. Geochem.* 23 (2008) 2619-2633. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.05.019>
- [4] M. L. Schlegel, C. Bataillon, F. Brucker, C. Blanc, D. Prêt, E. Foy, M. Chorro, Corrosion of metal iron in contact with anoxic clay at 90 °C: Characterization of the corrosion products after two years of interaction. *Appl. Geochem.* 51 (2014) 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.002>.
- [5] M. L. Schlegel, S. Necib, S. Daumas, C. Blanc, E. Foy, N. Trcera, A. Romaine, Microstructural characterization of carbon steel corrosion in clayborehole water under anoxic and transient acidic conditions *Corros. Sci.* 109 (2016) 126-144. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.03.022>.
- [6] S. Necib, Y. Linard D. Crusset, N. Michau, E. burger, A. Romaine, , M.L. Schlegel, Corrosion at the carbon steel-clay borehole water and gas interfaces at 85 °C under anoxic alkaline conditions and transient acidic conditions, *Corros. Sci.* 111 (2016) 242-258. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.039>.
- [7] M. L. Schlegel, S. Necib, S. Daumas, M. Labat, C. Blanc, E. Foy, Y. Linard, Corrosion at the carbon steel-clay borehole water interface under anoxic alkaline and fluctuating temperature conditions, *Corros. Sci.* 136 (2018) 70-90. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.052>.
- [8] M. L. Schlegel, C. Bataillon, C. Blanc, D. Prêt, E. Foy, Anodic activation of iron corrosion in clay media under water-saturated conditions at 90 °C: Characterization of the Corrosion Interface. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1503-1508. <https://doi.org/10.1021/es9021987>.
- [9] F.A. Martin, C. Bataillon, M.L. Schlegel, Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: an integrated experiment, *J. Nucl. Mater.* 279 (2008) 80-90. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.021>.

- [10] G. de Combarieu, P. Barboux, Y. Minet, Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: from experiments to thermodynamic/ kinetic modelling. *Phys. Chem. Earth. A/B/C/32* (2007) 346-358. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2006.04.019>.
- [11] A. Romaine, R. Sabot, M. Jeannin, S. Necib, Ph. Refait, Electrochemical synthesis and characterization of corrosion products on carbon steel under argillite layers in carbonated media at 80 °C, *Electrochim. Acta* 114 (2013) 152-158. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.163>.
- [12] A. Romaine, M. Jeannin, R. Sabot, S. Necib, Ph. Refait, Corrosion processes of carbon steel in argillite: galvanic effects associated with the heterogeneity of the corrosion product layer, *Electrochim. Acta* 182 (2015) 1019-1028. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.010>.
- [13] C. Rivard, M. Pelletier, N. Michau, A. Razafitianamaharavo, I. Bihannic, M. Abdelmoula, J. Ghanbaja, F. Villieras, Berthierine-like mineral formation and stability during the interaction of kaolinite with metallic iron at 90 °C under anoxic and oxic conditions, *Am. Mineral.* 98 (2013) 163–180. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4073>.
- [14] C. Rivard, E. Montargès-Pelletier, D. Vantelon, M. Pelletier, C. Karunakaran, L. J. Michot, F. Villieras, N. Michau, Combination of multi-scale and multi-edge X-ray spectroscopy for investigating the products obtained from the interaction between kaolinite and metallic iron in anoxic conditions at 90 °C, *Phys. Chem. Miner.* 40 (2013) 115–132. <https://doi.org/10.1007/s00269-012-0552-6>.
- [15] M. Robineau, A. Romaine, R. Sabot, M. Jeannin, V. Deydier, S. Necib, Ph. Refait, Galvanic corrosion of carbon steel in anoxic conditions at 80 degrees C associated with a heterogeneous magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/mackinawite (FeS) layer. *Electrochim. Acta* 255 (2017) 274-285. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.183>.
- [16] M. L. Schlegel, C. Martin, F. Brucker, C. Bataillon, C. Blanc, M. Chorro, P. Jollivet, Alteration of nuclear glass in contact with iron and claystone at 90 °C under anoxic conditions: Characterization of the alteration products after two years of interaction, *Appl. Geochem.* 70 (2016) 27-42. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.04.009>.
- [17] M. L. Schlegel, F. Martin, M. Fenart, C. Blanc, J. Varlet, E. Foy, D. Prêt, N. Trcera, Corrosion at the carbon steel-clay compact interface at 90°C: Insight into short- and long-term corrosion aspects, *Corros. Sci.* 152 (2019) 31-44. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.01.027>.
- [18] M. L. Schlegel, F. Martin, M. Fenart, C. Blanc, J. Varlet, E. Foy, Corrosion of carbon steel in clay compact environments at 90 °C: Effect of confined conditions, *Corros. Sci.* 184 (2021) 109368. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109368>.
- [19] Y. Leon, P. Dillmann, D. Neff, M. L. Schlegel, E. Foy, J. J. Dynes, Interfacial layers at a nanometre scale on iron corroded in carbonated anoxic environments, *RSC Adv.* 7 (2017) 20101–20115. <https://doi.org/10.1039/C7RA01600J>.
- [20] H. Lotz, C. Carrière, C. Bataillon, E. Gardes, I. Monnet, E. Foy, M. L. Schlegel, J. J. Dynes, D. Neff, F. Mercier-Bion, P. Dillmann, Investigation of steel corrosion in MX80 bentonite at 120°C. *Mater. Corros.* (2020) 120-130. <https://doi.org/10.1002/maco.202011777>.

- [21] F. A. Martin, S. Perrin, M. Fenart, M.L. Schlegel, C. Bataillon, On corrosion of carbon steels in Callovo-Oxfordian clay: complementary EIS, gravimetric and structural study providing insights on long term behaviour in French geological disposal conditions, *Corr. Eng. Sci. Technol.* 49 (2014) 460–466. <https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000181>.
- [22] C. Bataillon, F. Bouchon, C. Chainais-Hillairet, J. Fuhrmann, E. Hoarau, R. Touzani, Numerical methods for the simulation of a corrosion model with moving oxide layer, *J. Comput. Phys.* 231 (2012) 6213-6231. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2012.06.005>.
- [23] De Combarieu, M.L. Schlegel, D. Neff, E. Foy, D. Vantelon, P. Barboux, S. Gin, Glass–iron–clay interactions in a radioactive waste geological disposal: an integrated laboratory scale experiment. *Appl. Geochem.* 26 (2011) 65–79. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.004>.
- [24] 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. Geochem.* 82 (2017) 119-133. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.04.010>.
- [25] M. Brossel, L. Marchetti, P. Jollivet, M. L. Schlegel, About the role of iron on glass alteration kinetics: implications for nuclear waste disposal, *Journal of Nuclear Material* (2021), submitted.
- [26] M. L. Schlegel, C. Martin, F. Brucker, C. Bataillon, C. Blanc, M. Chorro, P. Jollivet, Alteration of nuclear glass in contact with iron and claystone at 90 °C under anoxic conditions: Characterization of the alteration products after two years of interaction, *Appl. Geochem.* 70 (2016) 27-42. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.04.009>.
- [27] C. Carrière, D. Neff, E. Foy, C. Martin, Y. Linard, N. Michau, J. Dynes, P. Dillmann, Influence of iron corrosion on nuclear glass alteration processes: nanoscale investigations of the iron-bearing phases, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 52 (sup1) (2017) 166-172. DOI:10.1080/1478422X.2017.1306962.
- [28] E. Burger, D. Rébiscoul, F. Bruguier, M. Jublot, J.E. Lartigue, S. Gin, Impact of iron on nuclear glass alteration in geological repository conditions : A multiscale approach, *Appl. Geochem.* 31 (2013) 159-170. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.016>.
- [29] A. Michelin, E. Burger, D. Rébiscoul, 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>.
- [30] E.C. Gaucher, C. Tournassat, F.J. Pearson, P. Blanc, C. Crouzet, C. Lerouge, S. Altmann, A robust model for pore-water chemistry of clayrock, *Geochim. Cosmochim. Acta* 73 (2009) 6470–6487. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.021>.
- [31] M. Nagayama, M. Cohen, The anodic oxidation of iron in a neutral solution: I. The nature and composition of the passive film, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 781-790. <https://doi.org/10.1149/1.2425555>.
- [32] J. Gui, T.M Devine, The influence of sulfate ions on the surface enhanced Raman spectra of passive films formed on iron, *Corros. Sci.* 36 (1994) 441-462. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)90036-1](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90036-1).

- [33] Huihua Deng, Hiroshi Nanjo, Pu Qian, Arifin Santosa, Ikuo Ishikawa, Yoshiaki Kurata, Potential dependence of surface crystal structure of iron passive films in borate buffer solution, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4272–4277. [https:// dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.005](https://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.005).
- [34] S.P. Harrington, Feng Wang, T.M. Devine, The structure and electronic properties of passive and prepassive films of iron in borate buffer, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4092–4102. <https://doi:10.1016/j.electacta.2009.11.012>.
- [35] J. H. De Boer, The BET-Method, in: D. H. Everett, R. H. Ottewill (Eds.), *Surface Area Determination*, Butterworth & Co. Ltd., London, 1970, pp. 7-24.
- [36] G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R. C. Denney, *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*, fifth ed., John Wiley & Sons, New York, 1989.
- [37] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1564–1574. <https://doi.org/10.1002/sia.1984>.
- [38] M.C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. St. C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
- [39] M. Brossel, Compréhension des mécanismes d'intégration du fer dans la couche d'altération du verre nucléaire - impact sur ses propriétés de transport et sa stabilité. Université Paris-Saclay (2017).
- [40] L. Galai, L. Marchetti, P. Frugier, N. Godon, C. Rémazeilles, P. Refait, Kinetics of Fe silicate formation during iron corrosion in deaerated and alkaline Si-containing solution at 50 °C, *Corros. Sci.* (2021) (In submission).
- [41] F. Bergaya, G. Lagaly, General Introduction: Clays, clay minerals, and clay science, in: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science – 2nd edition – Part A: Fundamentals*, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 1-21.
- [42] D.L.A. De Faria, S.V. Silva, M.T.D. Oliveira, Raman micro spectroscopy study of some iron oxides and oxyhydroxides, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 873–878. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199711\)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B)
- [43] M. F. Brigatti, E. Galan, B.K.G. Theng, Structure and mineralogy of Clay Minerals, in: F. Bergaya and G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science – 2nd edition – Part A: Fundamentals*, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 21-83.
- [44] K. Emmerich, Full Characterization of smectites, in: F. Bergaya and G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science – 2nd edition – Part B: Techniques and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 381-404.
- [45] D.M. Moore, R.C. Reynolds Jr, *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Second edition. Oxford University Press, 1997.
- [46] N.S. McIntyre, D.G. Zetaruk, X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Iron Oxides, *Anal. Chem.* 49 (1977) 1521 –1529.

- [47] L. Marchetti, F. Miserque, S. Perrin, M. Pijolat, XPS study of Ni-base alloys oxide films formed in primary conditions of pressurized water reactor, *Surf. Interface Anal.* 47 (2015) 632–642. <https://doi.org/10.1002/sia.5757>.
- [48] M. J. Guittet, J. P. Crocombette, M. Gautier-Soyer, Bonding and XPS chemical shifts in ZrSiO<sub>4</sub> versus SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>: Charge transfer and electrostatic effects, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 63 (2001) 125117. . <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125117>.
- [49] V. Pointeau, A.P. Deditius, F. Miserque, D. Renock, U. Becker, J. Zhang, N. Clavier, N. Dacheux, C. Poinssot, R.C. Ewing, Synthesis and characterization of coffinite, *J. Nucl. Mater.* 393 (2009) 449-458. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.06.030>
- [50] P. C. J. Graat, M. A. J. Somers, Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra, *Applied Surface Science* 100/101 (1996) 36–40. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)00252-8](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00252-8).
- [51] Bataillon, F. Bouchon, C. Chainais-Hillairet, C. Desgranges, E. Hoarau, F. Martin, S. Perrin, M. Tupin, J. Talandier, Corrosion modelling of iron based alloy in nuclear waste repository, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4451-4467. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.087>.
- [52] O. Bildstein, L. Trotignon, M. Perronnet, M. Jullien, Modelling iron–clay interactions in deep geological disposal conditions. *Phys. Chem. Earth, Part A/B/C.* 31 (2006) 618–625. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2006.04.014>
- [53] B. Berverskog, I. Puigdomenech, Revised pourbaix diagrams for iron at 25–300 °C. *Corros. Sci.* 38 (1996) 2121–2135. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(96\)00067-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(96)00067-4).
- [54] L. Dzene, J. Brendle, L. Limousy, P. Dutournie, C. Martin, N. Michau, Synthesis of iron-rich tri-octahedral clay minerals: A review. *Appl. Clay Sci.* 166 (2018) 276-287. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.030>.
- [55] G. Lagaly, I. Dekany, Colloid in Clay Science, in: F. Bergaya and G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science – 2nd edition – Part A: Fundamentals*, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 243-347.
- [56] H. Gailhanou, C. Lerouge, M. Debure, S. Gaboreau, E.C. Gaucher, S. Grangeon, J.-M. Grenèche, M. Kars, B. Madé, N.C.M. Marty, F. Warmont, C. Tournassat, Effects of a thermal perturbation on mineralogy and pore water composition in a clay-rock: An experimental and modeling study, *Geochim. Cosmochim. Acta* 197 (2017) 193-214. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.004>.
- [57] F. Bourdelle, L. Truche, I. Pignatelli, R. Mosser-Ruck, C. Lorgeoux, C. Roszypal, N. Michau, Iron–clay interactions under hydrothermal conditions: Impact of specific surface area of metallic iron on reaction pathway, *Chem. Geol.* 381 (2014) 194–205, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.013>.





## Chapitre 4

### **Cinétiques de formation des silicates de fer au cours des expériences de corrosion**

<i>A. Résumé de l'article " Kinetic study of Fe silicates formation during iron corrosion in deaerated and alkaline Si-containing solutions at 50°C"</i> .....	102
<i>B. Article : Kinetic study of Fe silicates formation during iron corrosion in deaerated and alkaline Si-containing solutions at 50°C</i> .....	103
<b>1. Introduction</b> .....	<b>103</b>
<b>2. Materials and Methods</b> .....	<b>105</b>
2.1. Corrosion experiments .....	105
2.2. Periodic analyses of leaching solutions .....	106
<b>3. Results</b> .....	<b>107</b>
3.1. Time evolutions of pH, [Si], and <i>ncSit</i> .....	107
3.2. Time evolution of [Fe].....	110
<b>4. Discussion</b> .....	<b>111</b>
4.1. Processes associated with Si consumption.....	111
4.2. Mechanism of Fe silicate growth from dissolved species .....	114
4.3. Kinetic modelling of Fe Silicate growth.....	117
4.3.1. Rate-limiting steps assumptions .....	118
4.3.2. Determination of associated rate laws .....	121
4.3.3. Comparison between kinetic models and experimental data .....	122
<b>5. Conclusions</b> .....	<b>127</b>
<b>References</b> .....	<b>129</b>



A. Résumé de l'article " Kinetic study of Fe silicates formation during iron corrosion in deaerated and alkaline Si-containing solutions at 50°C"

La cinétique de formation des silicates de Fe pendant la corrosion du fer en solution désaérées et à différentes concentrations en Si a été étudié pour des pH allant de 7,5 à 10,1 à 50 °C. Quel que soit le pH ou la concentration en Si étudié, les courbes cinétiques montrent la présence d'une période d'incubation précédant le début de la consommation de Si, qui a été attribuée aux processus de germination et de croissance impliqués lors de la formation des silicates de fer. Bien que le mécanisme global paraisse complexe, impliquant notamment la formation concomitante de silicates de fer en solution et à la surface du fer, la cinétique du processus s'est avérée assez simple. Pour les données expérimentales obtenues à pH  $\approx$  7,5 et pH  $\approx$  8,1, la cinétique observée après la période d'incubation a pu être correctement reproduite avec un modèle simplifié, qui ne prend en compte que la croissance des germes de silicate de fer à partir d'espèces dissoutes. Ce modèle n'a cependant pas réussi à reproduire les résultats obtenus à pH  $\approx$  10,1. Ceci met en évidence les limites de l'approche actuelle, qui pourrait reposer sur des hypothèses trop restrictives. Des investigations supplémentaires sont donc nécessaires pour parvenir à un modèle plus robuste et prédictif, notamment en améliorant la description des processus de germination. L'objectif final étant qu'une telle modélisation puisse être utilisée pour décrire la formation de silicates de fer au cours des processus combinés d'altération du verre et de corrosion du fer.

B. Article : Kinetic study of Fe silicates formation during iron corrosion in deaerated and alkaline Si-containing solutions at 50°C

L. Galai<sup>a</sup>, L. Marchetti<sup>b,\*</sup>, P. Frugier<sup>a</sup>, N. Godon<sup>a</sup>, C. Remazeilles<sup>c</sup>, Ph. Refait<sup>c</sup>

<sup>a</sup> CEA, DES, ISEC, DE2D, Univ Montpellier, Marcoule, France

<sup>b</sup> CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, France

<sup>c</sup> LASIE, UMR CNRS 7356, La Rochelle Université, 17042 La Rochelle, France

\* Corresponding author. Full postal address: CEA Marcoule – DES/ISEC/DMRC/SPTC/LDCI, Bât. 166 – BP 17171 – F-30207 Bagnols sur Cèze CEDEX; e-mail address: loic.marchetti@cea.fr

## Abstract

Kinetics of Fe silicates formation during iron corrosion in deaerated Si-containing solutions (Si concentrations varying from  $\approx 0$  to  $\approx 110$  mg L<sup>-1</sup>) were investigated for pH ranging from 7.5 to 10.1 at 50°C. All Si consumption curves showed an induction period characteristic of nucleation and growth processes involved in Fe silicate formation. The experimental data obtained at pH $\approx 7.5$  and pH $\approx 8.1$  were correctly reproduced with a simplified model considering only the growth mechanism from dissolved species. This model however failed to reproduce the results obtained at pH $\approx 10.1$ . Improving the description of nucleation processes seems necessary to achieve a more predictive modelling.

## Keywords

Iron (A), ICP-OES (B), Modelling studies (B), Kinetic parameters (C), Alkaline corrosion (C).

## 1. Introduction

Deep geological disposal has been chosen in France to manage high level & intermediate level long live (HLW & ILW-LL). For HLW, the repository concept includes the embedding of the radionuclides in a glass matrix poured in a stainless steel container, which is placed in a carbon steel over-pack and disposed at 500 m underground in the Callovo-Oxfordian claystone [1]. The durability of such a repository system is governed by the long-term behaviour of both metallic containers and glass matrix. Many studies have been focused on the corrosion of iron or carbon steel in the geochemical conditions of the repository through different approaches [2-25]. Most of these studies have privileged complex corrosion experiments where iron (or carbon steel) is corroded in the presence of clay [2,5-7, 14-16, 22-23], and/or glass [8-11], and/or pore water [3-4, 12-13, 17-21]. These studies have

## Chapitre 4

shown that the corrosion of iron or carbon steel in the investigated conditions leads to the release of Fe cations [2,5, 13,20] and to the formation of a corrosion product layer composed of an inner magnetite layer close to the metal, and an outer layer composed of Fe silicates and/or Fe carbonates [3-4, 12, 14-22].

Depending on their physicochemical properties, the newly formed minerals do not have the same impact on iron or carbon steel corrosion. While the passivating effect of the inner magnetite layer seems well established [3, 22, 24], the impact of Fe silicates on this corrosion phenomenon is still controversial. Some studies [2, 5] reported that the formation of Fe silicates belonging to the serpentine group (non-swelling clay minerals) at the expense of magnetite promoted iron corrosion. In contrast, other studies [3, 23] reported the formation of Fe silicates belonging to the smectite group (swelling clay minerals) on the metal surface, which act as a diffusion barrier and help to slow down corrosion [23]. It is interesting to note that these two sets of results derive from different experimental configurations (batch experiments without pH control in Refs. [2, 5] vs. continuous circulation of pre-conditioned medium in Refs [3, 23], both lasting several months), leading to different pH evolutions. The pH reached  $\approx 9$  at 90 °C after one month of testing in Refs. [2, 5] while it was set at 7.6 at 90 °C throughout the experiments reported in Refs [3, 23].

In a recent study [25], we favoured a more simplified approach to investigate the role of Fe silicates in iron corrosion. An iron powder was corroded for about 1 month in pH-buffered solutions ( $\text{pH} \approx 8.1$  at 50 °C) containing different concentrations of dissolved Si ([Si]) [25]. As for complex experiments mentioned above, Fe oxides (mainly spinel type) and Fe silicates (identified as a mixed valence Fe(II)-Fe(III) trioctahedral smectite) were formed during the corrosion of iron in the presence of dissolved Si. Based on mass balance calculations, this study showed that an increase in [Si] promoted the formation of Fe silicates at the expense of Fe oxides, but without causing an increase in the amount of corroded iron [25]. Moreover, the results reported in Ref. [25] suggest that the presence of a Fe-rich trioctahedral smectite within the corrosion layer formed at the iron surface improves its protective properties, which is in agreement with previous works [3, 23].

However, Ref. [25] deals only with the final state of the reported experiments. The present paper focuses on the kinetics of Fe silicate formation during the same experiments, which have been investigated through the monitoring of Si consumption kinetics. As pH seems to play a major role in the effect of Fe silicates on iron corrosion [2-3, 5, 23], two additional experiments were performed for  $\text{pH} \approx 7.5$  and  $\text{pH} \approx 10.1$  respectively. The kinetics of Si consumption during the corrosion experiments were monitored *via* periodic solution analyses. The experimental results were then discussed in terms of mechanisms

governing the Fe silicates formation during the corrosion of iron in Si-containing media. Next, a simple kinetic model is proposed to relate [Si], the pH and the concentration of Fe cations ([Fe]) to the growth rate of Fe silicates. Finally, experimental data and modelling results are compared and the limits of this first approach are debated, particularly in terms of developments needed to achieve a more robust model.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Corrosion experiments

The experiments carried out in this study were detailed elsewhere [25] and only the main lines of the experimental protocol are recalled here. Iron powder (Goodfellow, 99% in purity) with a particle size of 60  $\mu\text{m}$  and a specific surface area equal to  $(5.7 \pm 0.3) \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  was corroded in Si-containing solutions during 27-30 days. All the experiments were performed at 50°C in fluoropolymer reactors and under deaerated conditions in an Ar filled glove box. The average value of the residual  $\text{O}_2$  partial pressure ( $P(\text{O}_2)$ ) prevailing in the glove box is  $\approx 2 \times 10^{-6}$  bar. The experiments were carried out for different [Si], undersaturated with respect to amorphous silica and pH values (Table 1). We have tried to keep [Si] as constant as possible throughout the experiments thanks to periodic additions of concentrated Si solution (see subsection 2.2 for details). The main series of experiments consisted of four runs where the pH was kept constant at  $\approx 8.1$  at 50°C (Table 1) using a borate buffer solution, *i.e.* a mixture of 0.7 M of  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and 0.2 M of NaOH in ultrapure water (18.2 M $\Omega$  cm) in the present case. Two additional experiments were also carried out at pH  $\approx 7.5$  and pH  $\approx 10.1$  both buffered *via* a mixture of appropriate amount of  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and NaOH in ultrapure water in order to extend the investigated pH range. For all experiments, Si-containing solutions were prepared by dissolving the appropriate amount of amorphous  $\text{SiO}_2$  powder in the borate buffer solution. The pH and [Si] of each solution were checked before the beginning of corrosion experiments. These experiments are designated hereafter according to the formalism FeSi-x, where x refers to the target [Si] (in  $\text{mg L}^{-1}$ ) for the experiments ran at pH  $\approx 8.1$ . For the additional experiments, x is replaced by “pH 7.5” or “pH 10” depending on the pH investigated. The measured values of the parameters characteristic of each experiment are summarized in Table 1. All the uncertainties presented in this paper are given with a confidence level of 68%. Note that the uncertainties on the initial surface of iron  $S_i$  and solution volume  $V_i$  are greater in the case of FeSi-pH 7.5 and FeSi-pH 10 experiments because the mass measurements were carried out with a less precise balance than that used for the experiments at pH  $\approx 8.1$ .

## Chapitre 4

Table 1. Measured values of the characteristic parameters for the six FeSi-x corrosion experiments;  $S_i$  and  $V_i$  refer respectively to the initial surface of iron and solution volume whereas  $\overline{[Si]}$  and pH (at 50 °C) correspond to the average values throughout the experiment duration.

Experiment	$\overline{[Si]}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$S_i$ (cm <sup>2</sup> )	$V_i$ (mL)	pH	duration (hours)
FeSi-10	11.5 ± 0.2	239 ± 14	98.64 ± 0.02	8.12 ± 0.05	699
FeSi-20	21.5 ± 0.8	279 ± 17	99.04 ± 0.02	8.15 ± 0.05	720
FeSi-70	72.7 ± 1.2	279 ± 17	96.02 ± 0.02	8.17 ± 0.05	720
FeSi-100	109 ± 2	279 ± 17	96.61 ± 0.02	8.14 ± 0.05	699
FeSi-pH 7.5	66 ± 3	399 ± 83	100.8 ± 0.2	7.50 ± 0.05	651
FeSi-pH 10	93 ± 1	285 ± 82	99.3 ± 0.2	10.09 ± 0.05	651

### 2.2. Periodic analyses of leaching solutions

During corrosion experiments, pH measurements and solution analyses were carried out periodically; *i.e.* after 3 h, 7 h, 24 h and then at  $\approx$  48 h intervals until the end of the experiments. The pH was measured at 50 °C directly in the reactor with a Methrom 827 pH lab calibrated using NIST 7 and NIST 9 buffers; while solution samples ( $\approx$  1.5 mL) were taken and filtered (cut-off threshold: 10 kDa) for the determination of [Si] and [Fe].

A part of each sample was directly analysed by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometry (using a Varian Cary® 50 Scan spectrophotometer) to determine the amount of Si consumed between two samplings (see Ref. [25] for details). Then, a concentrated Si solution was added if necessary, in order to keep [Si] at its target value. Finally, the volume of each leaching solution was also kept close to its initial value all along the experiment, by adding appropriate amount of borate buffer solution. Note, however, that due to the low solubility of SiO<sub>2</sub> at pH  $\approx$  7.5 [26], the Si addition solution was not sufficiently concentrated to allow full compensation of the consumed Si with reasonable added volume during the FeSi-pH 7.5 experiment. So, we chose to keep the volume of solution approximatively constant during this experiment, even if it means letting [Si] decrease.

The remaining part of each solution samples was acidified by HNO<sub>3</sub> 0.5 M addition and then stored for analysis of Si and Fe at the end of the experiments. These final analyses, used to determine the kinetic data reported in Section 3, were performed by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission spectrometry (ICP-OES) using an ICAP 6300 Duo spectrometer from Thermo Scientific™ for FeSi-20 and FeSi-70 experiments, and by UV-Vis spectrophotometry

## Chapitre 4

for FeSi-10, FeSi-100, FeSi-pH 7.5 and FeSi-pH 10 experiments. The consistency of UV-Vis and ICP-OES analyses has been verified.

The amount of Si consumed between two successive samplings, the second corresponding to the  $j^{\text{th}}$  sample of solution, was calculated using Eq. (1):

$$n_c(\text{Si})^{[j-1,j]} = [\text{Si}]_{j-1}^a \times V_{j-1}^a - [\text{Si}]_j^b \times V_j^b \quad (1),$$

where  $n_c(\text{Si})^{[j-1,j]}$  is the amount of Si consumed between the  $(j-1)^{\text{th}}$  and  $j^{\text{th}}$  sampling,  $[\text{Si}]_{j-1}^a$  and  $V_{j-1}^a$  are respectively the Si concentration and the volume of solution after the  $(j-1)^{\text{th}}$  solution adjustment, and  $[\text{Si}]_j^b$  and  $V_j^b$  are respectively the Si concentration and the volume of solution before the  $j^{\text{th}}$  sampling. Note that for  $j = 1$ ,  $[\text{Si}]_0^a$  and  $V_0^a$  correspond respectively to the initial concentration and solution volume of the experiment under consideration. The total amount of Si consumed at the time  $t$  (corresponding to the  $k^{\text{th}}$  sampling),  $n_c(\text{Si})^t$ , was then calculated according to Eq. (2):

$$n_c(\text{Si})^t = \sum_{j=1}^k n_c(\text{Si})^{[j-1,j]} \quad (2).$$

### 3. Results

#### 3.1. Time evolutions of pH, [Si], and $n_c(\text{Si})^t$

Solution analyses showed that the pH was kept approximately constant throughout the duration of the experiments (Figure 1-a), demonstrating the good buffering properties of the borate buffer used. The values of [Si] were also kept around their target values during the corrosion experiments performed at  $\text{pH} \approx 8.1$  and  $\text{pH} \approx 10.1$  (Figure 1-b). This is not the case for the FeSi-pH 7.5 experiment, where a continuous decrease in [Si] is observed, as explained in subsection 2.2.

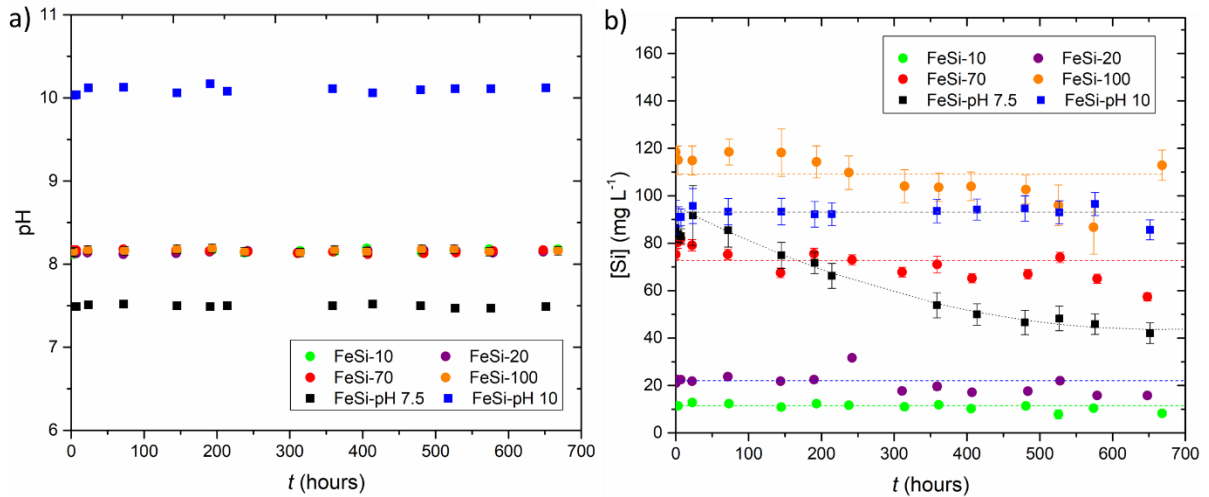


Figure 1. Time-dependent evolutions of pH (a) and  $[Si]$  (b) for FeSi-10, FeSi-20, FeSi-70, FeSi-100, FeSi-pH 7.5 and FeSi-pH 10 experiments. Dashed lines in (b) correspond to  $[Si]$  values reported in Table 1 and were only plotted for the corrosion tests where  $[Si]$  could be kept approximately constant. For FeSi-pH 7.5 the black dotted line correspond to the interpolation of  $[Si]$  evolution in this experiment.

The time-dependent evolutions of the amount of Si consumed during the corrosion experiments are shown in Figure 2, where  $n_c(Si)^t$  values are normalized to  $S_i$  to allow the comparison between the results from the different tests. The consumption of Si is observed in all experiments, which was attributed to the formation of Fe silicates [25]. Two successive stages can be distinguished on Si consumption curves presented in Figure 2: an induction period when the Si consumption is not yet measurable, followed by a second stage during which the amount of Si consumed increases over time. This increase appears to follow a linear trend overall, even in the case of FeSi-pH 7.5 experiment for which  $[Si]$  decreases continuously over time (Figure 1-b). The Si consumption rate during the second stage ( $v_c$ ) was thus estimated from the slope of the linear fit of  $n_c(Si)^t/S_i$  vs.  $t$  for each experiment (see Figure 2). The same fitting procedure was applied to all experiments: the linear fit was performed starting from the first  $n_c(Si)^t/S_i$  positive value followed by positives and increasing values. The intersection between each fit and the  $t$ -axis was then used to estimate the duration of the induction period (hereinafter called induction time and denoted  $t_i$ ), as shown in Figure 2.

Regarding experiments performed at  $pH \approx 8.1$  (Figures 2-a to d),  $t_i$  is about 170 hours for the FeSi-10 experiment, and decreases down to 101 hours and 37 hours for FeSi-20 and FeSi-70 experiments respectively. However, this decreasing trend does not continue for the FeSi-100 experiment, where no significant Si consumption occurred before  $\approx 124$  hours of exposure. For the additional experiments performed at  $pH \approx 7.5$  and  $pH \approx 10.1$  (Figures 2-e and f), the induction period is also observed. Its duration is  $\approx 43$  hours and  $\approx 90$  hours for FeSi-pH 7.5 and FeSi-pH 10 experiments, respectively.

Focusing on the Si consumption rates during the second stage of the experiments at  $\text{pH} \approx 8.1$ , it appears that  $v_c$  is the lowest for the FeSi-10 experiment ( $(3.8 \pm 0.7) \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). The values of  $v_c$  increase for FeSi-20 and FeSi-70 experiments ( $(8.1 \pm 0.7) \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  and  $(14 \pm 2) \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , respectively), but this increasing trend does not continue for the FeSi-100 experiment ( $(12 \pm 4) \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). For the FeSi-pH 7.5 experiment,  $v_c$  is  $(11 \pm 3) \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , which is close to the values obtained for FeSi-70 and FeSi-100 experiments. The Si consumption rate estimated for the FeSi-pH 10 experiment is  $(4 \pm 4) \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , which is close to the lowest  $v_c$  values measured at  $\text{pH} \approx 8.1$ .

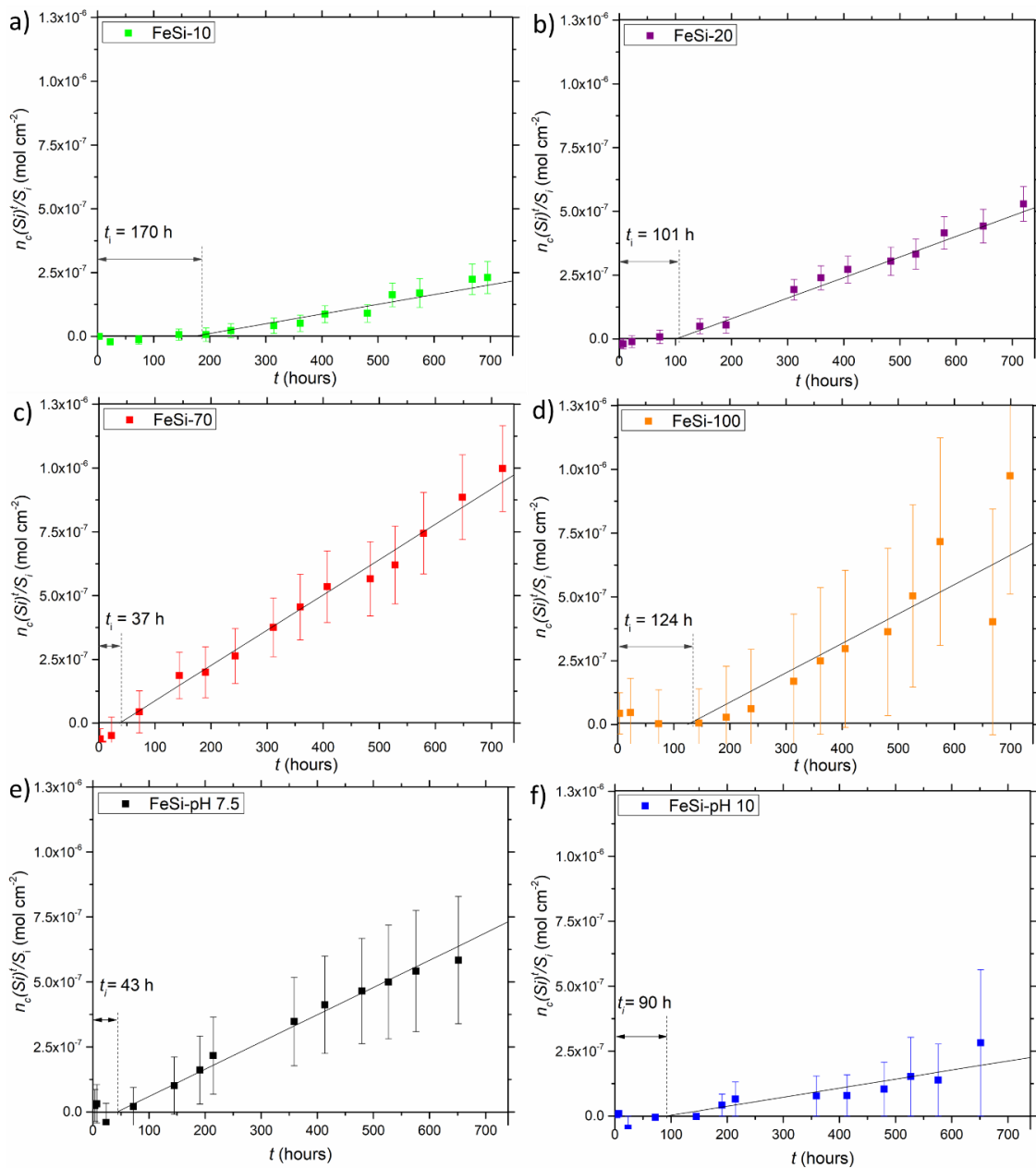


Figure 2. Si consumption curves for FeSi-10 (a), FeSi-20 (b), FeSi-70 (c), FeSi-100 (d), FeSi-pH 7.5 (e) and FeSi-pH 10 (f) experiments. Black lines corresponds to the linear fit used to estimate  $t_i$  and  $v_c$  (see subsection 3.1 for details). Note that the greater uncertainties for the FeSi-100 experiment are due to the higher dilution factor needed for Si analyses in this case.



### 3.2. Time evolution of [Fe]

The curves showing the evolution of [Fe] during the corrosion experiments are displayed in Figure 3. Solution analyses show that [Fe] increases during the first hours of testing before stabilizing at an almost constant value. This stabilization occurs after 24 h to 72 h depending on the experiment. From the periodic measurements of [Fe], an average value denoted  $\overline{[Fe]}$  was calculated. The calculation of  $\overline{[Fe]}$  was performed in the same way for all the experiments, i.e. by averaging [Fe] values from  $t = 24$  h. The  $\overline{[Fe]}$  values (represented by dashed lines in Figure 3) calculated for FeSi-10, FeSi-20, FeSi-70, and FeSi-100 experiments are  $(2.2 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $(0.50 \pm 0.08) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $(0.30 \pm 0.03) \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , respectively. For experiments carried out at  $\text{pH} \approx 8.1$ , this shows that  $\overline{[Fe]}$  decreases as  $\overline{[Si]}$  increases. For the FeSi-pH 7.5 experiment (for which  $\overline{[Si]} \approx 66 \text{ mg L}^{-1}$ , cf. Table 1),  $\overline{[Fe]}$  reached  $(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , i.e. approximately three times larger than that calculated for FeSi-70 experiment (for which  $\overline{[Si]} \approx 73 \text{ mg L}^{-1}$  and  $\text{pH} \approx 8.1$ ). At  $\text{pH} \approx 10.1$  and for  $\overline{[Si]} \approx 93 \text{ mg L}^{-1}$  (cf. Figure 3-f), the  $\overline{[Fe]}$  value reached is  $(0.82 \pm 0.06) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , which is a value larger than that calculated from the experiment carried out at  $\text{pH} \approx 8.1$  and for an average [Si] of  $\approx 109 \text{ mg L}^{-1}$  (cf. Figure 3-d).

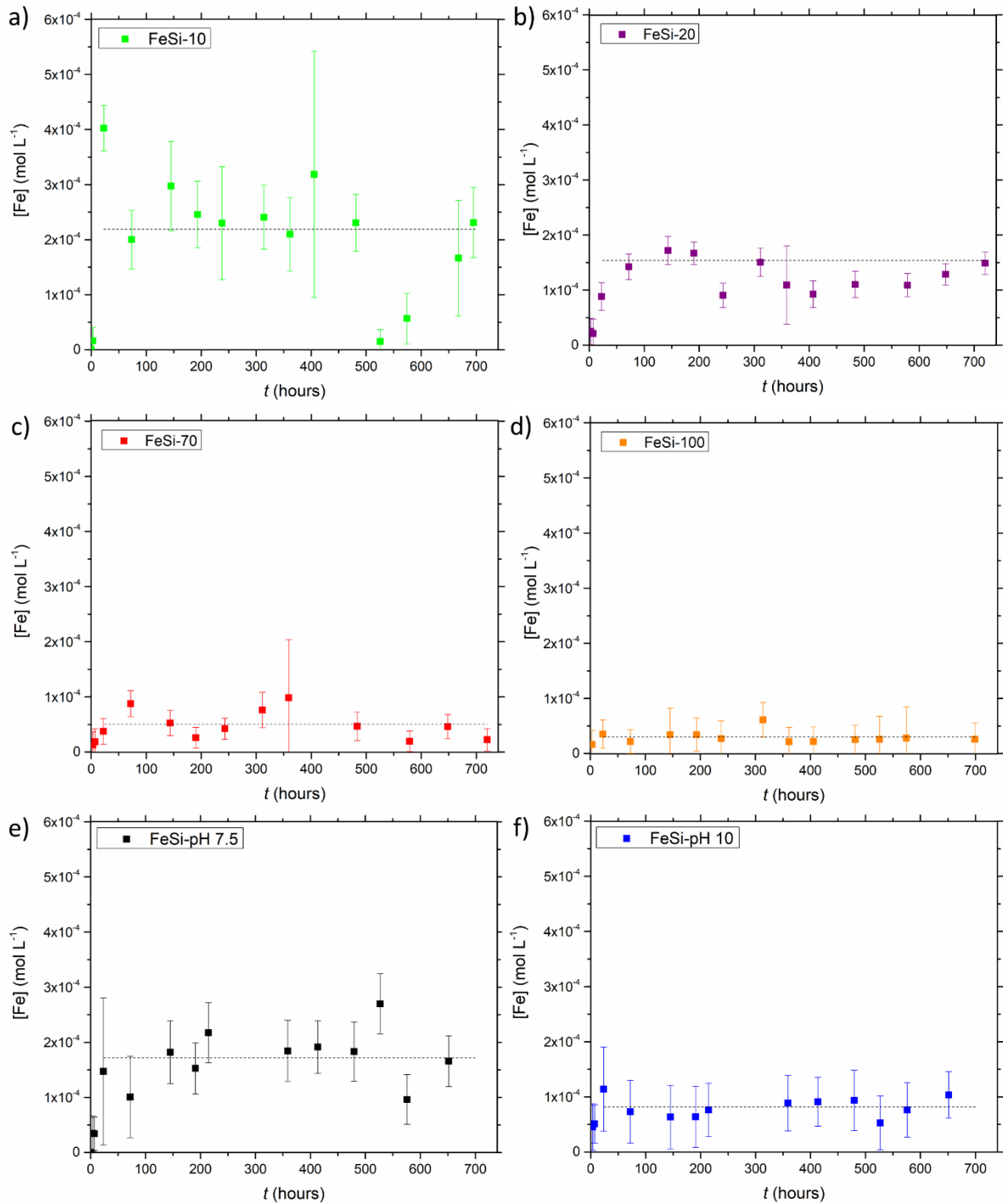


Figure 3. Time-dependent evolutions of  $[Fe]$  FeSi-10 (a), FeSi-20 (b), FeSi-70 (c), FeSi-100 (d), FeSi-pH 7.5 (e) and FeSi-pH 10 (f) experiments. The dashed lines correspond to the values of  $[Fe]$  calculated for each of the experiments (see subsection 3.2 for details).

## 4. Discussion

### 4.1. Processes associated with Si consumption

Galai *et al.* [25] showed that the consumption of Si during the corrosion experiments reported in this study was due to the formation of Fe silicates, both as precipitates in solution and within

the corrosion products layer formed on the iron powder surface (Figure 4). From experiments carried out at  $\text{pH} \approx 8.1$ , this Fe silicate was identified as a mixed valence Fe(II)-Fe(III) trioctahedral smectite [25] (Figure 4).

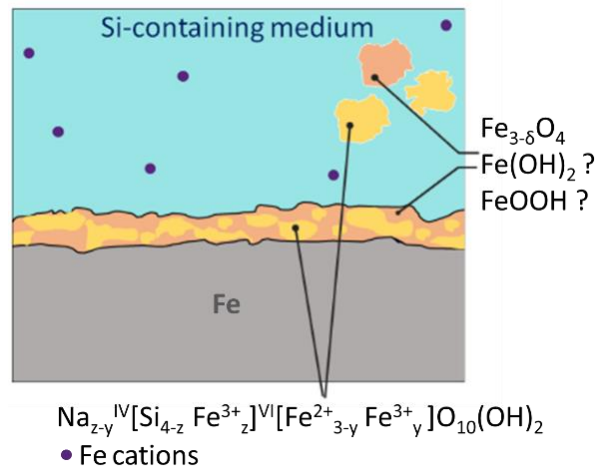


Figure 4. Schematic representation of the distribution of iron corrosion products resulting from corrosion experiments performed with iron powder in deaerated slightly alkaline Si-containing solutions at 50°C [25].

The kinetics of Fe silicate formation were measured during these corrosion experiments by monitoring the kinetics of Si consumption (Figure 2). Whatever the experiment considered, the kinetic curves presented in Figure 2 show two successive stages: an induction period when no Si consumption is measurable, followed by a second period when the consumption of Si is approximately linear. This induction period does not seem to be linked in the present case to a change in  $[\text{Fe}]$  and/or  $[\text{Si}]$ . Indeed,  $[\text{Si}]$  values are approximately constant throughout the duration of the tests (except for FeSi-pH 7.5 experiment) and  $[\text{Fe}]$  values generally stabilizes around its average values well before the end of the induction period (compare Figure 2 and Figure 3). The observation of an induction period on Si consumption curves (Figure 2) therefore suggests that the mechanism behind the formation of Fe-rich trioctahedral smectite is a nucleation-growth mechanism [28-30], during which the growth phase follows the nucleation phase which takes place during the induction period [28-30].

In the case of experiments performed at  $\text{pH} \approx 8.1$ , the evolution of  $t_i$  as a function of  $[\text{Si}]$  (or  $[\text{Fe}]$ ) passes through a minimum for the FeSi-70 experiment (Figure 2). Such type of complex evolution could be the result of two competing nucleation mechanisms, each of them prevailing for different  $[\text{Si}]$ . This is consistent with the characterization results reported in Ref. [25]. At high  $[\text{Si}]$ , nucleation at the iron powder surface seems to be favored [25] while at low  $[\text{Si}]$ , the nucleation of Fe silicates at the iron surface seems to be partially inhibited. This could allow  $[\text{Fe}]$  to increase, which would promote the nucleation of Fe silicates in solution [25]. Further

investigations are needed to better understand these two nucleation mechanisms and their respective impact on the overall kinetics of Fe silicate formation according to [Si]. The growth of both types of nuclei leads to the concomitant formation of Fe-rich trioctahedral smectite on the iron surface and as precipitates in solution [25] (Figure 4). Several mechanisms could be at the origin of the growth of nuclei. For the nuclei formed in solution, it can be assumed that growth occurs from dissolved species [31]. In the case of nuclei formed on the iron powder surface, two way of growing can be proposed: (i) growth from dissolved species as for precipitation in solution and (ii) growth from the Fe oxides present at the iron surface through a reaction with dissolved Si species. This second mechanism could imply first the dissolution of the Fe oxides as proposed elsewhere [3-4].

This second hypothesis seems the most probable. Indeed, Galai *et al.* [25] showed that the formation of Fe-rich trioctahedral smectite within the corrosion product layer has a protective effect that mitigates the corrosion of iron. This conclusion is consistent with previous work [3, 23] which reported that the formation of a Fe-rich smectite layer contributes to the decrease in iron corrosion rate over time. If the iron corrosion rate decreases over time while the rate of Fe silicate formation is constant (as observed in Figure 2), a decrease in [Fe] over time is expected if Fe silicate precipitates from dissolved species present in solution and if the stoichiometric composition of these Fe silicate remains constant during the experiment. However, as shown in Figure 3, [Fe] remained approximately constant throughout the duration of the experiments. This suggests that another source of iron is needed to allow the growth of Fe silicates at a constant rate. Thus, the growth of silicates at the expense of Fe oxides appears to be a relevant mechanism to explain the formation of Fe silicates at the iron powder surface. This growth could take place either (i) by the direct reaction between Fe oxide and dissolved Si (*i.e.* solid-state reaction), or (ii) *via* the dissolution of Fe oxide and re-precipitation as Fe silicate. In either case, growth of Fe silicate at a constant rate is only possible (i) until Fe oxides are completely consumed, or (ii) until a continuous layer of Fe silicate is formed.

The solid-state characterizations carried out at the end of the experiments at pH  $\approx$  8.1 [25] (showing that the corrosion layer consists of a non-layered mixture of Fe oxides and silicates, *cf.* Figure 4) and the approximately linear growth kinetics of Fe silicates observed in Figure 2 are consistent with the hypotheses stated above. Moreover, these hypotheses suggest that the observed growth kinetics are transient. Another kinetic regime (presumably leading to a decrease in the rate of Fe silicate formation) should therefore take place for longer test durations than those investigated here. Thus, longer experiments with simultaneous monitoring of Fe silicate formation kinetics and iron corrosion kinetics (for example *via in situ* monitoring of H<sub>2</sub> production [32]) are needed to further understand the links between the corrosion of iron and the formation of Fe silicate.

#### 4.2. Mechanism of Fe silicate growth from dissolved species

The data collected in this study concerning the nucleation of Fe-rich trioctahedral smectite remain too scarce to propose a specific nucleation mechanisms. However, from the results presented in this paper and those reported in the literature [25, 33-36], a mechanism is proposed in the following to describe the growth of Fe-rich trioctahedral silicate nuclei from dissolved species. This mechanisms is unsuitable in the case of Fe silicate growth *via* solid-state reactions on the iron surface (*cf.* subsection 4.1). But it could be relevant in the case of growth of silicates (i) in solution or (ii) by re-precipitation on the iron surface after local dissolution of Fe oxides.

A recent work investigating the formation of Fe(II) silicate over a broad pH range has proposed a formation mechanism based on the adsorption of Fe(II) on the surface of amorphous SiO<sub>2</sub>, acting as a precursor for the phyllosilicate formation [31]. In this work [31], Si solutions was prepared from tetraethyl orthosilicate (TEOS), which is known to be a precursor of amorphous SiO<sub>2</sub> [26]. This mechanism cannot be relevant here, since the Si-containing solutions used in our study are undersaturated with respect to the solubility of amorphous SiO<sub>2</sub> for the temperature and pH investigated [26], so that amorphous SiO<sub>2</sub> is not expected to be present in our system.

The mechanism proposed to describe the growth of Fe-rich trioctahedral silicate nuclei from the species dissolved in the medium consists of a series of elementary steps based on guidelines proposed in Refs. [33-36]. The release of Fe cations in solution is the consequence of complex corrosion mechanisms, which have not been sufficiently addressed in this work to be describe reliably and is not further discussed. The Fe cations are therefore considered to be already dissolved in solution in the growth mechanism proposed below.

The Fe silicate formed during the corrosion experiments reported in this paper is expected to be a mixed Fe(II)-Fe(III) trioctahedral smectite [25]. Trioctahedral smectites are phyllosilicates characterized by a layered structure composed of an octahedral sheet sandwiched between two opposite tetrahedral sheets (TOT) [37]. In the TOT structure, each tetrahedron (generally consisting of a Si(IV) cation coordinated with four O(-II) anions) is linked to adjacent tetrahedrons by sharing three corners. Each octahedron (generally consisting of a divalent cation coordinated with six O(-II) anions) is linked to neighbouring octahedrons by sharing edges [38]. In our case, the octahedral sheet is mainly occupied by Fe(II) cations [25]. The substitution of Si(IV) by trivalent cations (such as Fe(III)) in the tetrahedral sheet and/or the substitution of Fe(II) by Fe(III) in the octahedral sheet are usually observed and confer a negative charge to the TOT structure [37-38]. This charge is generally compensated by alkaline or alkaline-earth cations inserted in the interlayer space [37-38]. Our aim is not to provide a

## Chapitre 4

mechanism that describes in detail the growth of the complex trioctahedral smectite formed in this study (whose general formula can be written  $\text{Na}^{+}_{z-y}\text{IV}[\text{Si}_{4-z}\text{Fe}^{3+}_z]\text{VI}[\text{Fe}^{2+}_{3-y}\text{Fe}^{3+}_y]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  [25]) but to propose a simplified growth mechanism accounting for the formation of its trioctahedral structure. For this purpose, it is considered as a first approximation that substitutions does not take place neither in the tetrahedral sheet nor in the octahedral sheet, so that  $\text{Na}^+$  cation are not present in the interlayer space. The simplified chemical formula considered in the following is then  $\text{Si}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

The amorphous  $\text{SiO}_2$  dissolves in aqueous solution as monosilicic acid  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  [26]. As  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  is a weak acid, it is supposed that  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  and  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  (i) are both present in solution and (ii) are in equilibrium according to the following reaction:



In slightly alkaline and deaerated solutions, dissolved Fe(II) species would be mainly  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{FeOH}^+$  [39]. Nevertheless, Fe(II) could also be present as the dissolved undissociated hydroxide complex  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (aq) [39-40] which is assumed to be in equilibrium with  $\text{Fe}^{2+}$  according to reaction (4):



The equilibrium constants of reactions (3)  $K_A$  and (4)  $K_F$  can be written according to Eqs. (5) and (6) respectively:

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]} \quad (5),$$

$$K_F = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2 \text{ (aq)}]}{[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2} \quad (6),$$

where the notation [A] refers to the aqueous concentration of the species A in the medium.

According to Siffert [33], the formation mechanism of phyllosilicate can be decomposed in two main stages: a monomer formation then a polymerization to form the phyllosilicate layer. The growth mechanism proposed below reproduces these two stages. A schematic representation of this mechanism using developed chemical formula is presented in Figure 5, in order to better visualize the formation of the TOT structure.

The first step of the monomer formation is supposed to be the reaction between ferrous cation and silicate anion (hereinafter referred to as step 1 of the proposed mechanism):

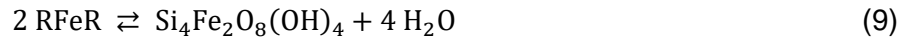


## Chapitre 4

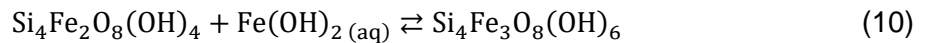
where R refers to  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ . The cation  $\text{RFe}^+$  then reacts with another silicate anion to form the monomer (step 2):



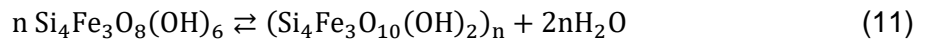
From two monomers formed during step 2, the base of the octahedron is formed *via* the polymerization of silanol groups leading to water molecules removal (step 3):



The insertion of  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  by electrostatic effect [33] and the rearrangement of  $\text{OH}^-$  eventually forms the octahedral layer and gives a primer of the TOT structure (step 4):

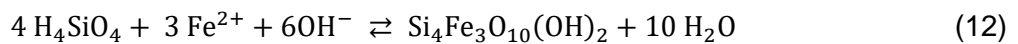


The proposed mechanism ends with a polymerization step to form the structural unit of the phyllosilicate (step 5):



For the polymerization steps, it should be noted that the rule of least change in the structure is respected because Si-OH bonds are ionic bonds and therefore the probability of rupture/formation of several bonds at the same time is significant [35-36].

For  $n = 1$  the balance equation associated with the growth of the Fe-rich trioctahedral silicate can be written according to reaction (12):



It should finally be remembered that this mechanism only describes the growth of Fe-rich trioctahedral silicate from dissolved species. To fully describe the mechanisms of Fe silicate growth in the studied system, possible growth on the iron surface *via* solid-state reactions involving dissolved Si and Fe oxides should also be considered (*cf.* subsection 4.1). This latter possible process was not taken into account in this study. Modelling this solid-state growth mechanism requires advanced research concerning the solid state transport mechanisms and reaction interfaces involved that was not the aim of the present study.

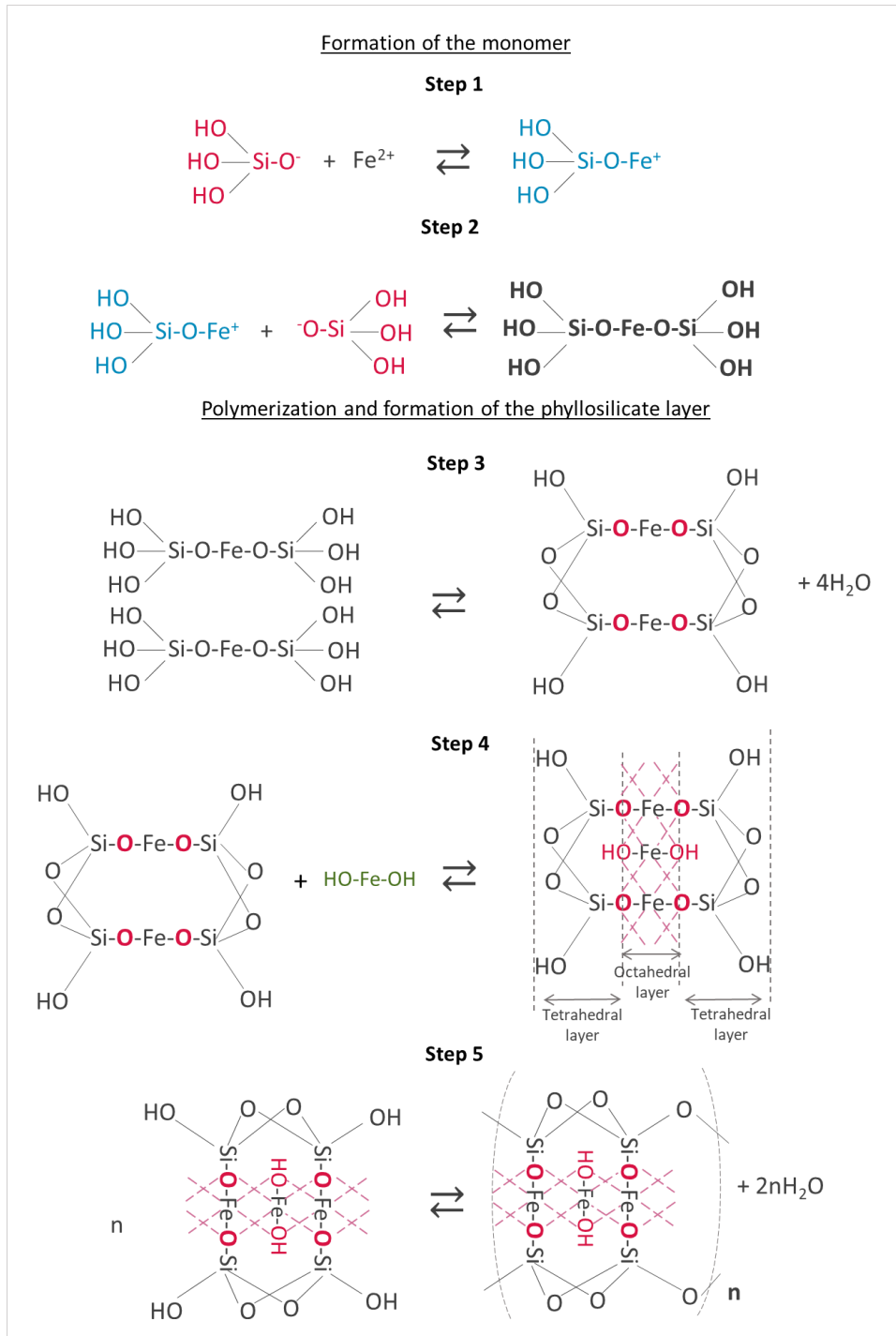


Figure 1. Schematic representation of the mechanism proposed to describe the growth of Fe trioctahedral smectite nuclei from dissolved species.

### 4.3. Kinetic modelling of Fe Silicate growth

A complete kinetic modelling of Fe silicate formation during the corrosion experiments reported in this study would require considering (i) the two mechanisms of Fe silicate nucleation (*i.e.* at



the iron surface and in solution), (ii) the different mechanisms involved in the growth of nuclei (from species in solution and by reaction between dissolved Si and solid Fe oxide) and also (iii) the iron corrosion mechanism leading to the formation of Fe oxides and the release of the Fe(II) cations. This would therefore require further investigations and probably complex mathematical developments. The aim of this work is not to produce such a type of complex kinetic model but a clearly more simplified one, in order to assess whether the growth of Fe silicate from dissolved species can explain the kinetics of Si consumption experimentally observed after the induction period.

For that purpose, we have tried to model these kinetics according to the rate-limiting step assumption [35]. Beyond the induction period, the shape of Si consumption curves is rather simple (approximately linear, *cf.* Figure 2); so we assumed that only one elementary step rate-controlled the growth of Fe silicate nuclei. The methodology used to construct the kinetic model is based on that proposed by Soustelle [35-36]. It is first necessary to make several hypotheses about the elementary step that could rate-control the growth kinetics. Secondly, the rate law associated with each rate-limiting step considered must be established. Finally, the relevance of each rate law (and therefore of each assumption about the rate-limiting step) is tested by comparison with experimental data.

#### 4.3.1. Rate-limiting steps assumptions

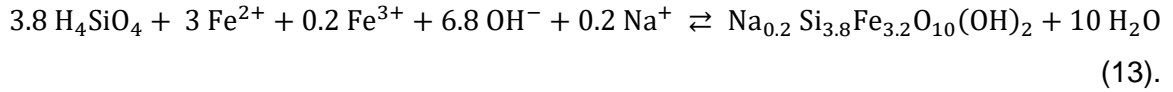
In this subsection, the selection of each elementary step likely to rate-control the Fe silicate growth kinetics was done according to an elimination approach.

The first hypothesis corresponds to the case where the rate-limiting step is part of Fe cations release process. This assumption implies that all the other elementary steps are considered at equilibrium [41], in particular those constituting the growth mechanism of Fe silicates. To check the validity of this hypothesis, the equilibrium constant  $K_{eq}$  associated with the Fe silicate formation during corrosion experiments performed at  $\text{pH} \approx 8.1$  is computed. Whatever the experiment considered, the same Fe-rich trioctahedral smectites, exhibiting very close Fe/Si atomic ratio (the average value over all the experiments in the series is  $0.85 \pm 0.02$ ), seem to have formed [25]. If the formation of this Fe silicate is an equilibrium process, then  $K_{eq}$  should only depend on temperature [34].

Two different Fe silicate compositions were tested for  $K_{eq}$  calculations: (i) the simplified chemical formula considered in the proposed mechanism (given by Eq. (12)) and (ii) a mixed valence Fe(II)-Fe(III) trioctahedral smectite closer to the silicate actually formed in the experiments at  $\text{pH} \approx 8.1$  and whose formula can be written  $\text{Na}^{+0.2}\text{V}[\text{Si}_{3.8}\text{Fe}^{3+0.2}]\text{V}[\text{Fe}^{2+3}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

## Chapitre 4

[25]. The balance equation associated with the formation of this silicate is given by reaction (13):



We can therefore expressed the equilibrium constant of reaction (12) and (13) according to Eqs.(14) and (15) respectively:

$$K_{eq}^1 = \frac{1}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]^4 [\text{Fe}^{2+}]^3 [\text{OH}^-]^6} \quad (14),$$

$$K_{eq}^2 = \frac{1}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]^{3.8} [\text{Fe}^{2+}]^3 [\text{OH}^-]^{6.8} [\text{Fe}^{3+}]^{0.2} [\text{Na}^+]^{0.2}} \quad (15),$$

in which it is assumed that the activity of  $\text{H}_2\text{O}$  and that of all solid phases is equal to 1.

The values of  $[\text{Si}]$ ,  $[\text{Fe}]$  and  $[\text{Na}^+]$ , as well as pH were determined experimentally. Because Eqs. (14) and (15) are written according to  $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]$  and  $[\text{OH}^-]$ , these concentrations must be expressed as a function of  $[\text{Si}]$ ,  $[\text{Fe}]$  and pH. The  $[\text{OH}^-]$  value can be deduced from the measured pH and the ionization constant of water  $K_w$  according to Eq. (16):

$$K_w = [\text{OH}^-] [\text{H}^+] \quad (16).$$

Given the main species present in solution (*cf.* subsection 4.2),  $[\text{Si}]$  and  $[\text{Fe}]$  can be expressed, as a first approximation, according to Eqs. (17) and (18) respectively:

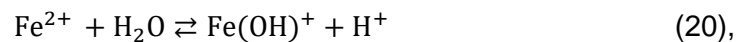
$$[\text{Si}] \approx [\text{H}_4\text{SiO}_4] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] \quad (17),$$

$$[\text{Fe}] \approx [\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeOH}^+] \quad (18).$$

Solving the system formed by Eqs. (5) and (17) leads to the expression of  $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$  as a function of  $[\text{Si}]$  and  $K_A$ :

$$[\text{H}_4\text{SiO}_4] = \frac{[\text{Si}]}{1 + K_A [\text{H}^+]^{-1}} \quad (19).$$

In the same way, the  $\text{Fe}^{2+}/\text{FeOH}^+$  equilibrium can be written according to reaction (20):



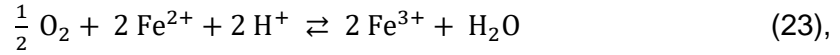
whose equilibrium constant  $K_{Fe}$  can be expressed as follows:

$$K_{Fe} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^+][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (21).$$

Then, solving the system formed by Eqs. (18) and (21) leads to the expression of  $[\text{Fe}^{2+}]$  as a function of  $[\text{Fe}]$  and  $K_{Fe}$ :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}]}{(1+K_{\text{Fe}} [\text{H}^+]^{-1})} \quad (22).$$

As previously mentioned, Fe is mainly present as Fe(II) in the system. However, the presence of Fe(III) in the Fe silicate formed during experiments led at  $\text{pH} \approx 8.1$  was also demonstrated [25]. At the equilibrium,  $[\text{Fe}^{2+}]$  can be linked to  $[\text{Fe}^{3+}]$  according to the following reaction:



whose equilibrium constant  $K_{ox}$  is given by:

$$K_{ox} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{P(\text{O}_2)^{1/2} [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{H}^+]^2} \quad (24).$$

For numerical calculations reported below, we used the average values of  $[\text{Si}]$ ,  $\text{pH}$  (Table 1) and  $[\text{Fe}]$  (*cf.* subsection 3.2) determined for each of the experiments considered. To calculate  $[\text{Fe}^{2+}]$  and  $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$  from Eqs. (19) and (22) respectively, the values of  $K_A$  and  $K_{Fe}$  given in the Thermochemistry database [42] were used. The  $[\text{OH}^-]$  value was deduced from Eq. 16 using  $K_w$  at 50 °C calculated from Bandura & Lvov [43]. The calculation of  $[\text{Fe}^{3+}]$  from Eq. (24) was achieved using the  $P(\text{O}_2)$  value prevailing in the glove box (*cf.* subsection 2.1) and that of  $K_{ox}$  which can be deduced from  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  standard electrode potentials at 50 °C [44-45]. The values of  $K_{eq}^1$  and  $K_{eq}^2$  were then calculated (from Eqs. (14) and (15), respectively) for FeSi-10, FeSi-20, FeSi-70, and FeSi-100 experiments. These values were plotted as a function of  $[\text{Si}]$  in Figure 6. Regardless of the Fe silicate considered,  $K_{eq}^1$  and  $K_{eq}^2$  decrease when  $[\text{Si}]$  increases. The significant variations of  $K_{eq}^1$  and  $K_{eq}^2$  with  $[\text{Si}]$  indicate that the formation of Fe silicates during experiments at  $\text{pH} \approx 8.1$  is not an equilibrium process. Consequently, the release of Fe cations cannot be the only rate-limiting process and at least one other step involved in the formation of Fe silicate rate-controls its kinetics.

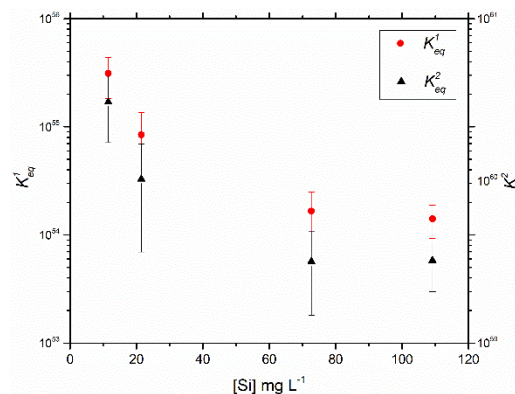


Figure 6. Evolution of  $K_{eq}^1$  and  $K_{eq}^2$  values calculated from experiments performed at  $\text{pH} \approx 8.1$  as a function of  $[\text{Si}]$ .

## Chapitre 4

Among the five elementary steps involved in the Fe silicate growth mechanism proposed above (*cf.* subsection 4.2), step 3 and step 5 are polymerization reactions. Polymerization of monomers was described as being a very rapid reaction for pH above 7 [26]. Thus, only three steps involved in this mechanism, steps 1, 2 and 4, can possibly be considered as the rate-limiting step for the growth of Fe silicate.

### 4.3.2. Determination of associated rate laws

In this subsection, the three rate laws related to each of the three potential rate-limiting steps considered are expressed as a function of  $[H_4SiO_4]$ ,  $[Fe^{2+}]$  and  $[H^+]$ . Beyond the induction period, the experimental Si consumption curves exhibit a generally linear trend (Figure 2) and therefore an approximately constant rate of consumption. So we can assume that the system is far from equilibrium, which allows us to neglect the backward rate. In addition, the hypothesis of a single rate-limiting step implies that all the other elementary steps are at equilibrium. In the following, the notations  $v_l$  and  $k_l$  refer respectively to the areic growth rate of Fe silicate nuclei [46] and to the associated kinetic constant, when step  $l$  is considered to be the rate-limiting step.

If step 1 (*cf.* Eq. (7)) is the rate-limiting step, then the rate law can be written as follows:

$$v_1 = k_1 [H_3SiO_4^-] [Fe^{2+}] \quad (25).$$

According to equation (5) and (25),  $v_1$  can be expressed as a function of  $[H_4SiO_4]$ ,  $[Fe^{2+}]$  and  $[H^+]$ :

$$v_1 = \alpha [H_4SiO_4] [Fe^{2+}] [H^+]^{-1} \quad (26),$$

where  $\alpha = k_1 K_A$ .

If step 2 (*cf.* Eq. (8)) is the rate-limiting step, then:

$$v_2 = k_2 [H_3SiO_4^-] [RFe^+] \quad (27).$$

As step 1 is supposed at equilibrium in this case, the associated equilibrium constant  $K_1$  is:

$$K_1 = \frac{[RFe^+]}{[H_3SiO_4^-] [Fe^{2+}]} \quad (28).$$

By combining Eqs. (5), (27) and (28),  $v_2$  can be expressed as a function of  $[H_4SiO_4]$ ,  $[Fe^{2+}]$  and  $[H^+]$ :

$$v_2 = \beta [H_4SiO_4]^2 [Fe^{2+}] [H^+]^{-2} \quad (29),$$

where  $\beta = k_2 K_1 K_A^2$ .

## Chapitre 4

If step 4 (cf. Eq.(10)) is the rate-limiting step, then:

$$v_4 = k_4 [\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] [\text{Si}_4\text{Fe}_3\text{O}_8(\text{OH})_4] \quad (30).$$

As the other steps involved in the Fe silicate growth mechanism are supposed at equilibrium in this case, the equilibrium constants  $K_2$  and  $K_3$  relating respectively to steps 2 and 3 are:

$$K_2 = \frac{[\text{RFeR}]}{[\text{RFe}^+][\text{H}_3\text{SiO}_4]} \quad (31),$$

$$K_3 = \frac{[\text{Si}_4\text{Fe}_2\text{O}_8(\text{OH})_4]}{[\text{RFeR}]^2} \quad (32).$$

By combining Eqs. (5), (6), (28), (30), (31) and (32),  $v_4$  can be expressed as a function of  $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]$  and  $[\text{H}^+]$ :

$$v_4 = \gamma [\text{H}_4\text{SiO}_4]^4 [\text{Fe}^{2+}]^3 [\text{H}^+]^{-6} \quad (33),$$

where  $\gamma = k_4 K_F K_w K_3 K_2^2 K_1^2 K_A^2 K_A^2$ .

Depending on the considered rate-limiting step (steps 1, 2 or 4), Eqs. (26), (29) and (33) show that the rate law does not have the same dependence to  $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]$  and  $[\text{H}^+]$ . Therefore, the comparison of these laws with the experimental data (Figure 2) could reveal which of the assumptions made about the rate-limiting step is relevant.

### 4.3.3. Comparison between kinetic models and experimental data

The experimental Si consumption rate  $v_c$  given in subsection 3.1 are areic rates since the values of  $n_c(\text{Si})^t$  were normalized to  $S_i$  in Figure 2. On the other hand, the values of  $v_l$  deduced from Eqs. (26), (29) or (33) are areic rates expressed per unit of nuclei surface area. As the growth of the Fe silicates follows a nucleation phase taking place during the induction period, comparing  $v_c$  and  $v_l$  requires taking into account the number of nuclei  $N$  formed during  $t_i$ :

$$v_c S_i = N s_n \eta_l v_l \quad (34),$$

where  $s_n$  corresponds to the surface area of a nucleus formed during the induction period and  $\eta_l$  is the number of Si atoms involved in step  $l$ . The nucleation mechanisms of Fe silicates was not sufficiently studied in this work to be formalized, but the results reported elsewhere [25] clearly show a nucleation process taking place, at least partially, on the iron surface. In the absence of kinetic law linking  $N$  with the iron surface area exposed to the medium, it was assumed as a first approximation that  $N$  is proportional to  $S_i$ . Then, Eq. (34) can be rewritten as:

$$v_c = \lambda s_n \eta_l v_l \quad (35),$$

where  $\lambda$  is the proportionality constant between  $N$  and  $S_i$ . The values of  $v_c$  can thus be modelled from Eq. (35). Three models were deduced from Eq. (35): models 1, 2 and 4, which correspond respectively to the cases where steps 1, 2 and 4 are supposed to be the rate-limiting step. These models are summarized in Table 2 and compared to the experimental data in the following.

#### 4.3.3.1. Fe silicate growth rate vs. [Si]

Let us considered first the series of experiments performed at  $\text{pH} \approx 8.1$  for different values of  $[\text{Si}]$  (cf. Table 1). The experimental values of  $v_c$  determined from these experiments depend not only on  $[\text{Si}]$  variations, but also on variations in  $[\text{Fe}]$  and to a lesser extent in  $\text{pH}$  (cf. Table 1). To focus on the effect of  $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$  on  $v_c$  values, the latter were divided by  $[\text{Fe}^{2+}]^p [\text{H}^+]^{-q}$  and plotted as a function of  $[\overline{\text{H}_4\text{SiO}_4}]$  in Figure 7 ( $[\overline{\text{H}^+}]$  is deduced from the average  $\text{pH}$  given in Table 1 whereas  $[\overline{\text{H}_4\text{SiO}_4}]$  and  $[\overline{\text{Fe}^{2+}}]$  are deduced from  $[\overline{\text{Si}}]$  and  $[\overline{\text{Fe}}]$  according to Eqs. (19) and (22) respectively). As  $p$  and  $q$  depend on the considered model (cf. Table 2), the values of  $\frac{v_c [\overline{\text{H}^+}]^q}{[\overline{\text{Fe}^{2+}}]^p}$  plotted in Figure 7 are normalized to their maximum to allow the comparison of experimental data with the three models tested on the same graph, without representation bias. The linear and nonlinear fits performed to compare the evolution of experimental Si consumption rate vs.  $[\overline{\text{H}_4\text{SiO}_4}]$  to the one deduced from the proposed models are summarized in Table 2.

Table 2. Models 1, 2 and 4 corresponding to each rate-limiting step considered and fitting functions used to perform the fits reported in Figure 7.

Rate-limiting step	Models	Fitting functions
Step 1 (cf. Eq. (7))	$v_c = \lambda s_n \alpha [\text{H}_4\text{SiO}_4] [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}^+]^{-1}$	$\frac{v_c [\overline{\text{H}^+}]}{[\overline{\text{Fe}^{2+}}]} = \lambda s_n \alpha [\overline{\text{H}_4\text{SiO}_4}]$
Step 2 (cf. Eq. (8))	$v_c = 2 \lambda s_n \beta [\text{H}_4\text{SiO}_4]^2 [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}^+]^{-2}$	$\frac{v_c [\overline{\text{H}^+}]^2}{[\overline{\text{Fe}^{2+}}]} = 2 \lambda s_n \beta [\overline{\text{H}_4\text{SiO}_4}]^2$
Step 4 (cf. Eq. (10))	$v_c = 4 \lambda s_n \gamma [\text{H}_4\text{SiO}_4]^4 [\text{Fe}^{2+}]^3 [\text{H}^+]^{-6}$	$\frac{v_c [\overline{\text{H}^+}]^6}{[\overline{\text{Fe}^{2+}}]^3} = 4 \lambda s_n \gamma [\overline{\text{H}_4\text{SiO}_4}]^4$

From the experimental results obtained for FeSi-10, FeSi-20, FeSi-70 and FeSi-100 experiments performed at the  $\text{pH} \approx 8.1$ , Figure 7 shows that models 1 and 4 best fit with experimental data, according to their adjusted correlation coefficients  $R_a^2$  which are equal to 0.996 and 0.990, respectively. The model 2 leads to a significantly smaller goodness-of-fit ( $R_a^2$

= 0,869). Since models 1 and 4 do not have the same pH dependence, the experimental results obtained at  $\text{pH} \approx 7.5$  and  $\text{pH} \approx 10.1$  can be used to check the relevance of each assumption.

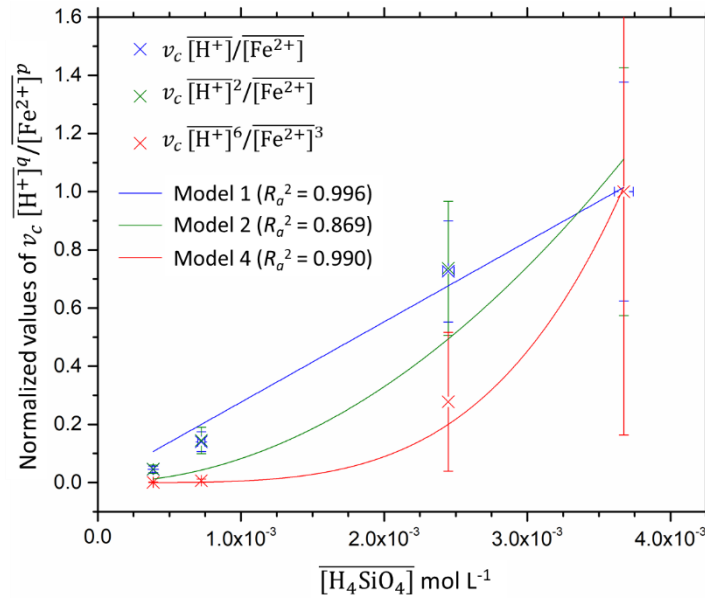


Figure 7. Comparison of experimental data (cross symbols) from experiments carried out at  $\text{pH} \approx 8.1$  to corresponding fits (solid lines) performed according to fitting functions given in Table 2.

#### 4.3.3.2 Fe silicate growth rate vs. pH

The experimental results obtained at  $\text{pH} \approx 7.5$  and  $\text{pH} \approx 10.1$  are compared to models 1 and 4 in Figure 8. For that purpose, we plotted  $\log_{10} \left( \frac{v_c}{[\text{H}_4\text{SiO}_4] [\text{Fe}^{2+}]} \right)$  and  $\log_{10} \left( \frac{v_c}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]^4 [\text{Fe}^{2+}]^3} \right)$  as a function of pH and compared them to theoretical curves from models 1 and 4 respectively, for which the values of  $\lambda_{s_n \alpha}$  and  $\lambda_{s_n \gamma}$  (cf. Table 2) were deduced from the fitting results reported in Figure 7.

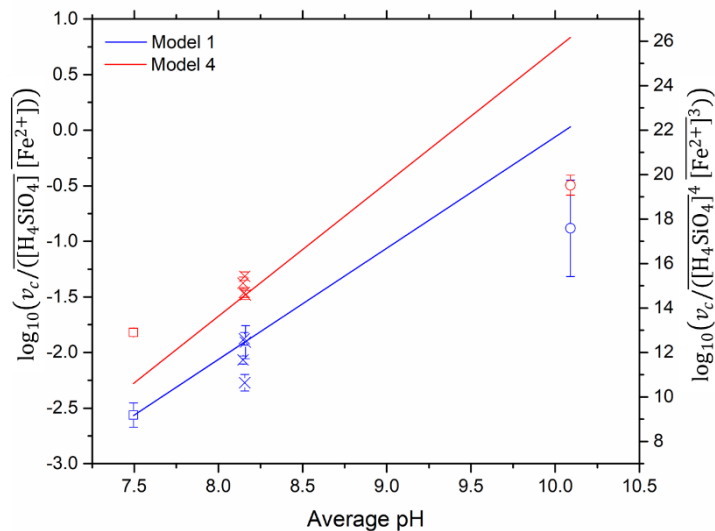


Figure 8. Comparison of experimental data from experiments performed at pH  $\approx$  7.5 (square symbols), pH  $\approx$  8.1 (cross symbols) and pH  $\approx$  10.1 (circle symbols) to theoretical curves from models 1 and 4 (cf. Table 2 and subsection 4.3.3.2 for details). Data shown in blue (respectively red) refer to the left (respectively right) vertical axis.

Figure 8 clearly indicates that model 1 is the best model. Actually, with model 4 the values computed for both pH  $\approx$  7.5 and pH  $\approx$  10.1 differ strongly from the corresponding experimental data. Model 1 is fully consistent with the experimental results obtained at pH  $\approx$  7.5. The value given by that model at pH  $\approx$  10.1 is however significantly higher than the experimental one.

Note that the comparison between the proposed kinetic models and experimental data displayed in Figure 8 is based on  $\overline{[Si]}$  values reported in Table 1. Figure 1-b showed that the  $[Si]$  remained approximately constant throughout the experiment durations, except for the FeSi-pH 7.5 experiment for which  $[Si]$  could not be kept constant (cf. subsection 2.2). It is therefore interesting to test models 1 and 4 by taking into account the variations of  $[Si]$  during the experiment carried out at pH  $\approx$  7.5. After the induction period observed in this experiment, the time-dependent evolution of  $v_c$  predicted from models 1 and 4 (cf. Table 2) was calculated from the interpolation of  $[Si]$  evolution vs.  $t$  and from the average values of pH and  $[Fe]$ . Then, the predicted  $v_c$  values is integrated from  $t_i$  to the end of the experiment, assuming that  $n_c(Si)^t/S_i$  is equal to zero at  $t_i$ . The values of  $n_c(Si)^t/S_i$  predicted from models 1 and 4 were finally compared to the experimental ones in Figure 9.

Figure 9 clearly shows that  $n_c(Si)^t/S_i$  values predicted from model 1 reproduces correctly the experimental data. This is not the case with model 4, which leads to a simulated curve very far from the experimental results.



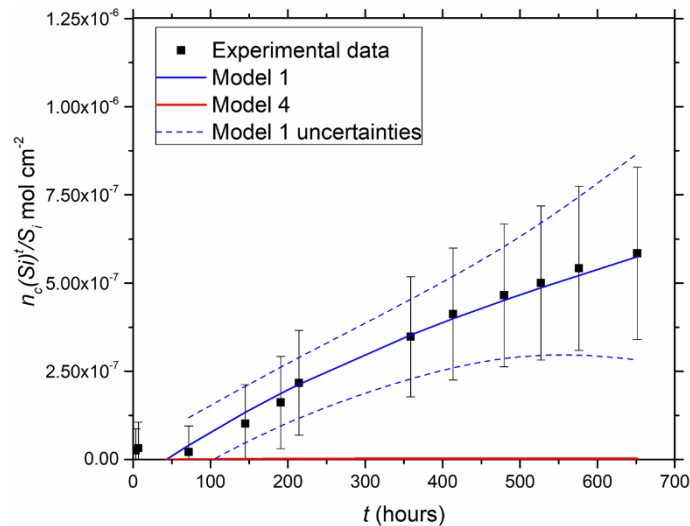


Figure 9. Comparison of experimental values of  $n_c(Si)^t/S_i$  to those predicted by model 1 and 4 for the experiment performed at  $pH \approx 7.5$ .

Through this validation procedure, it appears that the kinetic model assuming step 1 as the rate-limiting step is the only one that describes adequately the experimental data collected at  $pH \approx 7.5$  and  $pH \approx 8.1$ . However, this model does not reproduce the data from the experiment at  $pH \approx 10.1$ . This failure at high pH can be explained in many ways.

First, the Fe silicate formed at  $pH \approx 10.1$  could be different from the Fe-rich trioctahedral smectite identified at lower pH [25] and therefore neither the proposed mechanism nor the corresponding model would apply. Indeed, several studies [2-3, 5, 24] seem to show that the nature of Fe silicates formed during the corrosion of iron or carbon steel in the presence of clay at 90 °C depends on pH. The formation of Fe silicates belonging to the smectite group was reported when pH was set at 7.6 at 90 °C [3, 24]; while the formation of non-swelling TO (*i.e.* a layered structure consisting of an octahedral sheet and a tetrahedral sheet) phyllosilicates belonging to the serpentine group was observed for  $pH \approx 9$  at 90 °C [2, 5]. It could therefore be interesting to characterize the Fe silicates formed at  $pH \approx 10.1$  during similar experiment<sup>1</sup> to determine to which silicate group they belong.

Even if the same Fe silicate was formed regardless of the pH studied, modifications in its formation mechanism could be expected at high pH, as already mentioned by Francisco *et al.* [31]. As proposed in their study, this modification could be related to the change in the predominant dissolved species that could lead to a different reaction pathway [31]. For example, the presence of  $H_2SiO_4^{2-}$  in solution is no longer negligible at  $pH \approx 10.1$  [42], which

<sup>1</sup> The quantity of silicates formed at pH 10.1 in this study was too little to be characterized.

could have consequences on the Fe silicate formation mechanism. The same Fe silicate could also be formed according to the same reaction mechanism regardless of the pH investigated, but a change in the rate-limiting step governing its formation kinetics could occur at high pH. This could for example happen if the iron corrosion rate decreases sufficiently as the pH increases [47].

Finally, it must also be recalled that the proposed kinetic model is only based on one of the mechanisms involved in the formation of Fe silicates during iron corrosion (*i.e.* the growth of Fe silicate nuclei from dissolved species). Neither the nucleation processes nor the possible growth of Fe silicates from Fe oxides by solid-state reaction (*cf.* subsection 4.1) are taken into account. Our model could therefore be too simplified to predict the results obtained at pH  $\approx$  10.1. Further investigations are needed to better understand nucleation and growth processes involved in this system, and then to achieve more robust and predictive modelling.

Anyway, the failure of the model in predicting experimental results at pH  $\approx$  10.1 highlights that further work is also needed to define the pH-range in which the model is valid, particularly with regard to its upper limit. The lower limit of the pH-range of validity seems better defined. The proposed model is probably no longer valid below pH = 7, because the polymerization reactions can only be assumed to be fast in alkaline media [26]. For lower pH values, steps 3 and 5 (*cf.* Eqs. (9) and (11)) should be considered as possible rate-limiting steps.

At least in a pH-range from 7.5 to 8.1, the simplified kinetic model proposed in this study proved able to reproduce correctly the experimental data. This could indicate that the growth of Fe silicate at the expense of Fe oxides present on the iron surface involves first their dissolution and secondly the subsequent precipitation of the produced dissolved Fe(II) species as Fe silicate. According to Eqs. (26) and (34), the growth rate of the Fe-rich trioctahedral smectite (whose general formula can be written as  $\text{Na}^{+}_{z-y}\text{IV}[\text{Si}_{4-z}\text{Fe}^{3+}_z]\text{VI}[\text{Fe}^{2+}_{3-y}\text{Fe}^{3+}_y]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )  $v_g^{sil}$  formed during iron corrosion in deaerated and slightly alkaline Si-containing solutions can be estimated from the following equation:

$$\text{for } t \geq t_i, v_g^{sil} = \frac{1}{4-z} S_i \lambda s_n k_1 K_A [\text{H}_4\text{SiO}_4] [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}^+]^{-1} \quad (36),$$

in which the apparent kinetic constant  $\lambda s_n k_1 K_A$  was estimated to  $(9 \pm 2) \times 10^{-8} \text{ cm h}^{-1}$  at 50 °C from the fit of the experimental data with model 1 reported in Figure 7.

## 5. Conclusions

This study investigated the kinetics of Fe silicates formation during iron corrosion in deaerated Si-containing solutions for pH ranging from 7.5 to 10.1 at 50°C. Regardless of pH or [Si] studied, the kinetic curves show an induction period before the consumption of Si begins, which

## *Chapitre 4*

has been attributed to the germination and growth processes involved during the formation of Fe silicates. Although the overall mechanism appear complex, involving in particular the concomitant formation of Fe silicates in solution and on the iron surface, the kinetic of the process proved quite simple. For the experimental data obtained at  $\text{pH} \approx 7.5$  and  $\text{pH} \approx 8.1$ , the kinetics observed after the induction period could be reproduced correctly with a simplified model, which only takes into account the growth of Fe silicate nuclei from dissolved species. This model however failed to reproduce the results obtained at  $\text{pH} \approx 10.1$ . This highlights the limits of the current approach, which could be based on too restrictive assumptions. Further investigations are therefore required to achieve a more robust and predictive model, in particular by improving the description of nucleation processes. The final aim being that such a modelling can be used to describe the formation of Fe silicates during the combined processes of glass alteration and iron corrosion.

## References

- [1] Dossier 2005 – Andra research on the geological disposal of high-level long-lived radioactive waste – Results and perspectives, Report Series, ANDRA, Châtenay-Malabry, 2005.
- [2] G. de Combarieu, P. Barboux, Y. Minet, Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: from experiments to thermodynamic/ kinetic modelling. *Phys. Chem. Earth. A/B/C/32* (2007) 346-358. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2006.04.019>.
- [3] F.A. Martin, C. Bataillon, M.L. Schlegel, Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: an integrated experiment, *J. Nucl. Mater.* 279 (2008) 80-90. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.021>.
- [4] M. L. Schlegel, C. Bataillon, K. Benhamida, C. Blanc, D. Menut, J.-L. Lacour., Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron-clay interface: a microscopic- scale study. *Appl. Geochem.* 23 (2008) 2619-2633. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.05.019>
- [5] C. Rivard, M. Pelletier, N. Michau, A. Razafitianamaharavo, I. Bihannic, M. Abdelmoula, J. Ghanbaja, F. Villiéras, Berthierine-likemineral formation and stability during the interaction of kaolinite with metallic iron at 90 °C under anoxic and oxic conditions, *Am. Mineral.* 98 (2013) 163–180. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4073>.
- [6] M. L. Schlegel, F. Martin, M. Fenart, C. Blanc, J. Varlet, E. Foy, Corrosion of carbon steel in clay compact environments at 90 °C: Effect of confined conditions, *Corros. Sci.* 184 (2021) 109368. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109368>.
- [7] M. L. Schlegel, C. Bataillon, C. Blanc, D. Prêt, E. Foy, Anodic activation of iron corrosion in clay media under water-saturated conditions at 90 °C: Characterization of the Corrosion Interface. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1503-1508. <https://doi.org/10.1021/es9021987>.
- [8] M. L. Schlegel, C. Martin, F. Brucker, C. Bataillon, C. Blanc, M. Chorro, P. Jollivet, Alteration of nuclear glass in contact with iron and claystone at 90 °C under anoxic conditions: Characterization of the alteration products after two years of interaction, *Appl. Geochem.* 70 (2016) 27-42. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.04.009>.
- [9] C. Carrière, D. Neff, E. Foy, C. Martin, Y. Linard, N. Michau, J. Dynes, P. Dillmann, Influence of iron corrosion on nuclear glass alteration processes: nanoscale investigations of the iron-bearing phases, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 52 (sup1) (2017) 166-172. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2017.1306962>.
- [10] C. Carrière, P. Dillmann, E. Foy, D. Neff, J.J. Dynes, Y. Linard, N. Michau, C. Martin, Use of nanoprobe to identify iron-silicates in a glass/iron/argillite system in deep geological disposal, *Corros. Sci.* 158 (2019) 108104. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108104>.
- [11] De Combarieu, M.L. Schlegel, D. Neff, E. Foy, D. Vantelon, P. Barboux, S. Gin, Glass–iron–clay interactions in a radioactive waste geological disposal: an integrated laboratory scale experiment. *Appl. Geochem.* 26 (2011) 65–79. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.004>.

- [12] H. Lotz, C. Carrière, C. Bataillon, E. Gardes, I. Monnet, E. Foy, M. L. Schlegel, J. J. Dynes, D. Neff, F. Mercier-Bion, P. Dillmann, Investigation of steel corrosion in MX80 bentonite at 120°C. *Mater. Corros.* (2020) 120-130. <https://doi.org/10.1002/maco.202011777>.
- [13] T. De Echave, M. Tribet, S. Gin, C. Jégou, Influence of iron on the alteration of the SON68 nuclear glass in the Callovo-Oxfordian groundwater, *Appl. Geochem.* 100(2019) 268–278. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.007>.
- [14] A. Romaine, R. Sabot, M. Jeannin, S. Necib, Ph. Refait, Electrochemical synthesis and characterization of corrosion products on carbon steel under argillite layers in carbonated media at 80 °C, *Electrochim. Acta.* 114 (2013) 152-158. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.163>.
- [15] M. L. Schlegel, C. Bataillon, F. Brucker, C. Blanc, D. Prêt, E. Foy, M. Chorro. Corrosion of metal iron in contact with anoxic clay at 90 C: Characterization of the corrosion products after two years of interaction. *Appl. Geochem.* 51 (2014) 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.002>.
- [16] A. Romaine, M. Jeannin, R. Sabot, S. Necib, Ph. Refait, Corrosion processes of carbon steel in argillite: galvanic effects associated with the heterogeneity of the corrosion product layer, *Electrochim. Acta* 182 (2015) 1019-1028. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.010>.
- [17] M. L. Schlegel, S. Necib, S. Daumas, C. Blanc, E. Foy, N. Trcera, A. Romaine, Microstructural characterization of carbon steel corrosion in clayborehole water under anoxic and transient acidic conditions *Corros. Sci.* 109 (2016) 126-144. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.03.022>.
- [18] M. Robineau, A. Romaine, R. Sabot, M. Jeannin, V. Deydier, S. Necib, Ph. Refait, Galvanic corrosion of carbon steel in anoxic conditions at 80 degrees C associated with a heterogeneous magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/mackinawite (FeS) layer. *Electrochim. Acta* 255 (2017) 274-285. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.183>.
- [19] Y. Leon, P. Dillmann, D. Neff, M. L. Schlegel, E. Foy, J. J. Dynes, Interfacial layers at a nanometre scale on iron corroded in carbonated anoxic environments, *RSC Adv.* 7 (2017) 20101–20115. <https://doi.org/10.1039/C7RA01600J>.
- [20] S. Necib, Y. Linard D. Crusset, N. Michau, E. burger, A. Romaine, , M.L. Schlegel, Corrosion at the carbon steel-clay borehole water and gas interfaces at 85 °C under anoxic alkaline conditions and transient acidic conditions, *Corros. Sci.* 111 (2016) 242-258. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.039>.
- [21] M. L. Schlegel, S. Necib, S. Daumas, M. Labat, C. Blanc, E. Foy, Y. Linard, Corrosion at the carbon steel-clay borehole water interface under anoxic alkaline and fluctuating temperature conditions, *Corros. Sci.* 136 (2018) 70-90. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.052>.
- [22] M. L. Schlegel, F. Martin, M. Fenart, C. Blanc, J. Varlet, E. Fory, D. Prêt, N. Trcera, Corrosion at the carbon steel-clay compact interface at 90°C: Insight into short- and long-term corrosion aspects, *Corros. Sci.* 152 (2019) 31-44. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.01.027>.

- [23] F. A. Martin, S. Perrin, M. Fenart, M.L. Schlegel, C. Bataillon, On corrosion of carbon steels in Callovo-Oxfordian clay: complementary EIS, gravimetric and structural study providing insights on long term behaviour in French geological disposal conditions, *Corr. Eng. Sci. Technol.* 49 (2014) 460–466. <https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000181>.
- [24] C. Bataillon, F. Bouchon, C. Chainais-Hillairet, J. Fuhrmann, E. Hoarau, R. Touzani, Numerical methods for the simulation of a corrosion model with moving oxide layer, *J. Comput. Phys.* 231 (2012) 6213-6231. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2012.06.005>.
- [25] L. Galai, L. Marchetti, F. Miserque, P. Frugier, N. Godon, E. Brackx, C. Remazeilles, Ph. Refait, Effect of dissolved Si on the corrosion of iron in deaerated and slightly alkaline solutions (pH  $\approx$  8.1) at 50 °C, *Corros. Sci.* (2021) (In submission).
- [26] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry of Silica*. John Wiley & Sons Inc 1979.
- [27] 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. *Applied Geochemistry* 31 (2013) 159-170.
- [28] N.C. Das, M. Hikosaka, K. Okada, A. Toda, K. Inoue, 2005. Nucleation and size distribution of nucleus during induction period of polyethylene crystallization. *J. Chem. Phys.* 123, 204906. <https://doi.org/10.1063/1.2128703>.
- [29] W.-C. Chien, C.-C. Lee, C.Y. Tai, Heterogeneous nucleation rate of calcium carbonate derived from induction period, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6435-6441. <https://doi.org/10.1021/ie061416+>.
- [30] M. Muramatsu, Y. Aoyagi, Y. Tadano, K. Shizawa, Phase-field simulation of static recrystallization considering nucleation from subgrains and nucleus growth with incubation period, *Comput. Mater. Sci.* 87 (2014) 112-122. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.02.003>.
- [31] P. C. M. Francisco, S. Mitsui, T. Ishidera, Y. Tachi, R. Doi, H. Shiwaku, Interaction of Fe<sup>II</sup> and Si under anoxic and reducing conditions: Structural characteristics of ferrous silicate coprecipitates *Geochimica et Cosmochimica Acta* 270 (2020) 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.11.009>.
- [32] F. Bourdelle, L. Truche, I. Pignatelli, R. Mosser-Ruck, C. Lorgeoux, C. Roszypal, N. Michau, Iron–clay interactions under hydrothermal conditions: Impact of specific surface area of metallic iron on reaction pathway, *Chem. Geol.* 381 (2014) 194–205, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.013>.
- [33] B. Siffert. Quelques réactions de la silice en solution: la formation des argiles, Mémoire du service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine, 21, Université de Strasbourg, Strasbourg, 1962. [https://www.persee.fr/doc/sgeol\\_0080-9020\\_1962\\_mon\\_21\\_1](https://www.persee.fr/doc/sgeol_0080-9020_1962_mon_21_1).
- [34] P. C. Jordan, *Chemical kinetics and Transport*, Springer, New York, 1979.
- [35] M. Soustelle, *Heterogenous Kinetics Handbook*, John Wiley & Sons, Hoboken, USA, 2010.

## Chapitre 4

- [36] M. Soustelle, An introduction to chemical kinetics, John Wiley & Sons, Hoboken, USA, 2011.
- [37] F. Bergaya, G. Lagaly, General Introduction: Clays, clay minerals, and clay science, in: F. Bergaya, G. Lagaly, (Eds.), Handbook of Clay Science – 2nd edition – Part A: Fundamentals, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 1-21.
- [38] M. F. Brigatti, E. Galan, and B.K.G. Theng, Structure and mineralogy of Clay Minerals, in: F. Bergaya, G. Lagaly, (Eds.), Handbook of Clay Science – 2nd edition – Part A: Fundamentals, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 21-83.
- [39] B. Berverskog, and I. Puigdomenech, Revised pourbaix diagrams for iron at 25–300 °C. Corros. Sci. 38 (1996) 2121–2135. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(96\)00067-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(96)00067-4).
- [40] J. D. Hem and W. H. Cropper, Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials, in: Chemistry of Iron in Natural Water, Geological Survey Water-Supply Paper, US Government printing office, Washington (1962).
- [41] K. Nahdi, S. Perrin, M. Pijolat, F. Rouquert, N. Ariguib, M. Ayadi, Nucleation and anisotropic growth model for isothermal kaolinite dehydroxylation under controlled water vapour pressure, Phy. Chem. Phys., 2002, 4, 1972-1977. <https://doi.org/10.1039/B107804F>.
- [42] Giffaut, E., Grive, M., Blanc, P., Vieillard, P., Colas, E., Gailhanou, H., Gaboreau, S., Marty, N., Made, B., Duro, L., 2014. Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. Appl. Geochem 49, (2014) 225-236. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.007>
- [43] A. V. Bandura, S. N. Lvov, The Ionization Constant of Water over a Wide Range of Temperatures and Densities, J. Phys. Chem. Ref. Data 35 (2006) 15-30. <https://doi.org/10.1063/1.1928231>
- [44] S. G. Bratsh, Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K, J. Phys. Chem. Ref. Data 18 (1989). <https://doi.org/10.1063/1.555839>
- [45] B. R. Tagirov, I. I. Diakonov, O. A. Devina, A. V. Zotov, Standard ferric–ferrous potential and stability of  $\text{FeCl}^{2+}$  to 90 °C. Thermodynamic properties of  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  and ferric-chloride species, Chem. Geol. 162 (2000) 193–219. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00150-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00150-3).
- [46] L. Favergeon, M. Pijolat, M. Soustelle, Surface nucleation and anisotropic growth models for solid-state reactions, Thermochim. Acta 654 (2017) 18-27. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.05.004>.
- [47] G.W. Whitman, R.P. Russell, V.J. Altieri, Effect of hydrogen-ion concentration on the submerged corrosion of steel, Ind. Eng. Chem. 16 (1924) 665-670. <https://doi.org/10.1021/ie50175a002>.







## **Chapitre 5**

### **Expériences sur système recombinaé : Cinétiques d'altération des verres CJ1 et ISG en présence de fer**

<b>1. Cinétiques d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B) en présence du fer.....</b>	<b>138</b>
1.1. Analyse de solution et cinétiques d'altération.....	138
1.2. Caractérisation du solide en fin d'expériences.....	143
1.2.1. Analyses MEB/EDS.....	143
1.2.2. Analyses DRX.....	150
1.2.3. Analyse XPS.....	153
1.3. Discussion.....	156
1.3.1. Comparaison des résultats des expériences simplifiées aux expériences recombinaées.....	156
1.3.2. Altération du verre simple CJ1( <sup>10</sup> B) à rapport surfacique $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$ de 1.....	163
1.3.3. Effet du rapport surfacique fer/verre sur le mécanismes d'altération du verre....	164
1.4. Conclusions.....	166
<b>2. Cinétique d'altération du verre ISG(<sup>10</sup>B) en présence de fer.....</b>	<b>167</b>
2.1. Analyses de solutions et cinétiques d'altération.....	167
2.2. Caractérisations du solide en fin d'expériences.....	170
2.3. Discussion et comparaison des résultats obtenus pour le verre ISG( <sup>10</sup> B) et le verre CJ1( <sup>10</sup> B).....	173
<b>3. Conclusions.....</b>	<b>175</b>
<b>Références.....</b>	<b>177</b>

## Chapitre 5

L'étude de l'effet du fer sur l'altération du verre a été l'objet de nombreux travaux [1-7]. Ces expériences ont permis d'affiner la compréhension de certains mécanismes mis en jeu entre le verre et le fer, mais le pH n'ayant pas été contrôlé ni tamponné, il est difficile de dissocier clairement le rôle du fer de celui du pH sur l'altération du verre. Ainsi, nous essayerons dans ce chapitre de (i) comprendre l'effet du fer sur l'altération du verre via des expériences à pH contrôlé et de (ii) vérifier si les mécanismes de formation des silicates de fer déduits des systèmes simples sont transposables à un système recombinaison.

Les premières expériences sont réalisées en présence du verre CJ1(<sup>10</sup>B) qui a été choisi pour faciliter la transposition des résultats obtenus dans les chapitres précédents. En effet, comme le verre CJ1 est un verre à trois oxydes (SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), il n'apporte pas de nouveaux éléments chimiques par rapport aux expériences simplifiées Fe-Si où les éléments B et Na sont apportées par le tampon borate.

Le système expérimental a été mis en place de manière à pouvoir utiliser les résultats obtenus des expériences simplifiées Fe-Si : l'ensemble des expériences a été réalisé à 50°C, en boîte à gants sous atmosphère d'argon et en présence du tampon borate. L'utilisation du tampon borate a nécessité l'élaboration d'un verre dopé au <sup>10</sup>B afin de distinguer le bore provenant de l'altération du verre et celui du tampon, dopé au <sup>11</sup>B.

Une deuxième série d'expériences est réalisée en présence du verre ISG(<sup>10</sup>B) afin de vérifier si les mécanismes déduits des expériences sur le verre CJ1(<sup>10</sup>B) sont généralisables à des verres de compositions plus complexes et dont la cinétique d'altération est similaire à celle du verre SON68. Les différentes conditions expérimentales sont présentées en détail dans le chapitre 2 et résumées dans le tableau 1.

## Chapitre 5

Tableau 1. Tableau récapitulatif des expériences du système recombinaison.

	Désigné par	Masse de verre (g)	$S_{\text{verre}/V}$	$S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$	pH initial	Durée (jours)
<b>CJ1(<sup>10</sup>B) - Fer</b>	CJ1( <sup>10</sup> B)-50-blanc	4,33	54,9	-	8,3	159
	CJ1( <sup>10</sup> B)-50-Fe-1	4,36	54,4	0,3	8,3	159
	CJ1( <sup>10</sup> B)-50-Fe-4	4,36	53,5	3,6	8,3	152
	CJ1( <sup>10</sup> B)-50-Fe-16	4,40	55,2	15,4	8,3	152
	CJ1( <sup>10</sup> B)-200-blanc	11,0	193,0	-	8,3	104
	CJ1( <sup>10</sup> B)-200-Fe-1	10,97	143,9	1,0	8,3	104
<b>ISG(<sup>10</sup>B) - Fer</b>	ISG( <sup>10</sup> B)-50-blanc	2,99	48,6	-	8,3	100
	ISG( <sup>10</sup> B)-50-Fe-1	2,95	44,9	1,0	8,3	100
		Masse de fer (g)	$S_{\text{Fe}/V}$			
<b>Référence Fe</b>	Fe-50-blanc	9,14	51,6	8,3	159	

Ce chapitre s'articule en trois parties. La première sera dédiée aux expériences d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B). Une présentation des résultats obtenus ainsi que leur interprétation y est proposée. La deuxième décrit les expériences relatives au verre ISG(<sup>10</sup>B) et leur comparaison aux expériences CJ1(<sup>10</sup>B). Enfin, la troisième partie propose une synthèse de l'ensemble des interprétations effectuées afin de mettre en évidence l'apport de cette étude sur la compréhension des mécanismes régissant les interactions verre/fer.

## 1. Cinétiques d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B) en présence du fer

### 1.1. Analyse de solution et cinétiques d'altération

La figure 1-a présente l'évolution du pH au cours du temps pour l'ensemble des expériences d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B) en présence de fer ainsi que les deux expériences de références : CJ1(<sup>10</sup>B)-blanc et Fe-50-blanc. Réaliser ces expériences en présence de tampon borate avait pour objectif de maintenir le pH constant à une valeur proche de  $8,2 \pm 0,1$  durant toute la durée des expériences. Ceci a été possible pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1, CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1, CJ1(<sup>10</sup>B)-50-blanc, CJ1(<sup>10</sup>B)-200-blanc et Fe-50-Blanc, mais nous n'avons pas réussi à atteindre cet objectif pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 comme le montre la figure 1-a.

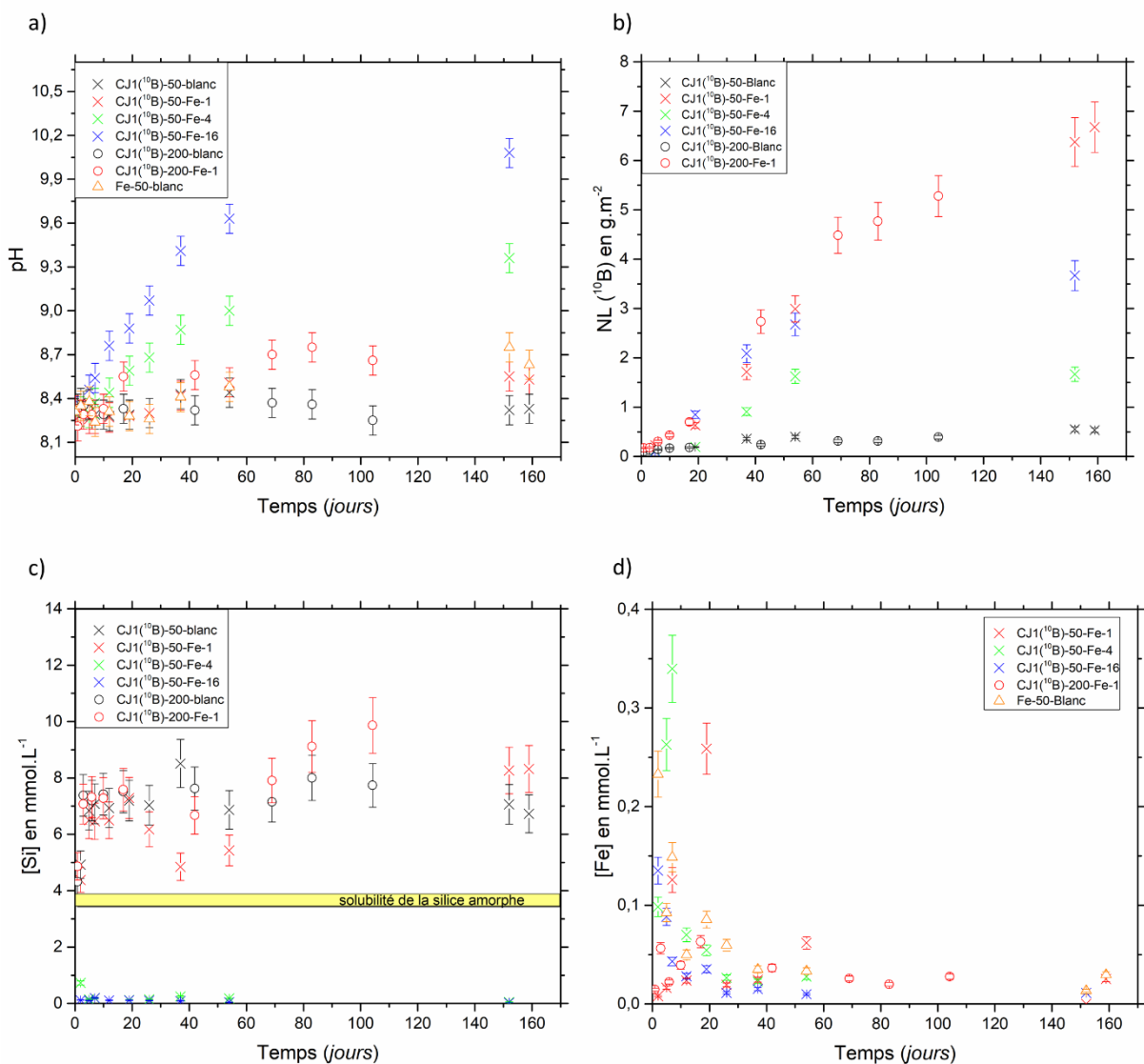


Figure 1. Evolution du a) pH, b) des pertes de masses normalisées en bore ( $NL(^{10}B)$ ), c) des concentrations en Si  $[Si]$  et d) en fer  $[Fe]$  pour les expériences réalisées sur le verre CJ1(<sup>10</sup>B) et le Blanc Fe.

Pour les expériences de référence sans fer (CJ1(<sup>10</sup>B)-50-blanc et CJ1(<sup>10</sup>B)-200-blanc) et sans verre (Fe-50-blanc), le pH reste relativement proche de sa valeur initiale ( $8,3 \pm 0,1$ ). Pour les expériences réalisées avec un  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$  de 1, CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 et CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1, le pH augmente modérément à ( $8,5 \pm 0,1$ ) respectivement au bout de 54 et 17 jours. Le tampon borate semble moins bien assurer sa fonction au cours de ces expériences, sans doute en raison d'une altération plus importante du verre mais aussi en raison de la présence de fer dont la corrosion peut également conduire à une augmentation du pH. Pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16, le pouvoir du tampon borate utilisé ne suffit pas à maintenir le pH à sa valeur initiale. L'origine de cette augmentation du pH peut à la fois être due à la réaction de corrosion du fer, apporté en plus grande quantité que pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 et à celle de l'altération du verre.

L'évolution dans le temps des pertes de masse normalisées en bore, élément considéré comme traceur de l'altération car non retenu dans les pellicules d'altération [8], permet de mettre en évidence l'effet de la présence de fer, à différents rapports surfaciques, sur l'altération du verre. Les pH des expériences effectuées au rapport surfacique  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$  de 1 et celui de celles effectuées sans fer étant proches ( $8,3$  vs  $8,3$  à  $8,5$ ), ces expériences sont les plus adaptées pour distinguer l'effet du fer de celui du pH. Deux expériences sont disponibles au rapport  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$  de 1 : l'une au rapport  $S_{\text{verre}}/V$  de  $50 \text{ cm}^{-1}$  l'autre rapport  $S_{\text{verre}}/V$  de  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Elles présentent les mêmes pertes de masses normalisées en bore en solution (Figure 1-b). Cela signifie que les concentrations en bore ont augmenté  $\sim 4$  fois plus vite dans la solution de l'expérience à  $200 \text{ cm}^{-1}$  que dans celle de l'expérience à  $50 \text{ cm}^{-1}$  et que les épaisseurs altérées dans les deux expériences sont identiques. La comparaison des expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 et CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1 à leurs références respectives indique que la présence du fer engendre une augmentation de la cinétique d'altération du verre d'un facteur 11. En présence de fer à un rapport  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$  de 1, l'atteinte d'un plateau traduisant un ralentissement de la vitesse d'altération du verre n'est pas observée de manière univoque sur la durée des expériences (104 jours pour l'expérience à  $S_{\text{verre}}/V$  de  $200 \text{ cm}^{-1}$  et 159 jours pour l'expérience à  $S_{\text{verre}}/V$  de  $50 \text{ cm}^{-1}$ ). Si une légère inflexion de la courbe à  $t = 69$  jours peut être devinée pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1, on ne peut pas statuer pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 en raison de la rupture du suivi cinétique entre 54 et 152 jours. Les vitesses d'altération mesurées pour ces deux expériences en fin d'expériences (Tableau 2) sont inférieures d'environ un facteur 10 de la vitesse maximale  $V_0$  déterminée pour le CJ1 dans la

thèse de M. Brossel [7]<sup>1</sup>. Pour les expériences de référence, les vitesses mesurées sont plutôt autour de  $V_0/130$  et  $V_0/120$ . En conclusion, en présence de fer le verre CJ1 s'altère 11 fois plus qu'en absence de fer, et la vitesse d'altération ne ralentit pas sur la durée des expériences. **Le pH ayant été maintenu plus ou moins constant, il est possible de conclure, grâce à cette étude, que l'augmentation de l'altération du verre est due également à la présence de fer et non pas au seul pH.**

Pour les expériences effectuées aux rapports surfaciques  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$  de 4 et 16, le pH n'a pas été maintenu constant, ce qui ne permet pas leur comparaison directe aux expériences de référence. Néanmoins, l'évolution des pertes de masses normalisées montre un résultat assez inattendu en relation avec les rapports surfacique  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$ . Contrairement à l'expérience à rapport 1, un ralentissement de l'altération du verre est clairement observé pour les deux expériences à rapport 4 et 16 (figure 1-b). Ce ralentissement n'est pas dû à la disparition du verre comme nous le verrons grâce aux observations MEB (partie 1.2.1). Il paraît contre-intuitif que le verre s'altère moins au rapport  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$  de 4 qu'au rapport  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$  de 16. En effet, le pourcentage de verre altéré en fin d'expériences n'est que de 19 % ( $\approx V_0/40$ ) pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 alors qu'il est de 63 % pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 et uniquement de 39 % ( $\approx V_0/20$ ) pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 (Tableau 1). Le verre paraît moins s'altérer quand la surface de fer passe d'un rapport 1 à un rapport 4, mais cette diminution de l'altération n'est pas maintenue quand la surface de fer est 16 fois plus importante que la surface de verre. Au vu des analyses chimiques seules, ce résultat apparaît difficilement interprétable mais pourrait être lié à une modification de la vitesse de corrosion du fer avec le pH. Il est en effet généralement admis que la vitesse de corrosion du fer diminue quand le pH augmente. Le fer peut même passiver au-delà d'un certain pH. Néanmoins, on peut retenir que toutes les expériences dans lesquelles du fer est ajouté conduisent à une augmentation de la quantité de verre altéré par rapport à l'expérience de référence.

Le suivi des concentrations en Si (figure 1-c) montre que pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1, CJ1(<sup>10</sup>B)-50-blanc, CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1, et CJ1(<sup>10</sup>B)-200-blanc, les concentrations en Si sont maintenues à des valeurs proches durant toute la durée des expériences. Pour les expériences réalisées à un  $S_{\text{verre}}/V$  de  $200 \text{ cm}^{-1}$ , la concentration en Si moyenne est de  $7,3 \text{ mmol. L}^{-1}$  et elle est de  $6,6 \text{ mmol. L}^{-1}$  pour les expériences à  $50 \text{ cm}^{-1}$ . La comparaison avec les valeurs de solubilité de la silice amorphe à  $50^\circ\text{C}$  et entre pH 8,3 ( $3,4 \text{ mmol. L}^{-1}$ ) et pH 8,7

---

<sup>1</sup> Ces valeurs de  $V_0$  sont données pour un pH de 9. Un facteur de correction supposant la même dépendance de la vitesse initiale au pH que le verre SON68 de référence a donc été appliqué pour calculer la valeur de  $V_0$  à pH 8,3.

## Chapitre 5

(3,7 mmol. L<sup>-1</sup>)<sup>2</sup> montre que ces expériences sont saturées par rapport à la silice amorphe. Pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16, les concentrations en Si sont maintenues à des valeurs très basses, en moyenne de 0,21 mmol. L<sup>-1</sup> et 0,1 mmol. L<sup>-1</sup>, respectivement. Cette différence de [Si] n'est pas attribuable directement aux valeurs de pH, plus élevées pour ces deux expériences, valeurs qui auraient conduit, au contraire, à une augmentation de la solubilité du Si [9]. Elle indique plutôt qu'un processus différent est en jeu dans ces deux expériences.

Enfin, les concentrations de Fe en solution ont également été suivies pour l'ensemble des expériences (Figure 1-d). Pour celles réalisées à 50 cm<sup>-1</sup> ainsi que pour l'expérience de référence Fe-50-blanc, les mesures montrent une première phase où les concentrations du fer en solution augmentent pendant les premiers jours de l'altération et atteignent un maximum avant de diminuer et de se stabiliser à une valeur voisine de 0,02 mmol. L<sup>-1</sup>. Ces maxima atteints sont de 0,23, 0,26, 0,34 et 0,14 mmol. L<sup>-1</sup> respectivement pour les expériences Fe-50-Blanc, CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1, CJ1 (<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16. Ceci pourrait être lié à une première phase de relâchement du fer en solution par la réaction de corrosion du fer, suivi par la consommation du fer en raison de la formation des silicates de fer pour les expériences en présence de verre, ou de la précipitation d'oxyde ou d'hydroxyde de fer pour l'expérience de référence Fe-50-blanc. Pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1, la concentration du Fe en solution se stabilise aussi autour de 0,02 mmol. L<sup>-1</sup> sans présenter la première phase d'augmentation observée pour les autres expériences.

Le pH moyen, la concentration en Si moyenne, les pourcentages de verres altérés, ainsi que les épaisseurs équivalentes des pellicules d'altération calculés pour la dernière échéance des expériences décrites dans cette partie sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2. Valeurs des  $pH_{moyen}$ , des  $[Si]_{moyen}$ , des pourcentages de verres altérés, des épaisseurs équivalentes de verre altéré et des vitesses moyennes de verre altéré calculés pour la dernière échéance.

Expériences	$pH_{moyen}$	$[Si]_{moyen}$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	Pourcentage de verre altérés	Epaisseur équivalente ( $\mu m$ )	Vitesse moyenne (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-50-blanc</b>	8,3 ± 0,1	6,9 ± 0,3	7 %	0,18	3,4 × 10 <sup>-3</sup>
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1</b>	8,4 ± 0,1	6,4 ± 0,4	63 %	2,7	4,2 × 10 <sup>-2</sup>

<sup>2</sup> Des indices de saturation positifs ont été déterminés à l'aide du logiciel Chess et utilisant la base de donnée thermochimie V9. Il est donc attendu que ces solutions permettent la formation de silice amorphe. On ne peut pas autant parler de solutions sur-saturées, compte tenu des incertitudes provenant de la force ionique élevée des solutions tampon boratées : applicabilité du modèle de correction de force ionique truncated-Davis / présence du complexe NaHSiO<sub>3</sub> en fonction de la base de donnée considérée.

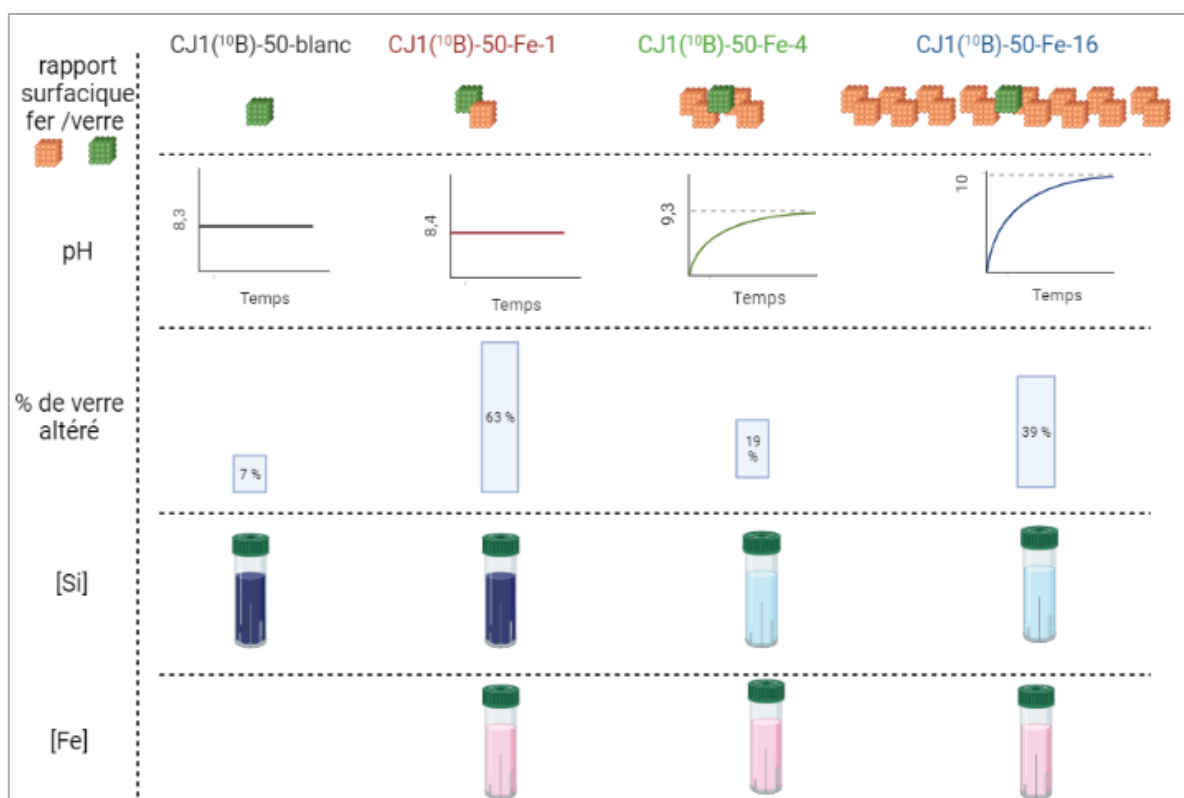


<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4</b>	8,6 ± 0,1	0,2 ± 0,07	19 %	0,68	1,1 × 10 <sup>-2</sup>
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16</b>	8,9 ± 0,1	0,1 ± 0,01	39 %	1,5	2,4 × 10 <sup>-2</sup>
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-200-blanc</b>	8,3 ± 0,1	7,1 ± 0,4	4,8 %	0,16	3,7 × 10 <sup>-3</sup>
<b>CJ1-<sup>10</sup>B-200-Fe-1</b>	8,5 ± 0,1	7,5 ± 0,514	53,1 %	2,1	5,1 × 10 <sup>-2</sup>

#### Synthèse des analyses de solution:

- La comparaison des expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1, CJ1(<sup>10</sup>B)-50-blanc a permis de montrer que **l'altération du verre est due à la présence de fer et non pas au pH.**
- Quel que soit le rapport surfacique  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$ , la quantité de verre altéré est augmentée en présence de fer mais cette augmentation n'est pas proportionnelle au rapport  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$
- Pour les expériences à rapport 4 et 16, le pH n'a pas été maintenu constant comme souhaité, sans doute du fait de la présence d'une plus grande quantité de fer. Néanmoins, cette augmentation du pH semble avoir un effet « bénéfique » sur l'altération du verre qui est probablement due à une limitation du flux de fer arrivant au contact du verre (diminution de la vitesse de corrosion du fer à pH élevé). On entend par flux la quantité de fer dissout par unité de temps.
- L'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 présente une concentration en Si très élevée par rapport aux expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16. La différence des [Si] entre l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 et les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 révèle un seuil à partir duquel la quantité de fer métallique ajoutée est suffisante pour consommer l'intégralité du silicium fourni en solution par l'altération du verre ou que la quantité de Si relâchée par le verre est suffisamment faible pour être consommée par le fer relâché.
- Pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1, CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16, la stabilisation de la concentration du fer à une valeur basse et constante pourrait indiquer que le processus qui consomme le fer (précipitation des oxydes de fer et des silicates de fer) est plus/aussi rapide que celui qui le fournit (corrosion du fer).

*L'encadré ci-dessous présente une synthèse schématique des différents résultats issus des analyses de solution des expériences d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B).*



## 1.2. Caractérisation du solide en fin d'expériences

Des caractérisations du solide ont été effectuées à l'issue de chaque expérience afin d'identifier les couches d'altération et de corrosion ainsi que les phases secondaires précipitées. Trois types de solides sont récupérés : les poudres de verre altéré, les poudres de fer corrodé ainsi que les précipités formés en solution et récupérés à la fin des expériences via une opération de filtration. Dans cette partie, nous désignerons par « pellicule d'altération : PA » la couche présente à la surface des grains de verre et par « couche de corrosion : CC » celle présente à la surface des grains de fer. Les solides issus des expériences CJ1(<sup>10</sup>B) -200-Fe-1, et CJ1(<sup>10</sup>B) -200-blanc ont également été analysés mais ne seront pas montrés en raison de leur similitude avec leurs analogues à 50 cm<sup>-1</sup> (expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1, et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-blanc).

### 1.2.1. Analyses MEB/EDS

En préambule, il est important de noter que les incertitudes liées aux analyses EDS ne permettent pas une quantification exacte de chaque échantillon, mais aide à dégager certaines tendances qualitatives, qui nécessiteront d'être confirmées par d'autres techniques de caractérisation.

*Observations des grains de verre altéré*

Les observations en électrons secondaires réalisées sur les échantillons issus de l'expérience de référence CJ1(<sup>10</sup>B)-50-blanc (Figure 2-a) montrent une surface relativement lisse des grains de verre en accord avec la faible altération du verre à l'issue de cette expérience et démontrée par analyses de solution. Via les observations en électrons rétrodiffusés des coupes transverses polies de ces mêmes grains de verre (Figure 2-b) certains grains apparaissent recouverts d'une pellicule d'altération d'une épaisseur d'environ 1 μm (grain 1, figure 2-b) alors que pour d'autre, ce n'est pas le cas (grain 2, figure 2-b). L'épaisseur moyenne de ces pellicules d'altération, déterminée à partir de mesures effectuées sur une dizaine de grains choisis aléatoirement, est estimée à 250 nm. Il faut noter que ce genre de mesure brute de l'épaisseur de coupe en 2D est censée surestimer légèrement l'épaisseur réelle altérée car le plan de coupe n'est jamais perpendiculaire au plan d'altération. Néanmoins, la valeur de l'épaisseur déduite des mesures MEB est cohérente avec celle de l'épaisseur équivalente déduite des analyses de solution (Tableau 2).

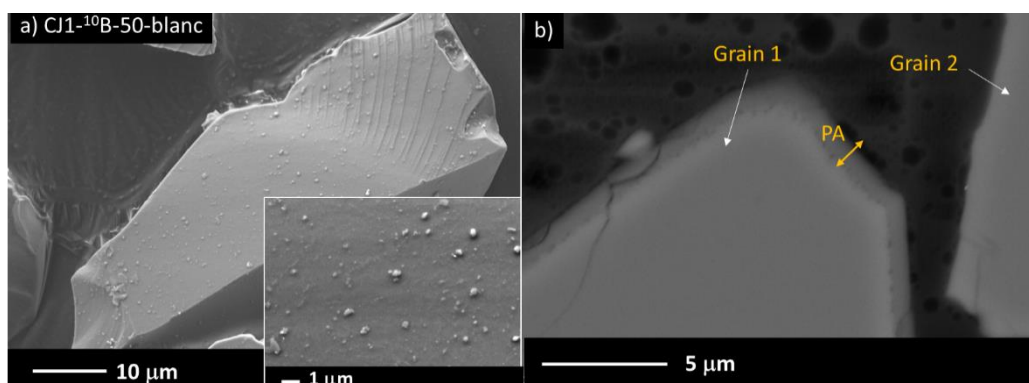


Figure 2. Images MEB en observation directe (a) et en coupe transverse polie (b) des grains de verres altérés issus de l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-blanc. PA : pellicule d'altération, CC : couche de corrosion, PA, pellicule d'altération.

La surface des grains de verre ayant été altérés en présence de fer apparaît à l'inverse recouverte d'une couche épaisse. Cette couche présente un aspect granuleux pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 (Figure 3-a) et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 (Figure 3-c), mais apparaît plutôt filamenteuse pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 (Figure 3-b).

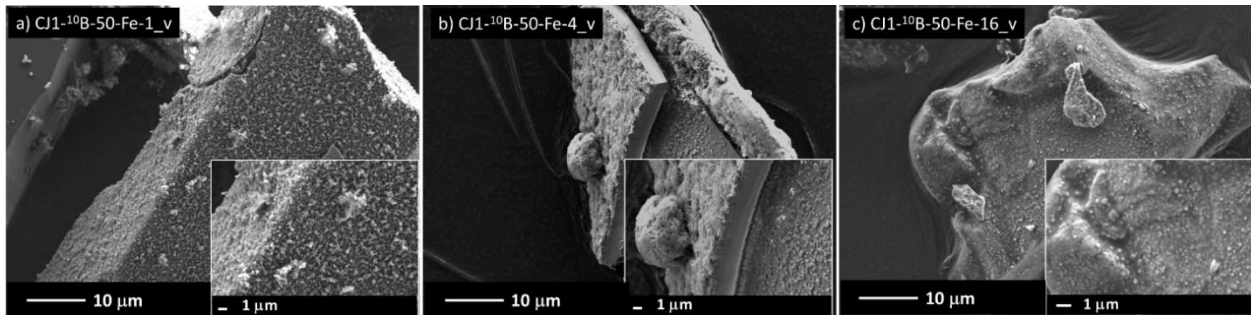


Figure 3. Image MEB en observation directe des grains de verre issus des expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 (a), CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 (b) et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 (c).

L'observation des coupes transverses des échantillons issus de l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 (Figure 4-a,b et c) permet de confirmer l'altération poussée des grains de verre issus de cette expérience et met en évidence la présence d'une PA d'une épaisseur moyenne de 3 µm en surface des grains de verre. Cette PA semble composée de deux parties (Figure 4-b et c), mais sans différence de contraste chimique. Les analyses EDS montrent la présence de Si, de Fe et de Na avec un rapport global Fe/Si dans cette couche de 0,6 (Tableau 3). Par ailleurs, en accord avec les analyses de solution montrant l'absence d'une chute de la vitesse d'altération du verre, la PA observée est probablement non protectrice. Elle est en effet non adhérente au verre sain, fissurée par endroits, et est même détachée de ce dernier sur certains grains, laissant place à un vide (Figure 4-b). On pourrait expliquer les détachements observés par une trop importante différence de densité avec le verre sain, comme cela est observé pour certains oxydes formés en surface de métaux<sup>3</sup>. Des « granules » apparaissant en partie externe et interne de la pellicule d'altération, semblant indiquer que cette couche s'est formée selon un mécanisme de dissolution/précipitation. On note également, sur la figure 4-b, la présence d'une couche très fine et de contraste chimique plus faible en contact avec le verre sain. Cette fine couche pourrait se former dans un second temps, par pénétration des espèces protonées aux fissures observées ou à travers la pellicule formée du fait de sa faible densité.

Les grains de verres issus de l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 sont recouverts d'une couche composée de deux (Figure 4-f) ou de trois parties (figure 4-e) distinctes selon les grains observés. Les deux parties internes (1 et 2) ont une épaisseur moyenne de 1,5 µm et sont composées de Si, de Fe et de Na, avec un appauvrissement en fer dans la partie directement en contact avec le verre. L'épaisseur moyenne de la partie 1 en contact avec le verre est de

<sup>3</sup> Des figures de retraits peuvent également apparaître suite au séchage des échantillons après la mise en résine. Dans notre cas, les différences entre les grains semblent indiquer que ces détachements sont préexistants à la préparation des échantillons, sinon des retraits similaires sur l'ensemble des grains auraient été observés.

1  $\mu\text{m}$  et pourrait correspondre au gel d'altération, car elle est proche de la valeur de 0,7  $\mu\text{m}$  déterminée à partir du calcul des épaisseurs équivalentes. Néanmoins, le rapport Fe/Si mesuré par EDS dans cette couche est de 1,1 (Tableau 3). C'est une trop grande proportion de fer pour que cette couche soit un gel d'altération, car pour le verre CJ1, le gel serait formé de  $\text{SiO}_2$ . Le fer pourrait être inséré dans les porosités du gel sous forme de silicate de fer ou d'oxyde de fer. Globalement le rapport Fe/Si dans cette zone (1) est très proche de celui des silicates de fer. La partie (2) est fine et est plus riche en fer que la partie (1). Cette partie pourrait être une zone de transition/mélange entre les zones (1) et (3) ; il pourrait s'agir d'une zone où les silicates de fer et/ou les oxydes de fer auraient la possibilité de précipiter dans la porosité du gel en plus grande quantité que dans la partie 1. Pour les grains recouverts d'une tri-couche, la partie externe (3) est très différente des deux parties internes. Elle est poreuse, contient du fer, peu de Si et ne contient pas de Na ce qui pourrait indiquer la présence d'oxyde de fer.

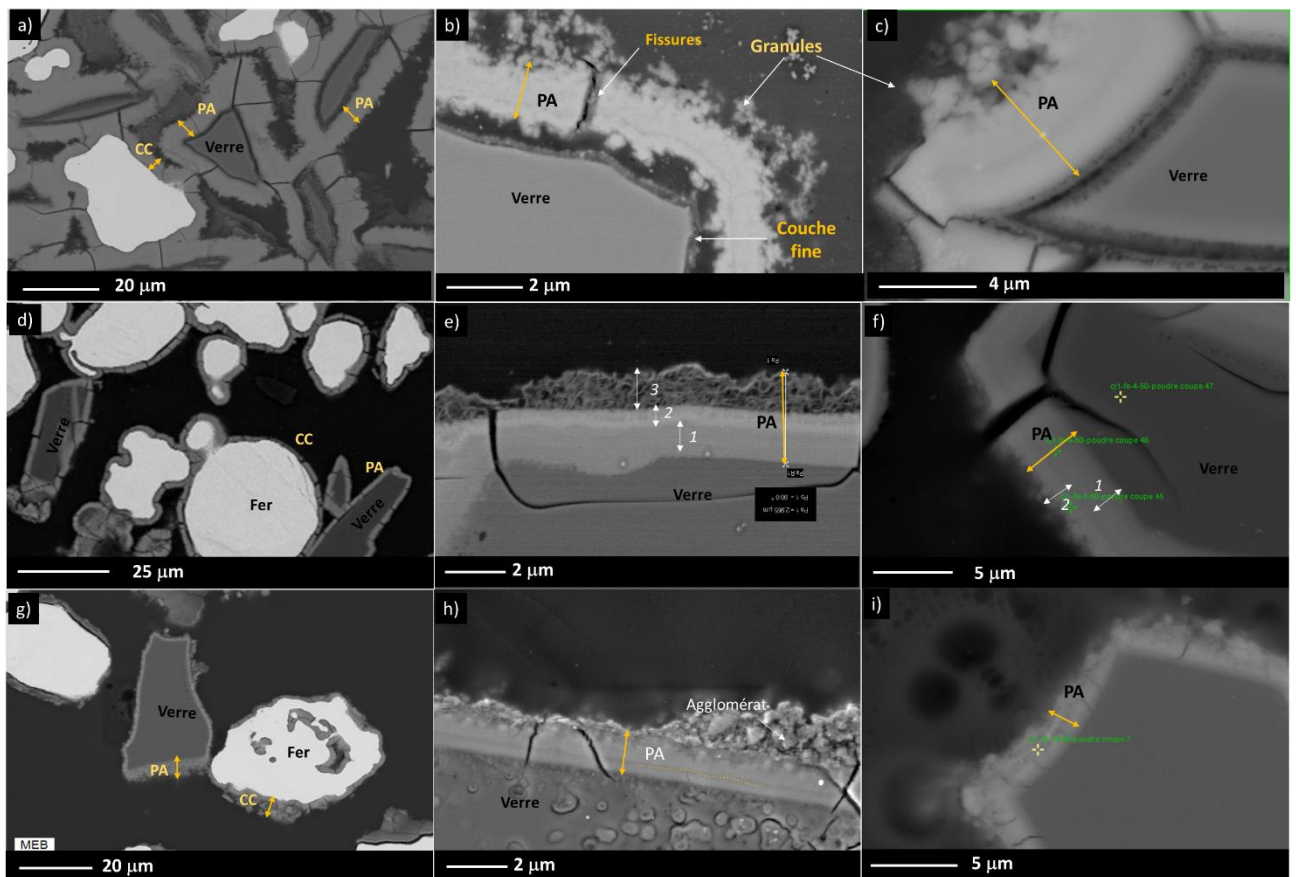


Figure 4. Observation MEB en coupe transverse polie des grains de verres altérés issus des expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 (a,b,c), CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 (d,e,f) et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 (g,h,i). PA : pellicule d'altération, CC : couche de corrosion.

## Chapitre 5

Les grains de verre issus de l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16, sont également recouverts d'une couche adhérente à la surface du verre dont l'épaisseur moyenne est de 1,3 μm. Cette couche est composée de Si, de Fe et de Na avec un rapport Fe/Si de 1 (Tableau 3). Sur certains grains, cette couche semble recouverte d'un agglomérat dont l'analyse EDS relève également la présence de Si, de Fe et de Na mais avec un rapport Fe/Si de 2. Par ailleurs, l'aspect du verre « sain » semble très différent de celui observé pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4. En effet, le verre semble comporter des sortes de creux, dont l'origine n'a pas été identifiée, mais qui pourraient résulter de l'altération plus importante du verre l'expérience réalisée à rapport  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$  de 16 qu'à celle de 4.

En résumé, les couches identifiées pour les échantillons CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 apparaissent plus adhérentes que celles issues de l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1. Elles pourraient donc être considérées comme potentiellement protectrices, ce qui expliquerait partiellement l'évolution de la cinétique d'altération. Cependant, il faut noter que les évolutions du pH sont différentes : le pH augmente pour CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 alors qu'il reste constant pour CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1. Ceci pourrait donc suggérer que l'augmentation du pH limite les effets de l'interaction verre/fer, comme suggéré précédemment.

### *Observations des grains de fer corrodés*

La surface des grains de fer issus de l'expérience de référence Fe-50-blanc semble recouverte d'une couche ayant une microstructure sous forme d'aiguilles (Figure 5-a) alors que les grains de fer issus des expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 (Figure 5-c), CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 (Figure 5-e) et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 (Figure 5-g) semblent recouverts d'une couche plutôt granuleuse, identique à celle présente en surface des grains de verre. En effet, l'analyse des couches observées en coupe transverse montre la présence de Si, de Fe et de Na, comme c'est le cas pour les couches en surface des grains de verre mais qui sont généralement moins riches en Si que les pellicules d'altération formées en surface des grains de verre (Tableau 3). En ce qui concerne les épaisseurs moyennes des couches de corrosion, elles sont de 2.5 μm, 4 μm, 1.6 μm et 1.5 μm respectivement pour Fe-50-Blanc, CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1, CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16. On observe donc que ces couches sont moins épaisses pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16, ce qui corrobore l'hypothèse d'une diminution de la vitesse de corrosion du fer due à l'augmentation du pH.

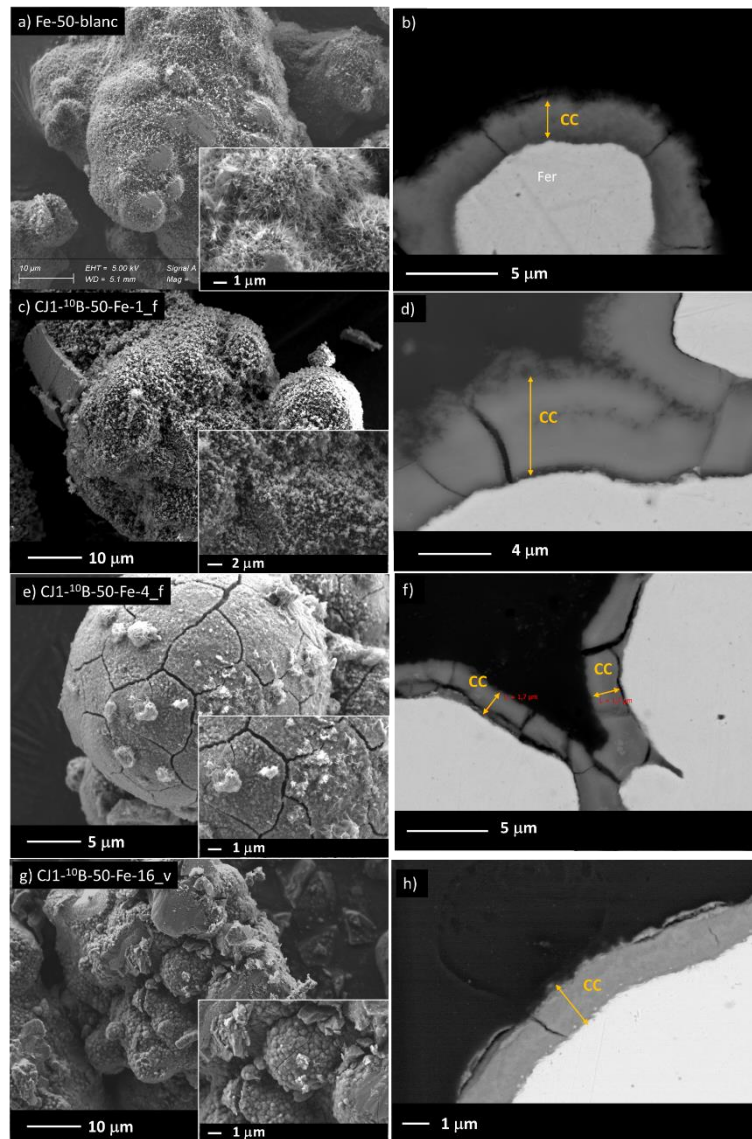


Figure 5. Image MEB en observation directes (a,c,e,g) et en coupe transverses polies (b,d,f,h) des grains de fer corrodés issus des expériences Fe-50-blanc (a,b), CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 (c,d), CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 (e,f) et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 (g,h). CC : couche de corrosion.

*Observations des précipités formés en solution et comparaison des compositions de ces phases avec celles formées au sein des CC et des PA*

Les observations en électrons secondaires réalisées sur les précipités formés en solution au cours des expériences d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B) en présence de fer et récupérés par filtration sont présentées dans la figure 6.

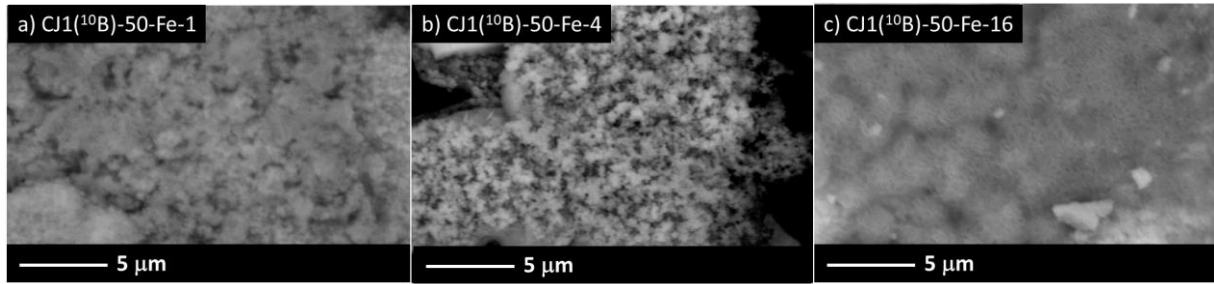


Figure 6. Observations MEB des précipités formés en solution pendant les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 (a), CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 (b), et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 (c) et récupérés par filtration à la fin des expériences.

Tableau 3. Composition moyenne en pourcentage atomique des couches présentes en surface des grains de verre (PA) et de fer (CC) ainsi que celle des précipités formés en solution récupérés par filtration issus des expériences d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B) en présence de fer (\* analyse sur les zones (1) et (2)).

		O	Na	Si	Fe	Fe/Si
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1</b>	PA	64	0,8	22	13,2	0,6
	CC	63,3	1,1	18,4	17,2	0,9
	Précipités	63,3	2,8	21,7	12,2	0,6
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4</b>	PA*	63,1	1	17,2	18,7	1,1
	CC	60,4	2,1	6	31,5	5,3
	Précipités	61,9	5,8	18,7	13,6	0,7
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16</b>	PA	62,7	2,7	17,7	16,9	1,0
	CC	61,1	1,7	8,7	28,5	3,3
	Précipités	62	7,7	12,8	17,5	1,4

Pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 ces phases présentent un aspect granuleux alors que la microstructure des phases issues de l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 paraît différente, caractérisée pas un aspect plutôt filamenteux. Les analyses EDS confirment cette observation. Dans les trois cas, Fe, Si, Na sont détectés (Tableau 3), mais avec un rapport Fe/Si de 0,6 et 0,7 respectivement pour les échantillons CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et un rapport Fe/Si de 1,4 pour l'échantillon CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16. La présence d'une plus grande proportion de fer dans cet échantillon traduit probablement la présence d'une plus grande fraction d'oxyde de fer qui explique la différence de microstructure. Pour expliquer la faible quantité de silicium en solution dans les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4



## Chapitre 5

et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16, nous avons émis précédemment l'idée d'un effet de seuil en Fe. Lorsque ce seuil est atteint, la quasi-totalité du silicium disponible est consommée par la précipitation des silicates de fer. Lorsque le seuil est dépassé, le fer en excès ne peut conduire qu'à d'autres composés, en l'occurrence les oxydes observés ici.

Les analyses EDS réalisées sur les précipités et les PA formés pendant l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 sont de composition très proches (Tableau 3). Le rapport Fe/Si de 0,6 obtenu pour ces deux échantillons semble indiquer que les phases se formant en solution ou en surface des grains de verre sont de même nature. Ceci semble confirmer le mécanisme de formation de ces phases, vraisemblablement des silicates de Fe, par dissolution-précipitation. En surface des grains de fer, le rapport Fe/Si de 0,9 semble indiquer la présence concomitante de silicates de fer et d'oxydes de fer.

Pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4, les phases formées en solution semblent moins riches en Fe que celles formées en surface des grains de verre (analyse effectuée sur des grains présentant uniquement une bi-couche), ce qui pourrait indiquer la présence d'une plus grande fraction d'oxydes de fer au sein de la PA qu'au sein des précipités. Il semble que ce soit l'inverse qui se produise pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16, où la comparaison du rapport Fe/Si entre les phases formées en solution et la PA semble indiquer une moindre fraction d'oxydes de fer formés en surface du verre qu'en solution. Le fer issu des expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 est recouvert d'une CC qui semble majoritairement formé d'oxyde de fer. Il est possible que l'augmentation du pH au cours de l'expérience ait favorisée la formation d'un oxyde à la surface du métal.

Ces analyses semblent révéler la présence de silicate de fer en surface des verres issus des trois expériences d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B) en présence de fer. La principale différence apparaît dans la fraction d'oxyde, qui semble plus importante pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 que pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1.

### 1.2.2. Analyses DRX

Afin d'identifier la nature des phases secondaires formées pendant les expériences de lixiviation du verre CJ1(<sup>10</sup>B) en présence de fer, les particules en suspension récupérées à partir des expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1, CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 ont été analysées par DRX. L'analyse de la poudre de fer corrodée issue de l'expérience Fe-50-blanc (Figure 7) permet de mettre évidence la présence de lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH (*pics Lhkl*). Cette phase se forme facilement et rapidement lors de l'exposition à l'air d'un composé à base de Fe(II). Elle a donc pu se former à partir d'un composé de Fe(II) résultant de l'expérience en milieu anoxique et de son oxydation lors de l'analyse DRX effectuée sous air. D'autres pics

(*Ck h k l*) importants semblent correspondre à la chukanovite  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Ce composé se forme en milieu légèrement alcalin (pH 8 à 10) lorsque des ions carbonates sont présents en solution. La présence de cette phase est étonnante compte tenu de l'absence de carbonate dans le milieu, mais pourrait éventuellement être expliquée par la présence de carbonates (impuretés de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) dans le NaOH du tampon borate. Au vu de la très faible intensité des pics de diffraction, ce résultat doit être considéré avec précaution.

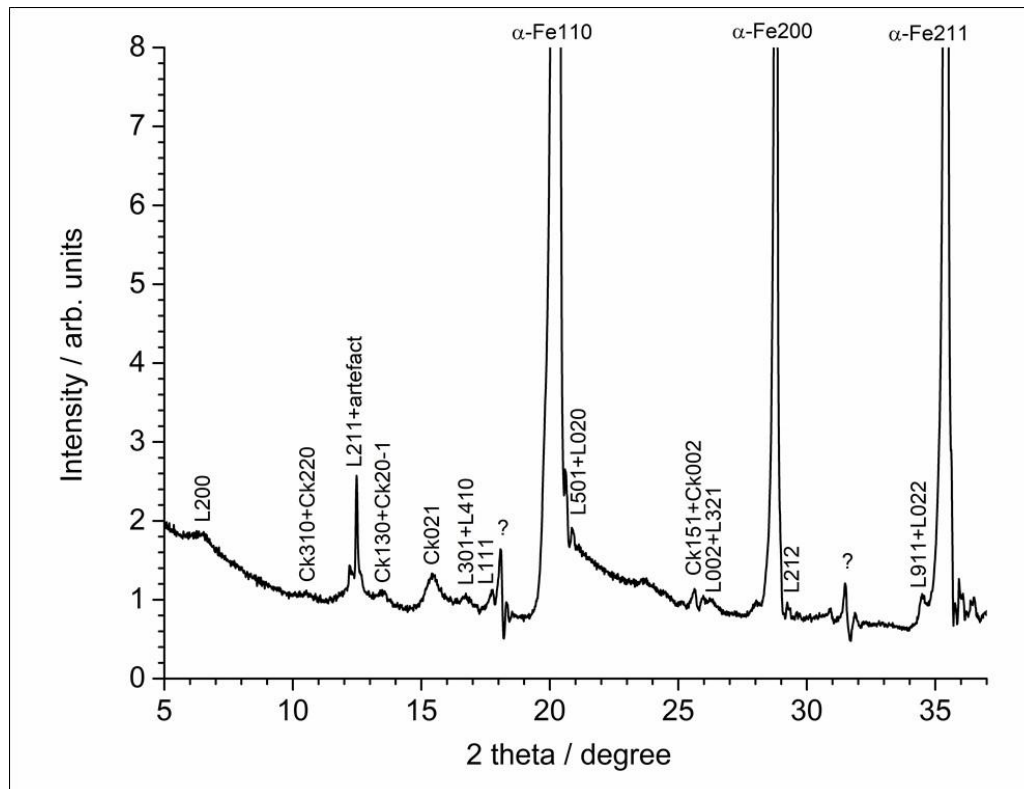


Figure 7. Diffractogramme de rayons X de la poudre de fer corrodé issue des expériences Fe-50-blanc. L'origine des pics désignés par un ( ? ) n'a pas pu être identifiée.

Pour les échantillons issus des expériences CJ1( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-1, CJ1( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-4 et CJ1( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-16, les analyses DRX montrent la présence des raies caractéristiques du fer métallique  $\alpha\text{-Fe}$  (JCPDS #06-0696), et, pour l'expérience CJ1( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-1, la présence d'une large bosse autour de  $10^\circ$  ( $2\theta$ ) caractéristique de la contribution amorphe du verre (Figure 8). Pour rappel, les particules formées en solution sont récupérées en fin d'expérience par une procédure de filtration (cf. chapitre 2), qui explique la présence de certains grains de verre et de fer entraînés lors de la filtration.

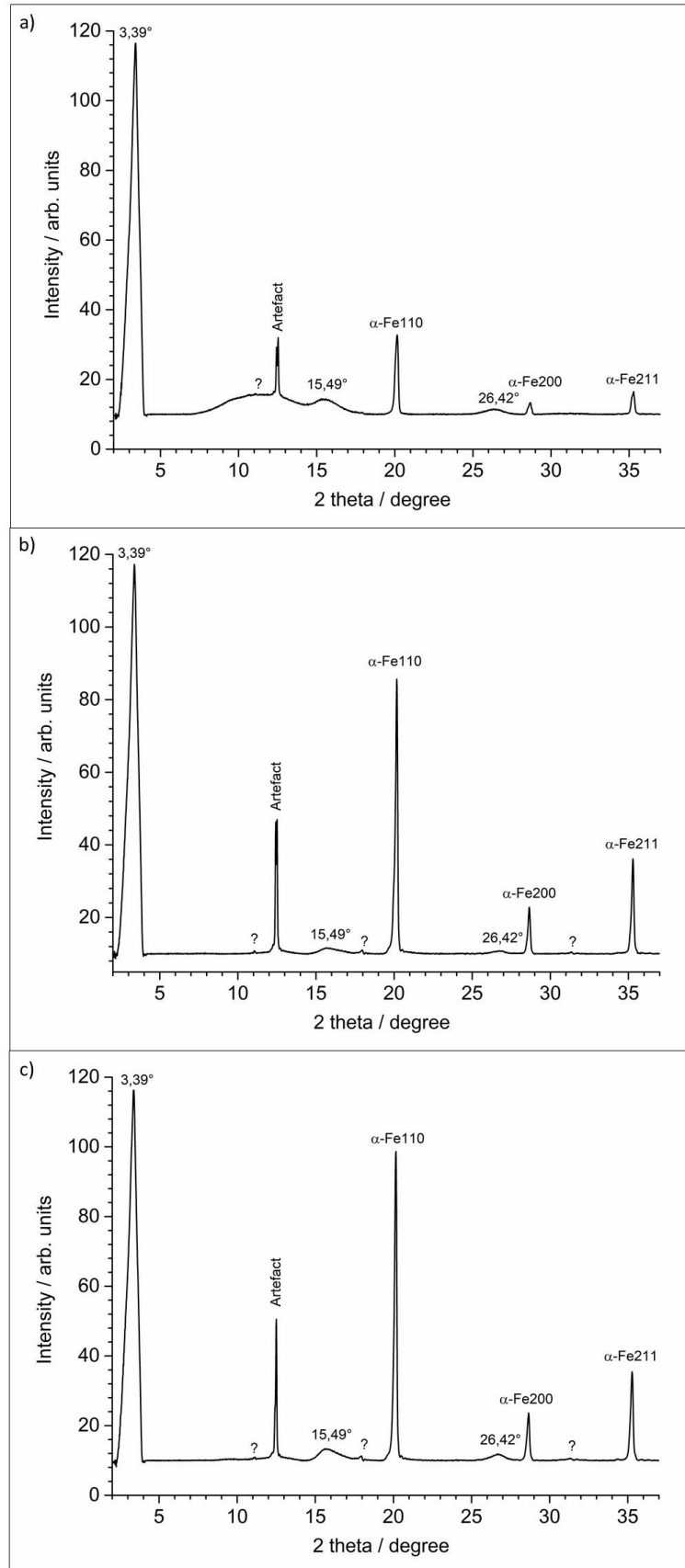


Figure 8. Diffractogrammes de rayons X des particules en suspension récupérées par filtration à partir des expériences CJ1-<sup>10</sup>B-50-Fe-1 (a), CJ1-<sup>10</sup>B-50-Fe-4 (b) et CJ1-<sup>10</sup>B-50-Fe-16(c). Le pic désigné par «Artefact » correspondrait à une impureté provenant du protocole d'élaboration du verre. L'origine des pics désignés par « ? » n'a pas pu être identifiée.

Les diffractogrammes des échantillons issus des expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1, CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 présentent les deux réflexions caractéristiques d'une smectite trioctaédrique, apparaissant pour les trois expériences aux mêmes angles. Le pic (001) détecté à 3,39° est situé au-delà de 10 Å (11,71 Å) et le pic (060) détecté à 26,42° est situé à 1,52 Å indiquent que les cations de fer occupant la couche octaédrique du minéral sont au degré d'oxydation (+II) [10]. Un troisième pic est également observé à 15,49° et pourrait correspondre à la réflexion 004 correspondant à la smectite formée. Il semblerait donc que l'augmentation de la surface de fer au contact du verre n'ait pas d'influence sur la structure du silicate de fer formé. Ceci est aussi en accord avec plusieurs études de la littérature [6-7] où des smectites trioctaédriques ont aussi été identifiées.

### 1.2.3. Analyse XPS

Les analyses XPS réalisées sur les poudres de fer, les poudres de verre ainsi que sur les particules en suspension sont présentées dans les Figure 9, 10 et 11. Les poudres de fer ont été séparées du mélange à l'aide d'un aimant, selon une procédure détaillée dans le chapitre 2. Pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16, la poudre de verre n'a pas pu être séparée du mélange en raison de sa faible fraction au regard de la quantité de fer et donc n'a pas pu être analysée. L'analyse du niveau 2p du Fe selon le protocole de recomposition mis au point et détaillé dans le chapitre 3 a permis de déterminer les fractions de Fe au sein des oxydes et des silicates, et aussi de déterminer le degré d'oxydation du fer au sein de chacune de ces familles de phases.

La poudre de fer issue de l'expérience de référence Fe-50-blanc a été analysée (Figure 9) et montre la présence de Fe sous forme d'oxyde de Fe mixte dont le rapport Fe(II)/Fe(III) est proche de celui de la magnétite ou d'un mélange de phase.

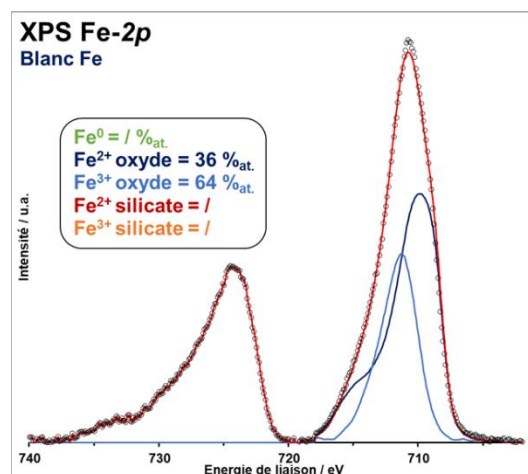


Figure 9. Spectre XPS du niveau 2p du Fe réalisé sur la poudre de fer issus de l'expérience Fe-50-blanc.

Pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1, la surface de la poudre de fer (Figure 10-a) est recouverte d'une couche contenant à la fois des oxydes et des silicates de fer. L'analyse XPS permet de montrer que 26% du Fe est intégré au sein d'une phase d'oxyde et 73% sous forme de silicate. A partir des analyses MEB, la CC se formant en surface des grains de fer semble être composée d'une unique couche (Figure 5-d), ce qui permet d'extrapoler le résultat XPS réalisé sur les 10 nm superficiels à l'ensemble de la CC. L'extrapolation peut également être réalisée pour la PA, dont l'analyse XPS (Figure 10-b) montre que le fer est exclusivement intégré dans une phase silicate tout comme les précipités (Figure 10-c). Ceci est en accord avec les analyses semi-quantitatives par EDS qui ont montré que le rapport atomique Fe/Si était cohérent avec une présence quasi-exclusive de silicate et qui ont également suggéré la formation d'une même phase en surface des grains de verre et en solution. En ce qui concerne le degré d'oxydation du Fe au sein du silicate, les analyses XPS confirment la présence d'une smectite trioctaédrique comme montré avec les analyses DRX. En effet, au sein des silicates, le Fe est à presque 90% sous forme de Fe<sup>2+</sup>. Ainsi, ces résultats semblent confirmer que la PA formée à partir des expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 est composée de silicate de fer type smectite trioctaédrique formé selon un mécanisme de dissolution/précipitation.

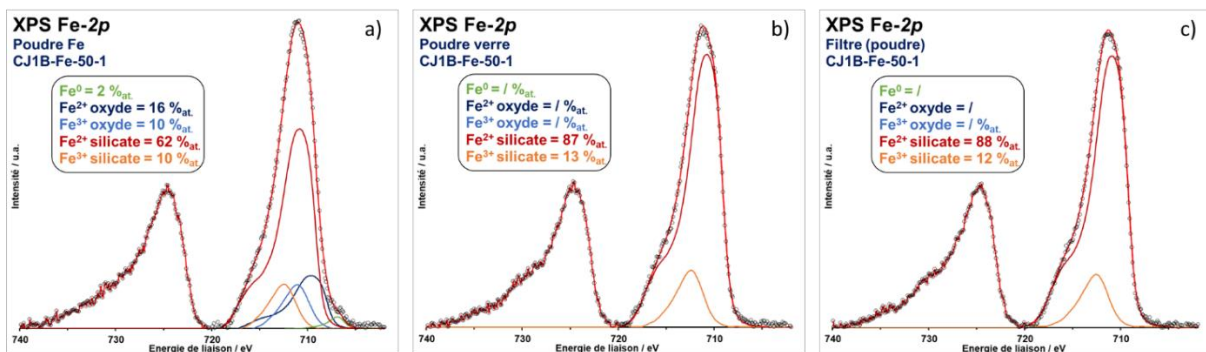


Figure 10. Spectre XPS du niveau 2p du Fe réalisé sur la poudre de fer (a), de verre (b) et sur les précipités (c) issus de l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1.

Contrairement au cas de l'expérience CJ1(-<sup>10</sup>B)-50-Fe-1, les analyses effectuées sur les échantillons issus de l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 montrent plutôt la présence majoritaire d'oxydes de fer (Figure 11 a, b et c). En surface des grains de fer, de verre et des précipités, uniquement ~ 10% du Fe est présent sous forme de silicates, et tout le reste se présente sous forme d'oxyde, majoritairement Fe<sup>3+</sup>. La PA formée à l'issue de cette expérience étant stratifiée, le résultat XPS ne peut pas être extrapolé à l'ensemble de la couche. Malgré la présence majoritaire d'oxyde au sein des précipités, ces derniers n'ont pas été détectés par DRX ce qui pourrait être expliqué par la présence d'un oxyde de fer mal cristallisé.

Les analyses réalisées sur la poudre de Fe issue de l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 montrent la présence majoritaire de Fe en phase oxyde à plus de 70% (Figure 11-d). En surface des précipités (Figure 11-e), le Fe est à 65% intégré au sein d'une phase silicate. La répartition du Fe entre la phase oxyde et la phase silicate pour l'échantillon CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 semble intermédiaire entre celle des expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4, ce qui rappelle également le taux d'altération de ce verre. Ce résultat suggère un certain rôle joué par la formation des oxydes de fer, peut être lié au pH, sur la cinétique d'altération du verre.

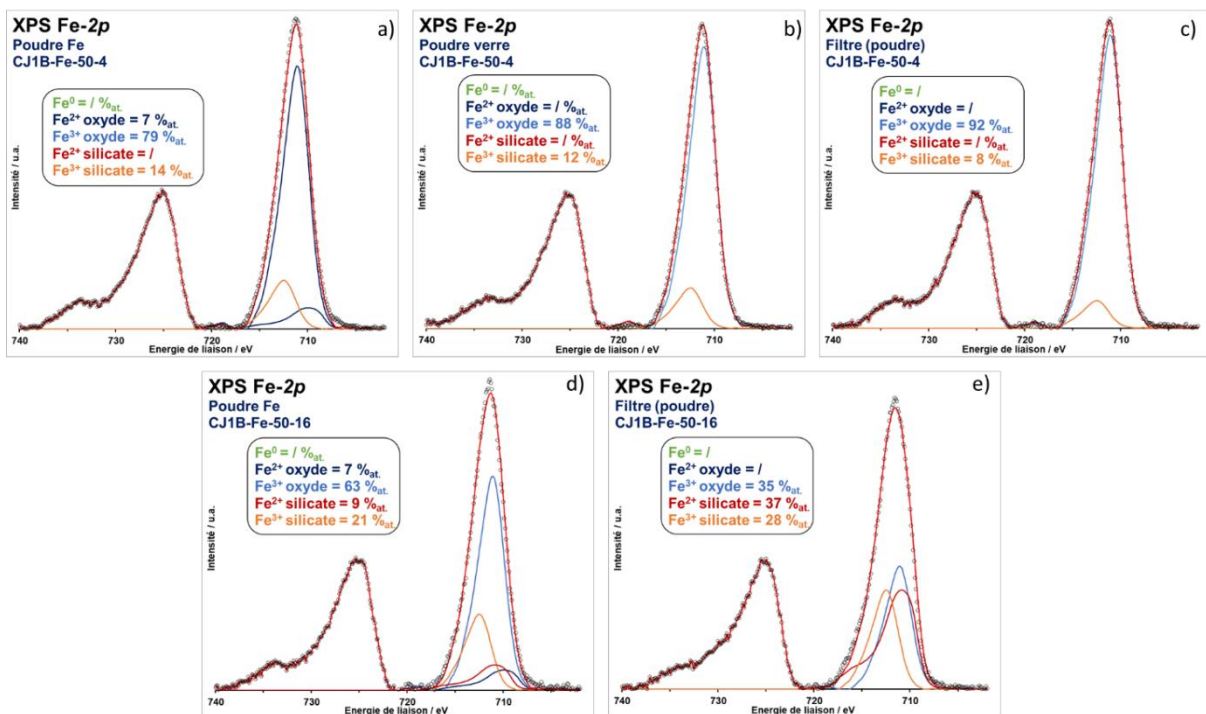


Figure 11. Spectre XPS du niveau 2p du Fe réalisé sur la poudre de fer (a), de verre (b) et sur les précipités (c) issus de l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et sur la poudre de fer (d) les précipités (e) issus de l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4.

### Synthèse des caractérisations du solide:

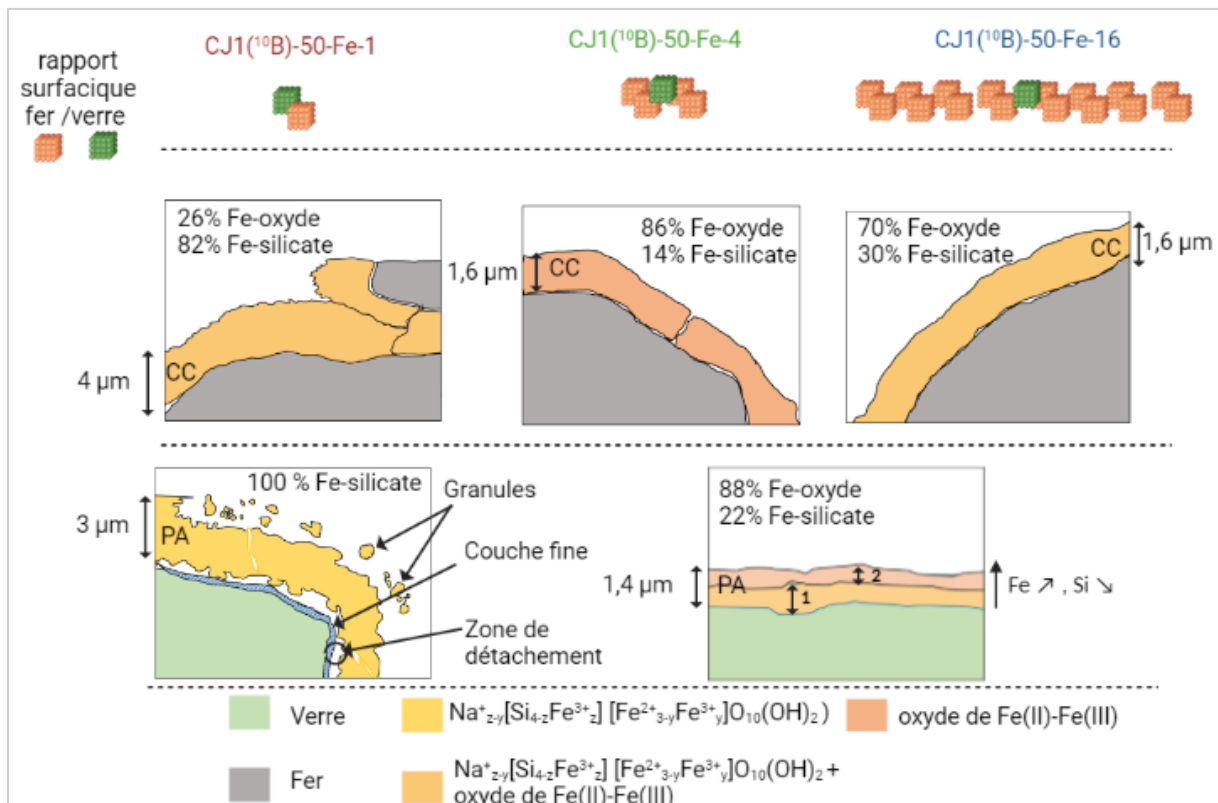
- Les CC formées à la surfaces des grains de fer issus des échantillons CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1, CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 sont formées d'un mélange de silicate de fer et d'oxyde de fer. La fraction en silicate est la plus importante dans l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1, et la plus faible pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4.
- La PA identifiée pour l'échantillon CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 est formée d'un silicate de fer type smectite trioctaédrique dont la formule chimique simplifiée au vue des éléments en solution serait  $\text{Na}^+_{z-y} \text{IV}[\text{Si}_{4-z}\text{Fe}^{3+}_z] \text{VI}[\text{Fe}^{2+}_{3-y}\text{Fe}^{3+}_y] \text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Cette PA parait non adhérente au verre sain à l'inverse des PA identifiées pour les échantillons CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et

## Chapitre 5

CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 qui apparaissent plus adhérentes et dont le rôle protecteur ne peut donc pas être exclu.

- Les PA formées pour les expériences à rapport 4 et 16 sont composées d'une double couche, dont la partie externe est majoritairement formée d'oxyde de fer. La partie en contact avec le verre sain pourrait être assimilée à un gel d'altération de par son apparence en imagerie, mais dans lequel des oxydes et ou des silicates de fer auraient massivement précipités puisque son rapport Fe/Si est proche de 1.

L'encadré ci-dessous présente une synthèse schématique des différents résultats issus des caractérisations du solide des expérience d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B).



### 1.3. Discussion

#### 1.3.1. Comparaison des résultats des expériences simplifiées aux expériences recombinaées

Dans le but d'apporter de nouveaux éléments de compréhension relatifs aux interactions entre le verre et le fer, la démarche expérimentale adoptée dans cette thèse est basée sur la décomposition du système global verre/fer/solution en un système simplifié fer/solution. Les résultats acquis à partir du système simplifié ont pour objectif de « faciliter » la compréhension

du système global. Ces expériences ont permis de mettre en évidence l'effet du Si sur la corrosion du fer (Chapitre 3) et de proposer un modèle cinétique de formation des silicates de fer (Chapitre 4) à partir d'expériences de corrosion du fer en présence de Si. Nous allons maintenant voir dans cette partie si les mécanismes déduits du système simplifié peuvent être transposables à un système recombinaison. Cette comparaison se fera au travers de (i) la nature des phases formées, (ii) la vitesse de formation des silicates de Fe et (iii) la vitesse de corrosion du fer déduites respectivement des systèmes simplifié et reconstitué. Ceci permettra à la fois de discuter la démarche proposée et d'apporter des éléments de compréhension pour mieux interpréter les résultats obtenus sur les expériences d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B) en présence de fer.

### 1.3.1.1. Nature des phases formées

Les expériences d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B) ont été conçues pour être comparables aux expériences simplifiées Fe-Si. La présence des mêmes éléments chimiques dans ces deux jeux d'expériences devait favoriser la formation des mêmes phases, ce qui s'avère être le cas. Les silicates de fer formés au cours des expériences d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B) et ceux formés au cours des expériences Fe-Si ont été identifiés dans les deux cas comme étant des smectites trioctaédriques. Les poudres de fer corrodées issues des deux systèmes expérimentaux sont recouvertes d'une couche de corrosion formée d'un mélange de silicate de Fe et d'oxyde de Fe, majoritairement au degré d'oxydation +III (du moins dans les 10 nm externes analysées en XPS).

### 1.3.1.2. Estimation des vitesses moyennes de formation des silicates de fer

Comme mentionné dans le tableau 1, les différentes expériences d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B) en présence de fer n'ont pas duré le même nombre de jours. Ainsi, l'estimation de vitesses moyennes à la place des quantités de silicates de fer formés permettra de comparer les expériences entre elles. Cette estimation des vitesses moyennes de formation des silicates de Fe au cours des expériences d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B) en présence de fer nécessite d'établir un bilan de matière du Si pour chaque expérience, et qui est possible notamment grâce au caractère simplifié de ces expériences, dans la mesure où seuls quatre éléments chimiques co-existent dans la solution (hors O et H). Pour cela, il a été supposé que l'ensemble du Si provenant de l'altération du verre s'intègre dans les phases solides exclusivement sous forme de smectite trioctaédrique (présentation schématisée de la démarche en Figure 12). Cette hypothèse est justifiée par l'absence de gel de SiO<sub>2</sub> (les analyses EDS montrent dans tous les cas une fraction importante de Fe au sein des solides formés) et par la détection d'un silicate de fer type smectite trioctaédrique riche en Fe(II) (Si<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>10</sub>OH<sub>2</sub>) dans l'ensemble des expériences. Le Si relâché lors de l'altération du verre est donc soit présent en solution, soit



intégré dans les silicates de Fe. A partir de ce bilan de matière du Si, les vitesses moyennes de formation des silicates de fer se calculent selon l'équation suivante :

$$(v_{for}^{sil})_{bm} = \frac{1}{4} \times \frac{(n(Si)_{rel} - n(Si)_{sol})}{t}$$

Avec  $(v_{for}^{sil})_{bm}$  la vitesse de formation des silicates de Fe calculée à partir du bilan de matière réalisé sur les expériences recombinaées,  $n(Si)_{rel}$  le nombre de moles de Si relâché à partir de l'altération du verre,  $n(Si)_{sol}$  le nombre de moles de Si en solution et  $t$  la durée de l'expérience.

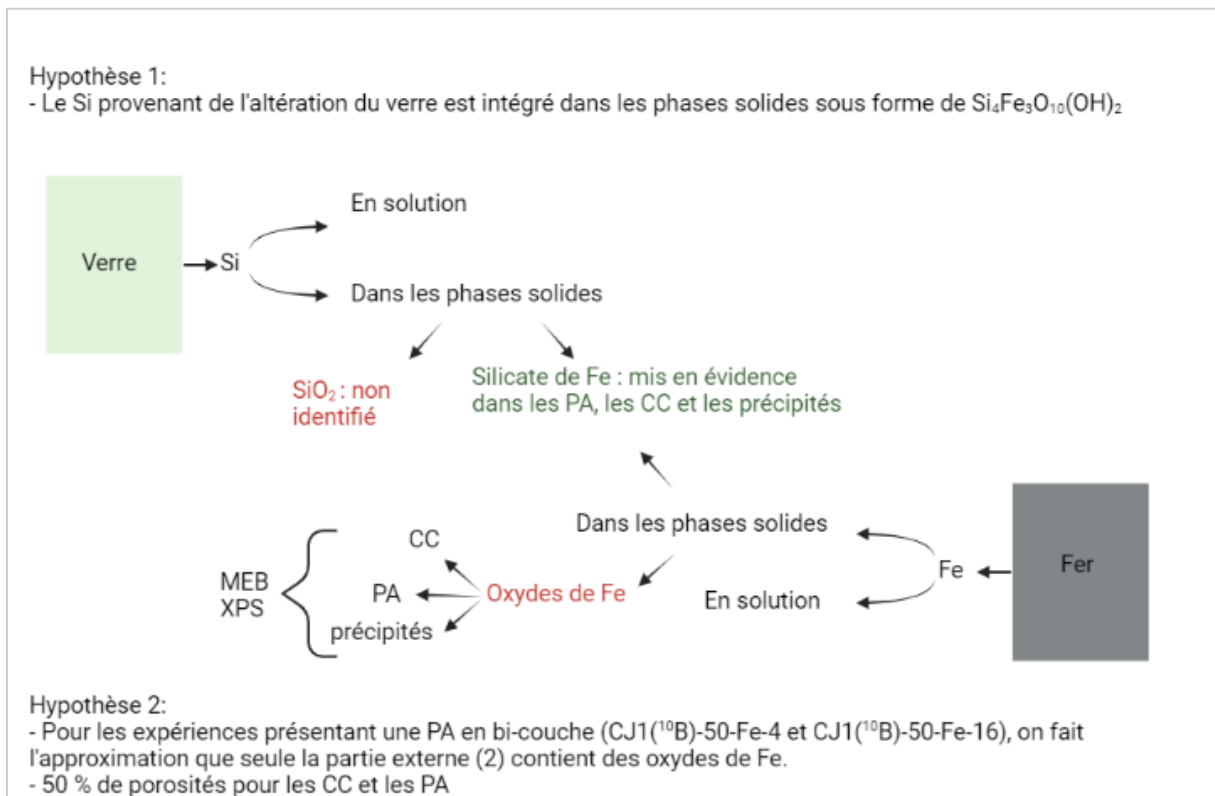


Figure 12. Représentation schématique du devenir du Si provenant de l'altération du verre et du Fe oxydé issu de la corrosion du métal au cours des expériences d'altération. Les différentes hypothèses considérées pour estimer les vitesses moyennes de formation des silicates de fer et de corrosion du fer sont également mentionnées.

D'autre part, les vitesses moyennes de formation des silicates de Fe au cours des expériences d'altération du verre CJ1<sup>(10)B</sup> sont calculées en utilisant le modèle simplifié proposé dans le chapitre 4. Ce modèle, proposé à partir des résultats des expériences Fe-Si, offre un moyen de prédire la vitesse de formation du silicate de Fe formé, en connaissant le pH et les concentrations en Si et Fe. Ce modèle a été construit à partir d'un mécanisme de formation d'une smectite trioctaédrique de formule  $Si_4Fe_3O_{10}(OH)_2$  au cours d'expériences de corrosion du fer en présence de Si. Dans le chapitre 4, il a été démontré que la phase de croissance suit

## Chapitre 5

une première phase de germination. Cette phase de germination sans doute complexe, ayant lieu à la fois en surface du fer mais aussi en solution, n'a pas été suffisamment étudiée pour être pleinement intégrée dans le modèle proposé. Néanmoins, il a été supposé en première approximation que le nombre de germes formés pendant la période d'incubation est proportionnel à la surface de fer.

Dans le cas des expériences verre-fer, les caractérisations du solide ont montré la formation de silicates de fer à la fois en surface des grains de fer et des grains de verre. Ceci peut révéler un mécanisme de germination ayant lieu sur ces deux surfaces. Même si le modèle proposé au chapitre 4 a été construit pour décrire la formation d'une smectite trioctaédrique au cours de la corrosion du fer, nous avons essayé dans ce qui suit de le transposer au cas des expériences verre-fer. Ainsi, pour appliquer le modèle aux expériences verre-fer, nous avons supposé que la quantité de germes formés lors de ces expériences était proportionnelle à la somme des surfaces de verre et de fer.

De plus, dans le cas des expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 et CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1, le silicate de fer formé est de même type que celui identifié dans les expériences Fe-Si. Le pH de ces expériences a également été maintenu à une valeur proche ( $8,2 \pm 0,1$ ) de celui mis en œuvre dans les expériences Fe-Si. Pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16, la smectite trioctaédrique a également été identifiée, mais les pH n'ont pas été maintenus constants. Les pH de ces deux expériences présentent des valeurs moyennes sur toute la durée de l'expériences de 8,6 et 8,9 (Tableau 2). La limite de validité en pH du modèle proposé dans le chapitre 4 semble comprise entre 8,1 et 10, même si elle n'a pas été déterminée avec précision: il a donc été supposé dans ce qui suit que le modèle était valable au moins jusqu'à un pH de 8,9. La vitesse moyenne de formation des silicates estimée à partir du modèle proposé,  $(v_{for}^{sil})_{mod}$ , s'écrit selon l'équation suivante :

$$(v_{for}^{sil})_{mod} = \frac{(S_{fer} + S_{verre})}{4} \lambda s_n k_1 K_A [H_4SiO_4] [Fe^{2+}] [H^+]^{-1}$$

Avec  $\lambda s_n k_1 K_A$  la constante cinétique apparente égale à  $(9 \pm 2) \times 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$  à 50 °C. Les valeurs de pH, de [Si] et de [Fe] utilisées pour les calculs sont moyennées sur la durée des expériences.

Les vitesses moyennes de formation des silicates de fer déduites à partir du bilan de matière  $(v_{for}^{sil})_{bm}$  et celle déduites à partir du modèle  $(v_{for}^{sil})_{mod}$  sont présentés dans le tableau 4.

## Chapitre 5

Tableau 4. Estimation des vitesses moyennes de formation des silicates de fer au cours des expériences d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B) à partir du bilan de matière  $(v_{for}^{sil})_{bm}$  et à partir du modèle développé dans le chapitre 4  $(v_{for}^{sil})_{mod}$ .

	$(v_{for}^{sil})_{bm}$ en mmol.h <sup>-1</sup>	$(v_{for}^{sil})_{mod}$ en mmol.h <sup>-1</sup>
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1</b>	$(1,7 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(15 \pm 4) \times 10^{-3}$
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4</b>	$(5,8 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(9,7 \pm 3) \times 10^{-4}$
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16</b>	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-3}$
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1</b>	$(5,7 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	$(29 \pm 8) \times 10^{-3}$

La comparaison des vitesses moyennes de formation des silicates de fer calculées d'un coté à partir du bilan de matière et de l'autre à partir du modèle semble montrer que le modèle arrive à globalement bien reproduire les tendances relatives à la variation des vitesses entre les différentes expériences. Que ce soit via le bilan de matière ou via le modèle, la quantité de silicates de fer formés est la plus importante pour l'expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1 et la plus faible pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4. Cependant, si le modèle parvient à plus ou moins bien prédire les quantités de silicates de fer formés pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16, il surestime considérablement celles prédites pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 et CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1.

Le modèle prévoit des vitesses 8 et 5 fois supérieures à celles obtenues via les calculs de bilan de matière pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 et CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1 respectivement. Ces écarts peuvent être inhérents aux différentes approximations et hypothèses utilisées d'une part pour la construction du modèle, et d'autre par le calcul de la vitesse de formation des silicates via le bilan de matière. Ce résultat montre vraisemblablement qu'une meilleure description des mécanismes de formation en surface du verre est nécessaire pour obtenir une modélisation plus fiable des résultats expérimentaux. Le modèle développé au chapitre 4 ne fait en aucun cas intervenir la surface du verre, puisqu'il découle d'une interaction Fe-Si en solution. Son échec à reproduire certaines vitesses peut donc signifier que la cinétique pourrait être contrôlée (au moins dans certaines conditions expérimentales) par un processus lié à la cinétique d'altération du verre. Par ailleurs, la non prise en compte du processus de germination du silicate constitue également une des limites du modèle proposé. Si dans les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 et CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1, le mécanisme de germination devait induire des périodes d'incubation relativement longues, alors sa non prise en compte au travers du modèle conduirait à une surestimation des vitesses de formation des silicates de fer. Pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4, CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16, la surface du fer mise en jeu

est 4 et 16 fois plus importante que celle du verre. La meilleure prédiction des vitesses pour ces expériences pourrait être expliquée par la plus faible proportion de verre, qui jouerait alors un rôle moins important dans la cinétique de formation des silicates, ce qui expliquerait la bonne qualité des prévisions obtenues via le modèle issu des expériences Fe-Si.

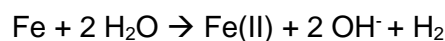
Par ailleurs, comme montré dans le tableau 4, la vitesse moyenne de formation des silicates estimée pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1 est environ 3 fois plus grande que celle estimée pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1. Nous présentons dans le tableau 5 les vitesses moyennes de formation des silicates de fer ramenés aux surfaces de verre mises en jeu. Que ce soit via le modèle ou via le calcul du bilan de matière, les vitesses moyennes surfaciques estimées pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 et CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1 sont très proches et comparables aux incertitudes près. Ceci semble donc montrer que la vitesse de formation des silicates est directement liée à la surface de verre mise en jeu. Les vitesses dépendraient de la quantité de Si disponible, elle-même liée à la surface de verre exposée à la solution.

Tableau 5 : Estimation des vitesses moyennes de formation des silicates de fer normées aux surfaces de verre mises en jeu, à partir des calculs de bilan de matière  $(v_{for}^{sil})_{bm}^{S_v}$  et à partir du modèle développé dans le chapitre 4  $(v_{for}^{sil})_{mod}^{S_v}$ .

	$(v_{for}^{sil})_{bm}^{S_v}$ en mmol.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup>	$(v_{for}^{sil})_{mod}^{S_v}$ en mmol.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup>
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1</b>	$(3 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(28 \pm 8) \times 10^{-3}$
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4</b>	$(1 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,7 \pm 0,5) \times 10^{-3}$
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16</b>	$(2 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(2 \pm 0,6) \times 10^{-3}$
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1</b>	$(4 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	$(21 \pm 6) \times 10^{-3}$

### 1.3.1.3. Estimation de la vitesse moyenne de corrosion du fer (sous forme de poudre)

Dans nos conditions expérimentales, le fer est oxydé selon la réaction globale suivante :



La quantité totale de fer oxydé produit par la corrosion du fer est soit en solution, soit retenue dans les produits de corrosion solides sous forme de silicates de Fe et/ou d'oxydes de Fe (Figure 12). La quantité de fer en solution est connue (analyse de solution) et celle retenue dans les silicates de Fe peut être déduite de la quantité de silicate formée, calculée dans la partie (1.3.1.2.). A partir des épaisseurs des CC et des PA déterminées par MEB et des fractions Fe-silicate/Fe-oxyde déterminées par XPS, il est possible de déterminer la quantité de fer présente dans les oxydes formés dans les CC et dans les PA. Cette démarche nécessite

## Chapitre 5

une deuxième hypothèse selon laquelle la couche interne (1) des PA identifiées pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 ne contient pas d'oxydes, et que ces derniers ne sont localisés qu'en partie externe selon le rapport Fe-silicate/Fe-oxyde donné par XPS<sup>4</sup>. Nous faisons également l'hypothèse que les CC et les PA présentent 50% de porosité. D'autre part, la quantité d'oxyde formée en solution ne sera pas prise en compte dans le calcul. Les valeurs de vitesses obtenues pour l'ensemble des expériences sont donc une estimation inférieure à leur valeur « vraie » mais seront tout de même comparables les unes aux autres étant donné que les mêmes approximations ont été appliquées pour chaque expérience. La démarche détaillée d'un calcul analogue à celui-ci est présentée en détail dans le chapitre 3 dans la partie calcul du bilan de matière.

Le calcul effectué montre que les vitesses de corrosion du fer sont du même ordre de grandeur pour toutes les expériences réalisées et proches de celles déduites à partir des expériences simplifiées (Chapitre 3) (tableau 6). La vitesse de corrosion moyenne calculée pour l'expérience de référence sans verre Fe-50-blanc est de  $(1,3 \pm 0,3) \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$  alors que les vitesses estimées pour les expériences réalisées en présence de verre sont de  $(0,8 \pm 0,2)$ ,  $(0,6 \pm 0,1)$ ,  $(0,4 \pm 0,1)$  et  $(0,8 \pm 0,2) \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$  respectivement pour CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1, CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4, CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 et CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1. Ceci est en accord avec le résultat obtenu dans le chapitre 3 et confirme une seconde fois que la présence de Si, cette fois-ci en provenance du verre, ne conduit pas à une augmentation de la corrosion du fer dans la configuration de ces essais. Par ailleurs, les valeurs des vitesses obtenues pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 sont plus faibles que celles retrouvées pour l'expérience à rapport 1. Ceci qui est cohérent avec l'idée d'une baisse de la cinétique de corrosion avec l'augmentation du pH.

Tableau 6. Estimation des vitesses moyennes de corrosion du fer à partir du calcul du bilan de matière  $(v_{corr}^{Fe})_{bm}$  et vitesses de corrosion moyenne du fer déterminé dans le chapitre 3  $(v_{corr}^{Fe})_{sim}$ . La durée des expériences est de 152 à 159 jours pour les expériences du système recombinaison et de 30 jours pour les expériences du système simplifié.

	$(v_{corr}^{Fe})_{bm}$ en $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$	$(v_{corr}^{Fe})_{sim}$ en $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$
<b>Fe-50-blanc</b>	$1,3 \pm 0,3$	
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1</b>	$0,8 \pm 0,2$	$1 \pm 0,2$
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4</b>	$0,6 \pm 0,1$	
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16</b>	$0,4 \pm 0,1$	
<b>CJ1(<sup>10</sup>B)-200-Fe-1</b>	$0,8 \pm 0,2$	

<sup>4</sup> L'analyse de la poudre de verre issue de l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 n'a pas été possible. Nous utiliserons donc dans ce calcul la fraction obtenue sur la poudre de verre issue de l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16.

La comparaison des résultats des caractérisations du solide ainsi que l'estimation des vitesses de formation des silicates et de corrosion du fer à travers les expériences simplifiées et recombinaisons a permis de montrer un bon accord entre les deux systèmes. Les calculs effectués dans cette partie impliquent un nombre non négligeable d'hypothèses. Leur utilisation pour une meilleure compréhension de l'effet du fer sur l'altération du verre CJ1 devra donc être couplée à d'autres résultats et éléments de la littérature.

### 1.3.2. Altération du verre simple CJ1(<sup>10</sup>B) à rapport surfacique $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$ de 1

Les expériences réalisées sur le verre CJ1(<sup>10</sup>B) et à pH tamponné ont permis pour la première fois de dissocier l'effet du fer de l'effet du pH. Les expériences de référence sans fer ont présenté un comportement à l'altération classique, avec l'instauration d'un régime de vitesse résiduelle au bout d'une quinzaine de jours. Cette diminution de la vitesse d'altération est favorisée lorsque les conditions de saturation par rapport au gel d'altération, en occurrence composé de SiO<sub>2</sub> pour le cas du verre CJ1, sont atteintes et qu'il y a rétroaction des espèces aqueuses et formation d'une pellicule d'altération qui joue un rôle de barrière diffusive [11-13].

Pour les expériences réalisées en présence de fer et à un rapport surfacique de 1, malgré des concentrations de Si en solution similaires à celles des expériences de référence et donc proches de la saturation par rapport à SiO<sub>2</sub>, aucune chute de vitesse n'est observée sur la durée des expériences. Ceci montre que la formation d'un gel d'altération protecteur dans ces expériences n'a pas été possible. Pour le verre simple CJ1, la seule espèce pouvant contribuer à la formation de ce gel est le Si. Il s'avère donc, qu'en présence de Fe, les conditions en solution ne sont pas favorables à la formation d'un gel protecteur en raison de la « mobilisation » des espèces H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> pour la formation des silicates de fer. Bien que ces silicates se forment notamment en surface du verre, la couche formée n'est pas assez dense pour être adhérente et ne peut pas être protectrice comme observé par MEB (figure 4-b). L'effet de la formation des silicates de fer opérerait alors selon le mécanisme connu sous le nom de « pompe à silicium » bien que certaines différences apparaissent avec les autres travaux y faisant mention [2-4,14]. En effet, dans la littérature, la consommation du Si est notamment décrite comme retardant la saturation de la solution en Si et empêche de ce fait la formation d'un gel dense et protecteur. La différence dans notre cas c'est que la consommation

du Si ne conduit pas à une chute de la concentration en Si qui pourrait retarder la saturation, mais semble complètement inhiber la formation du gel.

Une expérience comparable de la littérature est celle de Brossel [7], car ayant lieu également avec le verre CJ1. Dans ses conditions, l'apport du fer en solution sous forme de sel ( $\text{FeCl}_2$ ) n'a pas empêché la formation d'un gel suffisamment protecteur pour permettre un ralentissement de la vitesse après 150 jours d'altération. En comparant nos expériences à un rapport surfacique de 1 avec celles de Brossel, la principale différence paraît être le flux de cations ferreux arrivant au contact du verre. Dans les expériences de Brossel, le fer est ajouté en solution chaque 15 jours afin de maintenir la concentration en fer à une valeur de 10 mmol.  $\text{L}^{-1}$ . A la fin de son expérience, une quantité totale de 6,16 mmol de Fe a été ajoutée durant les 323 jours d'altération, soit 0,02 mmol.  $\text{jour}^{-1}$ . Dans notre cas, les 9 g de poudre de fer introduite au contact du verre conduisent à un relâchement de 0,15 mmol de Fe par jour (calculé à partir de l'estimation de la vitesse moyenne de corrosion du fer déterminée dans la partie (1.3.1.3)). La quantité de fer arrivant au contact du verre est donc 8 fois plus importante dans nos expériences. **Au travers de cette comparaison il apparaît que le flux de fer arrivant au contact du verre est un paramètre déterminant pour l'étude de l'effet du fer sur l'altération du verre.**

### 1.3.3. Effet du rapport surfacique fer/verre sur le mécanisme d'altération du verre

Le comportement de l'altération du verre issu des expériences CJ1( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-4 et CJ1( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-16 est très différent de celui observé pour l'expérience CJ1( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-1. La vitesse d'altération des verres est plus faible et chute au cours de l'expérience à un rapport surfacique  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$  de 4 et 16, ce qui n'est pas le cas de l'expérience à un rapport de 1. D'autre part, la PA formée au cours de l'expérience CJ1( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-1 paraît non adhérente au verre sain à l'inverse des PA identifiées pour les échantillons issus des expériences CJ1( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-4 et CJ1( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-16 qui apparaissent plus adhérentes et peuvent de ce fait être considérées comme potentiellement protectrices, expliquant les chutes de vitesses observées. Cette différence de comportement peut être expliquée par une différence du flux de fer selon les conditions opératoires. En introduisant une plus grande quantité de fer, la corrosion du fer fait augmenter le pH dès le premier mois à une valeur voisine de 9, favorable à la formation d'une couche de produit de corrosion protectrice, type magnétite [15]. Une fois formée, cette couche va engendrer une diminution de la cinétique de corrosion du fer et par conséquent une diminution du flux de fer arrivant au contact du verre. L'estimation des vitesses de corrosion du fer proposée dans la partie (1.3.1.3.) montre des vitesses plus faibles pour les expériences CJ1( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-4 et CJ1( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-16 que pour l'expérience CJ1( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-1, ce qui semble appuyer l'explication proposée. Par ailleurs, l'augmentation du pH pour les expériences

## Chapitre 5

CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 devrait aussi favoriser la formation de la magnétite par rapport aux silicates de fer ce qui confirme l'augmentation de la fraction d'oxydes de fer au sein des solides formés.

Le plus faible flux de fer arrivant au contact du verre et/ou la formation préférentielle de magnétite par rapport aux silicates va donc conduire à une diminution de la quantité de silicate de fer formée. Les plus faibles vitesses moyennes de formation des silicates pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 par rapport à l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 (partie 1.3.1.2.) semblent conduire à une diminution de la quantité de verre altéré et suggère que la PA formée pourrait être protectrice. Cette PA semble contenir du Fe pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 mais des analyses plus poussées de la PA seront nécessaires afin de voir comment le fer y est intégré et mieux comprendre la formation de cette couche.

Ainsi, la présence d'une plus grande proportion de poudre de fer au regard du verre a eu un effet « bénéfique » sur l'altération du verre, et ce à travers un effet indirect du pH sur le flux de fer. Le pH permet d'expliquer la plus faible altération du verre pour les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16 par rapport à l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 mais ne permet pas encore d'expliquer la différence de comportement entre les expériences réalisées à rapport 4 et 16.

Cet effet positif semble en effet décroître lorsqu'on passe d'un rapport surfacique  $S_{\text{fer}} / S_{\text{verre}}$  de 4 à 16. La plus grande quantité de verre altéré entre les expériences réalisées à un rapport de 4 et celle réalisées à un rapport de 16 semble mettre en évidence le fait qu'un autre paramètre intervient lors de cette interaction entre le verre et le fer. Pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16, le pH atteint des valeurs beaucoup plus élevées que celui des autres expériences (Figure 1-a). Dans ces conditions, la vitesse d'altération du verre est deux fois plus importante que celle observée lors de l'expérience au rapport 4. Cette augmentation de l'altération du verre pourrait être expliquée par une augmentation du mécanisme d'hydrolyse du réseau vitreux à pH 10 [22]. La plus grande quantité de Si relâchée conduirait à une augmentation de la vitesse d'altération des silicates de fer formés, ce qui expliquerait la différence entre les expériences CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-4 et CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-16.

Ces expériences mettent en évidence l'existence d'un pH optimal, qui conduit à une limitation de la formation des silicates de fer formés à travers la diminution du flux de fer ou à travers la formation préférentielle d'oxyde de fer par rapport aux silicates mais au-delà de ce pH, le mécanisme d'hydrolyse devient plus important, conduisant à des vitesses d'altération du verre plus importante.



## Chapitre 5

Ce pH optimal semble lié aux processus conduisant d'une part aux silicates de fer, d'autre part aux oxydes de fer. Lorsque le pH augmente, les oxydes et notamment la magnétite, sont favorisés [16-17]. Lorsque le pH augmente, la vitesse de corrosion du fer tend à diminuer. Ces deux constatations concordent. Une augmentation du pH doit conduire à (1) modifier la formation des silicates de fer, cause majeure de l'accélération de l'altération des verres, et (2) diminuer le flux de fer dissous susceptible de réagir avec les silicates. Lorsqu'une couche protectrice d'oxyde recouvre le métal et contrôle la cinétique de corrosion, la vitesse de dissolution de l'oxyde pourrait alors contrôler le flux de fer relâché en solution et par suite la vitesse d'altération des verres.

### 1.4. Conclusions

Les expériences réalisées sur le verre CJ1 à différents rapports surfaciques ont mis en évidence la complexité des mécanismes intervenant lors de l'altération du verre en présence de fer. Quand les rapports surfaciques entre le verre et le fer sont égaux à 1, le verre s'altère à une vitesse très importante sans diminuer au cours du temps. Ceci est dû à une vitesse importante de formation des silicates de fer, qui « mobilisent » le Si relâché par l'hydrolyse du réseau vitreux du verre et empêchent donc la formation d'un gel protecteur.

En revanche, quand la surface du fer mis en contact avec le verre est 4 et 16 fois plus importante que celle du verre, la vitesse d'altération chute après ~50 jours d'altération. Quand le rapport surfacique entre le fer et le verre est de 4, la corrosion du fer contrôle le pH du milieu et conduit à des conditions de solutions favorables à la formation d'une couche de produits de corrosion à la surface du fer conduisant à la diminution du flux de fer arrivant au contact du verre. Des pH plus élevés semblent également favoriser la formation d'oxydes de Fe au détriment des silicates de fer. Ceci conduit à une plus faible vitesse de formation des silicates ce qui permet au gel de se former conduisant ainsi à une chute de la vitesse d'altération. En revanche, à un rapport surfacique de 16, le pH atteint une valeur de 10. Dans ces conditions, l'altération du verre est deux fois plus importante que celle à 4. L'explication proposée pour cette ré-augmentation est que le pH conduit à une augmentation de l'hydrolyse du réseau vitreux qui entretient des vitesses d'altération plus importantes, mais qui restent néanmoins plus faibles que celle atteinte à rapport 1. La figure 13 présente schématiquement les mécanismes proposés.

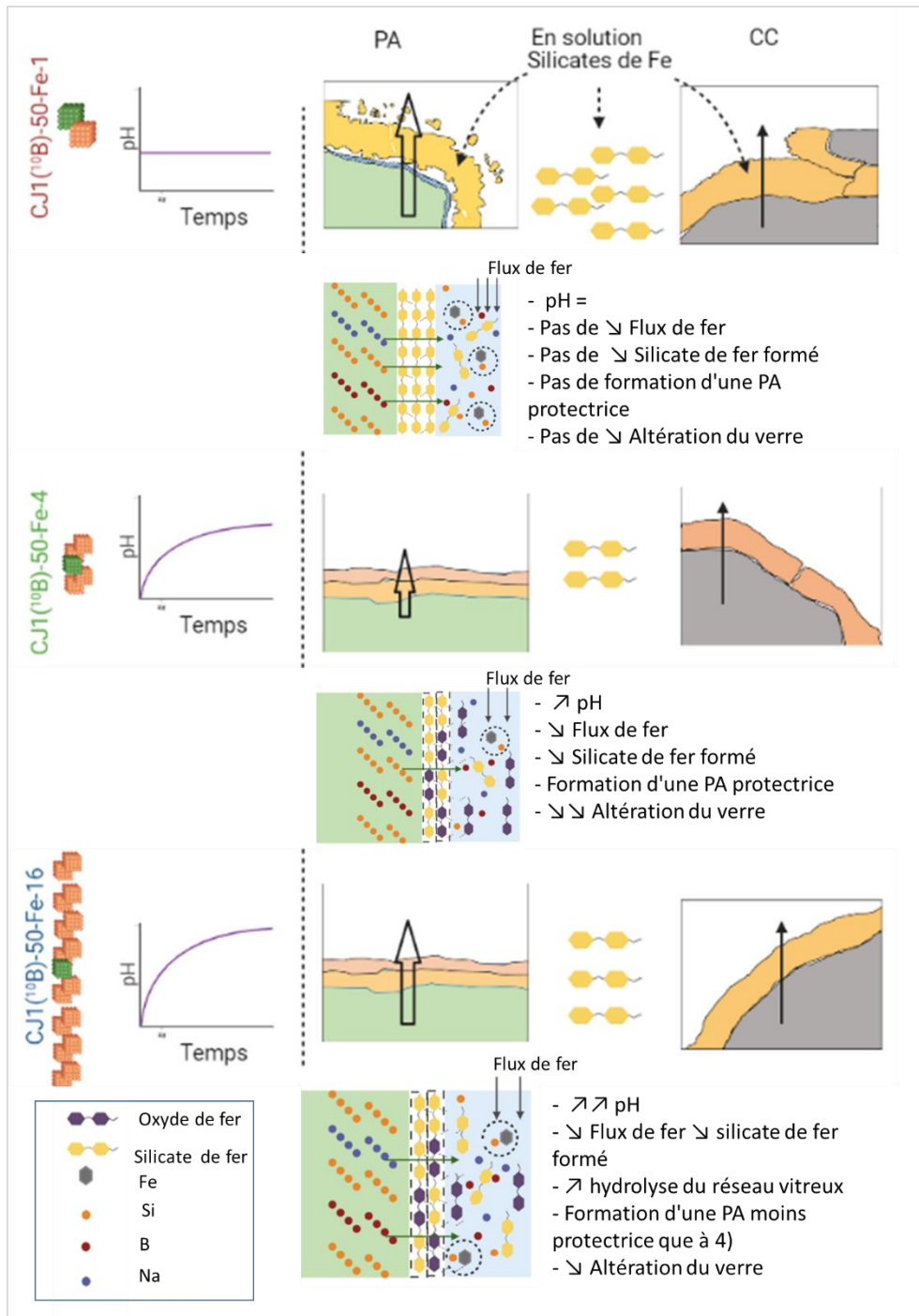


Figure 13. Schéma synthétisant les différents processus mis en jeu lors de l'altération du verre CJ1(10B) en présence de fer à différents rapports surfaciques  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$ .

## 2. Cinétique d'altération du verre ISG(10B) en présence de fer

### 2.1. Analyses de solutions et cinétiques d'altération

L'objectif des expériences réalisées sur le verres ISG(10B) est de vérifier le comportement d'un verre plus représentatif du verre nucléaire SON68 en présence de fer. De la même manière que pour l'ensemble des expériences réalisées dans cette étude, le pH a été tamponné à une

## Chapitre 5

valeur de  $8,2 \pm 0,1$  à l'aide d'un tampon borate ( $\text{NaOH}$   $0,2 \text{ mol. L}^{-1}$  et  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ ). L'expérience ISG( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-1 a été réalisée avec un rapport surfacique  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$  de 1 et sera donc principalement comparée à l'expérience CJ1( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-1.

Les analyses des solutions issues des expériences d'altération du verre ISG( $^{10}\text{B}$ ) en présence de fer (ISG( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-1) et de celle de référence sans fer (ISG( $^{10}\text{B}$ )-50-blanc) montrent que le pH se maintient à une valeur relativement proche de la valeur cible  $8,2 \pm 0,1$  jusqu'à 80 jours d'altération. Ensuite, une augmentation du pH jusqu'à une valeur de 8,5 est observée pour l'expérience ISG( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-1 (Figure 14-a). Malgré cette augmentation, le pH reste comparable à celui de l'expérience de référence ISG ( $^{10}\text{B}$ ) -50-blanc et aussi à celui de l'expérience CJ1( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-1 (Figure 1-a). La comparaison des pertes de masse normalisées en bore montre une augmentation de l'altération du verre ISG( $^{10}\text{B}$ ) en présence de fer (Figure 14-b) mais qui est beaucoup moins importante que pour celle du verre CJ1( $^{10}\text{B}$ ) (Figure 14-c). En effet, pour un rapport surfacique  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$  de 1 la fraction de verre altérée est de 63 % pour le verre CJ1( $^{10}\text{B}$ ) mais seulement 5 % pour l'ISG( $^{10}\text{B}$ ). De plus, contrairement à l'expérience CJ1( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-1 où la vitesse ne décroît pas de manière significative pendant la durée de l'essai, les pertes de masse normalisées en bore de l'expérience ISG( $^{10}\text{B}$ )-50-Fe-1 évoluent peu à partir de 62 jours d'altération. Ceci indique une diminution de la vitesse d'hydrolyse du réseau vitreux corrélée à la formation d'une pellicule d'altération protectrice qui limiterait le transport des éléments issus du verre [8]. Les faibles valeurs de pertes de masses normalisées associées aux éléments Si, Zr et Al (Figure 14-b) indiquent l'incorporation de ces éléments au sein de la pellicule d'altération (gel et phases secondaires). En effet, pour le verre ISG, les éléments Al et Zr sont peu solubles et donc la condensation du silicium est favorisée autour de ces espèces [18-19] ce qui contribue à l'amélioration des propriétés protectrices de la pellicule d'altération. Pour le verre ISG, le Ca participe également à la formation de cette pellicule en tant que compensateur de charge pour Al ( $\text{AlO}_4^-$ ) et Zr ( $\text{ZrO}_6^{2-}$ ) [20-21]. Néanmoins, dans la présente étude, les pertes de masses normalisées en Ca montrent une faible rétention de cet élément dans la pellicule d'altération aussi bien pour l'expérience d'altération en présence de fer que pour l'expérience de référence (Figure 14-b). Ceci pourrait être expliqué par la présence importante de Na dans la solution provenant du tampon borate et qui pourrait se substituer au Ca en tant que compensateur de charge dans la pellicule d'altération [20]. Les travaux de Collin [23] ont confirmé que la présence d'alcalins en solution pouvait changer le cation compensateur de charge au sein de la pellicule d'altération. Enfin, les concentrations en Si et en Fe suivent un comportement similaire avec une première phase d'augmentation suivie par une diminution des concentrations en solution (Figure 14-d) ce qui pourrait indiquer la formation attendue de silicates de fer. La différence avec l'expérience CJ1( $^{10}\text{B}$ ) apparaît également au niveau de l'évolution de  $[\text{Si}]$  : elle se maintient à une valeur voisine de 6 mmol.

## Chapitre 5

$L^{-1}$  pour l'expérience d'altération du verre CJ1( $^{10}B$ ) alors qu'elle ne dépasse jamais la valeur de 0,6 mmol.  $L^{-1}$  pour l'expérience ISG( $^{10}B$ ).

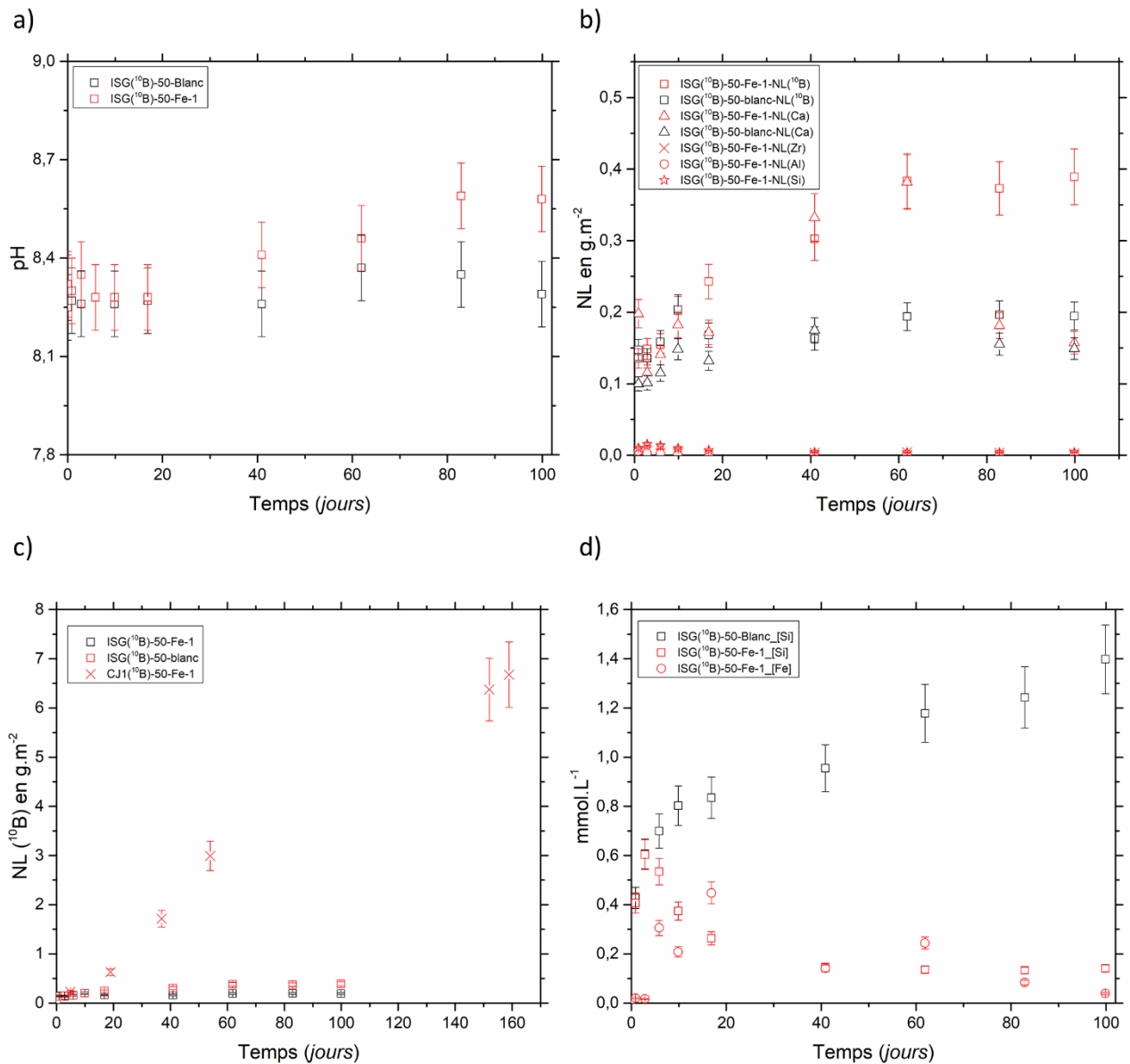


Figure 14. Evolution du pH (a), des pertes de masses normalisées en B, Ca, Zr, Al et en Si pour les expériences d'altérations du verre ISG( $^{10}B$ ) en présence de fer (b), comparaison des pertes de masses au bore pour les expériences du verre ISG( $^{10}B$ ) et CJ1( $^{10}B$ ) (c) et évolution des [Si] et des [Fe] (d).

Le pH moyen, la concentration en Si moyenne ainsi que les pourcentages de verres altérés, et les épaisseurs équivalentes des pellicules d'altération calculées pour la dernière échéance des expériences décrites dans cette partie sont rassemblés dans le tableau 6. Les valeurs relatives à l'expérience CJ1( $^{10}B$ )-50-Fe-1 y sont également reportées afin de faciliter la comparaison entre ces deux expériences.

Tableau 6 : Valeurs des  $pH_{moyen}$ , des  $[Si]_{moyen}$ , des pourcentages de verres altérés, des épaisseurs équivalentes de verre altéré et des vitesses moyennes de verre altéré calculés pour la dernière échéance.

Expériences	$pH_{moyen}$	$[Si]_{moyen}$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	Pourcentage de verre altérés	Épaisseur équivalente ( $\mu m$ )	Vitesse moyenne (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )
ISG( <sup>10</sup> B)-50-blanc	8,3 $\pm$ 0,1	0,9 $\pm$ 0,1	2 %	0,08	2 10 <sup>-3</sup>
ISG( <sup>10</sup> B)-50-Fe-1	8,4 $\pm$ 0,1	0,3 $\pm$ 0,03	5 %	0,17	4 10 <sup>-3</sup>
CJ1( <sup>10</sup> B)-50-Fe-1	8,4 $\pm$ 0,1	6,4 $\pm$ 0,4	63 %	2,7	4,2 10 <sup>-2</sup>

## 2.2. Caractérisations du solide en fin d'expériences

La figure 15 présente les observations par MEB réalisées sur les poudres de verre et de fer issues des expériences ISG(<sup>10</sup>B)-50-blanc et ISG(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 récupérées à la fin des expériences d'altération. Les grains de verre issus de l'expérience de référence (Figure 15-a) présentent une surface lisse en accord avec la faible fraction de verre altéré pour cette expérience. Aucune pellicule d'altération n'est détectée via les observations en coupe transverse polie de ces mêmes grains (Figure 15-b).

Les grains de verre et de fer issus de l'expérience ISG(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1 apparaissent à l'inverse recouverts d'une phase filamenteuse (Figure 15-c). Au travers des observations en coupe, les couches formées en surface des grains de verre (PA) et de fer (CC) apparaissent constituées de deux parties distinctes, et présentent toutes les deux une épaisseur moyenne de 1  $\mu m$  (Figure 15-d). Que ce soit en surface des grains de verre ou des grains de fer, les parties externes (les plus éloignées du verre et du fer sain) présentent une brillance plus élevée, et apparaissent moins denses que les parties internes. Les faibles épaisseurs de chacune de ces parties ne sont pas suffisantes pour permettre une analyse par EDS localisée dans chaque partie. Cependant, une analyse globale montre la présence de Na, Si et de Fe au sein de la CC et la présence de Na, Si, Fe, Al et Ca au sein de la PA. La partie externe pourrait être formée d'un mélange d'oxyde de fer et de silicate de fer, qui incorporerait du Al et du Ca provenant du verre. La partie interne du côté du verre est d'une épaisseur moyenne de 0,5  $\mu m$  et pourrait correspondre au gel d'altération.

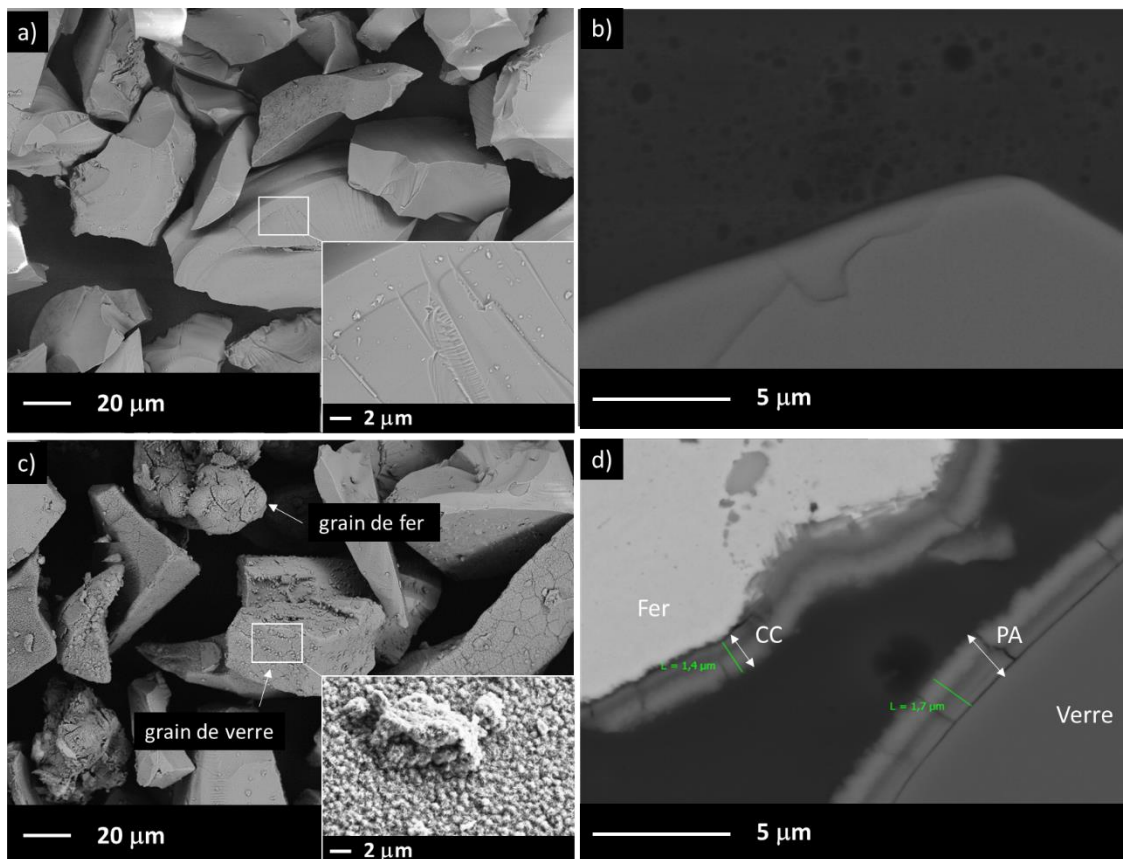


Figure 15. Images MEB des grains de verres altérés issus de l'expérience ISG<sup>(10B)</sup>-50-blanc en observation directe (a) et en coupe (b) et des grains de verre et de fer altérés issus de l'expérience ISG<sup>(10B)</sup>-50-Fe-1 en observation directe (c) et en coupe (d). PA : pellicule d'altération, CC : couche de corrosion.

La similitude entre les parties externes des CC et des PA est confirmée par les analyses XPS qui mettent en évidence la présence d'oxydes et de silicates de fer (Figure 16). L'analyse du niveau 2p du Fe permet de montrer que ~40% du Fe est intégré au sein d'une phase d'oxydes et que ~60 % est présent sous forme de silicates, que ce soit en surface des CC et des PA. Au sein des précipités formés en solution, les analyses montrent une présence majoritaire du Fe sous forme d'oxydes. En ce qui concerne le degré d'oxydation du Fe dans les silicates, le Fe apparaît majoritairement au degré d'oxydation +II au sein des silicates, ce qui suggère la présence d'une smectite trioctaédrique, comme c'est le cas pour les expériences simplifiées Fe-Si et les expériences d'altération du verre CJ1<sup>(10B)</sup> en présence de fer.

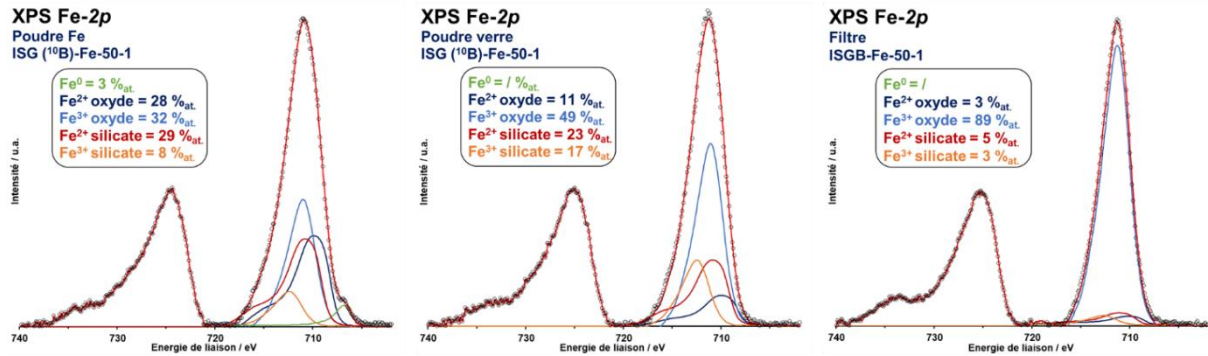


Figure 16. Spectre XPS des échantillons issus des expériences d'altération du verre ISG(10B).

Les analyses DRX confirment la présence d'une smectite trioctaédrique avec les pics (001) et (060) respectivement à 11,7 Å (3,39 °) et à 1,52 Å (26,42 °) (Figure 17). Le pic à 15,49 ° est également détecté sur les analyses réalisés pour le verre CJ1 et peut être attribuée à une des harmoniques de la d(001). En conclusion, si les silicates de fer formés pour les expériences CJ1(10B) et ISG(10B) sont de même nature (des smectites trioctaédriques) la présence de Al et de Ca mise en évidence par analyse EDS au sein de la PA pourrait indiquer la formation d'un silicate de Fe incorporant aussi ces deux éléments durant l'expérience en présence du verre ISG(10B). En effet, Al peut s'insérer dans les silicates en se substituant au Si en site tétraédrique ou au Fe en site octaédrique. Quant au Ca, il peut s'insérer dans l'espace interfoliaire en tant que compensateur de charge [10].

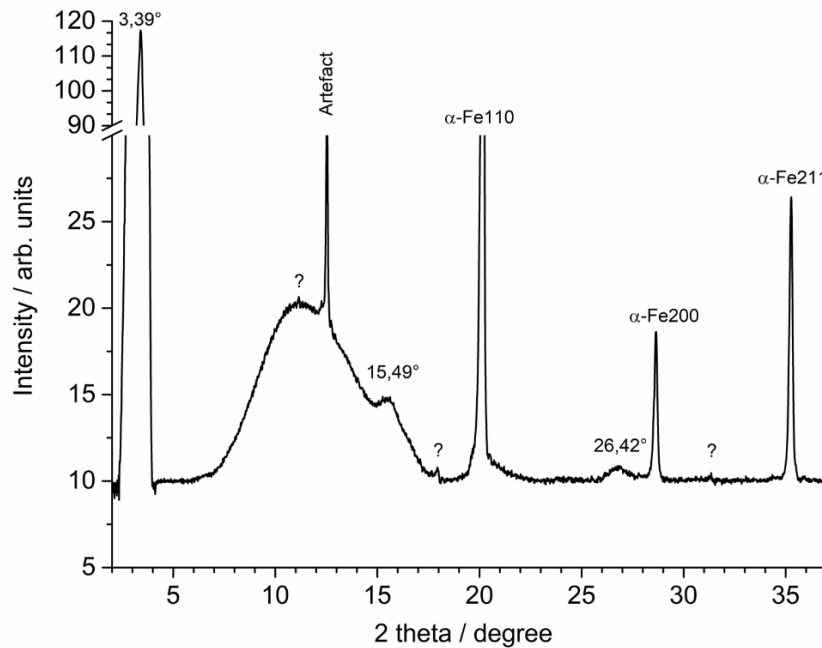


Figure 17. Diffractogramme des rayons X des particules en suspension récupérées par filtration à partir de l'expérience ISG(10B)-50-Fe-1.

### 2.3. Discussion et comparaison des résultats obtenus pour le verre ISG(<sup>10</sup>B) et le verre CJ1(<sup>10</sup>B)

Comme pour les expériences sur le verre CJ1(<sup>10</sup>B), les expériences réalisées sur le verre ISG(<sup>10</sup>B) et à pH tamponné ont permis de dissocier l'effet du fer de l'effet du pH sur l'altération du verre. L'augmentation de la vitesse d'altération observée est bien due à la présence de fer, et non pas au seul pH. Cependant, la comparaison entre les expériences sur les verres CJ1(<sup>10</sup>B) et ISG(<sup>10</sup>B) au même  $S_{\text{verre}}/V$  (50 cm<sup>-1</sup>) et au même rapport surfacique  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$  montre des comportements très différents. Le pourcentage de verre altéré s'élève à 63% pour le verre CJ1(<sup>10</sup>B) alors qu'il ne dépasse pas 5% pour le verre ISG(<sup>10</sup>B). Cette différence de comportement à l'altération témoigne de l'importance des effets de composition.

Pour l'expérience CJ1(<sup>10</sup>B)-50-Fe-1, les caractérisations du solide ont mis en évidence la formation d'une épaisse PA en surface du verre de 3 µm d'épaisseur. Cette PA est formée exclusivement de silicate de fer type smectite trioctaédrique, est non adhérente au verre sain ce qui indique son caractère non protecteur, en accord avec les fortes fractions de verre altérées pour cette expérience. La PA formée en surface des grains de verre ISG(<sup>10</sup>B) altérés en présence de fer est à l'inverse plus fine (1 µm d'épaisseur) et paraît adhérer au verre sain. De plus, cette PA est constituée d'une double couche, une partie interne qui correspondrait au gel d'altération et une partie externe formée d'un mélange de 60% de silicate de fer et de 40 % d'oxyde de fer. Les silicates de fer identifiés aussi bien dans les expériences ISG(<sup>10</sup>B) que CJ1(<sup>10</sup>B) sont de type smectite trioctaédrique. Cependant, la présence de Al et de Ca au sein du verre ISG peut conduire à un silicate incorporant en plus ces deux éléments.

Pour le cas du verre CJ1(<sup>10</sup>B), la formation des silicates de fer semble inhiber la formation d'un gel protecteur et maintenir la vitesse d'altération à une valeur constante durant toute la durée de l'expérience. Pour le verre ISG, la formation des silicates de fer n'empêche pas la formation d'un gel protecteur qui contribue à la chute de vitesse observée. La principale différence entre ces deux verres provient de la présence des éléments Al et Zr en tant que formateurs de réseau dans le verre ISG. Al et Zr sont connus pour participer à la structure du gel d'altération en contribuant à en constituer l'ossature ce qui bien sûr favorise par la suite le développement du gel. Ce processus n'a pas lieu dans le cas du verre CJ1, uniquement composé de Na, B et de Si où le Si potentiellement formateur du gel est parallèlement engagé dans la formation des silicates de fer.

Les mécanismes déduits des expériences réalisées sur le verre simple à trois oxydes ne sont donc pas transposables pour un verre plus complexe à six oxydes en raison de la différence de composition de ces deux verres. La présence de formateurs de réseau tel qu'Al ou Zr pour le verre ISG favorise la formation d'un gel protecteur, permettant donc une meilleure résistance



du verre ISG à la présence de fer. Une synthèse des différents processus proposés est présentée dans la figure 18.

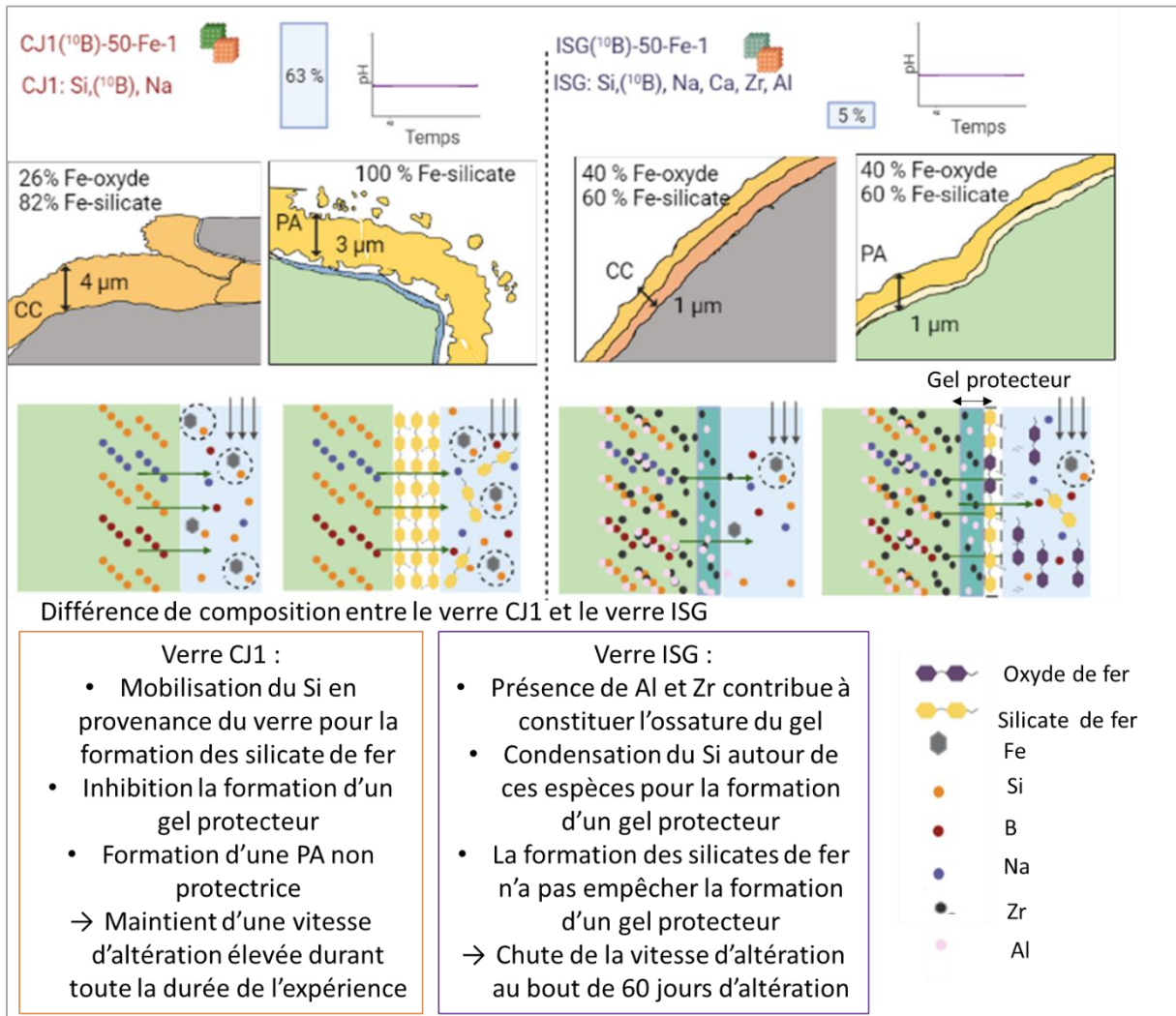


Figure 18. Schéma synthétisant la différence des mécanismes ayant lieu lors de l'altération du verre CJ1(10B) et du verre ISG(10B).

### 3. Conclusions

Les expériences d'altération réalisées dans ce chapitre avaient pour objectif d'apporter de nouveaux éléments de compréhension relatifs à l'effet du fer sur l'altération du verre. Les résultats obtenus montrent, en accord avec la littérature, une augmentation de l'altération du verre en présence de fer par rapport aux expériences de référence sans fer. Les expériences à pH tamponné ont également permis de confirmer que l'augmentation de l'altération observée est bien due au fer et non pas au seul effet du pH.

Bien que les systèmes étudiés soient simples par rapport au système réel, les expériences ont mis en évidence la complexité des mécanismes intervenant lors de l'altération du verre en présence de fer. En effet, selon les conditions opératoires, l'« amplitude » de l'effet du fer sur l'altération apparaît fortement varier d'une expérience à une autre.

Si la présence de fer à un rapport surfacique de  $S_{\text{fer}}/S_{\text{verre}}$  de 1 semble avoir un effet très négatif sur l'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B) en augmentant son altération de plus d'un ordre de grandeur, le verre ISG semble mieux résister à la présence de fer. L'altération du verre ISG(<sup>10</sup>B) augmente d'un facteur 2, et une chute de vitesse associée à la formation d'une pellicule d'altération protectrice est mise en évidence. La présence de formateurs de réseau au sein de l'ISG rend possible la formation d'un gel protecteur malgré la formation des silicates de fer.

Par ailleurs, l'effet du fer sur l'altération du verre semble également dépendre du flux de fer arrivant au contact du verre sur les cinétiques d'altération. La diminution du flux de fer conduit à une diminution de la vitesse de formation des silicates de fer et permet de ce fait au gel d'altération de se former. Les expériences réalisées dans cette étude ont mis en évidence que le flux de fer dépend principalement du pH, paramètre également déterminant dans la compréhension des mécanismes intervenant lors des interactions entre le verre et le fer. En effet, si l'augmentation du pH a une valeur de 9 conduit à une limitation du flux de fer et par conséquent a eu un effet bénéfique sur l'altération du verre, l'augmentation du pH à 10 à l'inverse favorise l'hydrolyse du réseau vitreux et ré-augmente l'altération du verre.

Ainsi, la présence de fer conduit certes à une augmentation de l'altération du verre mais cette augmentation est limitée par trois paramètres principaux (Figure 19) :

- La composition du verre
- Le flux de fer associée à la cinétique de corrosion du métal (elle-même liée au pH)
- Le pH

Ainsi, une meilleure quantification des flux de fer arrivant au contact du verre ne pourra être obtenue qu'en précisant les mécanismes de corrosion du fer en présence des espèces issues de l'altération des verres. Il semble notamment nécessaire de déterminer la nature des

produits de corrosion et le caractère protecteur des couches qu'ils forment à la surface du métal, en fonction du pH et de la teneur en espèces silicates. Il sera alors possible de mieux « situer » l'effet qu'aura le fer provenant des aciers du colis de stockage sur le verre de la matrice de confinement.

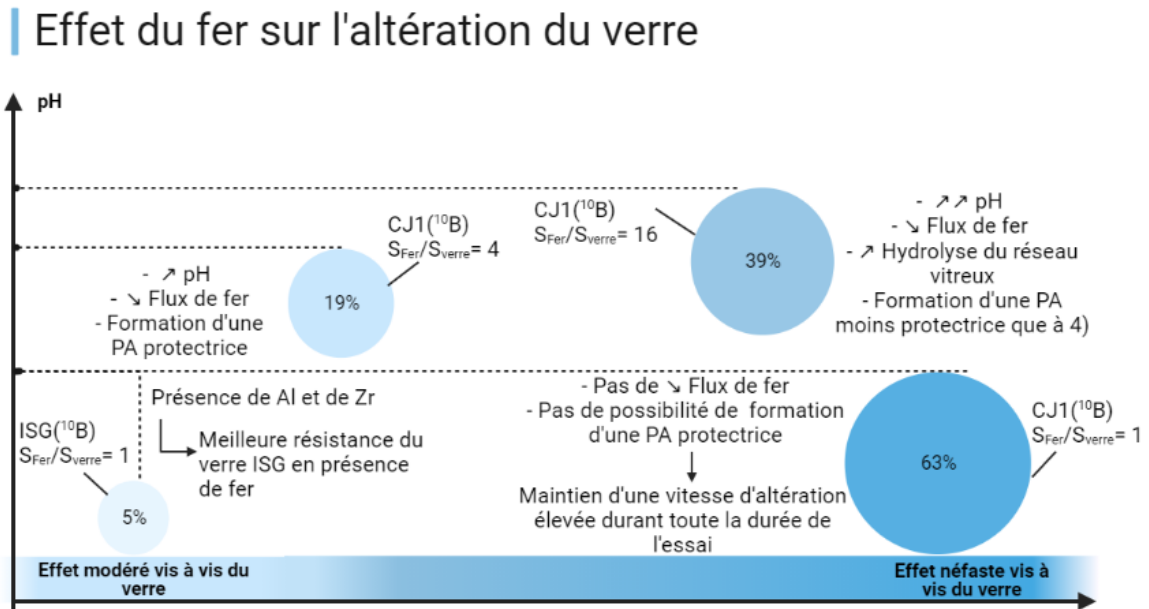


Figure 19 : Synthèse des différents points dégagés à partir des expériences d'altération du verre CJ1(<sup>10</sup>B) et du verre ISG(<sup>10</sup>B) en présence du fer. Les résultats issus de chaque expérience sont présentés en fonction de l'amplitude de l'effet du fer et du pH. Les pourcentages correspondent aux pourcentages de verres altérés.

## Références

- [1] De Combarieu, M.L. Schlegel, D. Neff, E. Foy, D. Vantelon, P. Barboux, S. Gin, Glass–iron–clay interactions in a radioactive waste geological disposal: an integrated laboratory scale experiment. *Appl. Geochem.* 26 (2011) 65–79. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.004>.
- [2] E. Burger, D.Rebiscoul, F.Bruguier, M.Jublôt, J.E. Lartigue, S.Gin, Impact of iron on nuclear glass alteration in geological repository conditions : A multiscale approach, *Appl. Geochem.* 31 (2013) 159-170. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.016>.
- [3] 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>.
- [4] C. Carrière, D. Neff, E. Foy, C. Martin, Y. Linard, N. Michau, J. Dynes, P. Dillmann, Influence of iron corrosion on nuclear glass alteration processes: nanoscale investigations of the iron-bearing phases, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 52 (sup1) (2017) 166-172. DOI:10.1080/1478422X.2017.1306962.
- [5] M. L. Schlegel, C. Martin, F. Brucker, C. Bataillon, C. Blanc, M. Chorro, P. Jollivet, Alteration of nuclear glass in contact with iron and claystone at 90 °C under anoxic conditions: Characterization of the alteration products after two years of interaction, *Appl. Geochem.* 70 (2016) 27-42. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.04.009>.
- [6] 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. Geochem.* 82 (2017) 119-133. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.04.010>.
- [7] M. Brossel, L. Marchetti, P. Jollivet, M. L. Schlegel, About the role of iron on glass alteration kinetics: implications for nuclear waste disposal, *Journal of Nuclear Material* (2021), submitted.
- [8] I. Ribet, N. Godon, Altération par l'eau des verres borosilicatés-Exemple des verres nucléaires, In : *Techniques de l'ingénieur. Référence COR450 V1 Paris, Techniques de l'ingénieur* (2014).
- [9] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry of Silica.* John Wiley & Sons Inc 1979.
- [10] F. Bergaya, G. Lagaly, General Introduction: Clays, clay minerals, and clay science, in: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science – 2nd edition – Part A: Fundamentals*, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 1-21.
- [11] C. Jégou, S. Gin, F. Larché, Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate, *J. Nucl. Mater.* 280 (2000) 216-229. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00039-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00039-8).
- [12] D. Rebiscoul, F. Rieutord, F. Ne, P. Frugier, R. Cubitt , S. Gin, Water penetration mechanisms in nuclear glasses by X-ray and neutron reflectometry, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 2221–2230. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.03.002>.

- [13] P. Frugier, S. Gin, Y. Minet, T. Chave, B. Bonin, N. Godon, J.-E. Lartigue, P. Jollivet, A. Ayral, L. De Windt, G. Santarini, SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model, *J. Nucl. Mater.* 380 (2008) 8-21. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.044>.
- [14] 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. Geochem.* 58 (2015) 26-37. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.018>.
- [15] C. Bataillon, F. Bouchon, C. Chainais-Hillairet, C. Desgranges, E. Hoarau, F. Martin, S. Perrin, M. Tupin, J. Talandier, Corrosion modelling of iron based alloy in nuclear waste repository, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4451-4467. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.087>.
- [16] M. Robineau, A. Romaine, R. Sabot, M. Jeannin, V. Deydier, S. Necib, Ph. Refait, Galvanic corrosion of carbon steel in anoxic conditions at 80°C associated with a heterogeneous magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) / mackinawite ( $\text{FeS}$ ) layer, *Electrochimica Acta*, 255 (2017) 274-285. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.183>.
- [17] Ph. Refait, A. Géhin, M. Abdelmoula, J.M. Génin, Coprecipitation thermodynamics of iron(II-III) hydroxysulphate green rust from Fe(II) and Fe(III) salts, *Corrosion Science*, 45 (2003) 656-676. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00138-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00138-5).
- [18] N. Rajmohan, P. Frugier, S. Gin, Composition effects on synthetic glass alteration mechanisms: Part 1. Experiments. *Chem. Geol.* 279 (2010) 106-119. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.10.010>.
- [19] P. Frugier, Y. Minet, N. Rajmohan, N. Godon, S. Gin, Modeling glass corrosion with GRAAL, *npj Mater. Degrad.* 2 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0056-z>.
- [20] T. Chave, P. Frugier, S. Gin, A. Ayral, Glass-water interphase reactivity with calcium rich solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75 (2011) 4125-4139. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.05.005>.
- [21] M. Debure, P. Frugier, L. De Windt, S. Gin, Borosilicate glass alteration driven by magnesium carbonates, *J. Nucl. Mater.* 420 (2012) 347-361. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.09.032>.
- [22] S. Gin, J.P. Mestre, SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. *J. Nucl. Mater.* 295 (2001) 83-96. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00434-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00434-2).
- [23] M. Collin, *Géochimie en milieu nanoporeux : Application aux verres nucléaires*. Doctorat, Université de Montpellier (2018).





## **Conclusions et perspectives**

Cette étude avait pour objectif d'apporter de nouveaux éléments de compréhension sur les mécanismes régissant les interactions entre le verre de confinement et l'acier du colis de stockage. De nombreux travaux se sont intéressés à cette même problématique en privilégiant des systèmes d'études « intégraux » et proches des conditions réelles de stockage. Dans cette étude, nous avons choisi de simplifier les systèmes expérimentaux afin d'essayer de mieux caractériser les différents mécanismes siégeant à chaque interface.

Les différents travaux réalisés depuis plus d'une dizaine d'années pour comprendre l'effet du fer sur l'altération du verre ont permis de mettre en évidence plusieurs mécanismes liés à cette interaction. Il est admis par la communauté scientifique que la présence de fer induit une augmentation de l'altération du verre notamment via un mécanisme de formation de silicates de fer. L'étude bibliographique réalisée a permis de dégager trois principaux constats :

- A défaut d'expériences de références adéquates, une réelle « quantification » de l'effet du fer n'a pas été possible. De plus, dans la majorité des études réalisées, la vitesse d'altération du verre finit par être ralentie par la formation d'une couche passivante ce qui indiquerait un certain « seuil » d'influence du fer sur l'altération du verre.
- L'altération simultanée du verre et du fer dans le même milieu implique vraisemblablement une rétroaction des éléments issus du verre sur la corrosion du fer. La manière dont ces éléments, et en occurrence le silicium, influence la corrosion du fer pourrait avoir une conséquence sur le flux de fer arrivant au contact du verre et modifier ainsi son effet sur l'altération du verre.
- La dissociation de l'effet du fer d'un effet pur de pH sur l'altération du verre n'a pas encore été possible.

L'objectif de cette thèse a donc été de contribuer à la compréhension des mécanismes régissant les interactions verre/fer en solution aqueuse en adoptant une démarche en deux temps. Cette démarche a consisté à une simplification du système réel et complexe « verre-acier-solution altérante » en systèmes d'études modèles. D'abord à travers des expériences de corrosion d'une poudre de fer dans des solutions de  $H_4SiO_4$  (*système simplifié* : chapitre 3 et 4), ensuite en complexifiant le système en présence d'un verre simple à 3 oxydes (verre CJ1), puis d'un verre complexifié à 6 oxydes (verre ISG) (*système recombinaison* : chapitre 5). Une de nos préoccupations aura été de garantir des conditions physico-chimiques identiques, sinon proches, entre les différents systèmes étudiés.



*Système simplifié : Expériences Fe-Si*

Les expériences du système simplifié ont été mises en place de manière à éviter la variation simultanée de plusieurs paramètres. Seul le paramètre dont on cherche à étudier l'effet varie ; ce paramètre est la concentration en Si. Grâce au couplage entre caractérisations du solide, analyses de solution et calcul de bilan de matière, les expériences de corrosion du fer en solutions de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  à différentes concentrations et à pH tamponné à  $\approx 8,1$  ont permis de mieux comprendre l'effet de Si sur la corrosion du fer (Chapitre 3). La corrosion du fer dans les solutions siliceuses a conduit à la formation de phases d'oxydes de fer et de silicates de fer, à la fois à la surface des grains de fer et en solution. L'augmentation de la concentration en Si a conduit à une augmentation de la quantité de silicate de fer formé mais n'a pas eu pour conséquence une augmentation de la quantité de fer corrodé dans les configurations expérimentales étudiées. L'accumulation de silicates de fer à la surface du métal, composés connus pour former des couches plutôt poreuses et non passives, semble permettre à terme une limitation des échanges entre la solution et le métal et agir ainsi comme une barrière diffusive qui conduirait à une diminution de la vitesse de corrosion du fer. Ceci est d'ailleurs en accord avec différentes études de la corrosion de fer en présence d'argilite, où des silicates de fer sont également impliqués [1, 2, 3].

La cinétique de formation des silicates de fer lors des expériences de corrosion du fer en présence de Si a ensuite été investiguée dans une gamme de pH allant de 7,5 à 10,1 (chapitre 4). Cette étude a montré qu'un mécanisme complexe de germination-croissance est à l'origine de la formation des silicates de fer formé, faisant intervenir les espèces dissoutes mais aussi les oxydes de fer formés à la surface du métal. Bien que le mécanisme global de formation des silicates de fer paraisse complexe, la cinétique du processus s'est avérée assez simple. Pour les données expérimentales obtenues à  $\text{pH} \approx 7,5$  et  $\text{pH} \approx 8,1$ , la cinétique observée après la période d'incubation a pu être correctement reproduite avec un modèle simplifié, qui ne prend en compte que la croissance des germes de silicates de fer à partir d'espèces dissoutes. Toutefois, ce modèle n'a pas réussi à reproduire les résultats obtenus à  $\text{pH} \approx 10,1$ . D'autres investigations sont donc nécessaires afin de mieux rendre compte de l'influence de la germination mais aussi d'extrapoler le modèle à une gamme de pH plus large. Ceci permettra de proposer un modèle plus robuste, qui pourrait constituer un moyen précieux pour prédire la vitesse de formation des silicates de fer formés lors des expériences d'altération de verre en présence de fer.

*Système recombinaison : Expériences verre-fer*

Les expériences verre/fer de cette étude s'inscrivent dans la continuité des chapitres 3 et 4 afin de pouvoir confronter les résultats obtenus dans chacun des systèmes ; simple et

## *Conclusions et perspectives*

recombiné. Les caractérisations du solide réalisées sur les phases secondaires formées lors des expériences recombinaées ont mis en évidence la formation d'une smectite trioctaédrique comme pour les expériences simplifiées. Réalisées à pH tamponné, la comparaison avec les expériences de référence sans fer a permis de montrer pour la première fois que l'augmentation d'altération du verre observée en présence de fer est bien due au fer et non au pH, aussi bien pour le verre CJ1(<sup>10</sup>B) que pour le verre ISG(<sup>10</sup>B). Si le fer paraît avoir une influence sur ces deux verres, l'amplitude n'est pas comparable. En présence d'une même surface de fer, égale à celle du verre et à un même pH, le verre CJ1(<sup>10</sup> B) s'altère environ dix fois plus vite qu'en l'absence de fer, alors que le verre ISG(<sup>10</sup>B) s'altère seulement deux fois plus vite. En plus de cette différence d'amplitude, les deux verres altérés en présence de fer présentent des régimes d'altération différents. Pour le verre ISG(<sup>10</sup>B) l'altération du verre est ralentie au bout de 60 jours d'expériences, mais pas pour le verre CJ1(<sup>10</sup>B) ou aucun ralentissement n'est observé durant les 159 jours d'expériences. La comparaison de ces deux verres semble indiquer que l'effet du fer est fortement dépendant de la composition initiale du verre. En effet, l'altération du verre ISG(<sup>10</sup>B) est ralentie par la formation d'une couche passivante (ou gel) formée par départ préférentiel des espèces mobile (Na, B, Ca), suivi d'une réorganisation du réseau vitreux résiduel. La présence d'éléments peu solubles dans le verre ISG tel que Zr et Al favorise la formation du gel qui va croître et se réarranger autour de ces éléments favorisant ses propriétés passivantes. Le verre CJ1(<sup>10</sup>B) est un verre ne contenant que trois éléments : le bore, le sodium et le silicium. Le B et le Na sont totalement hydrolysés en raison de leur faible liaison au réseau vitreux et seul le Si peut contribuer à la formation du gel. Mais en présence de fer, la formation des silicates de fer mobilise le Si provenant du verre et empêche sa condensation pour la formation du gel. L'absence de ralentissement de l'altération du verre sur la durée des expériences est corrélée à la non formation de cette couche passivante. Le fer a certes un effet négatif sur l'altération du verre, mais son amplitude semble limitée par la formation d'une pellicule d'altération protectrice en surface du verre. En plus de la composition initiale du verre, le flux de fer paraît être un paramètre déterminant sur les mécanismes intervenant lors de l'altération du verre en présence de fer. Ceci a été mis en évidence à travers les expériences réalisées sur le verre CJ1(<sup>10</sup>B) à différents rapports surfaciques. L'augmentation de la quantité de fer au contact du verre a conduit à une diminution de l'altération du verre. La diminution du flux de fer en solution conduit à une diminution de la vitesse de formation des silicates de fer. Comme la formation de ces silicates est ralentie, la formation d'une pellicule d'altération est favorisée et permet un ralentissement de la vitesse d'altération.

La démarche de simplification choisie a donc permis de dissocier l'effet de chaque paramètre et de localiser l'effet du Si sur la corrosion du fer, de dissocier l'effet du fer de l'effet du pH sur

## *Conclusions et perspectives*

l'altération du verre et surtout de mettre en évidence l'importance des paramètres tels que le flux de fer et la composition initiale du verre sur l'effet qu'aura le fer sur l'altération du verre.

### *Perspectives*

Dans l'approche « simplificatrice » de cette étude, c'est le fer qui a été utilisé pour représenter l'acier du colis de stockage. Selon les scénarios prospectifs de l'Andra, l'acier sera partiellement transformé en différents produits de corrosion lorsque se produira l'interaction verre/fer. La réactivité de ces composés face aux espèces dissoutes issues de l'altération du verre pourrait être différente de celle du fer pur et varier d'un composé à l'autre. Néanmoins, les mécanismes déduits de cette étude pourront tout de même être transposable pour d'autres sources de fer et des expériences similaires pourraient être réalisées en utilisant des produits de corrosion du fer et aussi d'autres concentrations en Si et d'autre pH.

Par ailleurs, cette étude a permis une estimation de la vitesse moyenne de la corrosion du fer à travers un calcul de bilan de matière. Des expériences permettant de préciser les éventuelles variations des cinétiques de corrosion du fer dans le temps en présence de différentes concentrations en Si apporteront des informations supplémentaires sur le comportement du fer en présence de Si. Connaître le potentiel d'oxydoréduction permettra de calculer les indices de saturation des minéraux ferrifères et d'ouvrir de nombreuses perspectives en termes de modélisation géochimique.

D'autre part, l'utilisation des diagrammes de prédominance pour positionner les phases minérales formées par rapport aux conditions expérimentales n'a pas été effectué dans cette thèse et serait certainement un plus pour aller plus loin dans l'analyse des données.

En conclusion, en s'appuyant sur des approches expérimentales simplifiées, ces travaux ont contribué à l'amélioration des connaissances sur les mécanismes régissant les interactions entre le verre de confinement et l'acier du colis de stockage. Il serait donc possible d'étendre ce genre de démarche à d'autres sources de fer, telles que la magnétite ou la sidérite, mais aussi à d'autres verres, de compositions plus complexes et aussi à une plus large gamme de pH et de compositions de solution. La complexification progressive des systèmes d'étude permettra de se rapprocher de plus en plus du système réel, sans entraîner la variation simultanée de plusieurs paramètres.

## **Références**

- [1] F.A. Martin, C. Bataillon, M.L. Schlegel, Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: an integrated experiment, *J. Nucl. Mater.* 279 (2008) 80-90. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.021>.
- [2] F. A. Martin, S. Perrin, M. Fenart, M.L. Schlegel, C. Bataillon, On corrosion of carbon steels in Callovo-Oxfordian clay: complementary EIS, gravimetric and structural study providing insights on long term behaviour in French geological disposal conditions, *Corr. Eng. Sci. Technol.* 49 (2014) 460–466. <https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000181>.
- [3] D. Crusset, Y. Linard, C. Martin, N. Michau, S. Necib, S. Schumacher, Synthèse et bilan des travaux du groupement de laboratoires Verre-Fer-Argiles 2006-2014, Rapport Andra (2015).



## Les mécanismes réactionnels régissant les interactions verre-fer en solution aqueuse

### Résumé :

Le projet de stockage géologique profond des déchets hautement radioactifs et à vie longue développé par l'Andra prévoit que les colis de déchets vitrifiés soient placés dans des conteneurs en acier faiblement alliés avant leur introduction dans des alvéoles de stockage situées à 500 m de profondeur. Cette proximité entre le verre et l'acier implique, en présence d'eau, une interaction entre les deux matériaux. Les études précédemment menées sur le système verre-fer en condition de stockage géologique ont permis de mettre en évidence la phénoménologie liée à cette interaction. Le fer est décrit comme augmentant l'altération du verre, notamment en raison de la formation de silicates de fer. Néanmoins, dans les dispositifs expérimentaux choisis, l'altération simultanée du verre et du fer rend difficile l'identification des mécanismes prévalant à l'interface de chaque matériau. Dans cette thèse, nous avons donc choisi de décomposer le système réel et complexe Verre/Acier/Argile/Solution en deux systèmes d'études modèles afin d'essayer de mieux caractériser les différents mécanismes siégeant à chaque interface. Les expériences du premier système, dit *simplifié*, sont des expériences de corrosion d'une poudre de fer en présence de Si. Ces expériences ont montré qu'une augmentation de [Si] favorisait la formation de silicates de Fe au détriment des oxydes de Fe, mais sans conduire à une augmentation de la quantité de fer corrodé. L'étude de la cinétique de ces expériences a révélé qu'un mécanisme de germination-croissance complexe est à l'origine de la formation des silicates de fer. Un modèle cinétique simplifié a par ailleurs été proposé. Les expériences du deuxième système, dit *recombiné*, met en contact la poudre de fer d'abord avec le verre CJ1 puis avec le verre ISG. Ces expériences ont mis en évidence que la présence de fer conduit certes à une augmentation de l'altération du verre mais cette augmentation est fortement limitée par trois paramètres principaux : la composition du verre, le flux de fer associé à la cinétique de corrosion du métal et le pH.

La démarche de simplification choisie a donc permis de dissocier l'effet de chaque paramètre et de localiser l'effet du Si sur la corrosion du fer, de dissocier l'effet du fer de l'effet du pH sur l'altération du verre et surtout de mettre en évidence l'importance des paramètres tels que le flux de fer et la composition initiale du verre sur l'effet qu'aura le fer sur l'altération du verre.

Mots clés : altération du verre, corrosion du fer, silicates de fer

## Reaction Mechanisms Governing Iron-Glass Interaction in HLW Disposal Context

### Summary:

The geological disposal of high-level waste (HLW) developed by Andra, in France, is based on a multi-layer concept. The vitrified radioactive waste is placed in a stainless steel container itself placed in a carbon steel overpack and disposed in Callovo-Oxfordian (Cox) claystone. The proximity between iron, glass and groundwater should involve a chemical interaction between them which can impact the long-term behaviour of nuclear vitrified waste. Previous study on the glass-iron system in geological storage conditions have highlights the phenomenology linked to this interaction. Iron has been almost unanimously described as increasing the alteration of glass. However, in the experimental setups chosen, the simultaneous alteration of glass and iron makes it difficult to identify the mechanisms prevailing at the interface of each material. In this thesis, we have therefore chosen to decompose the real and complex Glass / Steel / Clay / Solution system into two model study systems in order to better characterize the different mechanisms at each interface. The first experiments were about the corrosion of iron powder in the presence of Si. These experiments have shown that an increase in [Si] promotes the formation of Fe silicates at the expense of Fe oxides, but without leading to an increase in the amount of corroded iron. Kinetic investigations revealed that a complex germination-growth mechanism is behind the formation of Fe silicates. A simplified kinetic model has also been proposed. Then, the experimental system has been complexified with iron corrosion experiments in the presence of CJ1 simple glass and ISG glass. These experiments have shown that the presence of iron certainly leads to the deterioration of the glass, but this increase is strongly limited by three main parameters: the glass composition, the iron flux associated with the corrosion kinetics of the metal and pH.

The chosen simplification approach therefore made it possible to dissociate the effect of each parameter and to locate the effect of Si on the corrosion of iron, to dissociate the effect of iron from the effect of pH on alteration of the glass and above all to highlight the importance of parameters such as the iron flow and the initial composition of the glass on the effect that the iron will have on the deterioration of the glass.

Keywords: glass alteration, iron corrosion, iron silicates



